



Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg
Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik



Aufbau und Inbetriebnahme eines Reaktors (BERTY-Typ) zur Durchführung von kontinuierlichen Gasphasenreaktionen

Diplomarbeit

von

Sebastian Werner

Matr.-Nr.: 2033878

Betreuer: Dipl.-Ing. Michael Jakuttis

Dr. Marco Haumann

Wissenschaftliche Leitung: Prof. Dr. Peter Wasserscheid

Eingereicht am: 31.10.2007

Erklärung

Ich versichere, dass ich die Arbeit ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen angefertigt habe und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen hat und von dieser als Teil einer Prüfungsleistung angenommen wurde. Alle Ausführungen, die wörtlich oder sinngemäß übernommen wurden, sind als solche gekennzeichnet.

Erlangen, den 30. Oktober 2007

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen helfenden Händen am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik bedanken, denn es ist keinesfalls eine Selbstverständlichkeit, stets ein offenes Ohr für Fragen und Diskussionen zu finden.

Bedanken möchte ich mich besonders bei Dipl.-Ing. Michael Jakuttis, Dr. Marco Haumann und Prof. Dr. Peter Wasserscheid für die herausfordernde Aufgabenstellung und die exzellente Betreuung dieser Arbeit. Die Zusammenarbeit mit Euch hat mir viele neue Einblicke gebracht!

Mein Dank gilt auch allen Doktoranden und Diplomarbeitern am CRT - Denn das angenehme Arbeitsklima und die produktive Atmosphäre hat mir stets Motivation gegeben! Besonders herausheben will ich meine Bürokollegen (Nike, Karola und Subi) sowie Peter und Grobi, die bei nem Kaffee immer für Diskussionen zu haben waren.

Für die kleinen und größeren praktischen Hilfen beim Aufbau des Reaktors möchte ich mich bei den Werkstattmitarbeitern Michael Schmacks, Armin Mannke und Gerhard Dommer bedanken - Ohne Euch wäre das nix geworden!

Florian Enzenberger und Dr. Peter Schulz möchte ich für das kritische Korrekturlesen danken. Bedanken will ich mich besonders bei meinen Eltern - Für die moralische Unterstützung, aber vor allem für das Ermöglichen des Studiums.

Danke auch allen anderen, die direkt oder indirekt zum Gelingen beigetragen haben und deren Namen hier nicht explizit genannt ist!

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Ionische Flüssigkeiten	3
2.1.1	Historische Entwicklung	3
2.1.2	Physikalisch-chemische Eigenschaften	4
2.1.3	Katalyse in Ionischen Flüssigkeiten	5
2.2	Immobilisierungskonzepte homogener Katalysatoren	6
2.2.1	Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse	6
2.2.2	Supported Liquid Phase Catalysis	7
2.2.3	Supported Ionic Liquid Phase (SILP)	8
2.3	Hydroformylierung	9
2.3.1	Industrielle Bedeutung und historische Entwicklung	9
2.3.2	Mechanismus der Rhodium katalysierten Hydroformylierung	11
2.3.3	Liganden für die Hydroformylierung	14
2.4	Reaktorkonzepte zur Ermittlung kinetischer Daten	15
2.4.1	Batch-Autoklav (BSTR)	16
2.4.2	Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor (PFTR)	16
2.4.3	Kontinuierlich betriebener Rührkessel (CSTR)	17
2.4.4	Schlaufenreaktor (Loop)	18
2.4.5	Gradientenfreier Kreisgasreaktor (Berty-Typ)	18
2.4.6	Charakterisierung von realen Reaktoren - Verweilzeitverhalten	19
3	Methodik und Material	23
3.1	Eingesetzte Substanzen	23
3.2	Herstellung der Katalysatoren	24
3.3	Kontinuierliche SILP-Anlage	26
3.3.1	Dosierung der Edukte	26
3.3.2	Reaktorteil	26
3.3.3	Analytik	28
3.4	BERTY Reaktor	28
3.4.1	Rumpf	29
3.4.2	Katalysatorkorb	29
3.4.3	Deckel	30
3.4.4	Regelungseinheit	31
3.5	Umrüstung der SILP-Anlage	32
3.5.1	Einbau des Reaktors	32
3.5.2	Umbau des Rohrsystems	33
3.5.3	Integration des Berty in die bestehende Anlagenautomatisierung	33
3.5.4	Betriebsanweisung für die umgerüstete Anlage	34
3.6	Experimentelle Bestimmung einer Verweilzeitverteilung	36

3.7	Berechnungsmethodik	37
3.7.1	Umsatzgrad	37
3.7.2	Turn Over Frequency (TOF) und spezifischer Umsatz	38
3.7.3	Kontaktzeit mit dem Katalysator	38
3.7.4	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit	40
3.7.5	Selektivität	40
3.7.6	Katalysatorparameter	40
4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Verweilzeitverhalten des BERTY Reaktors	41
4.2	Kinetische Untersuchungen der Hydroformylierung von 1-Buten	44
4.2.1	Variation der Drehzahl	44
4.2.2	Einfluss der Verweilzeit auf Umsatz und Selektivität	45
4.2.3	Temperaturvariation	47
4.2.4	Verpressen von primären SILP Partikeln zu Agglomeraten	48
4.2.5	Lagerungsstabilität von SILP Katalysatoren	52
4.3	Hydroformylierung von Raffinat-I	52
4.3.1	Temperaturabhängige Stabilität von XXXXXXXXXX	53
4.3.2	Variation des Liganden im SILP-Katalysator	55
4.3.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie von L017	56
4.3.4	Bestimmung der Aktivierungsenergie von L200	56
4.3.5	Bestimmung der Teilreaktionsordnungen von L200	57
5	Zusammenfassung und Ausblick	59
5.1	Zusammenfassung	59
5.2	Ausblick	60
Anhang		I
A	Kalibrierung HPLC Pumpe	I
A.1	1-Buten	I
A.2	Raffinat 1	I
B	BERTY-Versuchsstand	II
B.1	Planung	II
B.2	Aufstellungsplan	V
B.3	Inbetriebnahme eines Gaschromatographen	VI
C	Übersicht der durchgeführten Experimente	VII
D	Abkürzungsverzeichnis	VIII
E	Verwendete Computerprogramme	VIII
F	Symbolverzeichnis	VIII
G	Abbildungsverzeichnis	X
H	Tabellenverzeichnis	XI
I	Literatur	XII

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In der chemischen Industrie spielt der Einsatz von Katalysatoren eine wichtige Rolle zur preiswerten und ressourcenschonenden Erzeugung von Produkten aller Art. So durchlaufen über 90% aller Produkte in ihrem Herstellungsprozess mindestens eine katalysierte Reaktion [1].

Der Vorteil der Katalyse ergibt sich aus der herabgesetzten Aktivierungsenergie für den gewünschten Reaktionspfad und durch gesteigerte Selektivitäten. Als Folge hiervon ergeben sich Kostensenkungen für die Aufarbeitung der Wunschprodukte und höhere Produktivitäten [2]. Ein geschickter Einsatz von Katalysatoren kann zusammen mit geeigneter Reaktionsführung und optimalen Reaktorkonzepten die Herstellungskosten deutlich senken [3].

Die technische Katalyse lässt sich in drei Klassen einteilen: Die homogene, die heterogene und die Biokatalyse. Jede dieser Klassen zeichnet sich durch spezifische Vor- und Nachteile aus [4]. Die homogene Katalyse, bei welcher Selektivität und Aktivität der Katalysatoren schon bei milden Reaktionsbedingungen hoch sind, hat den Nachteil, dass die meist teuren Katalysatoren temperaturempfindlich sind und sich die Abtrennung von Produkt und Katalysator schwierig gestaltet.

Bei den heterogenen Katalysatoren sind vor allem die hohe Lebensdauer und die einfache Abtrennung des Katalysators von den Produkten als Vorteil anzusehen, wobei aber die meist "harten" Reaktionsbedingungen (hoher Druck und Temperatur), die Vergiftungsgefahr und die schwierige Selektivitätssteuerung als Nachteile zu nennen sind.

Die Biokatalyse hat trotz der hohen Selektivität den gravierenden Nachteil der äußerst geringen Raumzeitausbeuten, so dass sich ihr Einsatz derzeit nur im Bereich der Spezialchemie lohnt [5].

Mit dem Ansatz eines geträgerten Katalysators, bei dem ein homogener gelöster Katalysator in einer dünnen flüssigen Schicht auf einem inerten Träger immobilisiert wird, versucht man die Vorteile der heterogenen und homogenen Katalyse zu vereinen [6, 7, 8]. Als Flüssigkeiten wurde bei diesem Konzept zunächst hochsiedende organische Lösungsmittel (Supported Liquid Phase Catalysis (SLPC)), später Wasser verwendet (Supported Aqueous Phase Catalysis (SAPC) [6]). Bei beiden Ansätzen wird das Lösungsmittel aber auf Grund seines Dampfdruckes im Laufe der Zeit vom Träger entfernt, was den homogenen Katalysator letztendlich zerstört. Der Einsatz einer Ionischen Flüssigkeit (IL) als Phase für den homogenen Katalysator hingegen verhindert den Verlust über die Gasphase, da sich eine IL durch einen äußerst niedrigen Dampfdruck auszeichnet [9]. Es ergibt sich der Ansatz der Supported Ionic Liquid Phase (SILP), bei dem ein homogener Katalysator in einer Ionischen Flüssigkeit gelöst und auf einem porösen Träger aufgebracht wird. In Pulverform kann dieser Katalysator in einen Reaktor eingebracht werden [10, 11, 12]. Dieser so *heterogenisierte*, eigentlich aber *homogene*, Katalysator bringt somit Vorteile in Form von vereinfachter Handhabung und leichter Produktabtrennung. Die geträgerten Katalysatoren sind hauptsächlich für Gasphasenreaktionen anwendbar, da bei Flüssigphasenreaktionen das Ausbluten des IL-Films ein erhebliches Problem darstellt.

Zur Auslegung von technischen Anlagen sind vor allem kinetische Daten zu den betrachteten katalysierten Reaktionen notwendig. Für kinetische Studien wird in Industrie und Forschung üblicherweise zunächst ein "Screening" der Katalysatoren im diskontinuierlichen Batch-Betrieb eingesetzt, bevor dann in einer kontinuierlichen Anlage die Langzeitstabilität und mikro- sowie makrokinetischen Kenndaten bestimmt werden [13]. Im Fall von katalysierten Gas-Fest-Reaktionen wird im kontinuierlichem Betrieb üblicherweise ein Rohrreaktor verwendet, in welchem sich eine Katalysatorschüttung befindet, die von den Substraten durchströmt wird. Da beim Weg durch das Katalysatorbett Edukte zu Produkten umgesetzt werden, bildet sich ein Konzentrationsgradient über die Länge der Schüttung aus, was die exakte Messung der kinetischen Daten erschwert.

Einen Lösungsansatz für dieses Problem bieten sogenannten gradientenfreie Reaktoren. Während in der Flüssigphasenkatalyse meist kontinuierliche Rührkesselreaktoren (CSTR, Continuously Stirred Tank Reactor) eingesetzt werden, läßt sich für kontinuierliche Gasphasenreaktionen die Gradientenfreiheit durch einen Kreisgasreaktor vom Typ "Berty" realisieren [14].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst eine bestehende kontinuierliche Anlage mit Rohrreaktor um einen Kreisgasreaktor vom Typ Berty erweitert werden. Da dieser Reaktor eine Eigenkonstruktion des Lehrstuhles ist, wurde dieser vor allem auf Leistungsfähigkeit und sinnvolle Betriebsbedingungen hin erprobt.

Anschließend wurde der Berty-Reaktor für die Untersuchung von SILP-Katalysatoren eingesetzt. Insbesondere wurden Versuche zum Einsatz von technischen Edukt-Gemischen durchgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Bei Ionischen Flüssigkeiten (engl. Ionic liquids, abgekürzt *ILs*) handelt es sich definitionsgemäß um Salze, welche einen Schmelzpunkt von unter 100 °C besitzen [9, 15].

Wie alle Salze sind *ILs* vollständig aus Ionen aufgebaut und weisen wie konventionelle Salze bis zum Zersetzungspunkt einen äußerst geringen, kaum messbaren Dampfdruck, auf. Eine Vielzahl der physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten, wie z.B. Viskosität, Mischbarkeit und Acidität lassen sich durch Kombination bestimmter Anionen bzw. Kationen einstellen. Attraktiv für die Katalyse werden die Ionischen Flüssigkeiten auf Grund der guten Lösungseigenschaften für organometallische Komplexe [16].

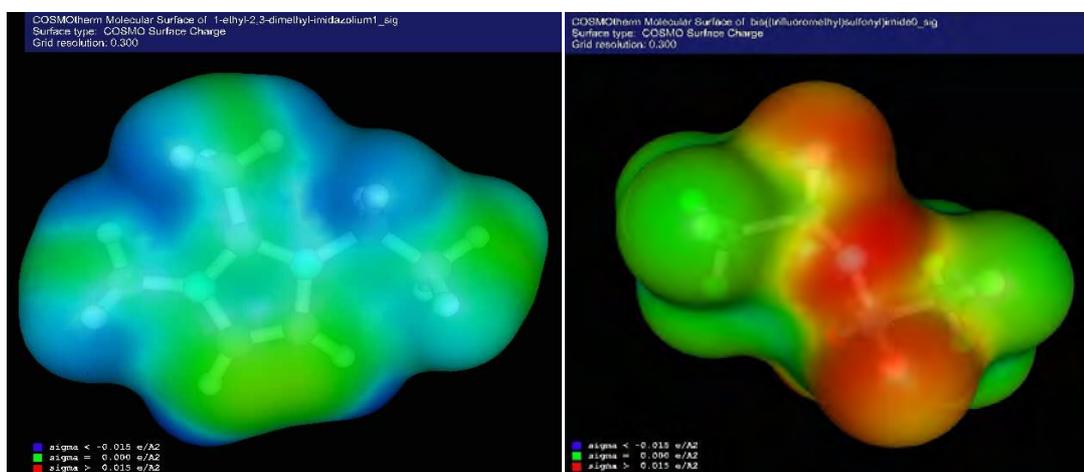


Abbildung 2.1: Ladungsverteilung der Ionen in $[EMIM][Tf_2N]$. Visualisiert mit CosmoTherm.

2.1.1 Historische Entwicklung

Bereits 1914 wird von $[EtNH_3][NO_3]$ als einen der ersten bei Raumtemperatur flüssigen Salzen berichtet [17]. Auch die Entdeckung von Chloroaluminaten von Hurley et al. in den 40er Jahren änderte nichts daran, dass *ILs* als "Laborkuriosum" galten, welches allenfalls in Spezialanwendungen der Militärs oder der Elektroplattierung zum Einsatz kam [18]. In den 60er Jahren wurden die bei Raumtemperatur flüssigen Tetrahexylammoniumbenzoate entdeckt [19], während Osteryoung und Wilkes in den 70er Jahren das Wissen um die wasserempfindlichen Chloroaluminat erweiteren [20]. Die Forschung der Gruppen von Seddon und Wilkes in den 80er Jahren zum Einsatz von *ILs* in der Katalyse weckte mehr und mehr Interesse zur Entwicklung weiterer *ILs*. Mit der Entdeckung weniger wasserempfindlicher Tetrafluoroborate ($[BF_4]^-$) und der systematischen Erforschung ihrer Eigenschaften rückten *ILs* mehr in den Fokus der Forschung.

Als 1992 durch Wilkes hydrolysestabilere Anionen entwickelt wurden, die in Kombination mit Alkylimidazolen basierenden Kationen neue Ionische Flüssigkeiten darstellten, kamen viele neue Anwendungen in der Katalyse hinzu [21].

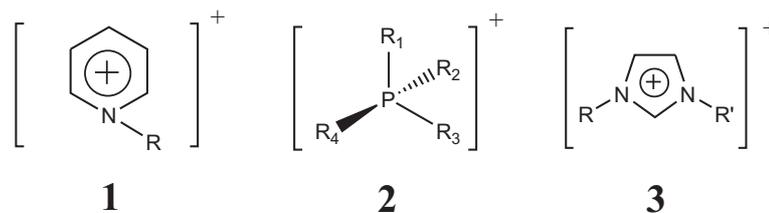


Abbildung 2.2: Auswahl einiger typischer Kationen in Ionischen Flüssigkeiten. **1** Pyridinium, **2** Phosphonium und **3** Imidazolium

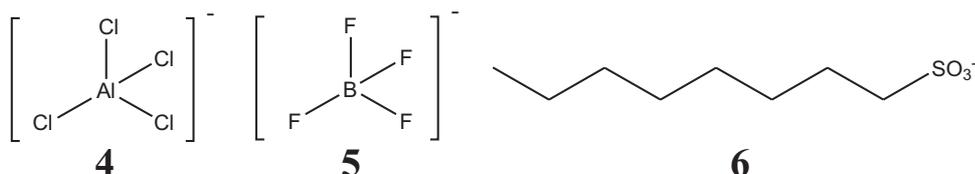


Abbildung 2.3: Ausgewählte Anionen in Ionischen Flüssigkeiten. **4** Tetrachloroaluminat, **5** Tetrafluoroborat und **6** Octylsulfat

In den folgenden Jahren wurden zahlreiche neue Klassen von Ionischen Flüssigkeiten entwickelt und diese systematisch erforscht [9]. Heute werden die in der Vergangenheit eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten in zunehmendem Maße durch halogenfreie, neuere Varianten ersetzt, welche eine noch höhere Hydrolysestabilität aufweisen. Hier sind stellvertretend z.B. die Alkylsulfate zu nennen.

Trotz der breiten Forschungsaktivitäten sind Aspekte wie die Toxizität und Biokompatibilität dieser oftmals als "Green Solvents" bezeichneten Klasse an Lösungsmitteln bisher noch nicht ausreichend erforscht [22].

2.1.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften

Ionische Flüssigkeiten haben einen äußerst niedrigen Dampfdruck und weisen je nach Kombination von Anion und Kation veränderliche Stoffeigenschaften auf. Eigenschaften wie Polarität und die damit verbundene Mischbarkeit mit anderen Flüssigkeiten, sowie die Koordinationsneigung in Komplexen, können ebenso wie Gaslöslichkeiten, Viskosität und Acidität eingestellt werden. Vor allem die veränderlichen Gaslöslichkeiten und der äußerst geringe Dampfdruck machen ionische Flüssigkeiten dabei für den Einsatz in der Katalyse interessant [23,24,25].

Der niedrige Schmelzpunkt ist auf die gute Ladungsverteilung (Abb. 2.1) und die starke Asymmetrie der Ionen (Abb. 2.4) zurückzuführen.

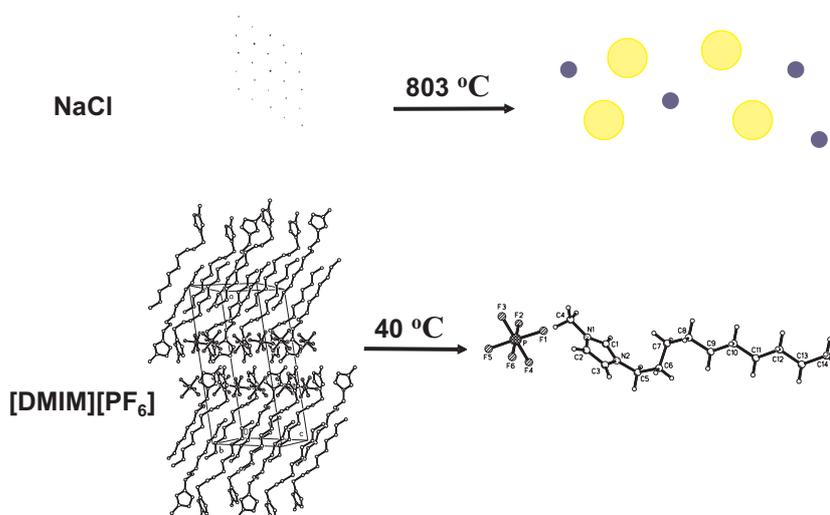


Abbildung 2.4: Darstellung der Kristallstruktur von Kochsalz und der Ionischen Flüssigkeit $[\text{DMIM}][\text{PF}_6]$ mit stark asymmetrischen Ionen [26].

Wegen der veränderbaren Eigenschaften können ILs auf ihr Einsatzgebiet hin entwickelt werden. Allerdings fehlt noch ein grundlegendes Verständnis, um von gewünschten Eigenschaften ohne Versuche (also *a priori*) direkt auf eine geeignete Kombination von Anion und Kation zu schließen [16,27,28]. Die Vielzahl von Anionen und Kationen mit mehr als 10^{18} Kombinationsmöglichkeiten zeigen hier den Bedarf für weitere Forschungsvorhaben [29].

2.1.3 Katalyse in Ionischen Flüssigkeiten

Über die gute Löslichkeit von organometallischen Komplexen in Salzschnmelzen hat bereits Pars-hall im Jahre 1972 bei der Katalyse in niedrighschmelzenden Salzschnmelzen mit Tetralakylammonium-Ionen berichtet [30].

Allgemein können Ionische Flüssigkeiten in der Katalyse verschiedene Funktionen einnehmen:

- als an der Reaktion unbeteiligtes (inertes) Lösungsmittel.
- als Co-katalytisches Solvent.
- als Katalysator selbst.

Chauvin hat 1995 erstmals die metallorganische Zweiphasenkatalyse in Ionischen Flüssigkeiten beschrieben [31]. Damals wurden die Hydrierung und die Hydroformylierung von 1-Penten untersucht. Durch Arbeiten zur Hydroformylierung von 1-Octen und zur Dimerisierung von 1-Buten konnte gezeigt werden, dass die Katalyse in Ionischen Flüssigkeiten neue Möglichkeiten erschließt [32,33]. Ab 2000 haben sich zahlreiche Gruppen der Erforschung katalysierter Reaktionen in Ionischen Flüssigkeiten gewidmet, so dass für Details hierzu auf die Literatur verwiesen sei [16]. In vielen Fällen wurden verbesserte Selektivitäten und vereinfachte Produktabtrennung erreicht.

Durch Stabilisierung und Aktivierung von Katalysatorspezies kann die Produktivität der Katalysatoren gesteigert werden. Allerdings kommt es wegen der höheren Viskosität von Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu Wasser oder organischen Lösungsmitteln zu einer Limitierung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit durch Stofftransport [34]. Der vergleichsweise hohe Preis von Ionischen Flüssigkeiten koppelt die Wirtschaftlichkeit an die Ausnutzung des Lösungsmittels, so dass hier als Ziel angesehen werden kann, den Bedarf an IL und Katalysator zu minimieren.

Industriell wurden ILs erstmal im BASIL™ Prozess der BASF eingesetzt. Hier wird während der Reaktion das 1-Methylimidazol als Fänger für entstehenden Chlorwasserstoff eingesetzt, so dass sich die Ionische Flüssigkeit Methylimidazoliumchlorid bildet, die vom Produkt durch Flüssig-flüssig-Phasenseparation abgetrennt werden kann. Gegenüber dem alten Verfahren mit Triethylamin konnte die Raumzeitausbeute um den Faktor 80000 steigert [35].

Im DIFASOL Prozess des *Institut Français du Pétrole* zur Dimerisierung von Butenen werden Ionische Flüssigkeiten in Form der flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse verwendet [36]. Der Prozess wurde vollständig entwickelt, der kommerzielle Einsatz steht aber noch aus.

2.2 Immobilisierungskonzepte homogener Katalysatoren

Homogene Katalysatoren bringen stets das Problem der Produkt-Katalysator-Abtrennung mit sich. Hierzu wurden in der Vergangenheit verschiedene Konzepte entwickelt, welche sich in zwei Klassen unterteilen lassen:

1. Immobilisierung (z.B. Mizellen, zweiphasige Systeme, modifizierte Liganden)
2. Heterogenisierung (z.B. Verankerung auf Träger, SLPC)

2.2.1 Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse

In der Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse liegen zwei flüssige Phasen und oftmals eine Gasphase im Reaktionsraum vor. Dabei immobilisiert eine Phase den Katalysator während die andere Phase eine Transportfunktion für Edukt/Produkt erfüllt oder selbst die Edukt bzw. Produktphase darstellt. Es ergibt sich ein Aufbau wie in Abb. 2.5 dargestellt.

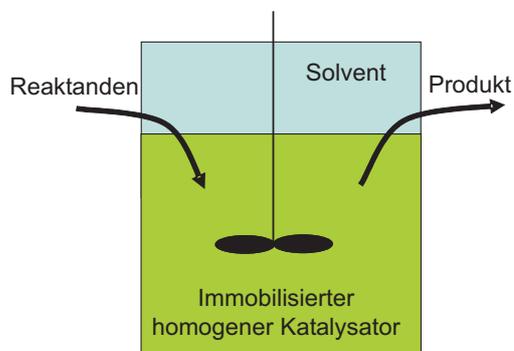


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse

Die sich daraus ergebenden Anforderungen für die Katalysator-Phase sind [37]:

- Gute Löslichkeit des Eduktes.
- Schlechte Löslichkeit des Produktes.
- Katalysator muss möglichst gut immobilisiert sein.
- Der Katalysator darf nicht durch das Lösungsmittel deaktivieren.

Die technischen Prozesse, die dieses Verfahren verwirklichen, legen vor allem Wert auf eine gute Immobilisierung, da homogene Katalysatoren meist Metallzentren aus teuren Metallen wie z.B. Rhodium enthalten, so dass bereits ein geringes Leaching den Prozess unwirtschaftlich machen würde. Liganden werden so angepasst, dass einerseits die geforderte Selektivität der Reaktion erreicht wird, zum anderen aber auch die Löslichkeit des Katalysators in der immobilisierenden Phase gewährleistet wird. Der Phasenübergang kann eine Stofftransportlimitierung darstellen, so dass auf eine ausreichende Vermischung der Phasen im Reaktionsraum geachtet werden muss.

Technisch realisiert wurde die Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse z.B. im Shell Higher Olefine Process (SHOP) oder dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess [38].

Beim SHOP wird mit einem Nickel-Phosphin-Komplex Ethen zu linearen α -Alkenen (engl. α -Olefines) oligomerisiert, die kommerziell in Form von Tensiden (lineare α -Olefinsulfonate) oder als Comonomere verwertbar ist [3].

Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess wird die flüssig-flüssige Hydroformylierung von Alkenen zu (bevorzugt) linearen n -Aldehyden betrieben. Dazu wird ein Rhodium-Komplex mit dem wasserlöslichen Liganden Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS) genutzt [39]. Auf die Hydroformylierung wird in Abschnitt 2.3 noch genauer eingegangen.

2.2.2 Supported Liquid Phase Catalysis (SLP) / Supported Aqueous Phase Catalysis (SAP)

Um die Abtrennung von Katalysator und Produkt zu vereinfachen, wurden in der Literatur schon um 1970 erste Konzepte zur Immobilisierung publiziert, die ursprüngliche Idee wurde aber bereits 1939 von Moravec patentiert [40,41]. Anfänglich wurden Katalysatoren auf Ionenaustauscherharzen immobilisiert, was aber wegen Leaching und eingeschränkter Selektivität wenig erfolgreich war [40,42].

In den späten 70er Jahren kamen verschiedene Konzepte auf, bei denen ein Film flüssiger Katalysatorlösung auf einem porösen Träger aufgebracht wurde [43]. Ganz allgemein wird dieses Konzept als Supported Liquid Phase Catalysis (SLPC) bezeichnet [44]. Ein großer Vorteil dieses Konzepts ist die große Phasengrenzfläche, so dass im idealen Fall die gesamte Flüssigkeit auf dem Träger als Reaktionsmedium ausgenutzt werden kann.

Arhancet hat das Konzept des Supported Aqueous Phase Catalysis (SAPC) eingeführt, bei welchem ein Katalysator in einer wässrigen Lösung auf einem inerten, hydrophilen Träger immobilisiert wird [6]. Dabei werden die Edukte in einer organischen Phase zugeführt.

Allgemein kann die Abtrennung des geträgerten, also heterogenisierten Katalysators, durch einfache Operationen wie Absetzen oder Abfiltrieren erfolgen, was den Prozess deutlich vereinfacht.

Das Problem der SLPC bzw. SAPC ist jedoch die unzureichende Immobilisierung der Flüssigkeit auf dem Träger und der Dampfdruck der Flüssigkeit. Durch beide Effekte nimmt im kontinuierlichen Betrieb die Schichtdicke der Flüssigkeit auf dem Träger ab und der Katalysator deaktiviert. Zwar kann durch den Einsatz einer hochsiedenden Flüssigkeit wie z.B. Ethylenglykol dieser Effekt abgeschwächt werden, doch ist eine Langzeitstabilität damit nicht erreichbar [44].

Deswegen gibt es bisher kein technisches Verfahren, das SAPC oder SLPC verwendet.

2.2.3 Supported Ionic Liquid Phase (SILP)

Ionische Flüssigkeiten besitzen einen sehr geringen Dampfdruck und eignen sich gut als Reaktionsmedium für die homogene Katalyse [9]. Auf Grund dessen publizierten Mehnert et al. im Jahre 2002 das Konzept der Supported Ionic Liquid Phase Catalysis [7], bei der ein inerter Träger mit einer Ionischen Flüssigkeit, in welcher ein homogener Katalysator gelöst ist, imprägniert wird.

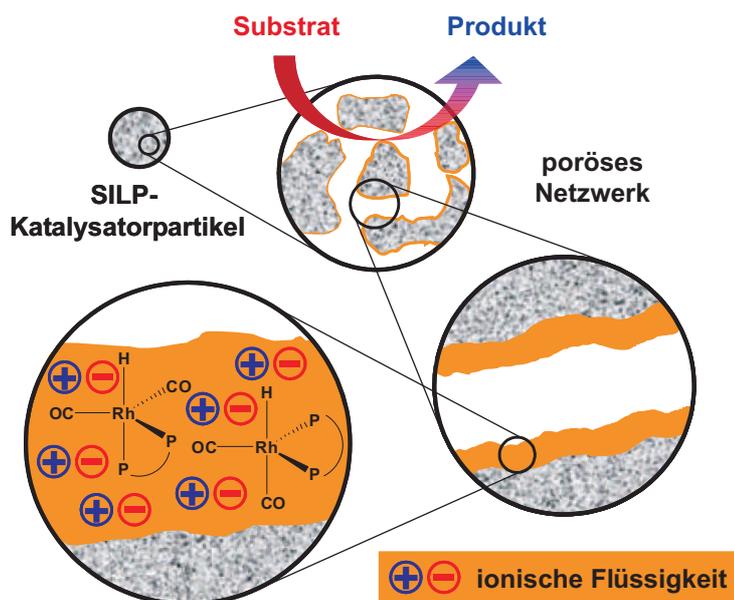


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Konzepts

Das Konzept bietet den Vorteil, dass die nichtflüchtige Ionische Flüssigkeit dauerhaft auf dem Träger verbleibt und zudem die anderen Vorteile der Ionischen Flüssigkeiten, wie maßschneiderbare Eigenschaften, ausgenutzt [28].

Die SILP Katalyse wurde in den Folgejahren vor allem für kontinuierliche Gasphasenreaktionen wie z.B. der Hydroformylierung erfolgreich erprobt [8, 11, 12]. In den Arbeiten konnten Langzeitstabilität, hohe Selektivität und Aktivität, keine Stofftransportlimitierung und ein quasi-homogenes Verhalten der Katalysatoren nachgewiesen werden. Das Review von Riisager et.al. bietet einen breiten Überblick über diese Thematik [45].

2.3 Hydroformylierung

2.3.1 Industrielle Bedeutung und historische Entwicklung

Die historisch als Oxo-Synthese bezeichnete Hydroformylierung wurde im Jahre 1938 von der Gruppe um Otto Roelen bei der Ruhrchemie entdeckt, wo man auf der Suche nach neuen Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese war [46].

Unter Hydroformylierung versteht man die Umsetzung von Alkenen zu Aldehyden unter Verwendung von Synthesegas.

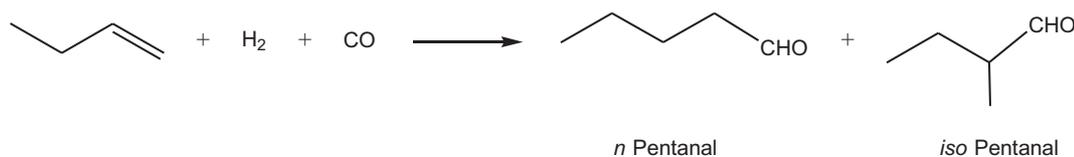


Abbildung 2.7: Hydroformylierung von 1-Buten zu *n* bzw. *iso*-Pentanal

Diese homogen katalysierte Reaktion wurde ursprünglich an Cobalt-Komplexen durchgeführt, während nach heutigem Stand der Technik vor allem Rhodium-basierte Komplexe zum Einsatz kommen [47].

Die Hydroformylierung war zunächst eine technisch unbedeutende Reaktion, die aber mit dem Wandel der Rohstoffbasis von der Kohle hin zum Erdöl/Erdgas und der Verfügbarkeit von Alkenen massiv an Bedeutung zunahm. Die Weltkapazität an Aldehyden aus der Hydroformylierung (vor allem Butanal, welches aus Propen erzeugt wird) betrug im Jahre 2002 rund 7,5 Mio t [39]. Da die erzeugten Aldehyde vor allem als Vorstufe zur Produktion von Weichmachern und Tensiden dienen und durch die Hydroformylierung ein geeignetes Verfahren zur preiswerten Herstellung bereit stand, wurde es ab den 60er Jahren technisch umgesetzt. Es kann als erste industrielle Umsetzung eines homogen katalysierten Prozesses angesehen werden [46]. Bei der Hydroformylierung ist zumeist der lineare *n*-Aldehyd das Wunschprodukt.

In den 60er Jahren wurde erstmals ein ligandenmodifizierter Cobalt-Phosphin-Komplex eingesetzt, der hohe Drücke für ausreichende Aktivität erforderte. Hauptprodukte beim sogenannten Shell-Prozess waren hier die aus den Aldehyden durch Hydrierung entstehenden Alkohole, also *n*- bzw. *iso*-Butanol.

Die Union Carbide Corporation (UCC) entwickelte unter Verwendung eines Rhodium-Triphenylphosphin Komplexes (TPP) das sogenannte "Low-Pressure-Oxo"-Verfahren. Im Gegensatz zum Shell-Prozess, welcher bei Drücken zwischen 50 und 100 bar betrieben wird, reichen hier bereits 15 – 20 bar aus. Zusätzlich konnte die Selektivität auf über 92 % zu linearem *n*-Aldehyd gesteigert werden.

Der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozesses konnte die Produktivität und Selektivität der Hydroformylierung nochmals erhöhen, in dem ein Flüssig-flüssig-System verwendet. Durch Sulfonierung des Phosphin-Liganden TPP zum wasserlöslichen Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS) kann der Katalysator in einer wässrigen Phase immobilisiert werden. Nach der Reaktion kann

durch einfache Phasentrennung die organischen Produktphase und die wässrigen Katalysatorphase getrennt werden.

Zusammenfassend ergeben sich in einer technischen Umsetzung im Falle der Hydroformylierung drei Varianten zur Abtrennung von Katalysator und Produkt [37]:

- Produktabtrennung durch *Strippen*. Hier wird ein großer Recycle-Gas-Strom verwendet, wobei der Katalysator im Reaktor verbleibt. Dieses Verfahren wird im "UCC gas hydroformylation process" umgesetzt.
- Produkte aus Flüssigphase *abdestillieren*. Der Katalysator wird in einem Hochsieder gelöst und aus dem Kolonnensumpf zurückgeführt. Vorteil ist, dass weniger Katalysator benötigt wird. Der "UCC liquid hydroformylation process" setzt dieses Konzept um.
- Produktabtrennung mittels *Absetzen*. Es sind große Mengen an möglichst hydrophiler Katalysator und ein großer Reaktor erforderlich. Alternativ kann auch eine *Phasentrennung* erfolgen. Die Phasentrennung ist im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess technisch realisiert.

Bei homogen katalysierten Verfahren stellt die Abtrennung des Katalysators vom Produkt oftmals einen schwierigen und damit kostenintensiven Schritt des Prozesses dar.

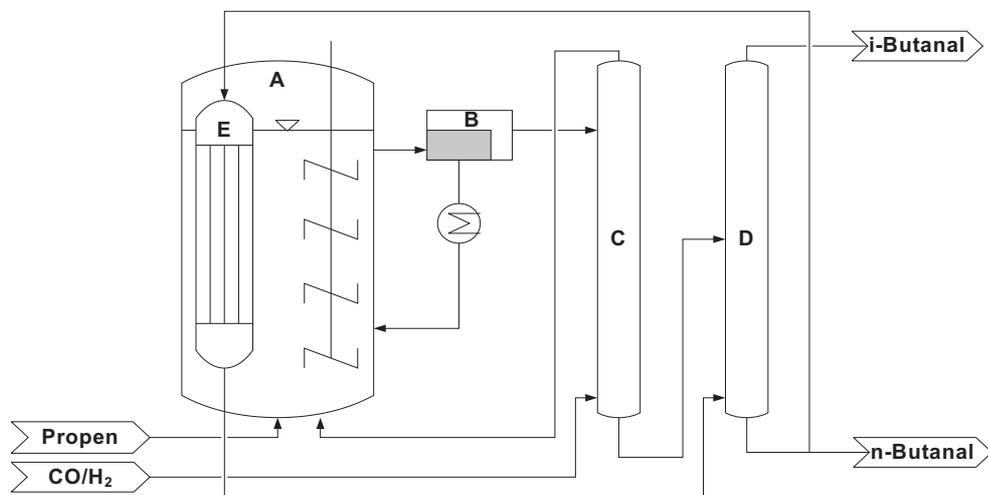


Abbildung 2.8: Grundfließbild des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozesses zur Hydroformylierung von Propen. **A** Reaktor, **B** Abscheider, **C** Stripping-Kolonne, **D** Rektifikationskolonne, **E** Fallfilmverdampfer. Neu gezeichnet nach [39].

Im Falle des Ruhrchemie / Rhône-Poulenc-Prozesses ist das allerdings auf Grund der Phasentrennung nicht zutreffend. Hier bestimmen die vergleichsweise geringe Raumzeitausbeute (engl. Space-Time-Yield (STY)) und die Energieeffizienz die Wirtschaftlichkeit. Wie in Abb. 2.8 dargestellt, ist durch die Beheizung der Rektifikationskolonne **D** mit der Reaktionswärme aus dem Reaktor eine geschickte Wärmeintegration gelungen, die zusammen mit der Phasentrennung **B** die Kostennachteile durch die geringe Raumzeitausbeute, bedingt durch die geringe

Löslichkeit der Alkene in Wasser, kompensiert. Eine erste Anlage ging 1984 bei der Ruhrchemie (heute: Celanese) in Oberhausen in Betrieb. Diese ist mit einer Kapazität von über 500.000 t/a nach wie vor eine der größten der Welt [48].

Die geringe Raumzeitausbeute beruht vor allem auf der geringen Löslichkeit der Alkene im Wasser. Zusätzlich kann der Stoffübergang an der Phasengrenzfläche eine makrokinetische Limitierung darstellen. Die Katalysatorphase verarmt an Substraten und die Reaktion läuft bevorzugt in der Diffusionsschicht oder gar nur an der Phasengrenzfläche ab.

2.3.2 Mechanismus der Rhodium katalysierten Hydroformylierung

In der Hydroformylierung unterscheidet man zunächst nach *unmodifizierten* und *modifizierten* Rhodium- bzw. Cobalt-Komplexen. Man spricht von unmodifizierten Katalysatoren, wenn ausschließlich CO und H am Metallzentrum koordinieren. Sind andere Liganden L beteiligt, spricht man von modifizierten Katalysatoren. Im Folgenden werden lediglich die in dieser Arbeit verwendeten modifizierten Katalysatoren auf Rhodium-Basis betrachtet. Diese weisen eine hohe Stabilität und hervorragende Selektivitäten auf [47].

Ein 1963 von Wilkinson et al. postulierter Mechanismus für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung von Alkenen mit modifizierten Phosphin-Liganden, stellt auch heute noch die Grundlage für die Interpretation der Kinetik dar [49] und ist in Abb. 2.9 angefügt.

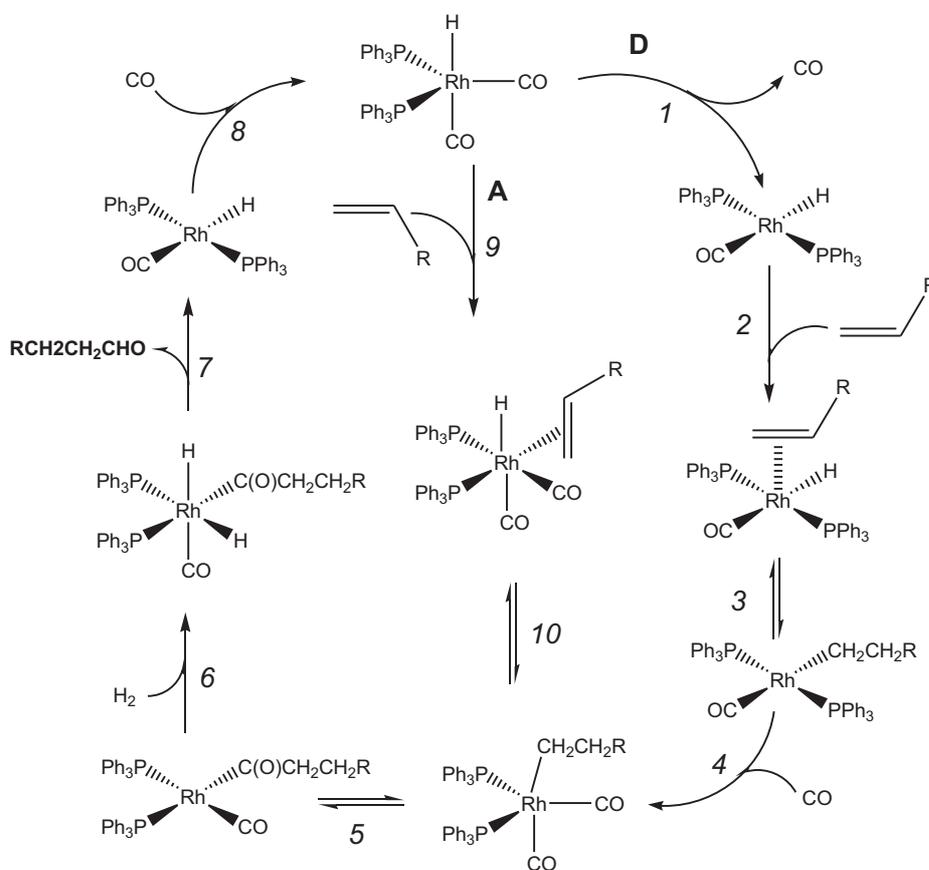


Abbildung 2.9: Mechanismus der Hydroformylierung mit modifizierten Rhodiumkatalysatoren nach Wilkinson [49]. Neu gezeichnet nach [50].

In diesem zweikreisigen Mechanismus unterscheidet man zwischen dem dissoziativen Weg **D** und dem assoziativen Weg **A**.

Ausgehend vom $HRh(CO)_2(TPP)_2$ wird der dissoziative Weg **D** durch die Dissoziation eines Kohlenmonoxid hin zum $HRh(CO)(TPP)_2$ gestartet (**1**). Der Koordination **2** eines Alken-Substrats an die quadratisch planare Spezies folgt die Bildung des Alkylkomplexes **3**. In Schritt **4** wird unter Assoziation eines Kohlenmonoxid der Alkylrhodiumkomplex $RRh(CO)_2(TPP)_2$ gebildet. Nach der Insertion von CO **5** und der Addition von H_2 **6** kommt es zur reduktiven Eliminierung **7** des gebildeten Aldehyds. Die Assoziation eines CO bildet die Ausgangsspezies zurück.

Ebenfalls ausgehend vom $HRh(CO)_2(TPP)_2$ wird im assoziativen Mechanismus **A** mit der Koordination des Alkens eine quadratisch bipyramidale Spezies gebildet **9**, die in einer schnellen Reaktion **10** zu einem Alkylrhodiumkomplex $RRh(CO)_2(TPP)_2$ umgewandelt wird. Diese Spezies wird auch im dissoziativen Mechanismus gebildet, so dass die Schritte **5** bis **8** analog verlaufen.

Nach dem aktuellen Stand des Wissens wird der Weg **D** bei üblichen Betriebsbedingungen bevorzugt, während Weg **A** lediglich bei hohen Partialdrücken bzw. Konzentrationen des Alkens oder sehr hohen Katalysator- bzw. Ligandenkonzentrationen von Bedeutung ist [50].

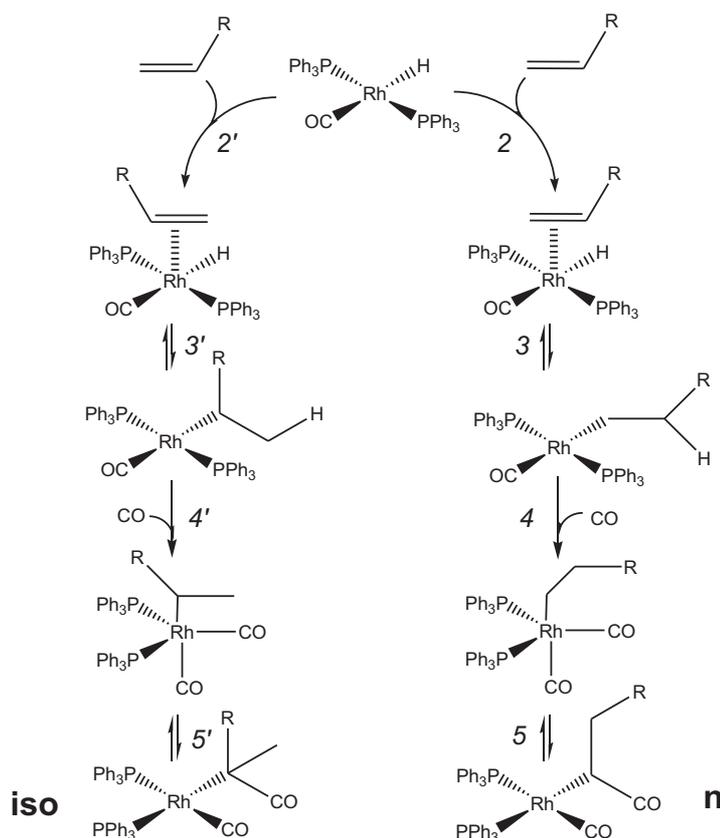


Abbildung 2.10: Ausschnitt aus dem Wilkinson Mechanismus mit den selektivitätsentscheidenden Schritten zur Bildung von *n*- und *iso*-Produkten

Der Schritt **2**, die Assoziation des Alkens, ist selektivitätsentscheidend. Die Richtung, in der das Alken an den Komplex im Schritt **3** koordiniert, entscheidet, wo der Wasserstoff insertiert wird. Dieser Vorgang ist in Abb. 2.10 als Ausschnitt aus dem Wilkinson-Mechanismus dargestellt.

Die Richtung, wie das Alken koordiniert, wird maßgeblich durch die Größe des Phosphin-Liganden beeinflusst, da es zu einer Wechselwirkung mit dem Alkylrest des Alkens kommt. Die Insertierung der Formylgruppe CO in Schritt 5 geschieht je nach Position des Alkens entweder endständig oder in Position 2, so dass entweder die *n* oder *iso*-Spezies gebildet wird. Die Schritte 4 und 6 werden analog durchlaufen.

Parallel zu diesem Hauptzyklus kann von Randbedingungen wie dem Partialdruck an Kohlenmonoxid und der Ligandenkonzentration die Art der aktiven Spezies beeinflusst werden. Auf Grund des in Abb. 2.11 dargestellten Gleichgewichts kann durch Überschuss an Liganden und geringeren Partialdrücken an CO eine gesteigerte Selektivität hin zu linearen Aldehyden erreicht werden.

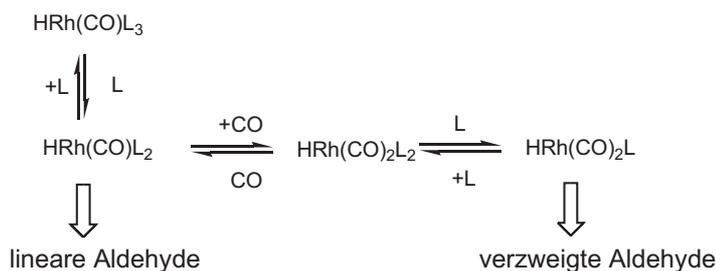


Abbildung 2.11: Selektivitätsbeeinflussendes Gleichgewicht bei der Bildung der aktiven Katalysatorspezies [50]. *L* = Triphenylphosphin.

Daher wird in technischen Prozessen, wie z.B. im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess stets mit großem Überschuss an Ligand (teils bis $\frac{L}{Rh} > 80$) gearbeitet, um die geforderte Selektivität zu erreichen.

Im Vergleich zu unmodifizierten Rhodiumkatalysatoren bieten die modifizierten Katalysatoren zwar eine höhere Selektivität, doch sinkt diese mit steigender Temperatur deutlich, was auf Grund der geringeren Aktivität ein Optimierungsproblem darstellt [47].

Nach Cornils lautet das Geschwindigkeitsgesetz für Phosphin-modifizierte Rhodium Katalysatoren dabei [50]:

$$r = k \cdot c_{\text{Substrat}}^{\alpha} \cdot c_{\text{Katalysator}}^{\beta} \cdot c_{\text{Ligand}}^{\gamma} \cdot p_{\text{CO}}^{\delta} \cdot p_{\text{H}_2}^{\epsilon} \quad (2.1)$$

Der Einfluss der Parameter ergibt sich mit experimentellen Daten nach Cornils zu:

- 1. Ordnung im Bezug auf *Katalysator*konzentration ($\beta \approx 1$).
- 1. Ordnung im Bezug auf *Wasserstoff*partialdruck ($\epsilon \approx 1$).
- Positive Ordnung bei geringen und negativer Ordnung bei höheren *Alken*konzentrationen.
- Positive Ordnung bei $p_{\text{CO}} < 10 \text{ MPa}$ und negativer Ordnung darüber.
- Positive Ordnung bei geringen *Liganden*konzentrationen und nullter Ordnung danach.

2.3.3 Liganden für die Hydroformylierung

Die Klassifikation der Liganden für die modifizierten Katalysatoren erfolgt üblicherweise nach

- elektronischen Eigenschaften bzw. Art des Donor-Atoms, z.B. Phosphin-, Phosphit- oder Carben-Liganden.
- sterischen Eigenschaften, z.B. "Bisswinkel" bei zweizähligen Liganden.
- koordinativen Eigenschaften, z.B. Ein- oder Mehrzähligkeit.

Tolman klassifizierte die Phosphin-Liganden nach dem Konuswinkel θ und dem elektronischen Parameter χ , der die sterische Eigenschaften und Koordinationsfähigkeit beschreibt [51]. Für die chelatisierenden Diphosphin-Liganden entwickelte Casey das Konzept des Bisswinkels β [52]. Beide Konzepte sind in der folgenden Abbildung 2.12 schematisch dargestellt:

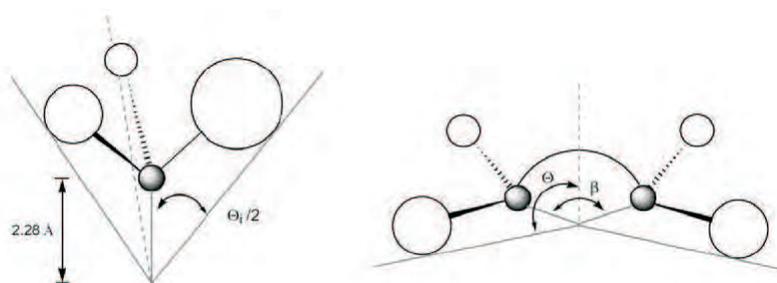


Abbildung 2.12: Konuswinkel θ nach Tolman [51] (rechts) und Bisswinkel β nach Casey [52] (links) in schematischer Darstellung

Bei den Monodentat-Liganden, die in technischen Prozessen derzeit zumeist zum Einsatz kommen, sind ausschließlich Phosphin-Liganden üblich.

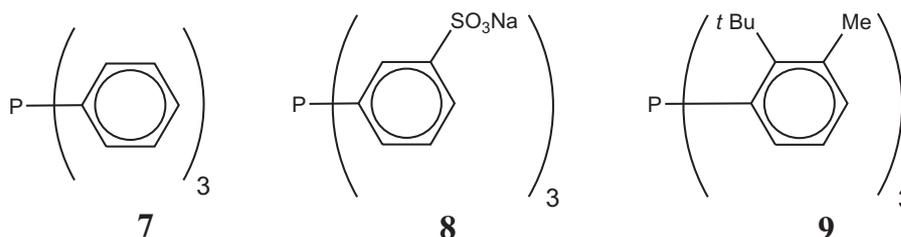


Abbildung 2.13: Monodentat-Liganden: **7** TPP - Triphenylphosphin (UCC), **8** TPPTS - Triphenylphosphintrisulfonat (Rch/RP) und **9** 2-t-Butyl-4-Methyltriphenylphosphite

Vor allem das in Abb. 2.13 als **8** dargestellte Triphenylphosphintrisulfonat (TPPTS), ein durch Sulfonierung wasserlösliches Triphenylphosphin **7**, ist als Standardligand im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc Prozess von großer Wichtigkeit.

Die Bidentat-Liganden, welche in Abb. 2.14 dargestellt sind, weisen im Gegensatz zu den Monodentat-Liganden eine deutlich stärkere Bindung von Phosphor zum Metallzentrum auf, so dass die Bildung einer unmodifizierten Katalysatorspezies deutlich unwahrscheinlicher ist.

So kann das selektivitätsbeeinflussende Ligand zu Rhodium ($\frac{L}{Rh}$) Verhältnis hier deutlich geringer angesetzt werden. Der Bisswinkel β kann in einem breiten Spektrum durch Anpassung des Grundgerüsts des Liganden verändert werden, was zu besonders hohen Selektivitäten in der Hydroformylierung (teils über 99 %) führt. Auf Grund des hohen Preises und der komplizierten Herstellung wurden Diphosphin-Liganden bisher noch nicht in technischen Prozessen eingesetzt.

Besonders hervorzuheben bei den Diphosphinen sind der BISBI-Ligand sowie die von Van Leeuwen entwickelten Xantphos-Liganden, die durch ihre großen Bisswinkel eine besonders hohe Selektivität hin zu linearen Aldehyden aufweisen [47].

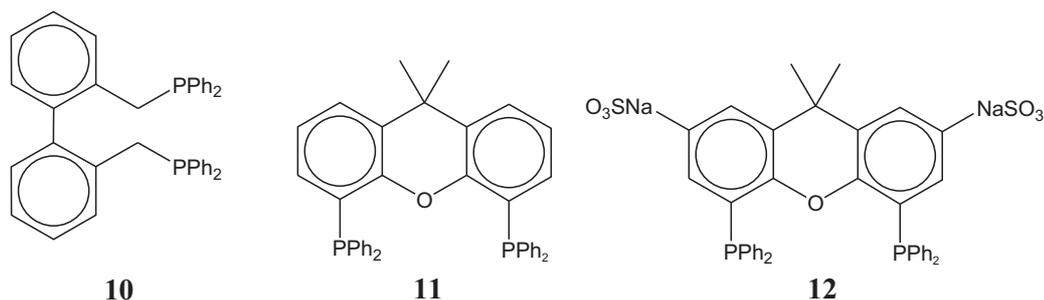


Abbildung 2.14: Bidentat-Liganden: **10** BISBI, **11** Xantphos und **12** Sulfoxantphos

Die in dieser Arbeit zusätzlich eingesetzten Katalysatoren aus der Entwicklung der Evonik Oxeno GmbH auf Basis von Phosphiten sind in der folgenden Abbildung 2.15 dargestellt.



2.4 Reaktorkonzepte zur Ermittlung kinetischer Daten

Zur Auslegung von großtechnischen Anlagen und zum Vergleich von Katalysatorsystemen ist die Ermittlung von kinetischen Kenndaten eines Katalysators notwendig. Hierbei sind von allem die Parameter Aktivierungsenergie E_A , Reaktionsgeschwindigkeit r bzw. Turn-over-Frequency TOF , sowie Teilreaktionsordnungen bezogen auf die Reaktanden wichtig.

Die Aufnahme dieser kinetischen Daten erfordert, je nach Art der Reaktion, die Untersuchung in einem geeigneten Reaktortyp. Im Folgenden sollen die Grundtypen mit ihren Vor- und Nachteilen, sowie deren Einsatzgebieten genannt werden.

2.4.1 Batch-Autoklav (BSTR)

In einem Batch-Autoklaven wird die flüssige Reaktionsmischung in einem Metallzylinder vorgelegt, in welchem Einrichtungen zur Messung der Temperatur, zur Kühlung/Heizung sowie meist ein Rührer angebracht sind. In Abhängigkeit von der Zeit werden nun Proben aus der Reaktionsmischung genommen, so dass ein Profil des Reaktionsverlaufes über die Zeit ermittelt werden kann.

Da im Verlauf der Zeit die Konzentration der Reaktanden abnimmt, spricht man von einer instationären Betriebsweise. Werden Gas-Flüssig-Reaktionen evaluiert, so ist zudem die Semi-Batch Betriebsweise üblich, bei der über einen Gaseintragsrührer stetig ein gasförmiger Reaktand zudosiert wird und der Gesamtdruck im Autoklaven konstant gehalten wird.

Zur Ermittlung von detaillierten Daten sind viele Versuche nötig, da pro Parameteränderung prinzipiell ein Versuch durchgeführt werden muss. Dies zieht einen hohen zeitlichen Aufwand und, speziell bei teuren Katalysatoren, hohe Kosten nach sich. Allerdings sind Batch-Reaktoren im Bezug auf eingesetzte Substrate und Katalysatorsysteme sehr flexibel. Es können sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren getestet werden.

Deswegen werden Batch-Autoklaven üblicherweise zum Screening von Katalysatoren verwendet, bevor in einer kontinuierlichen Anlage detaillierte Daten ermittelt werden.

2.4.2 Kontinuierlich betriebener Rohrreaktor (PFTR)

Der kontinuierlich betriebene Rohrreaktor bietet die Möglichkeit, einen Katalysator in einem stationären System zu charakterisieren. Eine Katalysatormischung wird vorgelegt und dann von einem definierten Eduktstrom durchströmt, von dem Zusammensetzung und Massenstrom bekannt sind. Alternativ ist es auch möglich in einem Mischer Edukt und Katalysator zu dispergieren und in einem Rohrreaktor zur Reaktion zu bringen. Eduktströme können sowohl flüssig als auch gasförmig sein. Im Anschluss an den Reaktor kann entweder eine On- oder Offline-Analytik geschaltet sein, so dass im idealen Fall eine kontinuierliche Erfassung der Produktzusammensetzung nach dem Reaktor möglich ist. Auf Grund des üblicherweise hohen Verhältnisses von Reaktoroberfläche zu Reaktionsvolumen kann ein Rohrreaktor im Labor einfach isotherm betrieben werden.

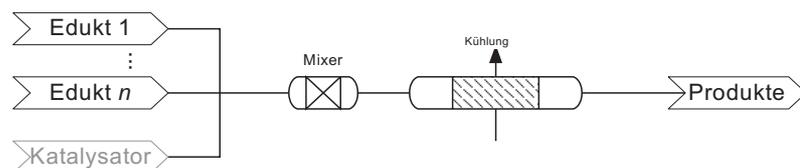


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung eines Rohrreaktors.

Zur Aufnahme einer Kinetik werden Eduktströme, Temperatur und Katalysator auf definierte Werte eingestellt. Nachdem ein stationärer Betriebszustand erreicht wird, kann die entsprechende Produktzusammensetzung ermittelt werden. Danach werden eine veränderte Reaktionstemperatur und/oder Eduktzusammensetzung eingestellt und nach Erreichen des stationären Zustandes kann ein weiterer Datenpunkt ermittelt werden.

Ein Problem ist die geringe Flexibilität der Anlage im Bezug auf Wechsel von Substraten, da die Dosierung der Reaktanden jedesmal neu kalibriert werden müsste, was einen hohen Aufwand bedeutet.

Die Evaluierung kinetischer Daten eines homogenen Katalysators in der Flüssigphase ist hingegen mit dem o.g. Problem der Produkt-/Katalysatorabtrennung verbunden. Für heterogene Katalysatoren ist eine kontinuierliche PFTR Anlage hingegen geeignet, sowohl für flüssige, als auch für gasförmige Eduktströme.

In einem idealen Rohrreaktor (turbulenter Strömungsbereich) ist die reale Verweilzeit gleich der hydrodynamischen Verweilzeit, d.h. die aus dem Rohrreaktor austretenden Volumenelemente hatten gleich lange Kontakt mit dem Katalysator, so dass ein gleichartiger Reaktionsfortschritt vorzufinden ist. Somit ist dieser Reaktortyp gut geeignet, wenn definierte Reaktionszeiten gefordert werden, um z.B. Folgereaktionen zu unterbinden.

Insgesamt ist die Komplexität des Reaktorsystems im Vergleich zu einem Batch-Autoklaven ungleich höher, so dass man diesen Reaktor eher zur detaillierten Evaluation von Katalysatorsystemen verwendet als zum Screening. Zudem kommt dieser Reaktortyp häufig in Mini-plants zum Einsatz.

Ein Problem bleibt, dass sich die Eduktzusammensetzung und eventuell auch die Temperatur beim Durchströmen des Katalysatorbettes ändern, was vor allem bei hohen Umsatzgraden die ermittelten kinetischen Daten verfälscht. Deswegen werden PFTR Anlagen im Labormaßstab bevorzugt bei niedrigen Umsatzgraden betrieben.

2.4.3 Kontinuierlich betriebener Rührkessel (CSTR)

In einem kontinuierlichen Rührkessel wird eine chemische Reaktion unter ständiger Zudosierung von Edukten und gleichzeitigem Abziehen der Reaktionsmischung durchgeführt.

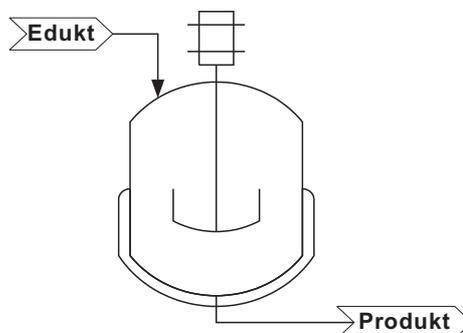


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Rührkessels

Der Vorteil im Gegensatz zu einem PFTR ist dabei, dass der Reaktor rückvermischungsbedingt

gradientenfrei ist, d.h. im Reaktionsvolumen ist weder ein Temperatur- noch ein Konzentrationsgradient vorhanden. Im Falle von homogenen Katalysatoren ist aber vor allem die Abtrennung bzw. Rückführung des Katalysators aus dem Produktstrom ein Problem. Heterogene Katalysatoren können in einem CSTR ebenfalls evaluiert werden.

Der ideale kontinuierliche Rührkessel hat eine breite Verweilzeitverteilung, d.h. Volumenelemente die den Reaktor verlassen, sind unterschiedlich lange im Reaktor verblieben. Das ungünstige Verhältnis von Oberfläche zu Reaktionsvolumen macht die Thermostatisierung der Reaktionsmischung problematisch und verhindert z.B. die Durchführung von stark endo- bzw. exothermen Reaktionen in einem Rührkessel.

2.4.4 Schlaufenreaktor (Loop)

Der Schlaufenreaktor versucht die Vorteile des PFTR mit denen des CSTR für Flüssigphasenreaktionen zu verbinden. Das Prinzip ist in Abb. 2.18 gezeigt.

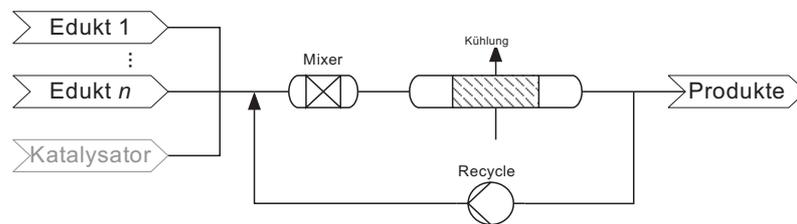


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung eines Loopreaktors

Ein großer Kreislaufvolumenstrom, welcher durch eine Umwälzpumpe erzeugt wird, wird mit einem im Verhältnis sehr geringen Eduktstrom gemischt und durchläuft eine Reaktionszone. Im Anschluss wird ein geringer Teil der Reaktionsmischung abgezogen, während der Rest rezykliert wird.

Diese Betriebsweise ermöglicht es, einerseits:

- Als Reaktionszone ein heterogenes Katalysatorbett zu durchlaufen.
- In einer Mixer-Settler-Anordnung einen homogenen Katalysator zurückzuführen, wenn dieser im Falle eines Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Systems immobilisiert wurde.

Vorteil dieser Anordnung ist, dass einerseits ein rückvermisches System vorliegt und andererseits eine gute Wärmeabfuhr gewährleistet wird.

2.4.5 Gradientenfreier Kreisgasreaktor (Berty-Typ)

Der Kreisgasreaktor nach Berty wurde entworfen, um heterogene Katalysatoren für gasförmige Substrate in einem gradientenfreien Reaktor zu charakterisieren [14].

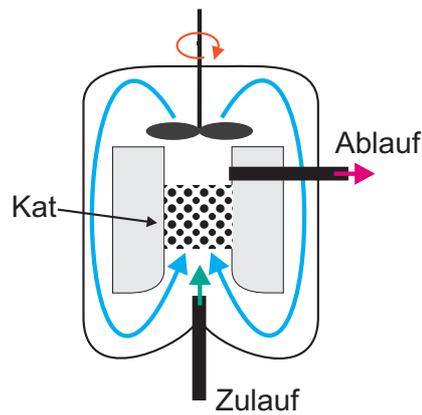


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung eines Berty-Reaktors.

Prinzipiell kann man von einem "Gasphasen-Rührkessel" sprechen, bei dem ein großer Kreisgasvolumenstrom (in Abb. 2.19 blau dargestellt), welcher von einer Turbine umgewälzt wird, einen Katalysatorkorb durchströmt. Der Kreisgasstrom, welcher wesentlich größer als der Feed- (grün) bzw. Purgestrom (rot) ist, wird kontinuierlich umgewälzt, so dass im Idealfall ein vollständig temperatur- und konzentrationsgradientenfreier Reaktorbetrieb möglich ist.

Im Gegensatz zu einem PFTR ist auf Grund der fast idealen Rückvermischung die Verfälschung der kinetischen Daten durch Konzentrations- bzw. Temperaturgradienten nicht gegeben.

In dieser Arbeit wird ein Reaktor vom Typ Berty und vergleichend auch ein Rohrreaktor zur Ermittlung von kinetischen Daten genutzt.

2.4.6 Charakterisierung von realen Reaktoren - Verweilzeitverhalten

Die beiden idealen Reaktortypen des PFTR und CSTR stellen "Extremfälle" der Verweilzeitverteilungen dar. Während beim idealen Rohrreaktor eine sehr enge Verweilzeitverteilung vorliegt, ist bei einem Rührkessel eine sehr breite Verweilzeitverteilung vorzufinden. Zwischen beiden Extremfällen liegt eine Rührkesselskaskade, die abhängig von der Anzahl der in Serie geschalteten Rührkessel bei $n = 1$ das Verhalten eines CSTR und bei $n = \infty$ das eines PFTR aufweist.

Zum Vergleich des Verweilzeitverhaltens verschiedener Reaktoren wird die Altersverteilung einer dem Reaktor abfließenden Strömung herangezogen. Die als $E(t)$ bezeichnete Altersverteilung am Reaktorausgang gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Stoffmengenelement n_0 , welches zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktionsraum gelangt ist, zum Zeitpunkt t den Reaktor verlässt.

$$E(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V}c(t)}{n_0} = \frac{c(t)}{\int_{t=0}^{\infty} c(t) dt} \quad (2.2)$$

Nach einer unendlichen Zeitspanne haben alle zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktionsraum eingetretenen Stoffmengenelemente den Reaktor wieder verlassen, so dass:

$$\int_{t=0}^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (2.3)$$

Zusätzlich kann die Verweilzeitsummenverteilung ermittelt werden, welche als Summenfunktion über die Altersverteilung $E(t)$ definiert ist:

$$F(t) = \int_{t=0}^t E(t') dt' \quad \text{bzw.} \quad E(t) = \frac{dF}{dt} \quad (2.4)$$

Wie bei jeder normierten Verteilungsfunktion ist es in der Praxis notwendig, den realen Verlauf der Verteilung durch wenige Kenngrößen zu beschreiben. Im Falle von z.B. Partikelgrößenverteilung wird die mittlere Partikelgröße \bar{x} angegeben. Bei Verweilzeitverteilungen hat sich analog die mittlere Verweilzeit etabliert:

$$\bar{t} = \int_{t=0}^{\infty} t \cdot E(t) dt = \int_0^{\infty} (1 - F) dt \quad (2.5)$$

Um die Verweilzeitverteilung von Reaktoren bei verschiedenen Strömungszuständen zu charakterisieren, werden $E(t)$ und $F(t)$ auf die dimensionslose Zeitachse Θ transponiert. Die dimensionslose Zeit Θ ist dabei definiert als der Quotient aus der Zeit t und der hydrodynamischen Verweilzeit τ des Reaktors. Es ergibt sich somit:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (2.6)$$

$$E(\Theta) = E(t) \cdot \tau \quad \text{bzw.} \quad F(\Theta) = F(t) \quad (2.7)$$

Zur Ermittlung der Verweilzeitkurven können zwei Verfahren verwendet werden:

1. Stoßmarkierung. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird eine Stoffmenge n_0 eines Tracers in den Eduktstrom gegeben. Am Reaktorausgang wird der Konzentrationsverlauf $c(t)$ des Tracers aufgenommen. Es ergibt sich nach (2.2) direkt die Verweilzeitverteilung $E(t)$.
2. Verdrängungsmarkierung. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird der Eduktstrom durch einen Tracerstrom ersetzt. Am Reaktorausgang wird der Konzentrationsverlauf $c(t)$ des Tracers aufgenommen. Der Verlauf der Konzentration ergibt die Verweilzeitsummenverteilung $F(t)$.

Für das ideale Strömungsrohr ergibt sich für die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta)_{x=L} = \begin{cases} 0 & : 0 < \Theta \leq 1 \\ 1 & : \Theta > 1 \end{cases} \quad (2.8)$$

Für die Stoßmarkierung ergibt sich im Grenzfall $\Delta t \rightarrow 0$ ein sog. *Dirac-Impuls*

$$E(\Theta) = \delta(\Theta - 1) \quad (2.9)$$

Für den idealen Rührkessel gilt für die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta) = 1 - \exp^{-\Theta} \quad (2.10)$$

und für die Stoßmarkierung

$$E(\Theta) = \exp^{-\Theta} \quad (2.11)$$

Für eine Rührkesselkaskade mit N Rührkesseln lautet die Verweilzeitverteilung für die Stoßmarkierung

$$E(\Theta) = \frac{N \cdot (N \cdot \Theta)^{N-1}}{(N-1)!} \exp^{-N\Theta} \quad (2.12)$$

und für die Verdrängungsmarkierung

$$F(\Theta) = 1 - \exp^{-N\Theta} \cdot \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{i!} (N \cdot \Theta)^i \quad (2.13)$$

Im Folgenden werden nun für diese Reaktortypen die Verweilzeit-Summenkurven (Abb. 2.21) sowie -Verteilungen (Abb.2.20) graphisch dargestellt.

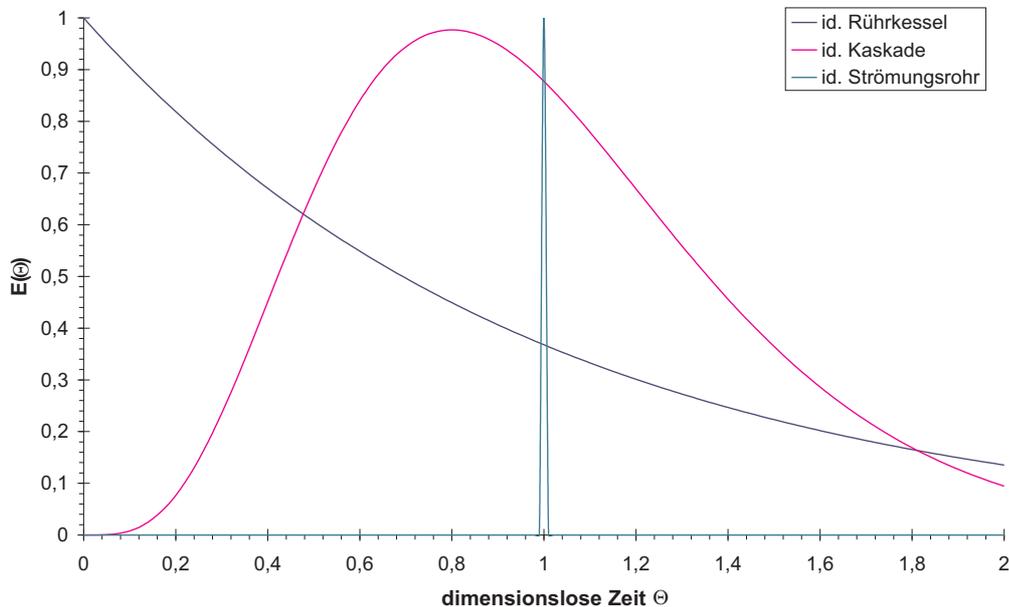


Abbildung 2.20: Verweilzeitverteilung von idealem Strömungsrohr, Rührkessel und Rührkesselkaskade ($n = 5$)

Reale Reaktoren haben kein ideales Verweilzeitverhalten. Die Abweichung wird durch Toträume, Kurzschlussströmungen und Rückvermischung verursacht. In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Modellen, wie z.B. das Zellen- oder Dispersionmodell, welche durch Parameteranpassung versuchen, die gemessenen Verweilzeitverteilungen mathematisch zu beschreiben [39].

Beim Dispersionsmodell wird, ausgehend vom idealen Rohrreaktor, die allgemeine Stoffbilanz um einen diffusiven Term in axialer Richtung erweitert, welcher Abweichungen von der idealen Pfropfenströmung, die durch Wirbel, Geschwindigkeitsschwankung oder Weglängenunterschiede hervorgerufen werden, quantifiziert. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.14)$$

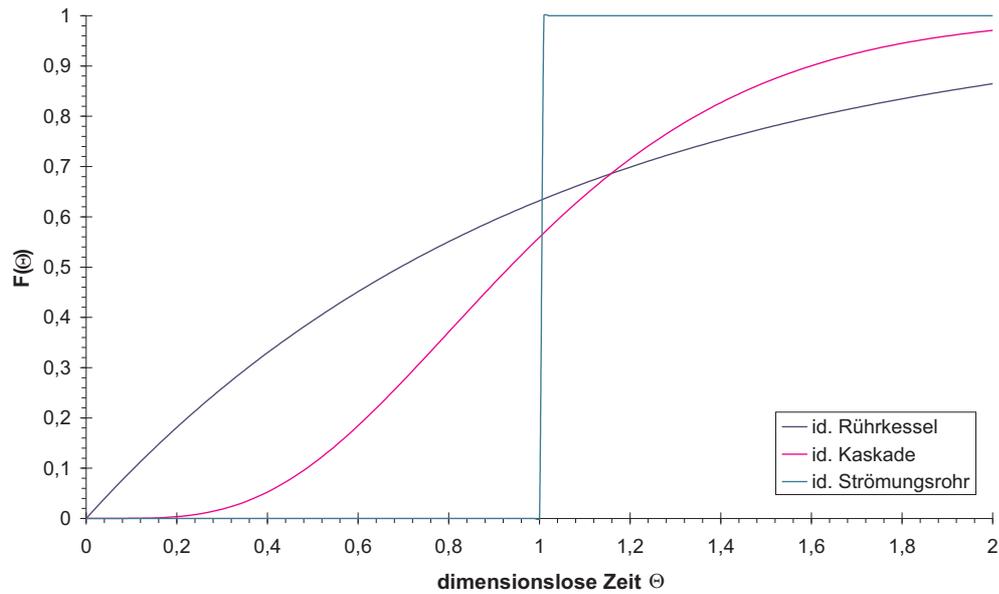


Abbildung 2.21: Verweilsammenzeitverteilung von idealem Strömungsrohr, Rührkessel und Rührkesselskaskade ($n = 5$)

Setzt man nun eine dimensionslose Zeit $\Theta = \frac{t}{\tau} = t \frac{u}{L}$ und dimensionslose Länge $Z = \frac{z}{L}$ ein, so ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial \Theta} = \frac{D_z}{u \cdot l} \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} - \frac{\partial c}{\partial Z} \quad (2.15)$$

Die dimensionslose Gruppe

$$Bo = \frac{u \cdot l}{D_z} \quad (2.16)$$

wird als BODENSTEIN-Zahl bezeichnet. Für $Bo \rightarrow 0$ nähert sich die Verweilzeitkurve einem idealen, kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) an, wobei für $Bo \rightarrow \infty$ ein ideales Strömungsrohr (PFTR) modelliert wird.

3 Methodik und Material

3.1 Eingesetzte Substanzen

Material zur Herstellung der Katalysatoren In dieser Arbeit wurden Phosphin-modifizierte Rhodium-Komplexe verwendet, welche in einer ionischen Flüssigkeit gelöst wurden. Die dazu genutzten Substanzen sind in Tab. 3.1 aufgelistet. Als Trägermaterial für diese Komplexe wird Silica 100 (vgl. Tab. 3.4) verwendet. Die genaue Präparation wird in Abschnitt 3.2 beschrieben.

Tabelle 3.1: Liste der verwendeten Chemikalien für die Herstellung der SILP-Katalysatoren

Trivialname	CAS#	Molmasse	Reinheit	Hersteller
(Acetylacetonato) dicarbonylrhodium(I)	14874-82-9	258.03 $\frac{g}{mol}$	> 98 %	Sigma Aldrich
Sulfoxantphos	215792-51-1	194.23 $\frac{g}{mol}$	> 98 %	CRT ¹
			-	Oxeno
			-	Oxeno
[BMIM][OctSO ₄]	445473-58-5	348.51 $\frac{g}{mol}$	> 99 %	CRT ²
[EMIM][Tf ₂ N]	174899-82-2	391.31 $\frac{g}{mol}$	> 99 %	CRT ³
Silica 100	7631-86-9	60.09 $\frac{g}{mol}$	> 99 %	Merck

Feed und Hilfsstoffe In Tab. 3.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Hilfsstoffe und Substrate aufgelistet.

Tabelle 3.2: Liste der verwendeten Substrate

Trivialname	CAS#	Molmasse	Reinheit	Hersteller
1-Buten	106-98-9	56.11 $\frac{g}{mol}$	> 99.5 % (2.5)	Linde
Raffinat 1		siehe Tab. 3.3		Oxeno
Kohlenmonoxid	630-08-0	28.01 $\frac{g}{mol}$	> 99.95 % (3.5)	Linde
Wasserstoff	1333-74-0	2.02 $\frac{g}{mol}$	> 99.999 % (5.0)	Linde
Helium	7440-59-7	4.00 $\frac{g}{mol}$	> 99.996 % (4.6)	Linde

Bei Raffinat 1 handelt es sich um ein technisches Substrat der Oxeno, welches bei der Aufarbeitung des C₄-Schnitts auftritt (Vgl. Abb. 3.1).

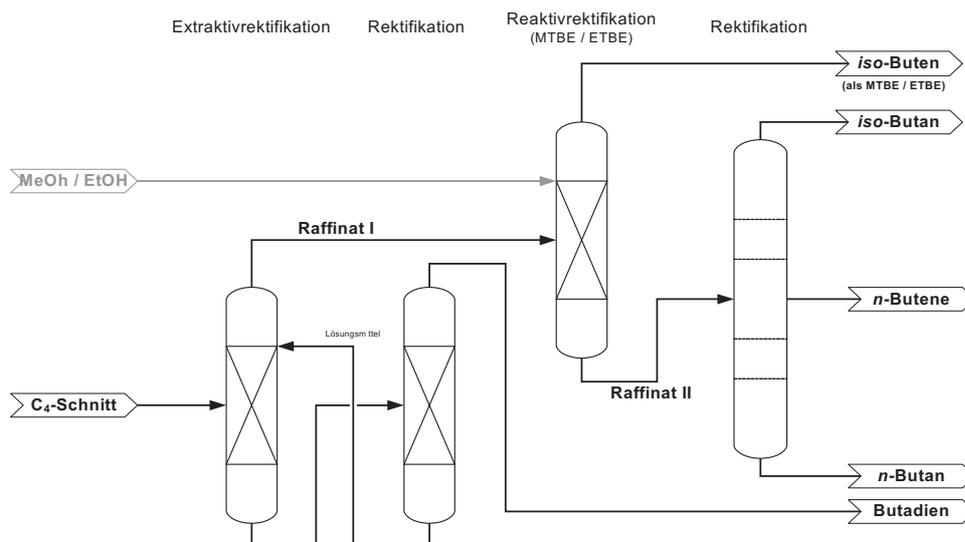


Abbildung 3.1: Aufarbeitung des C₄-Schnitts in einer petrochemischen Anlage. Zunächst wird in einer Extraktivrektifikation das Butadien abgetrennt. Anschließend wird das sogenannte Raffinat 1 üblicherweise durch Reaktivrektifikation mit Methanol zum Kraftstoffadditiv MTBE oder neuerdings mit Ethanol zu ETBE umgesetzt, wo durch das Isobuten abgetrennt wird. Das verbleibende Raffinat 2 wird dann in einer mehrstufigen Rektifikation in die Butane und Butene zerlegt oder direkt genutzt. Bild neu gezeichnet und erweitert nach Onken [38,39].

Industriell ist die selektive Hydroformylierung von 1-Buten aus Raffinat 1 interessant, da so die energieintensive Abtrennung im Rektifikationsschritt (kleiner Trennfaktor α zwischen 1- und *cis/trans*-2-Buten!) eingespart werden kann.

Die Zusammensetzung ist in Tabelle 3.3 angefügt.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung von Raffinat 1 in Volumenprozent.

1-Buten	26 %
<i>cis</i> -2-Buten	9,5 %
<i>trans</i> -2-Buten	7,5 %
<i>iso</i> -Buten	42 %
<i>n</i> -Butan	11,2 %
<i>iso</i> -Butan	3,8 %
1,3-Butadien	< 0,3 %

3.2 Herstellung der Katalysatoren

Vorbereitung des Trägers Zur Herstellung eines SILP Katalysators wird der Träger, in dieser Arbeit Silica 100 (Merck) zunächst über Nacht bei 370 °C kalziniert. Anschließend wird das Silica-Gel für 24 h unter Hochvakuum ($p < 2 \cdot 10^{-4}$ bar) evakuiert und anschließend in eine Schutzgasatmosphäre (Glovebox) eingeschleust. Die Kenndaten des Silica-Gels sind in Tab. 3.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Kenndaten von Silica 100 (Merck)

Korngröße	63..200 μm
BET Oberfläche	334,9 m^2/g
Porenvolumen	0,9659 cm^3/g
mittl. Porendurchmesser	132 Å
Porosität	0,72041
Feststoffdichte	2124,2 kg/m^3

Vorbereitung der Katalysatorlösung Unter einer Schutzgasatmosphäre (Glovebox) wird zunächst die Katalysatorvorstufe (Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) in einem Schlenkkolben eingewogen.

Anschließend wird der Ligand eingewogen und zusammen mit 50 ml Lösungsmittel für 5 min gerührt. Mit einer Spritze wird die abgewogene Ionische Flüssigkeit hinzugegeben. Abhängig vom verwendeten Liganden werden unterschiedliche Lösungsmittel und ILs verwendet. Deren Kombinationen sind in Tab. 3.5 aufgeführt. Die Verwendung von wasserfreiem Dichlormethan ist notwendig, da L017 und L200 wasserempfindlich sind und Methanol Restwasser enthält.

Tabelle 3.5: Verwendete Kombinationen von Ligand, Lösungsmittel und Ionischer Flüssigkeit

Ligand	Ionische Flüssigkeit	Lösungsmittel
Sulfoxantphos	[BMIM][OctSO ₄]	Methanol
L017	[EMIM][Tf ₂ N]	Dichlormethan
L200	[EMIM][Tf ₂ N]	Dichlormethan

Aufziehen des Katalysators auf den Träger Nach weiteren 5 min rühren wird das abgewogene Silica-Gel zu dieser Lösung gegeben und die entstandene Suspension für 30 min gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer von der Suspension abgezogen. Das erhaltene Pulver wird über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Je nach eingestelltem $\frac{L}{Rh}$ -Verhältnis und gewähltem Liganden haben die Pulver, wie in Abb. 3.2 ersichtlich, Farben im Bereich von dunkelrot bis leuchtend gelb.



Abbildung 3.2: Vier ungebrauchte SILP Katalysatoren für die Hydroformylierung mit unterschiedlichen Liganden und Rhodiumbeladungen.

3.3 Kontinuierliche SILP-Anlage

Die verwendete kontinuierliche SILP-Anlage (Ansicht in Abb. 3.3) gliedert sich, wie aus Fließbild 3.4 zu ersehen ist, in drei Anlagenteile: Dosierung der Edukte, Reaktorteil und On-Line Analytik.



Abbildung 3.3: Ansicht der kontinuierlichen SILP-Anlage

Für den detaillierten Aufbau der SILP-Anlage sei auf die Masterarbeit von Joni [56] verwiesen.

3.3.1 Dosierung der Edukte

Die eingesetzten Substrate 1-Buten oder Raffinat 1 werden als Flüssiggas angeschlossen und über eine HPLC-Pumpe (Knauer K 120), welche über einen Kryostaten (Lauda RC 6 CP) auf 5°C bzw. -5°C gekühlt wird, in das System dosiert. Um einen vollständig gasförmigen Alken-Feed bereitzustellen, wird das Flüssiggas bei 180°C in einem Kapillarrohr verdampft.

Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden über lineare Massendurchflussregler (Brooks) im Bereich von $0-100\text{ Nml}/\text{min}$ kontinuierlich aus Hochdruckgasflaschen zugeführt. Zusätzlich kann, ebenfalls über einen Massendurchflussregler, Helium als Inertgas hinzugefügt werden (Bereich $0-350\text{ Nml}/\text{min}$).

Zusammen mit dem Alken-Feed wird das vorgeheizte Synthesegas in einem statischen Mischer homogenisiert und anschließend dem Reaktorteil zugeführt.

3.3.2 Reaktorteil

Im Reaktorteil schließt sich der Hydroformylierungsreaktor, welcher aus einem Edelstahlrohr (1.4541) gefertigt wurde. Der abgewogene SILP-Katalysator (i.d.R. $2..3\text{ g}$) wird von oben auf eine herausnehmbare Fritte eingefüllt und mit Glaswolle festgestopft. Der Rohrreaktor wird von außen mittels einer Heizmanschette (Horst) beheizt, wobei Temperaturen von bis zu 200°C

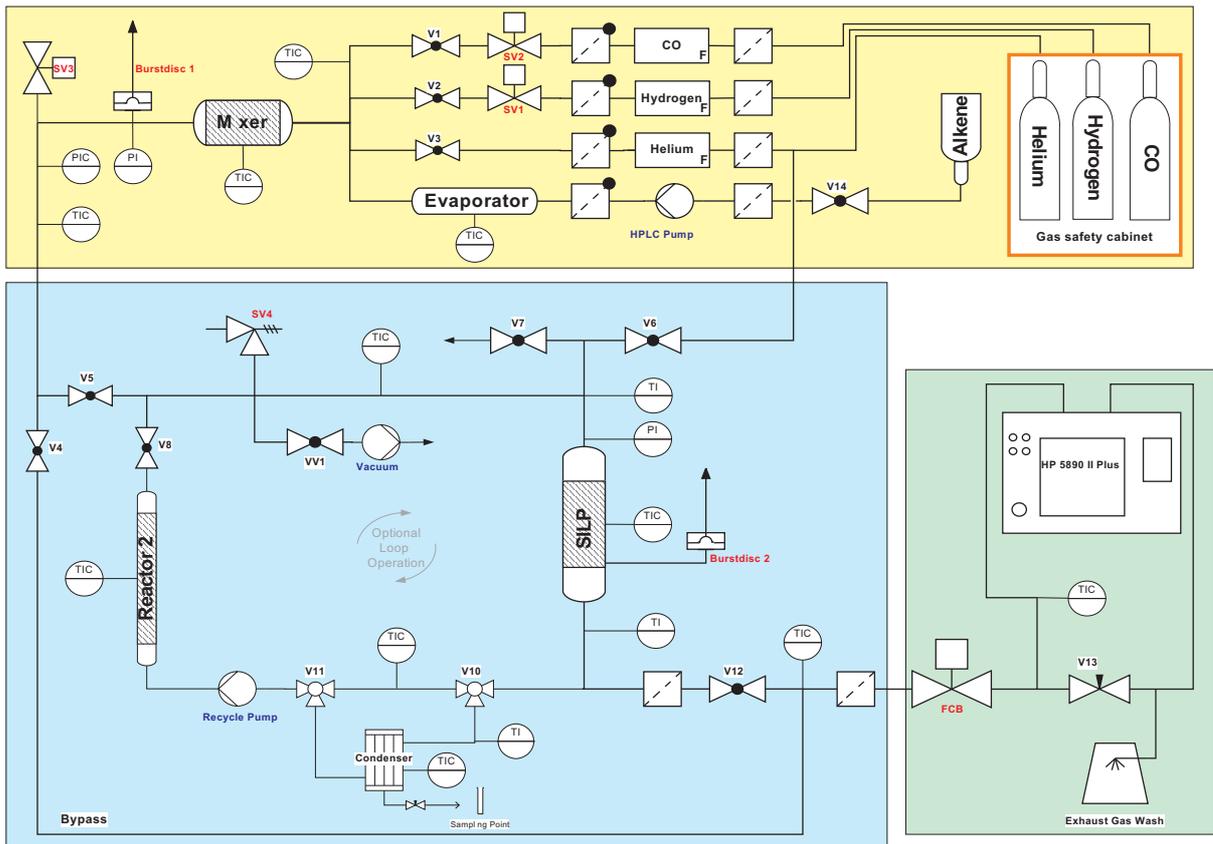


Abbildung 3.4: Fließbild der kontinuierlichen SILP-Anlage. Gelb: Dosierung der Edukte, Blau: Reaktorbereich, Grün: On-Line-Analytik

eingestellt werden können.

Die Anlage kann entweder als kontinuierlicher Schlaufenreaktor (Loop) betrieben werden oder als einfaches Strömungsrohr. Wird die Anlage im Strömungsrohrbetrieb eingesetzt so verlässt das Produktgemisch den Reaktorbereich direkt über das Druckhalteventil (Samson 3730) und strömt direkt in den Analytikteil der Anlage.

Im Schlaufenbetrieb wird mittels einer Membranpumpe (Lewa) ein Gasstrom von bis zu 7 l/h als Umlaufstrom umgewälzt. Dabei kann ein in der Schlaufe angebrachter zweiter Reaktor (ebenfalls Edelstahl 1.4541) z.B. mit Isomerisierungskatalysatoren bestückt werden. Zusätzlich kann im Schlaufenbetrieb über einen Kondensator die im Hauptreaktor entstandene Aldehydfraktion abgezogen werden, wobei unreaktierte Edukte im Kreislauf rückgeführt werden.

Zum Neubefüllen des Reaktor kann das Bypass-Ventil geöffnet werden, so dass der gesamte Eduktstrom direkt zum Druckhalteventil gefördert wird.

3.3.3 Analytik

Das Produktgemisch wird nach dem Druckhalteventil in zwei Teilströme geteilt. Der weitaus größte Teil wird direkt in die Abluft geführt, während der geringere zum Online-Gaschromatographen geleitet wird. Das Verhältnis zwischen beiden Strömen kann über ein Nadelventil im Abluftstrom eingestellt werden.

Als Gaschromatograph (GC) wird ein HP 5890 II verwendet, welcher mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Vici 6-Port Ventil ausgestattet ist. Über eine Varian Interface-Box können die Messdaten in einem Rechner erfasst werden.

Der Produktstrom wird über das 6-Port-Ventil und eine 250 μl Probenschleife in einen Helium Trärgasstrom injiziert.

Als Trennsäule diente bei den Experimenten mit 1-Buten eine DB-5 Säule von HP mit einer Länge von 50 m und bei Raffinat 1 eine PONA Säule (Varian) gleicher Länge. Die Trennung erfolgte jeweils isotherm bei 30 °C.

Das Detektorsignal wird über eine Varian Interface-Box an den Messrechner exportiert und dort mit der Varian Star Software ausgewertet.

Zur Kalibrierung wurden definierte Probenmengen (1 μl) der Aldehyde *n*- und *iso*-Pentanal direkt in den Injektor eingespritzt und so die entsprechenden Flächenkalibrierfaktoren ermittelt [57].

3.4 BERTY Reaktor

Der in dieser Arbeit verwendete Kreisgasreaktor vom Typ Berty wurde von der Werkstatt des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik, an dem auch diese Arbeit durchgeführt wurde, selbst entwickelt und gefertigt. Im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen Berty-Reaktoren ist mit dem verwendeten Aufbau ein höherer Drehzahl- und Temperaturbereich abdeckbar [58]. Das Reaktor-Design wurde ursprünglich von Hr. H. Gerhard und M. Schmacks am Lehrstuhl entwickelt und erstmals in den frühen 80er Jahren gefertigt. Bei dem vorliegenden Reaktor handelt es sich um eine Weiterentwicklung dieses Ursprungsentwurfs durch M. Schmacks.

Bei einer Temperatur von 450 °C kann der Reaktor noch bei einem Druck von 50 bar betrieben werden. Zusätzlich ist durch den verbesserten Antrieb der eingebauten Umwälzturbine, welche magnetisch gekoppelt wird, eine deutliche Miniaturisierung möglich [59].

Der Reaktor wurde in Edelstahl 1.4571 ausgeführt und besteht aus 3 Bauteilgruppen:

1. Rumpf.
2. Katalysatorkorb.
3. Deckel mit Antriebseinheit.

3.4.1 Rumpf

Der Rumpf, also der Autoklaventopf, ist ein aus Vollmaterial gedrehtes, zylindrisches Behältnis mit einem Außendurchmesser von 110 mm und einem Nennvolumen von 250 ml.

Wie in Abb. 3.5 ersichtlich, wurde der Boden des Topfes abgerundet um eine optimale Strömungsführung des umgewälzten Kreislaufgases zu ermöglichen.

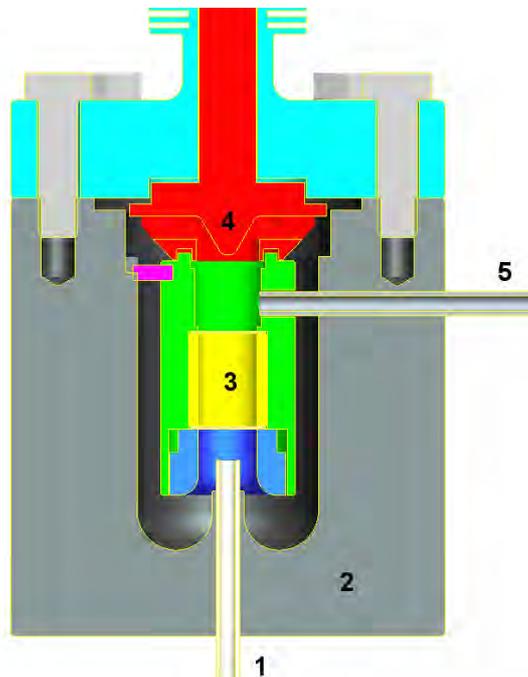


Abbildung 3.5: Berty-Reaktor im Schnitt. 1 Zulauf, 2 Autoklaventopf, 3 Katalysatorkorb, 4 Umwälzturbine, 5 Ablauf. Neu gezeichnet nach Originalmaßen in Pro/ENGINEER.

In der Wand des Autoklaventopfs sind Bohrungen für die Aufnahme von Thermoelementen eingebracht, welche zur Regelung des Heizmantels dienen.

Unten befindet sich das Zulaufrohr, durch welches kontinuierlich der Feedstrom zugeführt wird. Über das seitlich angebrachte Ablaufrohr wird ein Purgestrom entnommen.

Zwischen Autoklaventopf und Deckel befindet sich eine Dichtung, die aus einem Träger mit beidseitig aufgebrachtener Graphitringdichtung besteht. Diese muss nach jedem Versuchslauf gewechselt werden.

3.4.2 Katalysatorkorb

Im Katalysatorkorb, welcher aus Gehäuse, einer Stützhülse und einer Gegenverschraubung besteht, wird der Katalysator zwischen zwei Drahtnetzen gehalten. Um mechanische Abnutzung des Katalysators, wie z.B. durch Fluidisierung des Festbettes und damit verbundenen Abrieb, zu verhindern wird die Katalysatorschüttung zusätzlich mit Glaswolle gestopft. Es kann ein Katalysatorvolumen von rund 4 cm³ eingesetzt werden.

Zur Befüllung des Katalysatorkorbes wird die in Abb. 3.6 blau eingefärbte Verschraubung E herausgedreht und auf das unter der gelben Stützhülse C geklemmte Drahtnetz B eine dünne

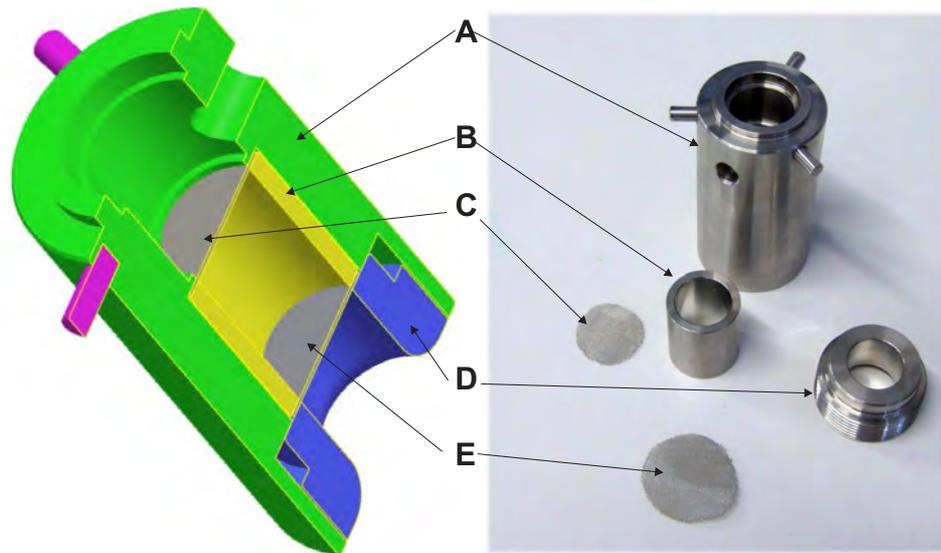


Abbildung 3.6: Katalysatorkorb des Berty-Reaktors. Rechts: 3D CAD Zeichnung in Schnittdarstellung, Links: Foto des zerlegten Korbs. A Gehäuse, B oberer Haltesieb, C Stützhülse, D unterer Haltesieb, E Gegenverschraubung. Neu gezeichnet nach Originalmaßen in Pro/ENGINEER.

Glaswollschicht gegeben. Der abgewogene Katalysator wird in die Stützhülse C gefüllt, so dass diese zu etwa 4/5 gefüllt ist. Von oben wird nun eine kleine Menge Glaswolle aufgelegt und von oben mit dem zweiten Drahtnetz D, welches dann zwischen dem Gehäuse A und der Verschraubung E verspannt wird.

Der Katalysatorkorb wird im Autoklaventopf durch drei Stahlstifte (in Zeichnung violett) konzentrisch gehalten. Oberhalb der Katalysatorschüttung ist das Auslaufrohr des Reaktors vorgesehen. In diesem Ablaufrohr ist auch ein Thermoelement angebracht, welches zur Überprüfung der Temperatur des Gases nach der Schüttung dient. Ein durch das Zulaufrohr eingeführtes Thermoelement nimmt die Temperatur des Gases vor der Katalysatorschüttung auf. Zur Überprüfung, ob ein stationärer, gradientenfreier Betriebszustand erreicht ist, werden die Temperaturen vor und nach dem Katalysatorbett verglichen.

3.4.3 Deckel

Der Deckel wird mit 8 thermisch stabilen hochfesten M10 Gewindestangen und passenden Muttern auf den Autoklavenrumpf aufgeschraubt. Mit "Deckel" ist dabei vereinfachend das Bauteil gemeint, welches aus Deckel des Autoklaven, Turbine mit Antriebswelle, Motoreinheit und der dazugehörigen Kühlung besteht.



Abbildung 3.7: Detailfoto des Berty-Reaktors

Als Motor dient ein Asynchronmotor (Levitec), welcher hermetisch vom Reaktionsraum getrennt ist, wobei die Kraftübertragung zwischen Motor und Turbinentriebswelle durch magnetische Kopplung erreicht wird. Der Turbinenmotor ist von außen mit einer Kühlmanschette umgeben, die ständig mit Kühlwasser temperiert wird, um die durch Reibung und Wirbelströme dissipierte Wärme abzuführen. Zusätzlich werden die Präzisionsnagellager durch diese Kühlung auf einer Betriebstemperatur gehalten, um ein Heißlaufen mit anschließendem Ermüdungverschleiß auszuschließen.

Im Kopf des Reaktordeckels ist ein Anschluss für Inertgas vorhanden. Der dort zugeführte Inertgasstrom von etwa 2 ml/min dient zur Spülung des Spaltes zwischen Turbinenwelle und Gehäuse, um hier eventuelle Ablagerungen zu verhindern und den Reaktionsraum vom Motorbereich abzudichten.

3.4.4 Regelungseinheit

Die Regelungseinheit versorgt den Turbinenmotor mit Strom und den erforderlichen Stellsignalen. Dazu wird der Motor mit zwei Kabeln mit der Regelungseinheit verbunden: Dem schwarzen Sensorkabel und dem orangenen Motorversorgungskabel.



Abbildung 3.8: Regelungseinheit des Berty-Reaktors

Die Soll Drehzahl der Turbine kann über einen Drehregler stufenlos im Bereich von 0..10000 *rpm* eingestellt werden. Ein Auslesen der Motorparameter wie Drehmoment, Versorgungsspannung, Lagertemperaturen und aktuelle Drehzahl ist über die serielle RS-232/485-Schnittstelle der Regelungseinheit möglich.

3.5 Umrüstung der SILP-Anlage

Die in Abschnitt 3.3 auf Seite 26 beschriebene kontinuierliche SILP-Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit umgerüstet. Dabei wurde der Rohrreaktor durch den in Abschnitt 3.4 vorgestellten Kreisgasreaktor vom Typ Berty ersetzt.

Hierzu war einerseits der Einbau des Reaktors in die vorhandene Einhausung, die Verrohrung mit Zu- bzw. Ablauf- und Kühlmittleitungen und der Integration von Temperaturfühlern und der Anlagenregelung in die bestehende Anlageninfrastruktur durchzuführen.

3.5.1 Einbau des Reaktors

Auf Grund des limitierten Platzes in der Einhausung und der Vorgabe, dass möglichst keine irreversiblen Veränderungen an der bestehenden Anlage gemacht werden sollten, sollte der Berty-Reaktor zunächst außerhalb der Einhausung angebracht werden. Nach geringen Änderungen in der Einhausung (Entfernen ungenutzter Thermoelemente und MK Profilträger) konnte ein gerade ausreichender Platz in der Einhausung geschaffen werden, um den Reaktor einzubauen⁴.

Über der HPLC Dosierpumpe für den Alken-Feed wurde mit MK Profilträgern eine Befestigungsmöglichkeit angebracht, auf welcher das Gestell des Berty-Reaktors fixiert wurde. Der bestehende Rohrreaktor wurde ausgebaut und sicher verwahrt. Die VCR Verschraubungen mit denen der Rohrreaktor an das Zulauf- bzw. Ablaufrohr angeflanscht war, wurden ebenfalls entfernt. Das Ergebnis des Umbaus ist in Abb. 3.9 dargestellt.

⁴Für diesen Teil der Arbeit wurde auch der Begriff "Berty-Tetris" geprägt.



Abbildung 3.9: Die kontinuierliche SILP-Anlage mit Berty-Reaktor

3.5.2 Umbau des Rohrsystems

Wie in Abschnitt 3.4 erwähnt, befindet sich der Zulauf des Berty-Reaktors unten. Der bestehende Rohrreaktor wurde allerdings von oben angeströmt, um einer Fluidisierung der Katalysator-schüttung entgegenzuwirken.

Daher und auf Grund der Einbauposition des Gestells war die Neuverlegung von Zu- und Ablaufrohren notwendig.

Für die Kühlung des Turbinenmotors und der Nadellager wurde flexibler Silikonschlauch eingesetzt und an einen in der Anlage vorhandenen Kryostaten (Lauda) angeschlossen.

Die gesamte Anlage wurde nach dem Einbau der Rohrleitungen mit Helium bei 25 bar auf Dichtigkeit überprüft.

3.5.3 Integration des Berty in die bestehende Anlagenautomatisierung

Um einen reibungslosen automatischen Betrieb der SILP-Anlage für Langzeitversuche auch mit dem Berty-Reaktor zu erreichen und Anlagensicherheit zu gewährleisten wurden entsprechende Veränderung der bestehenden Anlage vorgenommen.

Zunächst wurde die Regelungseinheit der Heizmanschette für den Berty-Reaktor an einen Stromkreis angeschlossen, welcher im Falle einer Not-Aus Situation der Anlage stromlos wird. Die Regelungseinheit für den Turbinenmotor wurde ebenfalls an diesen Stromkreis angeschlossen.

Die rohrbegleitende Heizung für den Zulauf wurde an den nicht genutzten Regelkreis für die

Beheizung des Bereiches "Kondensator → Pumpe" angeklemt, so dass der bestehende Regler weiterverwendet werden konnte. Für die Beheizung des Ablaufrohres wurde der Regelkreis "Kondensator" genutzt.

Da die Anlage ausschließlich im Betriebszustand "Rohrreaktor" betrieben werden sollte, wurden die Regelkreise für die anderen Anlagenteile entsprechend deaktiviert um eine Fehlbedienung auszuschließen.

3.5.4 Betriebsanweisung für die umgerüstete Anlage

Die Umrüstung der Anlage führt zu einem neuen Fließbild, dass in Abb. 3.10 angefügt ist.

Die Anlage wird nach dem erfolgreichen Dichtigkeitstest mit 20 *bar* Helium auf den Betriebsdruck von üblicherweise 10 *bar* gebracht, was durch Öffnen des Abblasventils V7 möglich ist. Nun werden die Heizregler auf Betriebszustand gebracht.

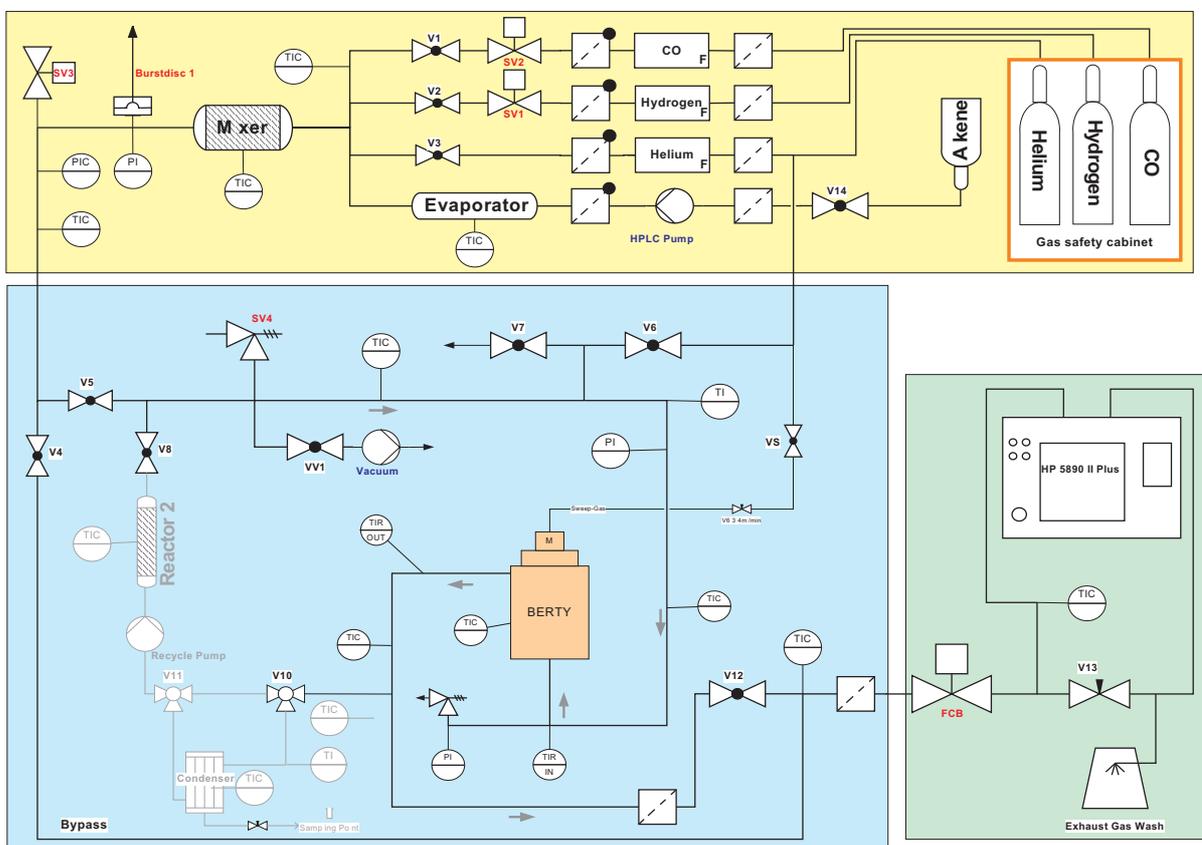


Abbildung 3.10: Fließbild der kontinuierlichen SILP-Anlage nach dem Umbau. Gelb: Dosierung der Edukte, Blau: Reaktorbereich, Grün: On-Line Analytik. Im Zentrum in Orange: Berty-Reaktor.

Zunächst wird die Anlage im Bypass-Betrieb gefahren, was durch Öffnen des Ventils V4 und Schließen der Ventile V5 und V12 möglich ist. An dieser Stelle wird nochmals überprüft, ob der Reaktor 2 vom System abgekoppelt ist. Dazu müssen die Ventile V8 und V10 geschlossen sein.

Anschließend wird Ventil V3 geöffnet und der Massendurchflußregler auf etwa 15% des maximalen Durchflußwertes eingestellt. Nach dem Öffnen des Alken-Feed-Ventils V14 wird die

HPLC Pumpe auf einen Durchfluss von 1 ml/min eingestellt. Die Funktion der Pumpe kann nach etwa 30 s durch einen schnellen Druckanstieg überprüft werden, da dann das Alken den Verdampfer erreicht. In diesem Fall wird der Durchfluß der Pumpe schrittweise (Schritte von 0.2 ml/min) auf 0.1 ml gesenkt. Da die Pumpe üblicherweise unter Anlaufschwierigkeiten leidet, sollte diese sowohl saugseitig als auch druckseitig entlüftet werden. Dabei ist auf das Absaugen der Alkendämpfe zu achten, die einerseits explosive Gemische bilden können und auch giftige Komponenten enthalten können.

Die Drehzahl der Turbine wird nun stufenweise in Schritten von 500 rpm bis zur Betriebsdrehzahl (üblicherweise 6000 rpm) gebracht. Dabei wird jede Drehzahl für etwa 1 min gehalten, um eine zu große Belastung für Motor und Welle zu verhindern und die Lager auf Temperatur zu bringen.

Auf Grund der hohen Eigenmasse des Reaktors sollte das Aufheizen vorsichtig und stufenweise erfolgen, da andernfalls der empfindliche Katalysator geschädigt werden könnte. Zunächst wird eine Solltemperatur eingestellt, die etwa 20 °C unter der eigentlich gewünschten Temperatur liegt. Da der Regler auf Grund der Trägheit des Systems deutlich überschwingt, wird so die eigentliche Zieltemperatur erreicht.

Parallel dazu wird die automatische On-Line Gaschromatographie am Messrechner in Betrieb gesetzt. Sobald sich ein gleichbleibender Massenanteil von Alken einstellt, die Betriebsdrehzahl des Berty-Reaktors erreicht ist und alle Heizkreise auf Betriebstemperatur sind, kann der Versuch gestartet werden.

Dazu werde die Ventile V1 und V2 geöffnet und die Massendurchflussregler für CO und H_2 auf die gewünschten Werte eingestellt. Zusätzlich kann der Inertgastrom reduziert werden.

Der Versuch startet, wenn die Ventile V5 und V12 geöffnet werden und das Bypassventil V4 geschlossen wird. Dadurch wird der Reaktor an die Gasversorgung angekoppelt, so dass ein Kontakt des Katalysators mit Synthesegas/Alken erfolgt.

Nach etwa einer Stunde ist ein stationärer Betriebszustand erreicht. Ist eine ausreichende Anzahl an Messwerten für den Betriebszustand erreicht, können Reaktortemperatur, Durchflussraten, etc. gemäß Versuchsprotokoll variiert werden.

Nach Versuchsende wird zum Wechsel eines Katalysators die Anlage wieder in den Bypass-Modus gebracht. Dazu wird V4 geöffnet und V5 und V12 geschlossen.

Um vor Öffnen des Berty-Reaktors Reste des giftigen Kohlenmonoxids zu entfernen wird der Anlagenteil für 30 min evakuiert. Dabei ist darauf zu achten, dass vor dem Öffnen von VV1 der Druck in der Anlage auf Normaldruck abgesenkt wird, was durch Öffnen von V7 möglich ist. Parallel dazu wird die Drehzahl der Turbine wiederum schrittweise gesenkt und der Heizmantel abgeschaltet.

Anschließend kann der Katalysator gewechselt werden.

3.6 Experimentelle Bestimmung einer Verweilzeitverteilung

Die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktorsystems kann wie in Abschnitt 2.4.6 dargestellt, entweder durch Stoß- oder durch Verdrängungsmarkierung erfolgen.



Abbildung 3.11: Versuchsaufbau zur Messung der Verweilzeitverteilung des Berty-Reaktors. In Orange ist der Binos Gasdetektor zu erkennen. Die Interface Box ist rot.

In dieser Arbeit wurde die Methode der Stoßmarkierung mit Propan angewendet. Hierzu wurde am Zulaufrohr des Berty-Reaktors ein Septum angebracht und der Ablauf mit einem Infrarot Gasdetektor (Binos) verbunden. Der Gasdetektor ermöglicht die Messung der Propankonzentration in einem Gasstrom im Bereich von bis zu 1 %.

Da eine manuelle Aufnahme der Konzentrationswerte im Verlauf der Zeit nur mit ungenügender Genauigkeit möglich ist, wurde der Gasdetektor mit einer elektronischen Messdatenerfassung ausgerüstet. Dazu wurde am rückseitigen 4-poligen DIN-Stecker eine Messwandlerkarte vom Typ Meilhaus ME1008-USB angeschlossen. Am DIN-Stecker liegt der Messwert des Detektors entweder als Spannung im Bereich 0..10 V oder als Strom im Bereich von 0..20 mA an. Die zeitabhängige Spannungsänderung wurde über Kanal 0 der Messwertkarte erfasst und mit der mitgelieferten Software TracerDAQ erfasst. Der Versuchsabbau ist in Abb. 3.11 dargestellt.

Der Binos-Detektor wird zunächst kalibriert. Dazu wird der Detektor mit zwei kalibrierten Massendurchflussreglern verbunden und bestimmte Verhältnisse von Luft zu Propan eingestellt.

Zur Messung einer Verweilzeitverteilung wird zum Zeitpunkt $t = 0$ mit einer gasdichten Spritze (Hamilton) eine Menge von $250 \mu\text{l}$ Propan in einen Trägergasstrom (Helium) von 175 Nml/min eingespritzt.

Die Messung findet bei Normaldruck und Umgebungstemperatur statt. Die Messwerte des Gasphasendetektors werden in einer Textdatei als Kombination von Zeitpunkt und Spannung abgespeichert.

Die Spannungswerte werden zunächst in die Verweilzeitverteilung $E(t)$ überführt. Dazu werden die linear zur Konzentration $c(t)$ gekoppelte Spannungswerte $U(t)$ verwendet und in Gleichung (2.2) eingesetzt. Zusätzlich wird eine numerische Integration nach dem Trapezverfahren angewendet.

$$E(t) = \frac{U(t)}{\sum_{t'=0}^{\infty} U(t') \cdot \Delta t'} \quad (3.1)$$

Nach dem in Abschnitt 2.4.6 vorgestellten Verfahren kann nun eine dimensionslose Verweilzeitverteilung $E(\Theta)$ berechnet werden. Durch numerische Integration der Verweilzeitverteilung $E(\Theta)$ mittels des Trapezverfahrens wird die Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ berechnet.

Nach dem in Hofmann, Renken, Baerns beschriebenen Verfahren kann aus der Steigung der Verweilzeitverteilung $E(\Theta)$ an der Stelle $\Theta = 1$ die Bodenstein-Zahl Bo bestimmt werden [2].

$$\tan \alpha_{\Theta=1} = \underbrace{\left(\frac{dF}{d\Theta} \right)_{\Theta=1}}_{=E(\Theta=1)} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Bo}{\pi}} \quad \leftrightarrow \quad Bo = \pi \cdot \left[2 \cdot E(\Theta = 1) \right]^2 \quad (3.2)$$

Die mittlere effektive Verweilzeit wird demnach zu

$$\bar{t} \approx \frac{\sum_i t_i \cdot c \cdot \Delta t_i}{\sum_i c \cdot \Delta t_i} \quad (3.3)$$

berechnet. Hier gehen direkt die Messzeit t_i , die dazugehörige Konzentration c_i und das Messintervall Δt ein, welches aus der Differenz zweier aufeinanderfolgender Messwerte berechnet wird.

3.7 Berechnungsmethodik

Zur Berechnung von Kenngrößen einer chemischen Reaktion aus den Messdaten werden folgende Definition verwendet.

3.7.1 Umsatzgrad

Der Umsatzgrad eines Reaktanden i ist definiert als:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad \text{bzw.} \quad X_i = \frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_i}{\dot{n}_{i,0}} \quad (3.4)$$

Bei der kontinuierlichen Hydroformylierung von 1-Buten entstehen insgesamt j Produkte aus dem Edukt, so dass die Gleichung 3.4 umgeschrieben werden kann zu

$$X_i = \frac{\sum_{k=1}^j \dot{n}_k}{\sum_{k=1}^j \dot{n}_k + \dot{n}_i} \quad (3.5)$$

Die im Gaschromatograph detektierten Konzentration werden als Flächenintegrale A_i angegeben. Zur Vergleichbarkeit müssen diese mit einem Kalibrierfaktor κ_i multipliziert werden, da der Flammenionisationsdetektor abhängig von der detektierten Spezies Nichtlinearitäten im Bezug auf das Signal von Buten aufweist.

Damit ergibt sich:

$$X_{1-Buten} = \frac{A_{iso-Pentanal} \cdot \kappa_{iso} + A_{n-Pentanal} \cdot \kappa_n + A_{Nebenprodukte} \cdot \kappa_{BP}}{A_{iso-Pentanal} \cdot \kappa_{iso} + A_{n-Pentanal} \cdot \kappa_n + A_{Nebenprodukte} \cdot \kappa_{BP} + A_{1-Buten} \cdot \kappa_{1-Buten}} \quad (3.6)$$

Die Kalibrierfaktoren sind in Tab. 3.6 angefügt. Auf Grund des geringen Anteils ($< 0.5\%$) an Nebenprodukten wurde hier der Kalibrierfaktor zu $\kappa_{BP} = 1$ gesetzt.

Tabelle 3.6: Kalibrierfaktoren für den Gaschromatographen

Buten	$\kappa_{1-Buten} = 1$
iso-Pentanal	$\kappa_{iso} = 1,4854$
n-Pentanal	$\kappa_n = 1,2419$

3.7.2 Turn Over Frequency (TOF) und spezifischer Umsatz

Die *Turn Over Frequency* (TOF) beschreibt die Anzahl der Katalysezyklen, welche ein homogener Katalysator pro Zeiteinheit durchläuft.

$$TOF = \frac{\dot{n}_{i,0} \cdot X_i}{n_{Rh}} \quad (3.7)$$

Diese Definition berücksichtigt nicht die Kontaktzeit mit dem Katalysator, welche sich bei unterschiedlicher Verweilzeit bzw. Strömungsverhältnisse im Katalysatorbett ändert.

Im Falle des Einsatzes eines Rohrreaktors ist die Turn-Over-Frequency bezogen auf die Katalysatormenge korrekt, während im Falle eines rückvermischten Systems (z.B. Berty-Reaktor) diese Bezeichnung irreführend ist. Hier wird statt dessen die Bezeichnung "spezifischer Umsatz Ψ " mit gleicher Berechnung verwendet.

3.7.3 Kontaktzeit mit dem Katalysator

Das Katalysatorvolumen ist

$$V_{cat} = \frac{m_{SILP}}{\rho_{SILP}} \quad (3.8)$$

wobei als Parameter die Katalysatormasse bzw. -dichte m_{SILP} und ρ_{SILP} eingehen.

Die hydrodynamische Verweilzeit im Katalysatorbett $\tau_{c,PFTR}$ in einem Rohrreaktor ist festgelegt als

$$\tau_{c,PFTR} = \frac{V_{cat}}{\dot{V}_{gesamt}} \quad (3.9)$$

\dot{V}_{gesamt} ist der Volumenstrom zu Reaktionsbedingungen.

Im Falle des Berty-Reaktors ist die Bestimmung der Verweilzeit im Katalysatorbett schwieriger, da ein Volumenelement das Katalysatorbett mehrfach durchläuft. Mit dem folgenden Modell soll die Kontaktzeit mit dem Katalysator modelliert werden:

1. Der Reaktor mit einem Gesamtvolumen V_R und einem Katalysatorvolumen V_{cat} wird von einem Zustrom \dot{V}_{gesamt} durchströmt. Daraus ergibt sich die hydrodynamische Verweilzeit τ_h analog dem PFTR (vgl. Gl. (3.9)) $\tau_{c,PFTR}$.
2. Der Anteil der Verweilzeit, in welcher ein Volumenelement sich im Katalysatorvolumen aufhält, wird als Äquivalenzverweilzeitverhältnis φ festgelegt.

$$\varphi = \frac{V_{cat}}{V_R} \quad (3.10)$$

Bei einem Reaktorvolumen von $V_R = 250 \text{ ml}$ und einer Katalysatorschüttung von üblicherweise $V_{cat} = 3,5 \text{ ml}$ ergibt sich somit z.B. $\varphi = 0,014$. Das würde bedeuten, dass sich ein Volumenelement 1,4% der Zeit in der Katalysatorschüttung aufhält.

3. Da der turbinendrehzahlabhängige Umlaufvolumenstrom $\dot{V}_z(n)$ nicht direkt messbar ist und der damit verbundenen Split-Faktors $Z = \frac{\dot{V}_z(n)}{\dot{V}_{gesamt}}$ somit nicht bestimmt werden kann, wird statt dessen das Verhältnis zwischen der drehzahlabhängigen mittleren Verweilzeit $\bar{t}_m(n)$ aus den Verweilzeitversuchen verwendet, um zu berücksichtigen, dass ein Volumenelement auf Grund des Umwälzvorgangs länger im Reaktor verweilt:

$$\vartheta(n) = \frac{\bar{t}_m(n)}{\tau_h} \quad (3.11)$$

4. Zusammengenommen ergibt sich der folgende Ansatz zur Modellierung der Kontaktzeit mit dem Katalysator:

$$\tau_{c,Berty} = \frac{V_{cat}}{\dot{V}_{gesamt}} \cdot [1 + \vartheta(n)] \quad (3.12)$$

In Abb. 3.12 ist das Vorgehen kurz dargestellt.

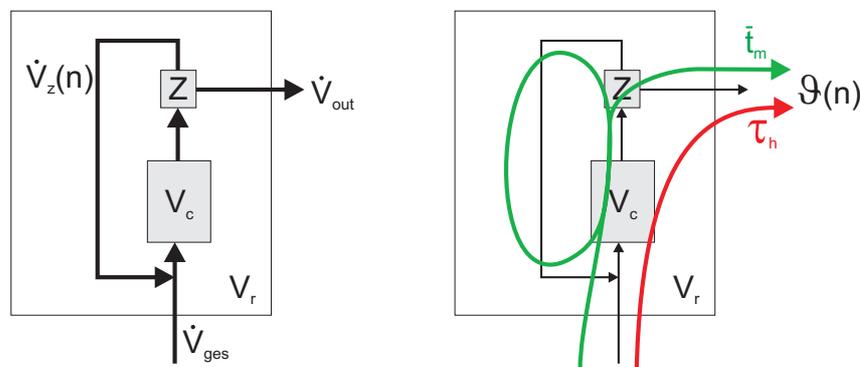


Abbildung 3.12: Modellierung des Berty-Reaktors. Links das Modell mit dem nicht messbaren Volumensplit z und Umlaufvolumenstrom $\dot{V}_z(n)$, Rechts das alternative Modell mit den messbaren Größen \bar{t}_m und τ_h .

3.7.4 Effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Der Partialdruck $p_{1-Buten}$ ergibt sich aus

$$p_{1-Buten} = \frac{\dot{n}_{1-Buten}}{\dot{n}_{gesamt}} \cdot p_{gesamt} \quad (3.13)$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} berechnet sich aus dem Umsatzgrad (Gleichung (3.6)), der Molenkonzentration x an Edukt, sowie den Gleichungen (3.9) bzw. (3.12) zu

$$r_{eff} = \frac{x_{1-Buten} \cdot X_{1-Buten}}{\tau} \quad (3.14)$$

3.7.5 Selektivität

Als Selektivität wird bei der Hydroformylierung üblicherweise das Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten bezeichnet.

$$n : iso = \frac{A_{n-Pentanal}}{A_{iso-Pentanal}} \quad (3.15)$$

Dieses kann auch als Selektivität zu n -Pentanal

$$S_{n-Pentanal} = \frac{n : iso}{1 + n : iso} \cdot 100 \% \quad (3.16)$$

in Prozent ausgedrückt werden.

3.7.6 Katalysatorparameter

Die präparierten SILP-Katalysatoren werden nach den Kenngrößen Rhodium-Beladung pro Gramm Support (im folgenden nur Rhodium-Beladung genannt)

$$\text{Rh-Beladung/SiO}_2 = \frac{m_{Rh}}{m_{\text{SiO}_2}} \quad (3.17)$$

, Rhodium-Beladung pro Gramm gesamten SILP-Katalysator

$$\text{Rh-Beladung/SILP} = \frac{m_{Rh}}{m_{\text{SILP}}} \quad (3.18)$$

, Ligand/Rhodium-Verhältnis

$$\text{L/Rh} = \frac{n_L}{n_{Rh}} \quad (3.19)$$

und der IL-Beladung

$$\alpha = \frac{V_{IL}}{V_{\text{Pore}}} = \frac{m_{IL}}{\rho_{IL} \cdot v_{\text{Pore}} \cdot m_{\text{SiO}_2}} \quad (3.20)$$

charakterisiert.

Die Stoffmenge an Rhodium n_{Rh} berechnet sich aus

$$n_{Rh} = \frac{m_{\text{SILP}} \cdot \text{Rh-Beladung/SILP}}{M_{Rh}} \quad (3.21)$$

mit einer molaren Masse des Rhodiums von 102,9 g/mol.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verweilzeitverhalten des BERTY Reaktors

Mit dem in Abschnitt 3.6 vorgestellten Verfahren wurde der Spannungsverlauf des propansensitiven Infrarotdetektors aufgenommen, welcher direkten Rückschluss auf den Konzentrationsverlauf gibt. Die Messung wurde bei Normaldruck und Umgebungstemperatur bei einem Trägergasstrom von 175 ml/min durchgeführt. Im Katalysatorkorb wurde ein SILP-Katalysator mit einer Masse von $1,8 \text{ g}$ eingewogen, was üblichen Betriebsbedingungen entsprach.

Als hydrodynamische Verweilzeit τ_h ergab sich im Versuchsaufbau:

$$\tau_h = \frac{V_r}{\dot{V}_{\text{He}}} = \frac{250 \text{ ml}}{176,5 \text{ ml/min}} = 85 \text{ s} \quad (4.1)$$

Als Unsicherheit ist dabei das Reaktorvolumen V_R anzusehen, da auf Grund der Reaktorgeometrie die Bestimmung der hydrodynamischen Verweilzeit schwierig ist, da es zur Strömungsteilung im Reaktor kommt.

Bei der Messung wurde zunächst ein zeitliches Spannungsprofil $U(t)$, wie in der folgenden Abb. 4.1 dargestellt, aufgenommen.

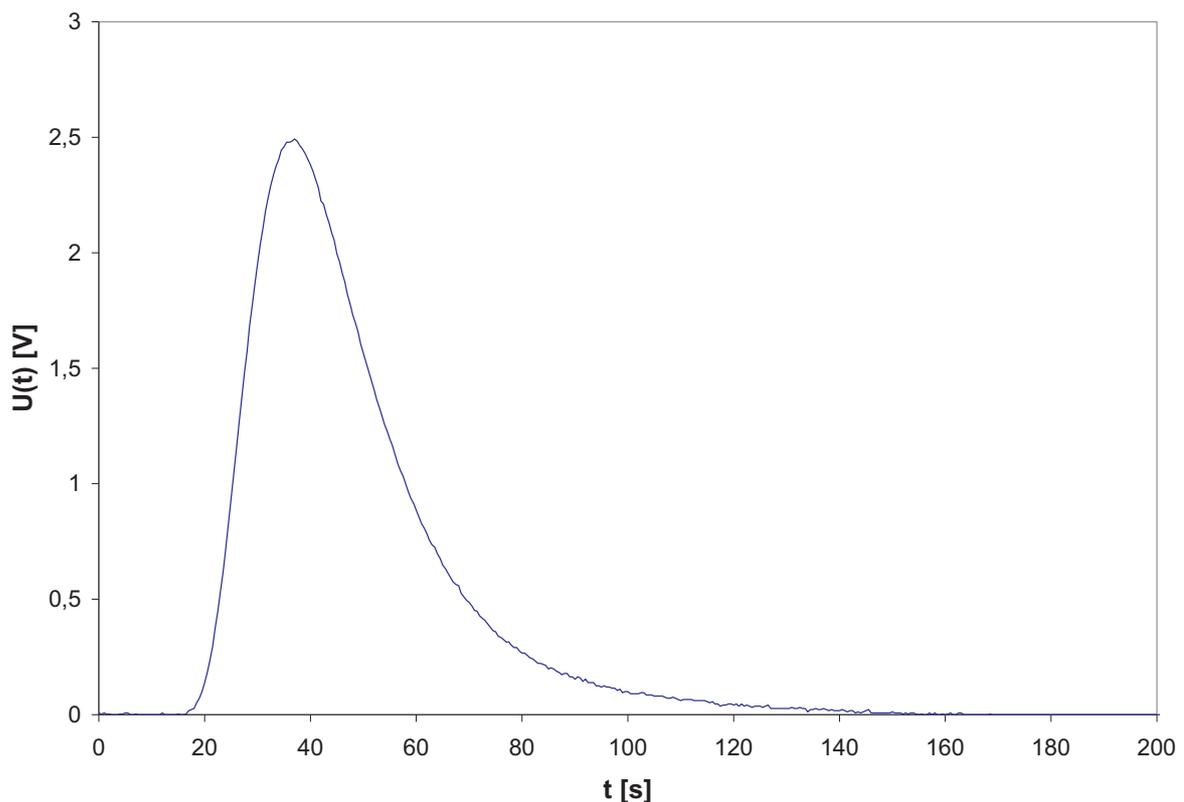


Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf der Spannung des propansensitiven Infrarotdetektors in Abhängigkeit der Zeit bei $n = 1000 \text{ rpm}$. $t = 0$ entspricht der Injektionszeit einer $250 \mu\text{l}$ Stoßmarkierung von Propan in einen Trägergasstrom von 175 Nml/min bei Normaldruck und Umgebungstemperatur. Die Totzeit beträgt 18 s .

Die Transformation analog des in Abschnitt 3.6 dargestellten Verfahrens (vgl. Gl. (2.2) und

(??) hin zur dimensionslosen Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ ergibt die in der folgenden Abbildung 4.2 dargestellten Verläufe.

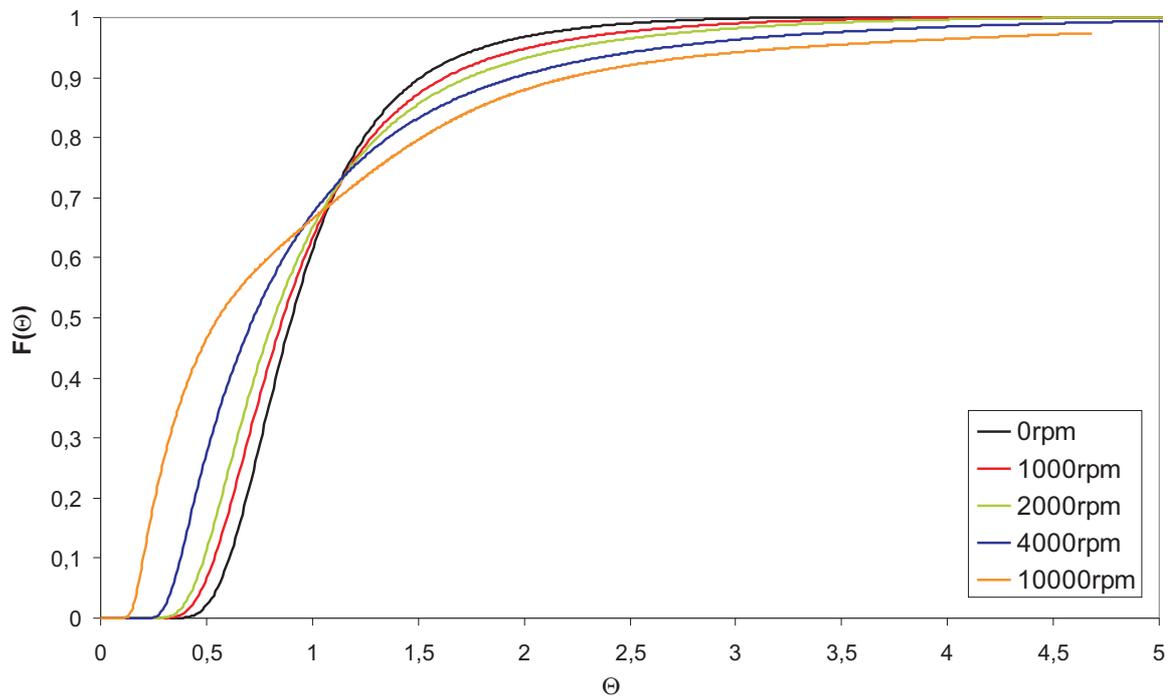


Abbildung 4.2: Dimensionslose Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ bei verschiedenen Drehzahlen.

In Abb. 4.2 fällt auf, dass mit steigender Drehzahl die Kurve deutlich abflacht, während sich der Zeitpunkt des Anstiegs zeitlich gesehen zu früheren Θ -Werten hin verschiebt. Das Abflachen der Kurve ist mit höherer Rückvermischung und damit verbundenem Anstieg der mittleren Verweilzeit \bar{t} verbunden. Netto verweilen Volumenelemente somit bei höherer Drehzahl länger im Reaktor.

Verwunderlich ist, dass bereits ohne Betrieb der Umwälzturbine ein Verlauf erreicht wird, der deutlich vom Verhalten eines Strömungsrohrs abweicht. Auf Grund der gewundenen Strömungsführung kommt es vermutlich hier zu deutlicher Rückvermischung auch ohne Turbinenbetrieb, was den vorgefundenen Verlauf erklären könnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auf Grund der Gestaltung des Reaktorinnenraumes im Berty-Reaktor zuströmendes Trägergas einerseits direkt durch die Schüttung strömen kann, aber auch am Katalysatorkorb vorbei zum Auslauf gelangen kann. Der Weg um den Katalysatorkorb ist dabei auf Grund des im Vergleich zur Katalysatorschüttung geringeren Strömungswiderstandes bevorzugt.

Bei höherer Turbinendrehzahl wird schließlich der Strömungswiderstand durch den von der Turbine erzeugten Umlaufstrom größer, was die Rückvermischung dann weiter steigert. Durch diesen Effekt sinkt auch die initiale Totzeit, da der Weg direkt durch den Katalysatorkorb kürzer ist und sich zudem auf Grund des hohen Umlaufvolumenstromes eine konvektive Strömung

im Reaktor ausbildet, die in ihrer linearen Geschwindigkeit größer ist, als die sich in einem Rohr ausbildende.

Zur Abschätzung ab welcher Drehzahl eine maximale Rückvermischung vorliegt wurde die BODENSTEIN-Zahl analog Gleichung (3.2) bestimmt.

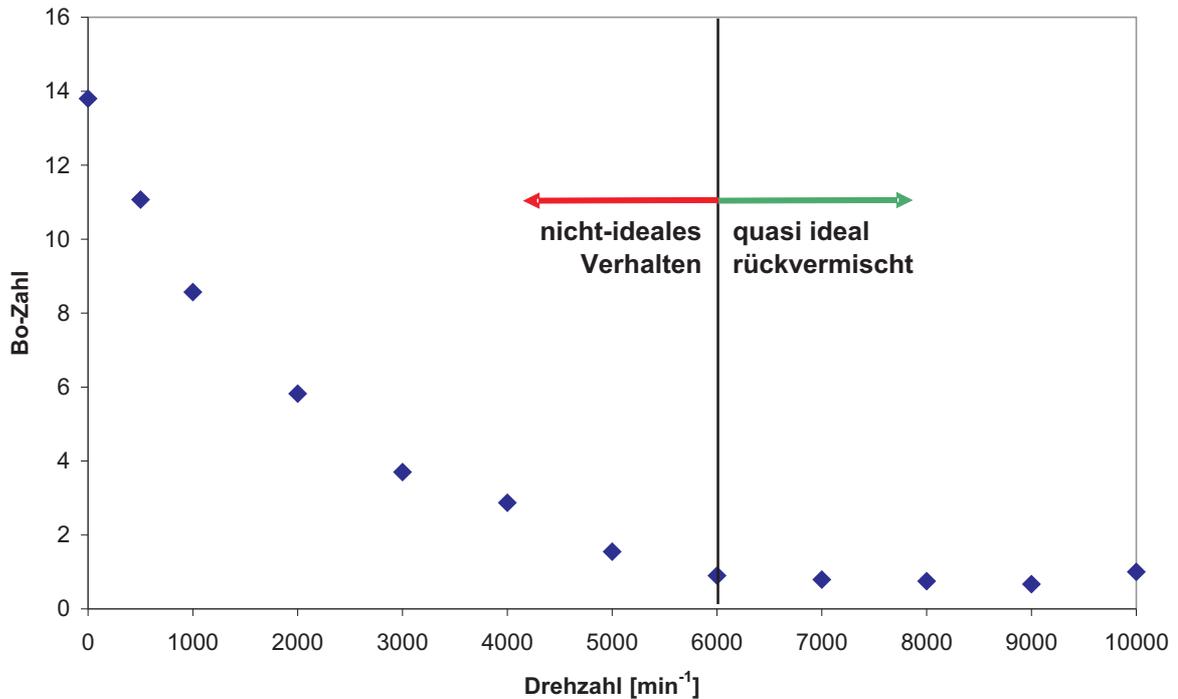


Abbildung 4.3: BODENSTEIN-Zahl Bo in Abhängigkeit der Turbinendrehzahl.

Bis zur Drehzahl $n = 6000 \text{ rpm}$ ist eine Abnahme der Bo -Zahl zu erkennen, wobei für Drehzahlen $n > 6000$ eine Stabilisierung bei Werten um $Bo \approx 1$ eintritt.

Nach dem Kriterium, dass für $Bo < 1$ ein annähernd ideal rückvermishtes, also gradientenfreies, System vorliegt, wurde für die folgenden Versuche eine Betriebsdrehzahl von 6000 rpm festgelegt, da höhere Drehzahlen keinen Vorteil im Bezug auf die Rückvermischung geben, aber das Material deutlich mehr beanspruchen.

Zusätzlich wurde das dimensionslose Verhältnis ϑ bestimmt, welches als Quotient von mittlerer effektiver Verweilzeit \bar{t} und hydrodynamischer Verweilzeit τ festgelegt wurde, wie in Abschnitt 3.7.3 beschrieben.

In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse aus der experimentellen Bestimmung der Verweilzeit aufgelistet.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der experimentellen Bestimmung der Verweilzeit des Berty-Reaktors mittels Stoßmarkierung.

Drehzahl min^{-1}	$E(\Theta = 1)$ –	Bo-Zahl –	\bar{t} s	ϑ –
0	1,05	13,80	47,79	0,56
500	0,94	11,07	49,04	0,58
1000	0,83	8,57	49,65	0,58
2000	0,68	5,82	53,09	0,63
3000	0,54	3,70	56,55	0,67
4000	0,48	2,87	57,80	0,68
5000	0,35	1,55	72,91	0,86
6000	0,27	0,90	89,09	1,05
7000	0,25	0,79	87,43	1,05
8000	0,24	0,75	85,28	1,01
9000	0,23	0,67	99,12	1,17
10000	0,28	1,00	106,52	1,25

4.2 Kinetische Untersuchungen der Hydroformylierung von 1-Buten

4.2.1 Variation der Drehzahl

Nach dem die Bestimmung der Verweilzeit nur bei Normaldruck und Umgebungstemperatur erfolgt ist und sich dort eine optimale Drehzahl von 6000 *rpm* ergeben hat, sollte dieses Ergebnis unter Versuchsbedingungen bestätigt werden.

Dazu wurde ein Versuch durchgeführt, in welchem die Turn-over-Frequency *TOF* bei der Hydroformylierung von 1-Buten als Funktion der Drehzahl *n* aufgenommen wurde.

In Abb. 4.4 ist zu erkennen, daß die gemessenen Werte für den spezifischen Umsatz Ψ für Turbinendrehzahlen von bis zu 6000 *rpm* ansteigen. Für Drehzahlen > 6000 *rpm* kann keine weitere Steigerung des spezifischen Umsatzes Ψ beobachtet werden. Es wird dann der spez. Umsatz Ψ erreicht, der bei der eingestellten Verweilzeit auf Grund des Reaktionsfortschrittes erreicht wird. Eine Vergrößerung der Verweilzeit (z.B. durch Verringerung des Synthesegasstromes) würde somit den spez. Umsatz Ψ vergrößern, da es zu einer höheren Kontaktzeit mit dem Katalysator kommt. Die Turn-over-Frequency *TOF* wäre in beiden Fällen dabei aber gleich.

Somit kann auch bei Betriebsbedingungen ($p = 10$ bar) für Drehzahlen von über 6000 *rpm* von einer maximalen Rückvermischung ausgegangen werden, was die Ergebnisse aus der Messung der Verweilzeitverteilungen nochmals bestätigt.

Messungen von Etzold an der Universität Bayreuth mit einem ähnlichen Berty-Reaktor haben für die Hydrierung von Cyclohexen bei $p = 5$ bar und $T = 40$ °C ebenfalls ein Rührkesselverhalten ab Drehzahlen von über 6000 *rpm* ergeben [60].

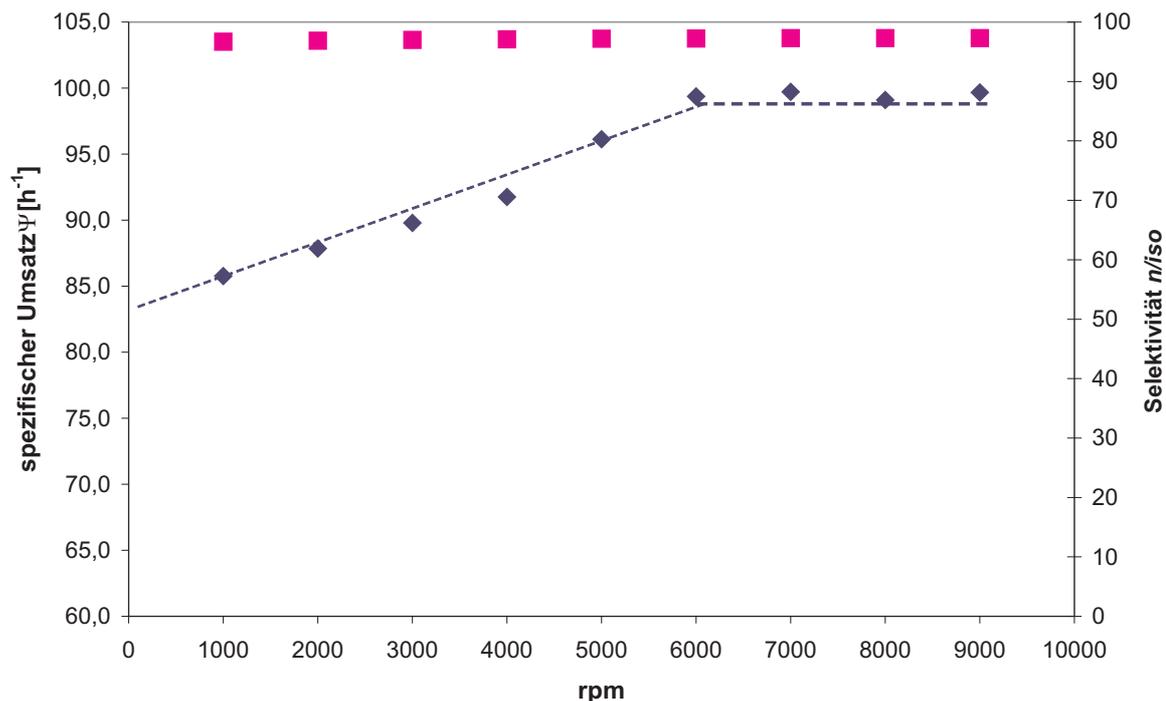


Abbildung 4.4: Spezifischer Umsatz Ψ bzw. n - iso -Selektivität der Hydroformylierung von 1-Buten in Abhängigkeit der Turbinendrehzahl n im Berty-Reaktor. Daten aus Versuch MJ032. Katalysator: DR001, Einwaage 1,90031 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{CO} = 40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{H_2} = 40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{He} = 20 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$.

4.2.2 Einfluss der Verweilzeit auf Umsatz und Selektivität

Nachdem bestimmt wurde, dass für Drehzahlen von über 6000 rpm von idealer Rückvermischung ausgegangen werden kann, sollte bei dieser Drehzahl der Einfluss der Verweilzeit auf den spezifischen Umsatz bestimmt werden. Die Verweilzeit wurde durch Variation des Zulaufstromes über die Massendurchflussregler eingestellt.

Wie in Abb. 4.5 auf der nächsten Seite erkennbar, sinkt der spezifische Umsatz bei höheren Zulaufvolumenströmen, was gleichzeitig in niedrigen Verweilzeiten resultiert, quasi linear ab. Die Hydroformylierung ist nicht limitiert durch eine Gleichgewichtseinstellung, so dass eine erhöhte Verweilzeit direkt in einer erhöhtem Umsatz resultiert.

Die Selektivität des Katalysators bleibt konstant hoch bei Werten um 97% n -Pentanal. Da die Massendurchflussregler nicht in Bereichen von unter 10 Nml/min ohne einen hohen Fehler betrieben werden können, war im Versuch keine weitere Erhöhung der Verweilzeit im Reaktor möglich.

Alternativ ist eine Auftragung gegen die mittlere effektive Verweilzeit möglich (Abb. 4.6 auf der nächsten Seite). Hier sei aber darauf hingewiesen, dass diese Auftragung stark fehlerbehaftet ist, da die Verweilzeitverteilungen bei Normaldruck aufgenommen wurden und nur rechnerisch auf den Betriebszustand umgerechnet wurden.

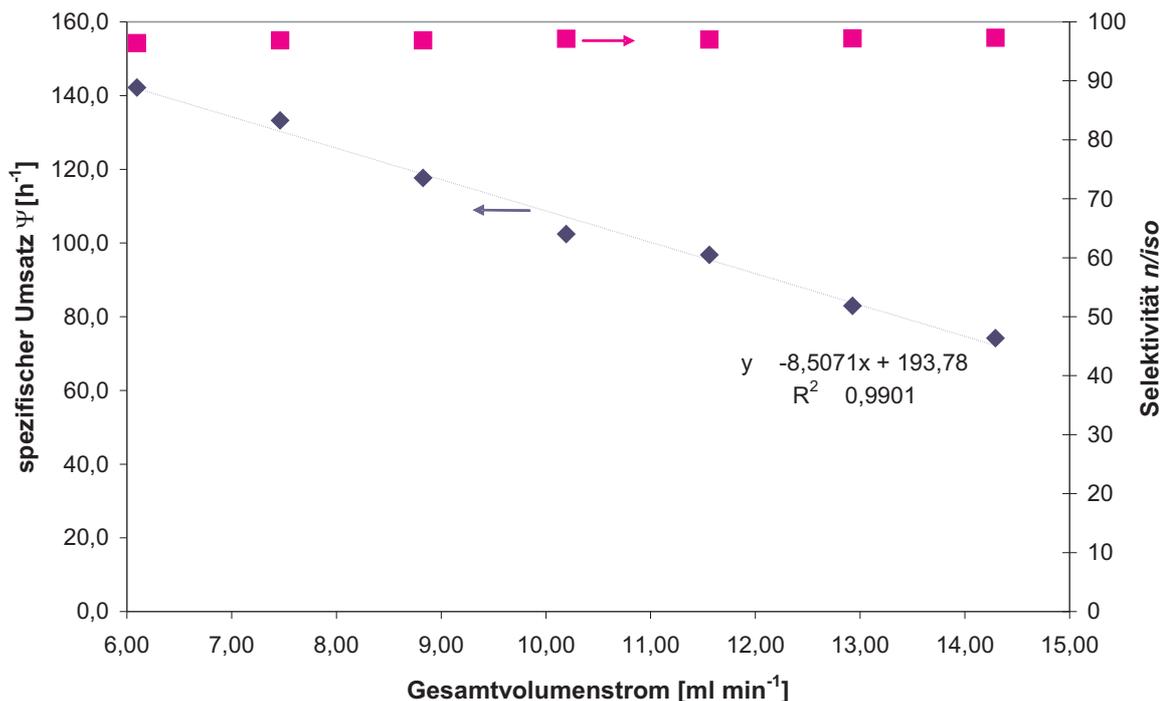


Abbildung 4.5: Spezifischer Umsatz Ψ bzw. n -/ iso -Selektivität der Hydroformylierung von 1-Buten in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstromes im Berty-Reaktor. Daten aus Versuch MJ032. Katalysator: DR001, Einwaage 1,90031 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{CO}} = 10..40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{\text{H}_2} = 10..40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{\text{He}} = 20 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{1\text{-Buten}} = 0.1 \text{ ml/min}$.

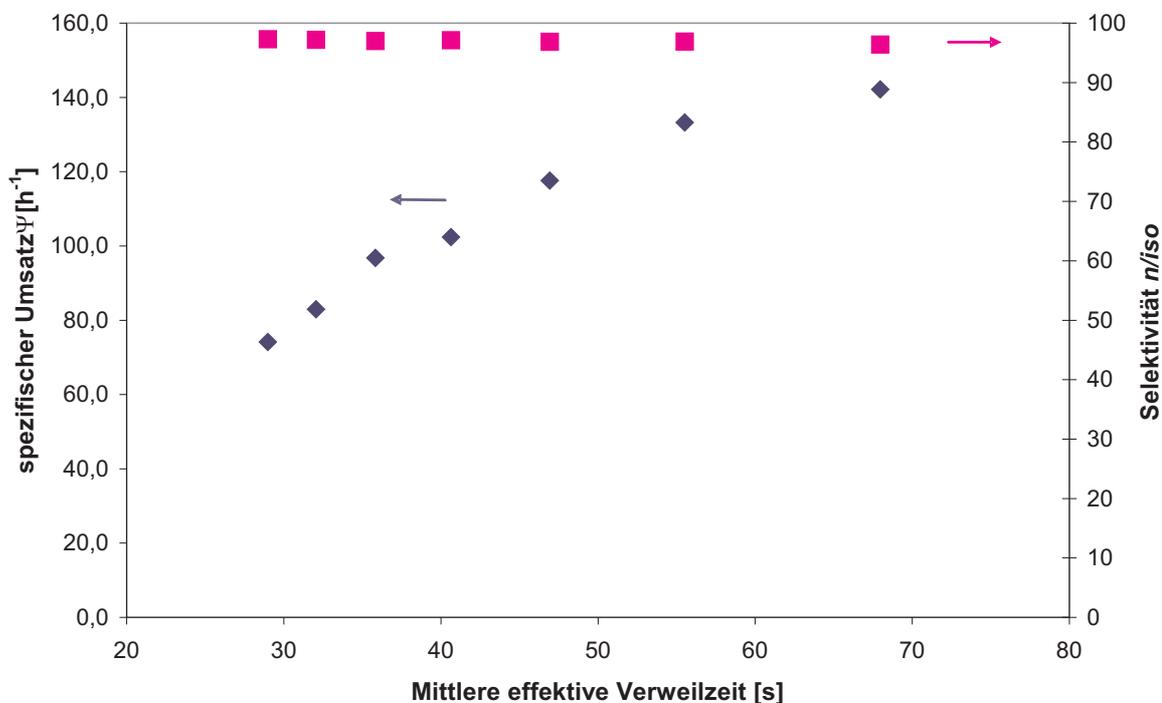


Abbildung 4.6: Spezifischer Umsatz Ψ bzw. n -/ iso -Selektivität der Hydroformylierung von 1-Buten in Abhängigkeit der mittleren effektiven Verweilzeit \bar{t} im Berty-Reaktor. Daten aus Versuch MJ032. Katalysator: DR001, Einwaage 1,90031 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{CO}} = 10..40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{\text{H}_2} = 10..40 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{\text{He}} = 20 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{1\text{-Buten}} = 0.1 \text{ ml/min}$.

In dieser Auftragsung scheint es zu einer Abflachung ab einer Verweilzeit von etwa 50 s zu kommen. Die Aufnahme von Messwerten bei Verweilzeiten jenseits von 70 s ist mit den eingesetzten Massendurchflussreglern wie oben erwähnt nicht möglich.

4.2.3 Temperaturvariation

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie eines Rhodium-Katalysators, modifiziert mit dem Sulfoxantphos-Liganden, wurde die Reaktortemperatur im Bereich von 80 °C bis hin zu 130 °C verändert. Trägt man, einem formalkinetischen Ansatz für heterogene Systeme folgend, die logarithmierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ (Gl. 3.14) gegen die reziproke Temperatur $1/T$ auf, so kann man, analog dem Arrhenius-Plot, die Aktivierungsenergie bestimmen.

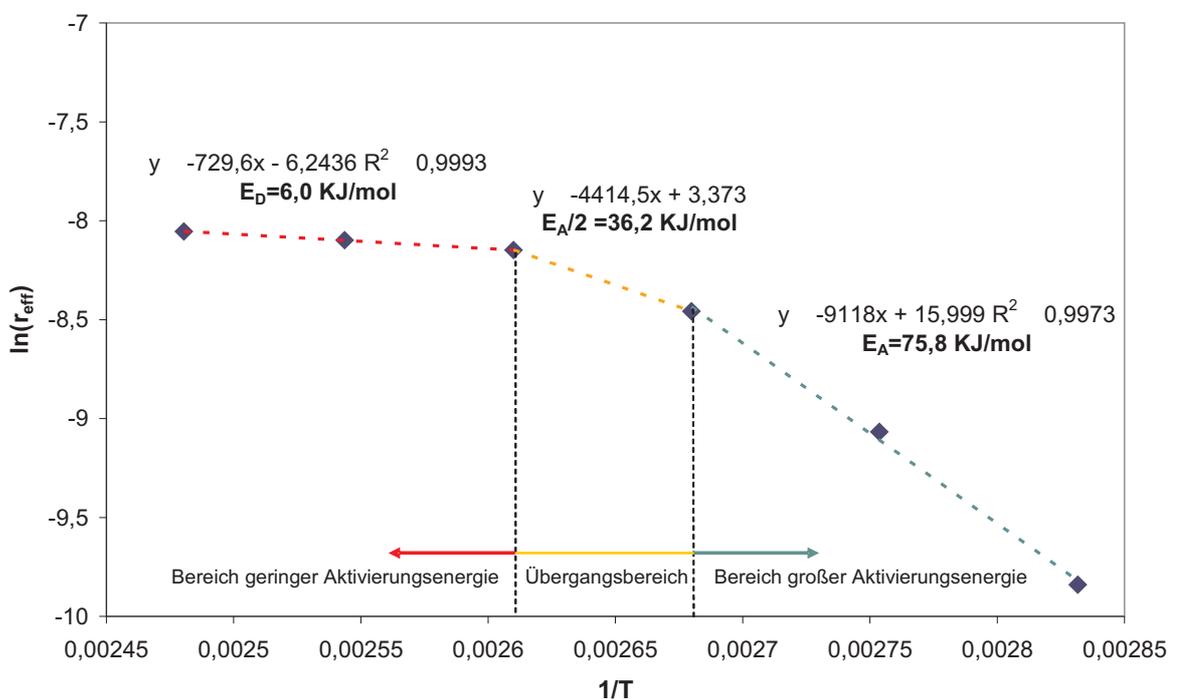


Abbildung 4.7: Auftragung der logarithmierten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A im Berty-Reaktor nach einem formalkinetischen Ansatz. Daten aus Versuch MJ034. Katalysator: MS003, Einwaage 1,90881 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 80..130 \text{ °C}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{ges} = 100 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{He} = 20 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$. Umsätze im Bereich von $X = 2..16 \%$ (TOF 45..269 h^{-1})

Wie in Abb. 4.7 zu erkennen ist, teilt sich das Diagramm in drei Bereiche.

Im linken Bereich ist eine sehr geringe Geradensteigung anzutreffen, während im rechten Bereich eine größere Geradensteigung anzutreffen ist. Dabei ist die Regressionsgüte einer Ausgleichsgerade in beiden Bereichen bei $R^2 > 0.99$. Im dazwischenliegenden Bereich ist die Geradensteigung etwa halb so groß wie im rechten Bereich. Durch Multiplikation der Steigung mit der universellen Gaskonstante \mathfrak{R} kann die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden.

Interpretiert man dieses Diagramm, folgend einem formalkinetischen Ansatz, so wäre im rech-

ten Bereich das kinetische Regime anzutreffen. Es ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_A = 75,8 \text{ KJ/mol}$. Die Messwerte im linken Bereich lassen auf eine Limitierung der Reaktion deuten. Hier kann die Aktivierungsenergie $E_D = 6,1 \text{ KJ/mol}$ bestimmt werden. Der mittlere Bereich stellt einen Übergangsbereich dar, der eine scheinbare Aktivierungsenergie von $36,2 \text{ KJ/mol}$ aufweist. In Lehrbüchern wird für den Übergangsbereich eine Steigung von $E_A/2$ angegeben, was in etwa zutrifft [39]. Diese formale Interpretation würde auf Poren- bzw. Filmdiffusionslimitierung hindeuten.

Eine gemittelte Aktivierungsenergie über alle drei Bereiche ergibt einen Wert von $\bar{E}_A = 64,2 \text{ KJ/mol}$. Joni ermittelte in seiner Diplomarbeit bei Messungen im Rohrreaktor bei deutlich kleineren Verweilzeiten eine Aktivierungsenergie von $E_A = 63,8 \text{ KJ/mol}$ für den Bereich von $80..120^\circ\text{C}$ [56, Fig. 4.9]. Zusätzlich wird in einer davorgehenden Abbildung ebenfalls ein Übergangsbereich gefunden und dort Aktivierungsenergien von $E_{A/2} = 36,8 \text{ KJ/mol}$ bzw. $E_A = 71,9 \text{ KJ/mol}$ bestimmt.

In dieser formalen Interpretation wird aber vernachlässigt, dass mit dem SILP-Katalysator ein komplexes Mehrphasensystem vorliegt, in welchem zudem relevante physikalische Kenngrößen wie Viskosität, Diffusionskoeffizienten und vor allem Gaslöslichkeiten stark temperaturabhängig sind und einen deutlichen Einfluss auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit haben. So ändert sich z.B. die Löslichkeit der Substrate in der ionischen Flüssigkeit im vermessenen Temperaturbereich. Auch kann es, speziell im linken Bereich bereits zu einer teilweisen Deaktivierung des homogenen Katalysators kommen, durch welche die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit absinkt.

Trotz dieser Einschränkungen kann davon ausgegangen werden, dass im Bereich von $T < 100^\circ\text{C}$ keine Limitierung der Reaktion vorliegt. Zur Überprüfung, ob im Temperaturbereich von $T > 110^\circ\text{C}$ wirklich eine Limitierung durch makrokinetische Einflüsse wie Poren- oder Filmdiffusion vorliegen, wurde im Folgenden zunächst, wie auch in der heterogenen Katalyse, eine Variation der Partikelgröße durchgeführt.

4.2.4 Verpressen von primären SILP Partikeln zu Agglomeraten

Durch Verpressen von SILP Partikeln zu Agglomeraten sollte die Frage untersucht werden, ob Diffusion im Katalysatorkorn einen limitierenden Einfluß auf die Reaktion hat. Als Alternative wäre die Verwendung von Silica mit veränderter Partikelgrößenverteilung hin zu größeren Partikeln möglich, doch würden sich hier entscheidende Parameter wie BET-Oberfläche, Porenvolumen und die Porengrößenverteilung ändern. Daher wurde die Agglomeration als geeignetes Konzept ausgewählt.

Zunächst wurden mit einer hydraulisch betriebenen Pelletiermaschine bei einem Verpressungsdruck von 10 t für ca. 30 s verpresst. Anschließend wurde das erhaltene "SILP-Tab" im Mörser

vorsichtig zerteilt und mit einem Sieb in Fraktionen aufgeteilt. Eine Fraktion mit Agglomeraten im Bereich von $640..800\ \mu\text{m}$ wurde im Versuch MJ033 auf Aktivität überprüft. Dieser Katalysator zeigte jedoch Umsätze unter 1 %. Ein unverpresster Katalysator zeigte bei gleichen Reaktionsbedingungen Umsätze um 15 %.

Auf Grund der hohen mechanischen Belastung beim Verpressen wurde vermutlich das Silica-Gel zum Fließen gebracht, so daß sich die Poren sich verkleinert haben. Das Fließverhalten ist bei Silikaten unter Druck ein bekanntes Problem [61].

Mit dieser Information wurde mit der Schnellverpressung bei niedrigeren Drücken ein Verfahren eingesetzt, in welchem das Fließen der Silikate verhindert werden kann. Dazu wurde eine Stempelpresse (Karsch) verwendet, wo für eine sehr kurze Zeitspanne ($< 1\ \text{s}$) ein Verpressungsdruck von $1\ \text{t}$ wirkt. Die so erhaltenen Tabs wurden ebenfalls im Mörser zerlegt und in Fraktionen zerlegt. Diese Stempelpresse wurde auch in der Arbeit von Gorle verwendet, wo ebenfalls mit verpressten SILP Katalysatoren experimentiert wurde [62].

Es wurden Fraktionen des gleichen Katalysators (SW02) von $800..1000\ \mu\text{m}$ und $1000..1120\ \mu\text{m}$ präpariert und untersucht. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 4.8 abgebildet.

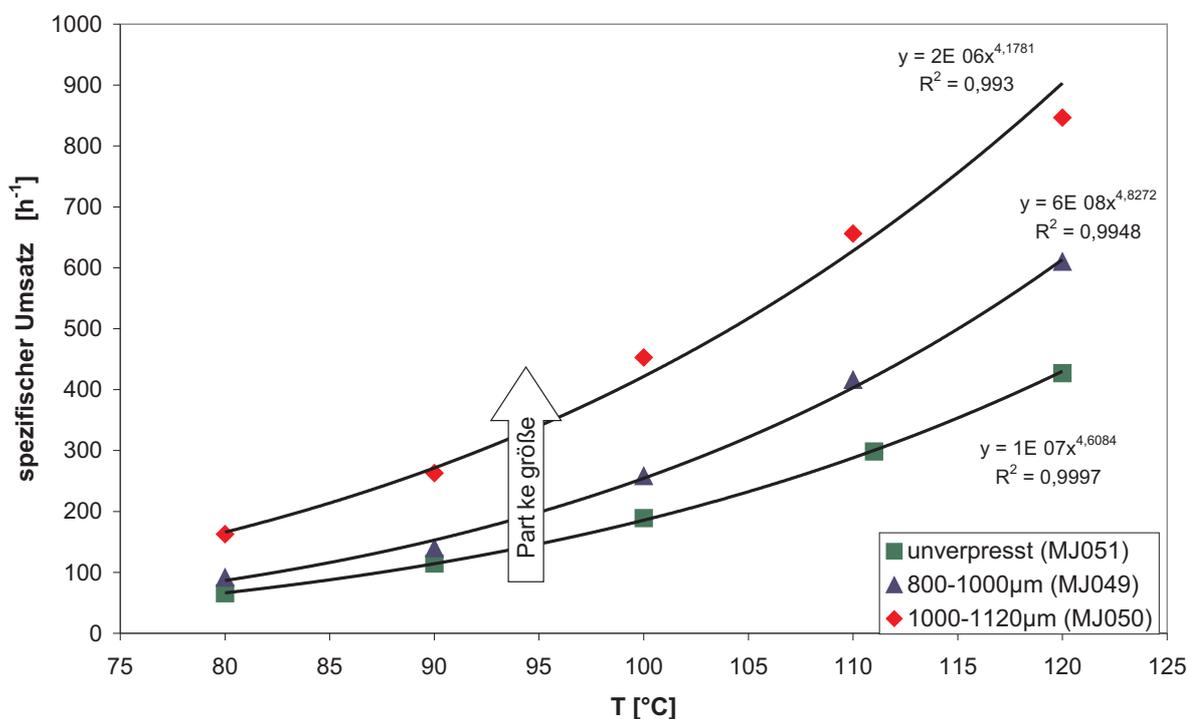


Abbildung 4.8: Auftragung des spezifischen Umsatzes Ψ gegen die Temperatur T . Versuche im Rohrreaktor. Daten aus Versuchen MJ049, MJ050 und MJ051. Katalysator: SW02. $p = 10\ \text{bar}$, $T = 80..130\ ^\circ\text{C}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 100\ \text{Nml}/\text{min}$, $\dot{V}_{\text{He}} = 20\ \text{Nml}/\text{min}$, $\dot{V}_{1-\text{Buten}} = 0.1\ \text{ml}/\text{min}$. Umsätze im Bereich von $X = 4..50\ \%$.

Erstaunlich ist der Anstieg der Aktivität bei steigender Partikelgröße. An sich würde man

mit steigender Temperatur ein Absinken der Aktivität durch Stofftransportlimitierung (Poren- oder Filmdiffusion) erwarten. Das Verhalten ließe sich aber auch durch die folgenden Einflüsse erklären:

1. Durch die mechanische Belastung beim Verpressen der Partikel kommt es zur Umstrukturierung des flüssigen Films auf dem Träger und der gesamten Porenstruktur. Dies kann positive Effekte wie bessere Dispergierung auf der inneren Oberfläche aber auch negative wie das Füllen von Poren oder Austreten aus den Poren zur Folge haben.
2. Durch die veränderte Korngröße steigt die Porosität ε der Schüttung. Dadurch sinkt die Schüttgutdichte ρ_{sch} und, da die Katalysatormasse m_{cat} gleich bleibt, steigt die Länge l der Schüttung. Somit steigt die Verweilzeit τ und dadurch der spezifische Umsatz Ψ [63].
3. Das Strömungsverhalten im Festbett ändert sich auf Grund von veränderter Schüttungsgeometrie. Durch lokale Effekte wie Channeling und Rückvermischung wird die beobachtete Kinetik verfälscht [64].
4. Die exotherme Hydroformylierung führt bei größeren Partikeln zur Ausbildung von Hot-Spots, in denen eine deutlich höhere Temperatur herrscht, was zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führt [39].
5. Kombination der vorgenannten Effekte.

Um eine Antwort zu erhalten, welcher Effekt welchen Einfluss hat, müsste zunächst ein axiales wie radiales Temperaturprofil der Schüttung bestimmt werden.

Da die Schüttgutdichte ρ_{sch} der SILP Katalysator-Schüttung unter Reaktionsbedingungen nur schwer messbar ist, sollte diese abgeschätzt werden. Dazu ist eine genaue Bestimmung von innerer Porosität ε_p und Feststoffdichte ρ_s des Silica100-Gels notwendig. Die Porosität der in dem Rohrreaktor vorliegenden regellosen Schüttung kompakter sphärischer Partikel kann mit der Methode nach Jeschar aus dem mittleren Partikeldurchmesser \bar{x}_p und dem Durchmesser des Rohrreaktors D_{rohr} abgeschätzt werden [65, 66]:

$$\varepsilon_{bed} = 0,375 + 0,34 * \frac{\bar{x}_p}{D_{rohr}} \quad (4.2)$$

Durch Porosimetrie kann die Porosität der Silica Partikel ε_{pore} bestimmt werden, so dass die Gesamtporosität berechnet werden kann [67]:

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_{bed} + (1 - \varepsilon_{bed}) \cdot \varepsilon_{pore} \quad (4.3)$$

Daraus ergibt sich, zusammen mit der Feststoffdichte ρ_{solid} , eine Schüttgutdichte ρ_{sch} :

$$\rho_{sch} = (1 - \varepsilon_{ges}) \cdot \rho_{solid} \quad (4.4)$$

Im Falle der drei verwendeten Fraktionen ergeben sich die in Tab. 4.2 angegebenen Werte (vgl. Tab. 3.4):

Tabelle 4.2: Abschätzung der Porosität von Schüttungen im Rohrreaktor

Fraktion	\bar{x}_p	$\frac{\bar{x}_p}{D_{rohr}}$	$\varepsilon_{Jascher}$	ε_{ges}	ρ_{sch}
63..200 μm	131,5 μm	76,0	0,379	0,8265	0,3685 kg/m^3
800..1000 μm	900,0 μm	11,1	0,406	0,8338	0,3530 kg/m^3
1000 – 1120 μm	1060,0 μm	9,4	0,411	0,8353	0,3498 kg/m^3

Mit diesen Daten könnte die Verweilzeit im Festbett genauer abgeschätzt werden:

$$\tau = \frac{m_{cat}}{\rho_{sch}} \cdot \dot{V}_{tot} \quad (4.5)$$

Diese Verweilzeiten können in Gleichung (3.14) eingesetzt werden, um eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} zu berechnen und in einem Arrhenius-Plot aufgetragen werden, um die Aktivierungsenergien zu bestimmen (vgl. Abb. 4.9).

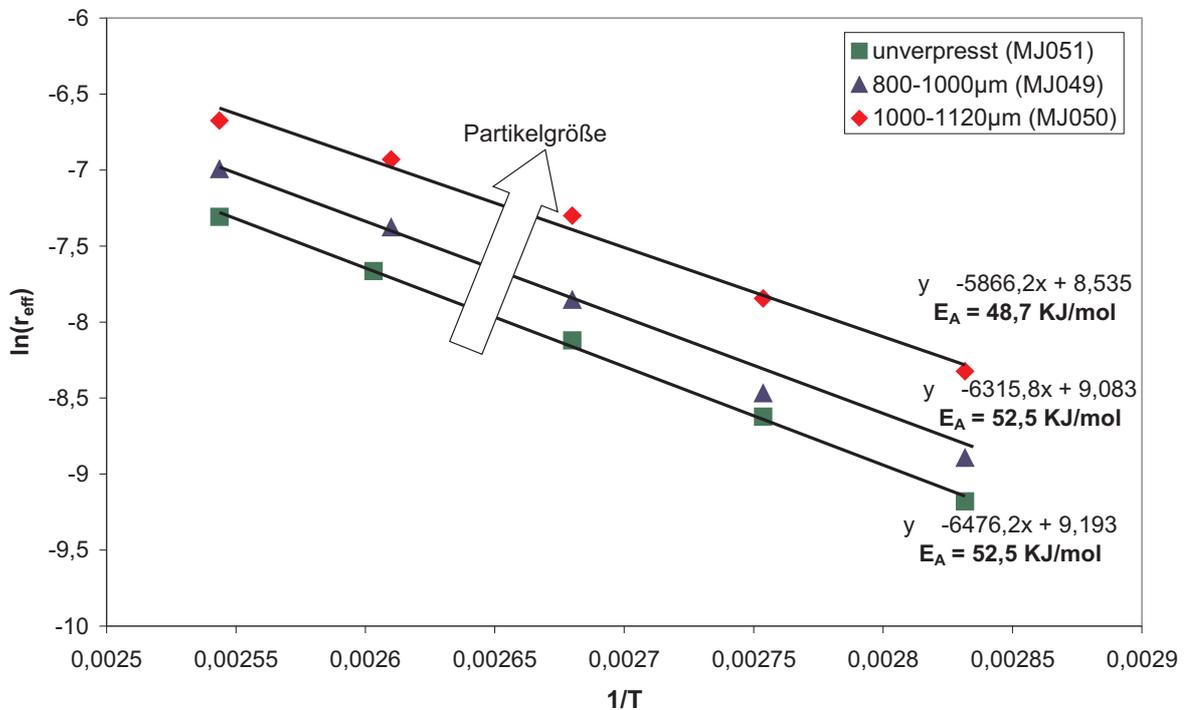


Abbildung 4.9: Auftragung der logarithmierten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A im Rohrreaktor. Daten aus Versuchen MJ049, MJ050 und MJ051. Katalysator: SW02. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 80..130 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{ges} = 100 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{He} = 20 \text{ Nml/min}$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$. Umsätze im Bereich von $X = 4..50 \%$ (TOF 65..850 h^{-1})

In Abb. 4.9 ist erkennbar, dass mit steigender Partikelgröße die scheinbare Aktivierungsenergie leicht absinkt. Die Größenordnung im Bereich von rund 50 KJ/mol deutet aber nicht auf Stofftransportlimitierung hin. D.h. in allen Fällen läuft die Hydroformylierung im kinetischen Regime ab.

Gorle hatte bereits 2005 das Verpressen von SILP Katalysatoren untersucht und bei der Hydroformylierung von Propen ebenfalls keine Massentransportlimitierungen festgestellt.

4.2.5 Lagerungsstabilität von SILP Katalysatoren

Der in Versuch MJ030 und MJ032 verwendete Katalysator DR001 wurde von D. Regelein im Jahre 2005 für Benchmark-Versuche an der damals neuen SILP-Anlage hergestellt. Dieser Katalysator wurde 2 Jahre in einem Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur und ohne Schutzgasatmosphäre gelagert. Vor dem Einsatz im Versuch wurde der Katalysator für 60 min unter Hochvakuum evakuiert um flüchtige Bestandteile zu entfernen.

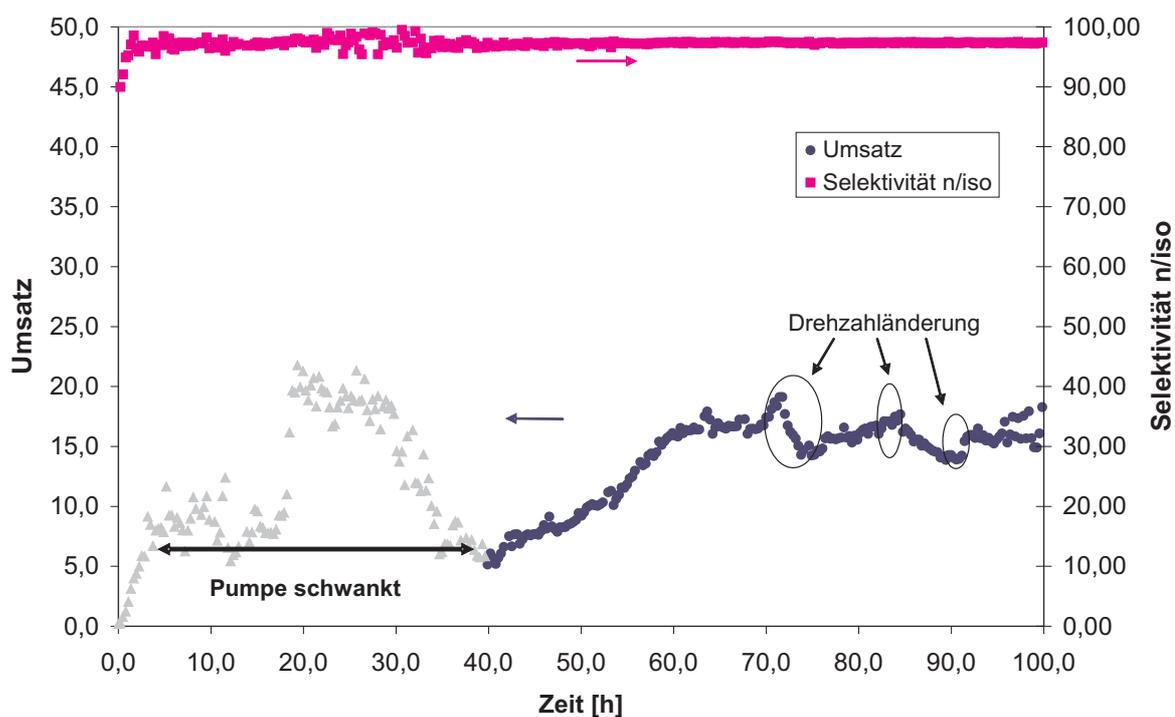


Abbildung 4.10: Umsatz und *n/iso*-Selektivität eines 2 Jahre alten SILP Kats im Berty-Reaktor. Zu Versuchsbeginn traten Förderprobleme der HLPC Pumpe auf. Ab $t = 70\text{ h}$ wurde die Drehzahl mehrfach angepasst. Daten aus Versuch MJ030. $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 10\text{ bar}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{1\text{-Buten}} = 0.1\text{ ml/min}$, $n = 6000\text{ rpm}$.

Die Aktivität des Katalysators ist auch nach 2 Jahren Lagerung vergleichbar mit denen von frisch hergestellten.

SILP Katalysatoren für die Hydroformylierung mit Sulfoxantphos-modifizierten Rhodium-Komplexen sind somit lagerungsstabil auch bei anspruchlosen Lagerungsbedingungen. Dies ist ein weiterer Vorteil des SILP Konzeptes, da homogene Katalysatoren mit Phosphin-Liganden oftmals in Anwesenheit von Luftsauerstoff deaktivieren. Die IL Schicht scheint mit ihrer geringen Löslichkeit für Sauerstoff offensichtlich eine anti-oxidative Schutzwirkung für die Rhodium-Komplexe darzustellen.

4.3 Hydroformylierung von Raffinat-I

Im Raffinat 1 sind mehrere Substrate enthalten, die von typischen Katalysatoren für die Hydroformylierung umgesetzt werden. Neben der Reaktion von 1-Buten zu Pentanal kann es auch zur

Umsetzung von *cis* bzw. *trans*-Buten oder *iso*-Buten kommen. Die möglichen Reaktionspfade sind in Abb. 4.11 abgebildet.

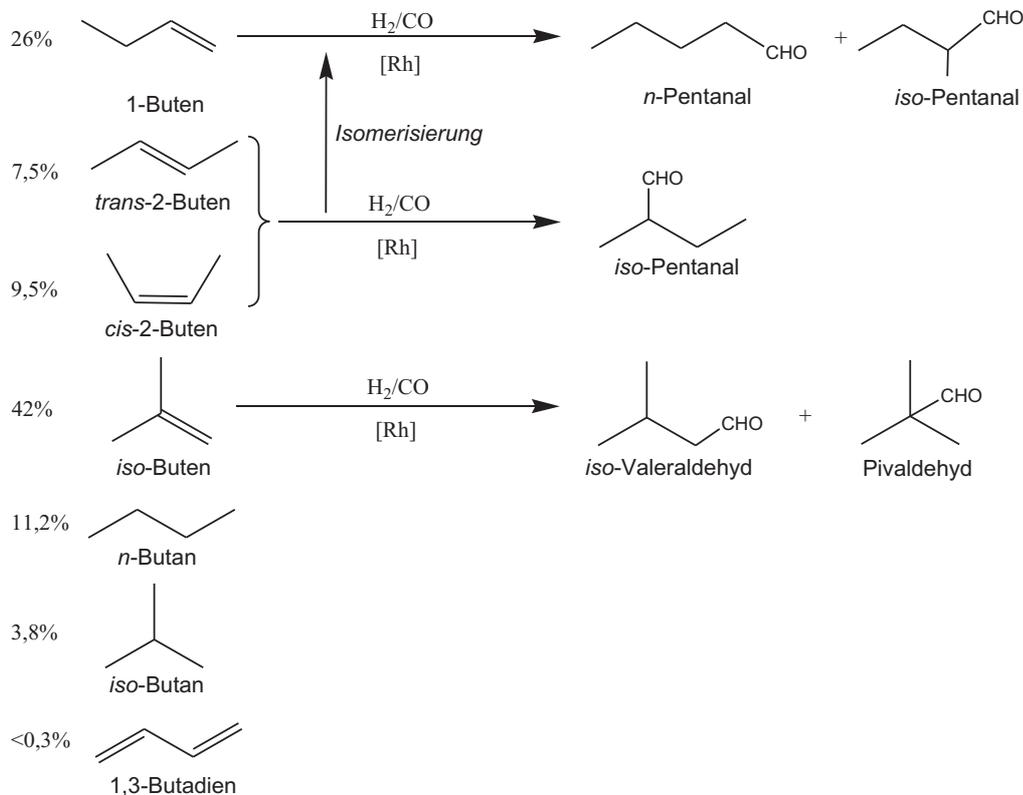


Abbildung 4.11: Reaktionsgleichungen bei der Hydroformylierung von Raffinat 1. Je nach Isomerisierungsaktivität des Katalysators werden Anteile von *trans* bzw. *cis*-Buten zu 1-Buten isomerisiert. Als Hauptreaktion läuft die Hydroformylierung von 1-Buten ab. Die deutlich langsamere Hydroformylierung von Isobuten liefert geringe Anteile an Isovaleraldehyd. Das quarternäre Pivaldehyd wird nur in kleinsten Mengen gebildet.

Gewünscht ist eine möglichst selektive Umsetzung von 1-Buten. Bestimmte Katalysatoren für die Hydroformylierung bieten zudem die Möglichkeit, durch direkte Isomerisierung von 2-Butenen die Ausbeute an *n*-Pentanal zu vergrößern. Diese Katalysatoren setzen somit 1-Buten und 2-Butene direkt zu *n*- bzw. *iso*-Pentanal um.

In Absprache mit dem Industriepartner Evonik-Oxeno wurden zunächst verschiedene Katalysatorsysteme getestet.

4.3.1 Temperaturabhängige Stabilität von [REDACTED]

Bei Versuchen im Rohrreaktor mit Rhodium-Komplexen mit [REDACTED]00, der zwei charakteristische [REDACTED]-Gruppen trägt, fiel eine schnelle Deaktivierung bei 100 °C auf, so dass zunächst die temperaturabhängige Deaktivierung untersucht wurde.

Wie in Abb. 4.12 auf der nächsten Seite erkennbar, bewirkt die Absenkung der Reaktionstemperatur auf 90 °C eine zeitliche Verschiebung der Deaktivierung hin zu späteren Zeitpunkten. Bei 90 °C fällt auf, dass sich zunächst ein stabiler Zustand nach etwa 7 Stunden einstellt. Nach 20

Stunden kommt es zu einer starken Zunahme der Aktivität, die allerdings nicht stabil ist. Nach dem Erreichen des Maximums setzt eine Deaktivierung ein. Diese Deaktivierung scheint nicht durch die Entstehung von höheren Alkoholen/Aldehyden bedingt zu sein, da im Gegensatz zu der bei Sulfoxantphos beobachteten Deaktivierung keine Reaktivierung durch Evakuieren des Katalysatorbetts möglich.

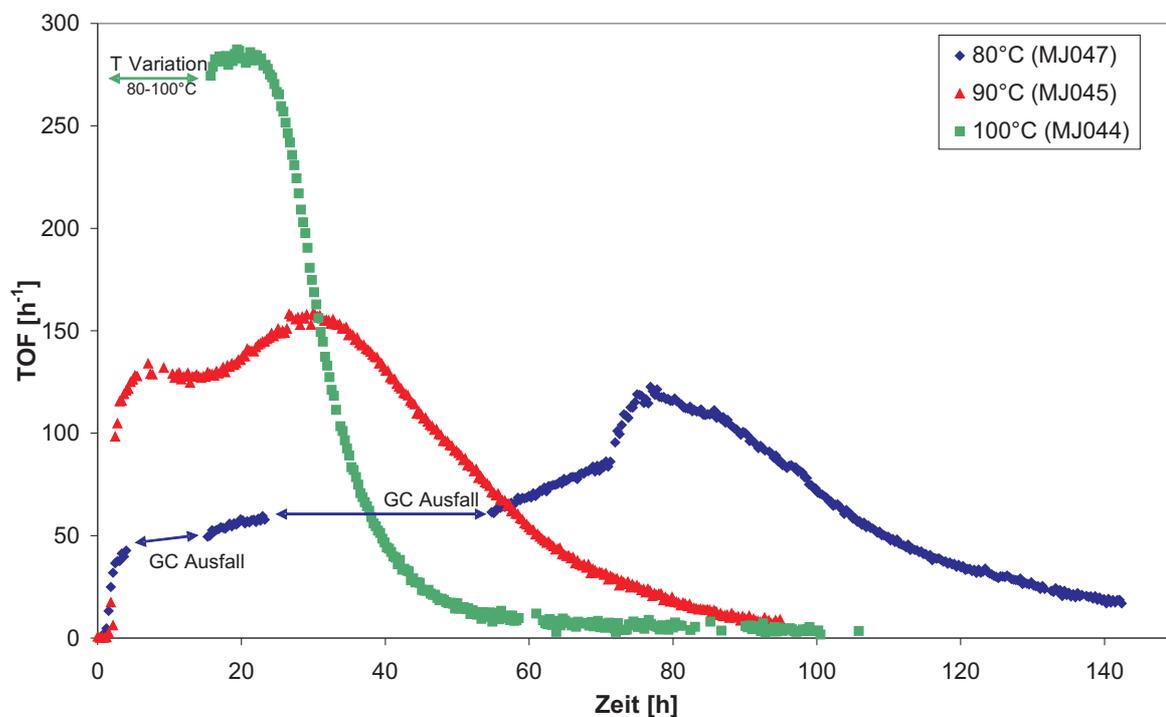


Abbildung 4.12: Auftragung der Turn-over-Frequency (TOF) über die Zeit t für verschiedene Temperaturen. Daten aus Versuch MJ044(100 °C), MJ045 (90 °C) und MJ047 (80 °C) im Rohrreaktor. Jeweils: $P = 10 \text{ bar}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{1\text{-Buten}} = 0.1 \text{ ml/min}$.

Es liegt also der Schluss nahe, dass der Ligand irreversibel zerstört wird. Eine mögliche Erklärung könnte die von van Leeuwen aufgestellte Theorie sein, dass die Bildung von Produkten zur Zersetzung von Phosphit-Liganden führt [47]. Die Bestätigung dieser Hypothese durch spektroskopische Untersuchungen der benutzten Katalysatoren steht noch aus. Im Gespräch mit dem Industriepartner wurde der Einsatz von Stabilisatoren empfohlen, die diese Effekte minimieren sollen.

Durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur auf 80 °C kann die Deaktivierung bis hin zu 80 Stunden heraus gezögert werden. Der Effekt, dass die Aktivität nach einer gewissen Zeit noch einmal stark zunimmt, tritt auch hier auf.

Für diesen kurzzeitigen Aktivierungseffekt könnte eine schrittweise Zersetzung des Liganden verantwortlich sein. Dadurch sinkt das $\frac{I}{RI}$ -Verhältnis ab, was nach Leeuwen einen aktivierenden Effekt nach sich ziehen kann [47]. Untersuchungen hierzu stehen noch aus.

4.3.2 Variation des Liganden im SILP-Katalysator

Zur Evaluierung eines geeigneten Liganden für die Hydroformylierung von 1-Buten wurden die Liganden L017, L200 und Sulfoxanthphos als SILP-Katalysatoren eingesetzt. Als Vergleichskriterium werden Aktivität und Selektivität bei 100 °C herangezogen.

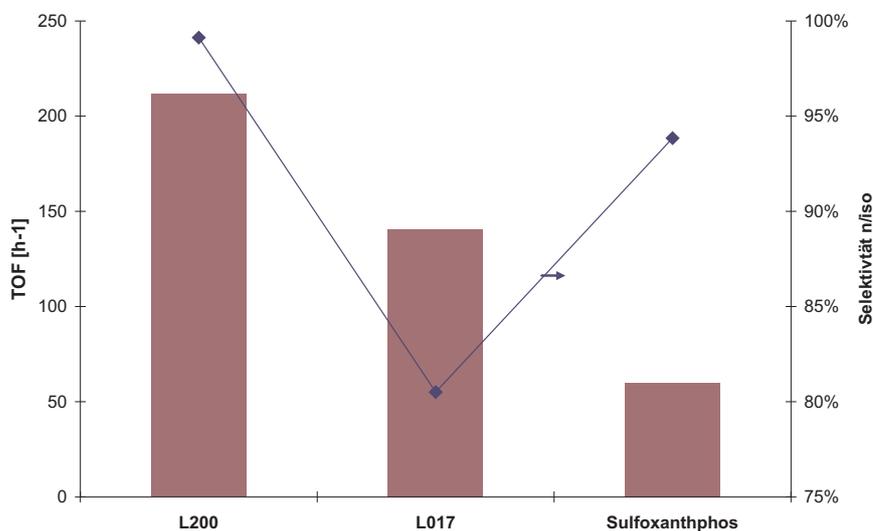


Abbildung 4.13: Auftragung der Turn-over-Frequency (TOF) und Selektivität zu *n*-Butanal für verschiedene Liganden. Daten aus Versuch MJ044 (L200), MJ040 (L017) und MJ046 (Sulfoxanthphos). Jeweils: $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ bar}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{1\text{-Buten}} = 0.1\text{ ml/min}$. Die Daten wurden als Mittelwert eines Bereiches bestimmt, in dem ein stabiler Betriebszustand für $t > 3h$ erreicht wurde und noch keine Deaktivierung vorlag. L200: 20 h, L017: 20 h, SX: 20 h

Sulfoxanthphos, der Referenzligand, welcher zur generellen Evaluierung des SILP Konzepts genutzt wurde zeigt eine Aktivität von $TOF = 60\text{ h}^{-1}$ und eine Selektivität von knapp 95% zum linearen *n*-Pentanal. Zusätzlich deaktiviert dieser Ligand bereits nach rund 100 Stunden, kann aber durch Einsatz von Vakuum teilweise reaktiviert werden.

Der Biphephos-Ligand L017 zeigt eine geringe Aktivität von $TOF = 140\text{ h}^{-1}$ und eine Selektivität von rund 80%. Es kommt zu einer Deaktivierung nach rund 100 h, die nicht reversibel ist. Somit liegt die Vermutung nahe, dass der Rhodium-Komplex in eine inaktive Spezies übergeht. Analysen dazu stehen noch aus.

Der [REDACTED] zeigt die mit Abstand höchste Aktivität ($> 200\text{ h}^{-1}$) und weist zusätzlich eine außerordentlich hohe Selektivität von über 99% auf. Bei 100 °C ist der Ligand allerdings ebenfalls nicht langzeitstabil. Im Versuch wurde nach rund 30 Stunden eine irreversible Deaktivierung beobachtet.

4.3.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie von L017

Mit einem SILP-Katalysator, welcher mit dem Biphephos Liganden L017 präpariert wurde, konnte in Versuch MJ040 die Aktivierungsenergie im Bereich von 100 bis 130 °C beim Einsatz von Raffinat 1 bestimmt werden.

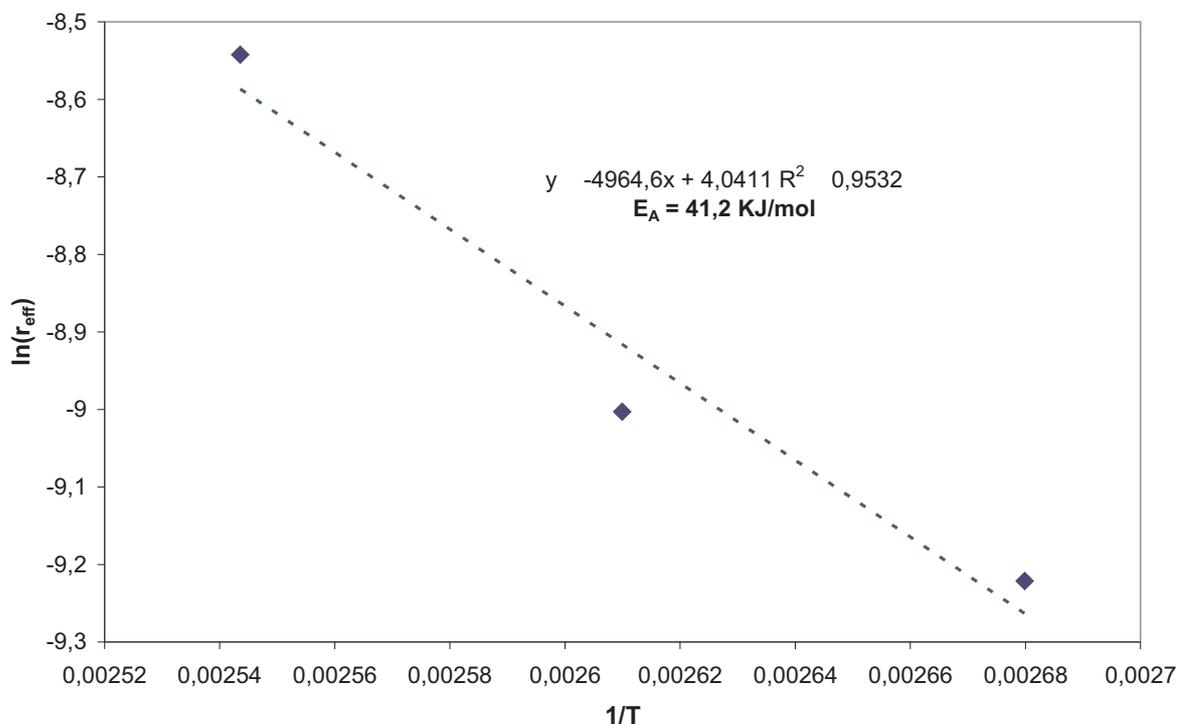


Abbildung 4.14: Auftragung der logarithmierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A eines Rhodium/L017-SILP-Katalysators im Berty-Reaktor. Daten aus Versuch MJ040. Katalysator: MS017, Einwaage 1,8948 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 100..130 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$. Umsätze im Bereich von $X = 5..10 \%$ ($\text{TOF } 47..109 \text{ h}^{-1}$).

Auf Grund der geringen Aktivität bei Temperaturen unter 100 °C wurden die Versuche bei 100 bis 130 °C durchgeführt. Die Aktivierungsenergie liegt bei $E_A = 41,2 \text{ KJ/mol}$. Der Katalysator verliert bereits nach 100 Stunden bei 100 °C irreversibel an Aktivität. Im Gespräch mit dem Industriepartner stellte sich im Anschluss an die Versuche heraus, dass man für L017 schlechte Ergebnisse erwartet hatte.

Zusammenfassend ist L017 für die Hydroformylierung von Raffinat 1 ungeeignet, da einerseits eine niedrige TOF , andererseits eine geringere Selektivität hin zu linearen n -Aldehyden gemessen wurde und zudem keine Langzeitstabilität vorliegt.

4.3.4 Bestimmung der Aktivierungsenergie von L200

Die Aktivierungsenergie E_A des Katalysators, modifiziert mit dem Liganden L200, wurde durch Temperaturvariation im Bereich von 80 und 100 °C im Rohrreaktor bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.15 dargestellt.

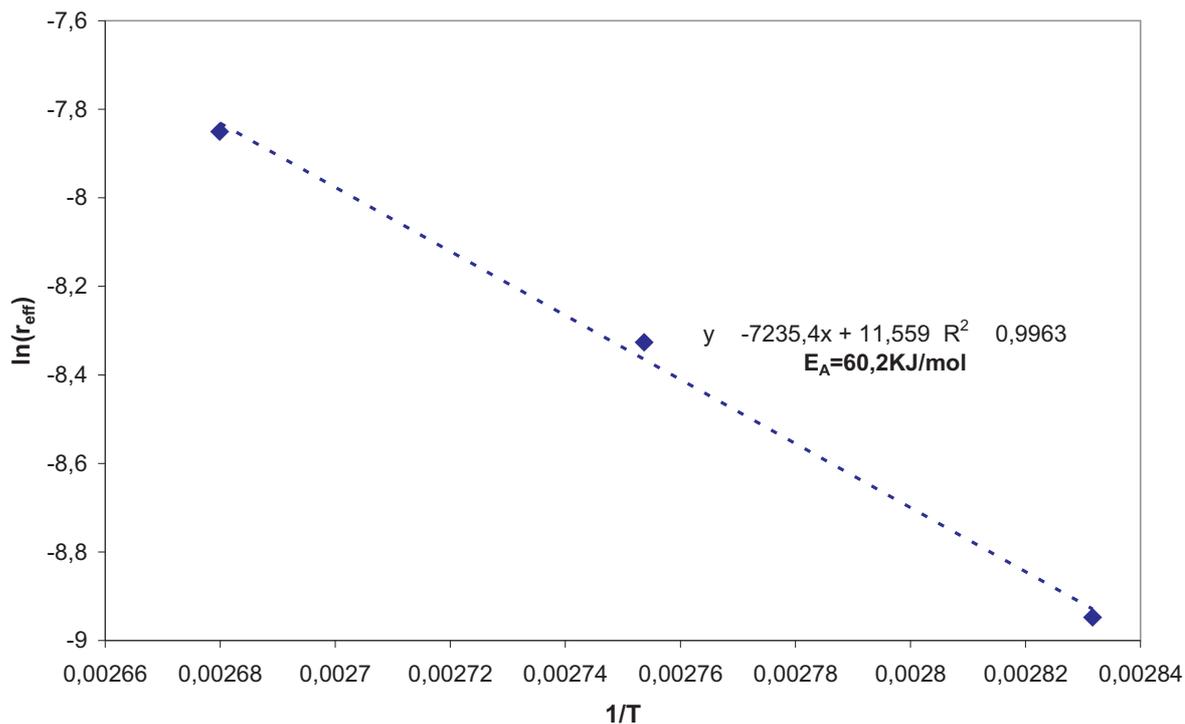


Abbildung 4.15: Auftragung der logarithmierten effektiven Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ gegen die reziproke Temperatur $1/T$ zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A eines Rhodium/L200-SILP-Katalysators im Rohrreaktor. Daten aus Versuch MJ044. Katalysator: MS020, Einwaage 3,0005 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 80..100 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_2 : CO = 1 : 1$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$. Umsätze im Bereich von $X = 8..25 \%$ (TOF $70..211 \text{ h}^{-1}$)

Mit hoher Regressionsgüte kann die Aktivierungsenergie des Katalysatorkomplexes mit dem Liganden L200 bei Verwendung von Raffinat 1 als Substrat zu $60,2 \text{ KJ/mol}$ bestimmt werden. Die Größenordnung der Aktivierungsenergie im Bereich von 40 bis 200 KJ/mol lässt darauf schließen, dass die Messungen im kinetischen Regime stattfanden [39].

4.3.5 Bestimmung der Teilreaktionsordnungen von L200

Zur Bestimmung der Teilreaktionsordnungen wurde eine Variation der Partialdrücke der Reaktanden durchgeführt. Diese Daten wurden bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen, da hier einerseits niedrige Umsätze, aber auch eine ausreichende Zeitspanne bis zur eintretenden Deaktivierung vorhanden war.

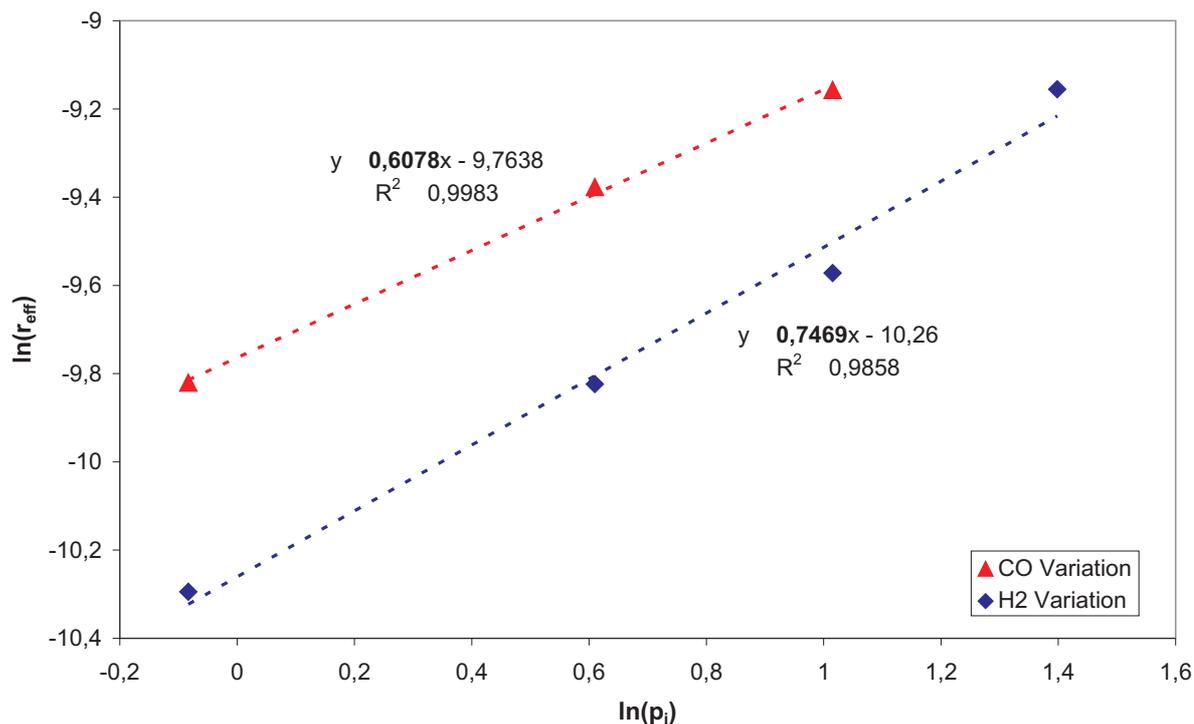


Abbildung 4.16: Auftragung des logarithmierten Partialdrucks von H_2 bzw. CO gegen die logarithmierte effektive Reaktionsgeschwindigkeit $\ln(r_{eff})$ zur Bestimmung der Teilreaktionsordnungen von H_2 bzw. CO eines Rhodium/L200-SILP-Katalysators im Rohrreaktor. Daten aus Versuch MJ047. Katalysator: MS022, Einwaage 3,001 g. $p = 10 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{1-Buten} = 0.1 \text{ ml/min}$. Umsätze im Bereich von $X = 2..7\%$ (TOF $18..57 \text{ h}^{-1}$)

In Abb. 4.16 sind die Teilreaktionsordnungen ablesbar. Es ergibt sich eine Teilreaktionsordnung von 0,75 für Wasserstoff und 0,61 für Kohlenmonoxid. Auffällig ist die deutlich positive Teilreaktionsordnung bezüglich Kohlenmonoxid. Üblicherweise werden hier Werte um 0 in der Literatur beschrieben [47,50].

Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass bei der Verwendung des hochselektiven [REDACTED] Liganden die Assoziation des CO am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt teilnimmt. Zur Bestätigung dieser Hypothese könnten in Zukunft Versuche mit in-situ Spektroskopie durchgeführt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erfolgreich ein gradientenfreier Kreisgasreaktor vom Typ Berty in Betrieb genommen. Für diesen Reaktor wurden Verweilzeitverteilungen bestimmt. Deren Auswertungen zeigte, dass ab einer Turbinendrehzahl von 6000 *rpm*, sowohl bei Raumtemperatur/Umgebungsdruck, als auch bei Reaktionsbedingungen, eine maximal Rückvermischung mit BODENSTEIN-Zahlen $Bo < 1$ vorliegt.

Die Hydroformylierung von 1-Buten im Berty-Reaktor liefert in Übereinstimmung mit Arbeiten von Joni das Ergebnis, dass beim Einsatz eines Sulfoxantphos-Katalysators bei ab Temperaturen von $T > 110^\circ\text{C}$ möglicherweise eine Limitierung der Reaktion durch makrokinetische Effekte vorliegt. Die Selektivität zu linearen Aldehyden liegt im gesamten untersuchten Temperaturbereich unverändert hoch bei $S > 97\%$.

Das Verpressen von SILP-Partikeln zu Agglomeraten von 800 – 1000 μm bzw. 1000 – 1120 μm hat keinen negativen Einfluß auf die Aktivität oder Selektivität im Vergleich zu einem unverpressten Katalysator. Der modifizierte Umsatz Ψ der verpressten Katalysatoren war höher, als die unverpresster, was auf Stofftransport, Strömungskinetik, veränderte Träger- oder IL-Filmstruktur und veränderte Verweilzeiten im Festbett zurückzuführen ist.

Der Einsatz eines zwei Jahre bei Umgebungsbedingungen gelagerten SILP-Katalysators zeigte nach 30 minütigem Vakuum eine Aktivität, die mit der eines nach gleicher Formulierung hergestellten neuen Katalysators gleichwertig ist. Somit können SILP-Katalysatoren mit Sulfoxantphos-Liganden als lagerungsstabil angesehen werden.

Bei der Hydroformylierung von Raffinat 1 wurden die Liganden L017, L200 und Sulfoxantphos in Rhodium-SILP-Katalysatoren auf Aktivität, *n/iso*-Selektivität und Stabilität hin vermessen. Der [REDACTED] liefert den Katalysator mit der höchsten Aktivität ($TOF = 211\text{ h}^{-1}$ bei 100°C) und zeigt Selektivitäten von $S > 99\%$. Biphephos-Ligand L017 hingegen ist weniger aktiv ($TOF = 140\text{ h}^{-1}$ bei 100°C) bei geringen *n/iso*-Selektivitäten von $S = 80\%$. Der Einsatz von Sulfoxanthphos ergibt Aktivitäten von $TOF = 60\text{ h}^{-1}$ bei 100°C und *n/iso*-Selektivitäten von $S = 94\%$.

L200 deaktiviert bei der Hydroformylierung von Raffinat 1 irreversibel nach rund 24 *h* bei 100°C . Bei 80°C tritt diese Deaktivierung erst nach rund 80 *h* auf. In beiden Fällen zeigt der Katalysator aber vor Beginn der Deaktivierung ein deutliches Ansteigen der Aktivität, so dass ein Maximum durchlaufen wird. Der Grund für diesen Effekt ist noch ungeklärt, allerdings ist zu vermuten, dass es zu einer Zersetzung des Liganden kommt. Durch das Absinken des $\frac{L}{Rh}$ Verhältnisses steigt zunächst die Aktivität, sinkt dann aber irreversibel ab, wenn nicht mehr

genug Ligand vorhanden ist, um den Komplex zu stabilisieren.

L017 zeigt bei der Hydroformylierung von Raffinat 1 ebenfalls eine irreversible Deaktivierung (nach 100 h bei 100 °C), doch kommt es hier nicht zu einem Anstieg der Aktivität, bevor die Deaktivierung beginnt.

Für die Hydroformylierung von Raffinat 1 wurden für die Liganden L017 und L200 die Aktivierungsenergien im Bereich von 100 – 130 °C bestimmt:

- [REDACTED] Rhodium-Komplex: $E_A = 41,2 \text{ KJ/mol}$.
- [REDACTED] 0-Rhodium-Komplex: $E_A = 60,2 \text{ KJ/mol}$.

Die Teilreaktionsordnungen für CO und H_2 für die Hydroformylierung von Raffinat 1 mit L200-Rhodium-SILP wurden zu $n_{\text{CO}} = 0,61$ und $n_{\text{H}_2} = 0,74$ bestimmt.

5.2 Ausblick

Als nächster Schritt bei der Hydroformylierung von Raffinat 1 ist die Untersuchung des Einflusses von Stabilisatoren auf die Aktivität von L200-Rhodium-Komplexen sinnvoll. Die Aufklärung der Mechanismen, welche zu einer irreversiblen Deaktivierung führen, ist ebenfalls von großer Wichtigkeit. Mit diesem Wissen könnten einerseits Liganden entworfen werden, die hierfür nicht anfällig sind, aber auch zum anderen könnten z.B. ionische Flüssigkeiten entwickelt werden, die zusätzlich zur Immobilisierung auch noch einen stabilisierenden Effekt aufweisen.

Eine Aufklärung der unterschiedlichen Bereiche im Arrhenius-Diagramm ist ebenfalls sinnvoll, um die Einflussgrößen auf den beobachteten Effekt zu bestimmen. Dabei sind Aspekte wie die Gaslöslichkeiten im IL-Film und der Einfluss von Porendiffusion vorrangig zu betrachten. Im Bereich Gaslöslichkeiten in ionischen Flüssigkeiten wird derzeit in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für thermische Verfahrenstechnik an der Universität Erlangen intensiv geforscht. Der Einsatz von veränderten Trägermaterialien mit anderen Partikelgrößen sollte ebenfalls angegangen werden.

Zur Betrachtung des Verhaltens von SILP-Katalysatoren für schnellere Reaktionen bei hohen Umsätzen wäre der Einsatz des Kreisgasreaktors für kinetische Messungen sinnvoll, da sich im Rohrreaktor im Falle hoher Umsätze ein Konzentrationsgradient ausbildet, der die beobachteten kinetischen Daten verfälschen kann (vgl. Anhang B).

Ein langfristiges Ziel ist die weitergehende Forschung nach langzeitstabilen, hochselektiven Katalysatorsystemen für die Hydroformylierung, um einen technischen Einsatz zu ermöglichen. Dies trifft sowohl für den Einsatz von technischem Feed, wie z.B. Raffinat 1 oder 2, Rohbutan o.ä., aber auch aufgearbeiteten Buten-Strömen aus dem C_4 -Schnitt zu.

Anhang

A Kalibrierung HPLC Pumpe

A.1 1-Buten

Die HPLC Pumpe wurde mit vorgekühltem 1-Buten (5 °C) bei der Förderung gegen 10 bar kalibriert. Es ergab sich die in Abb. A.1 angefügte Kalibriergerade:

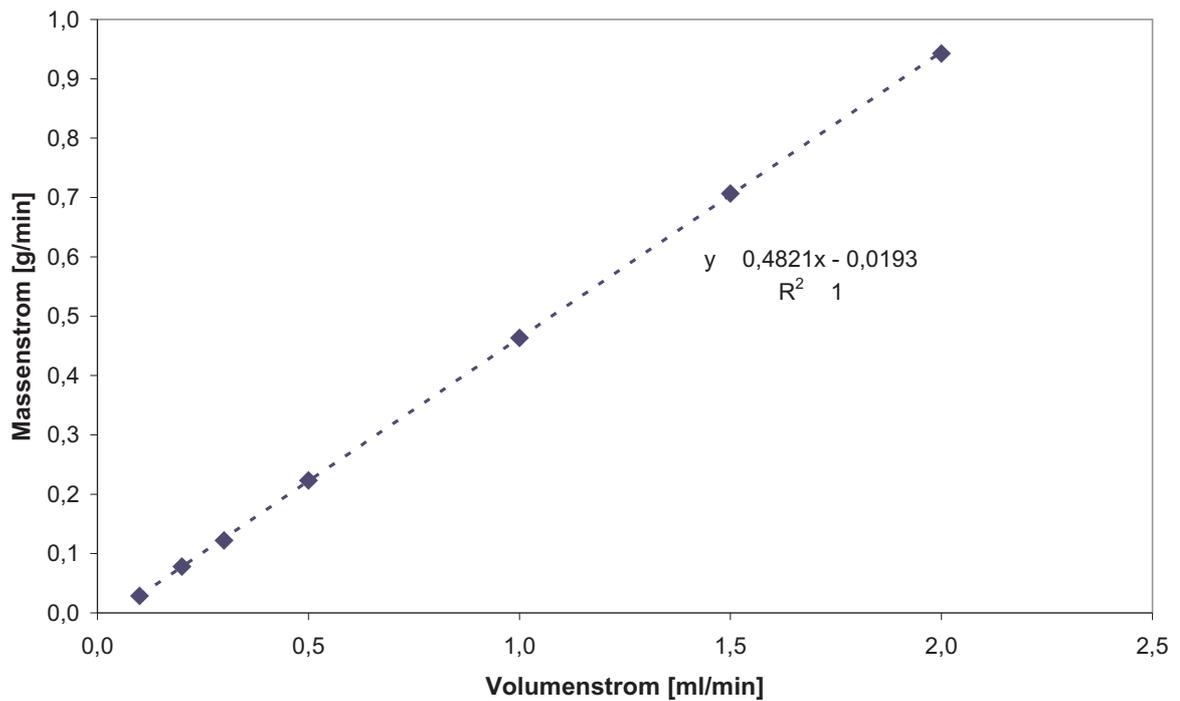


Abbildung A.1: Kalibriergerade für die HPLC Pumpe bei der Förderung von 1-Buten gegen 10 bar.

A.2 Raffinat 1

Die HPLC Pumpe wurde mit vorgekühltem Raffinat 1 (−5 °C) bei der Förderung gegen 10 bar kalibriert. Dabei ergab sich die in Abb. A.2 angefügte Kalibriergerade:

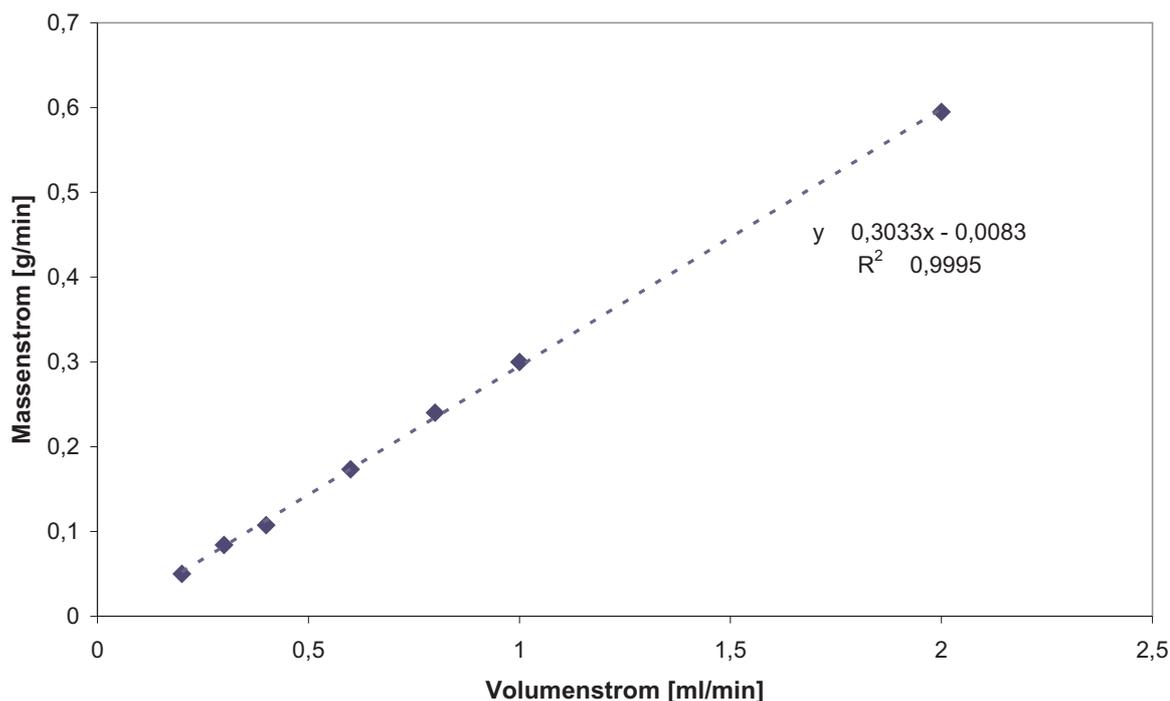


Abbildung A.2: Kalibriergerade für die HPLC Pumpe bei der Förderung von Raffinat 1 gegen 10 bar.

B BERTY-Versuchsstand

Auf Grund der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse wurde im Verlauf der Diplomarbeit der Aufbau eines eigenständigen Versuchsstandes für den Berty-Reaktor beschlossen. Dabei sollte eine eigenständige Peripherie wie z.B. Dosierung oder Druckregelung aufgebaut werden. Die eigenständige Berty-Anlage sollte insbesondere für zukünftige Versuche zur Synthesegaskonversion, wie z.B. Methanolsynthese, eingerichtet werden.

B.1 Planung

Zunächst wurden in der Literatur gängige Katalysatorsysteme und Reaktionsbedingungen abgeschätzt, sowie eine thermodynamische Simulation mit Aspen Plus 2004 (vgl. Abb. B.1) vorgenommen.

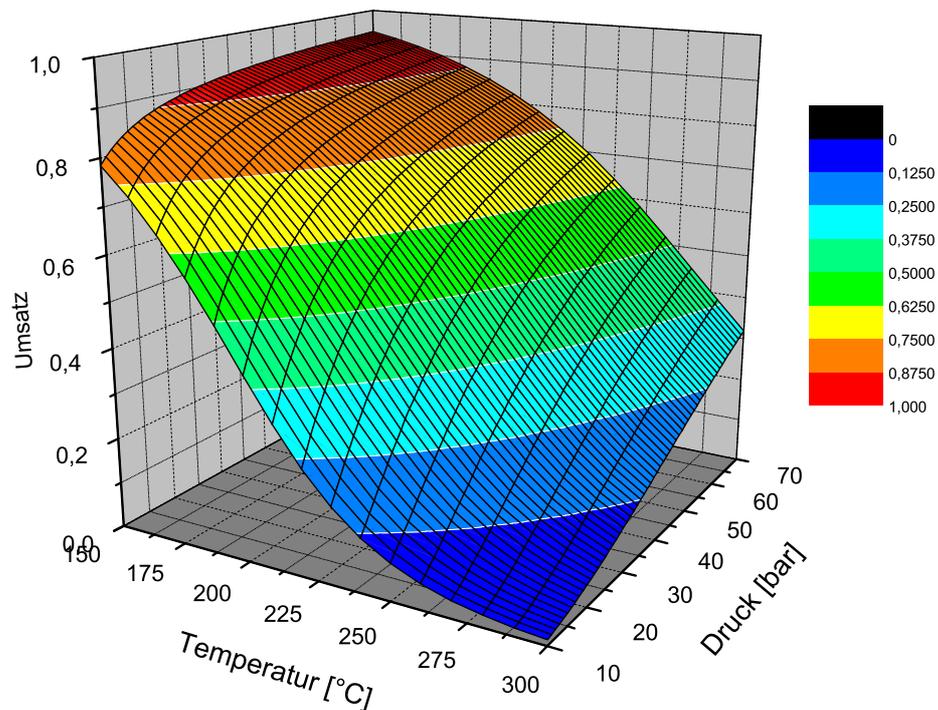


Abbildung B.1: Thermodynamische Simulation des Gleichgewichtsumsatzes von Synthesegas in einem idealen Gibbs-Reaktor. Simulation mit AspenPlus 2004.

Da gängige Katalysatorsysteme für die Niederdruck-Methanolsynthese (nach ICI und Eastman Chemical), auf Basis von Kupfer, Aluminium und Zinkoxiden Synthesegas bei Drücken von 50 – 100 *bar* und Temperaturen von 200 – 250 °C zu Methanol umsetzen, wurde auch dieser Betriebsbereich ausgewählt [38, 68, 69]. Da langfristig gesehen in diesem Versuchsaufbau Katalysatoren mit moderateren Reaktionsbedingungen untersucht werden, wurden die in der Literatur verzeichneten Kennwerte als oberer Auslegungspunkt gewählt. Zusammengefasst sind die Betriebsbedingungen in Tab. B.1.

Tabelle B.1: Betriebsbedingungen zur Methanolsynthese

Temperaturbereich	100..250 °C
Druck	< 65 <i>bar</i>
Volumenstrom CO	50 <i>Nml/min</i>
Volumenstrom H_2	100 <i>Nml/min</i>
Volumenstrom He	350 <i>Nml/min</i>

Zur Untersuchung von Teilreaktionsordnungen sollte zudem eine Dosierung von Inertgas möglich sein und zusätzlich eine Möglichkeit zur Nachrüstung eines Rohrreaktors geschaffen werden.

Wie die bestehende SILP-Anlage (vgl. 3.3) sollte auch die neue Anlage für einen kontinuierlichen Betrieb ausgelegt werden, so dass eine entsprechende Prozessautomatisierung eingeplant wurde.

Zur Dosierung der Synthesegaskomponenten H_2 und CO wurden digitale Massendurchflußregler (Bronkhorst, Typ EL-Flow F201CV) verwendet. Die für die Auswahl erforderlichen Volumenströme sind in Tab. B.1 zusammengestellt.

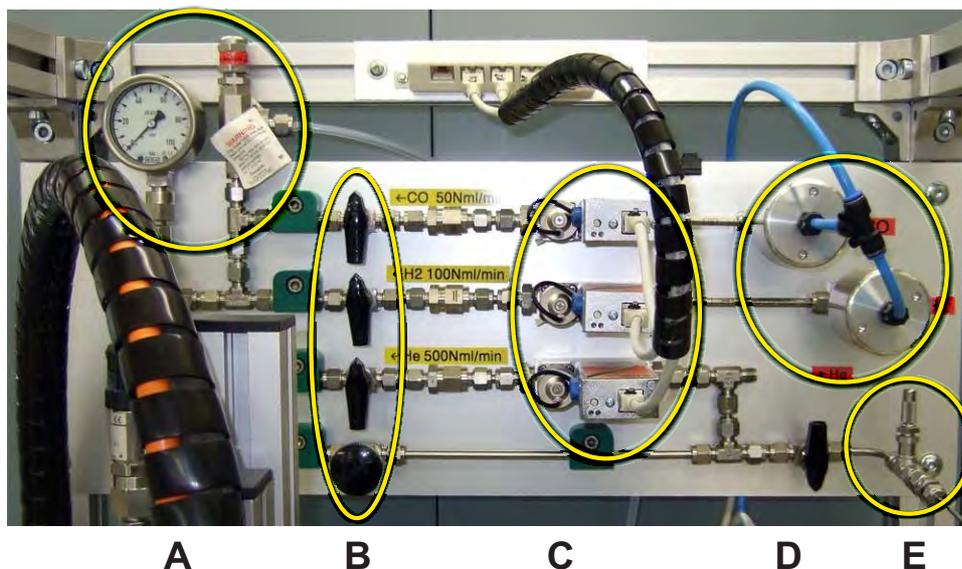


Abbildung B.2: Dosiereinheit des Berty Versuchsstandes. A Sicherheitsventil und Druckanzeige, B Absperrventile, C Massendurchflußregler, D Normally-Closed Sicherheitsventile, E Spülgasversorgung.

In Abb. B.2 sind die Massendurchflußregler erkennbar.

Für die Druckregelung im Versuchsstand wurde eine Kombination eines Druckhalteventils (Samson, Typ 3277) und einer Druckmesszelle (Wika) eingeplant.

Um in kontinuierlicher, unbeaufsichtigter Fahrweise auch einen sicheren Betrieb zu gewährleisten wurde zusätzlich zu der gesetzlich vorgeschriebenen Sicherheitsausstattung wie z.B. Überdruckventile auch sog. "Normally-Closed" und "Normally-Open"-Ventile vorgesehen. Diese Ventile stellen sicher, dass im Falle einer Not-Aus-Situation oder eines Stromausfalls der Reaktor in einen sicheren Zustand geht. An der Gaszufuhr für Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist jeweils ein "Normally-Closed" Ventil angebracht, welches die Zufuhr dieser explosiven Gase mechanisch abschließt, so lange kein Haltedruck vorhanden ist. Zusätzlich wurde ein Normal-Offenes Ventil angebracht, so dass der unter Druck stehende Reaktor im Fehlerfall sofort die gesamten, unter Druck stehenden Reaktanden in die Abluft abblasen kann.

Es ergibt sich das in Abb. B.3 angefügte Fließbild.

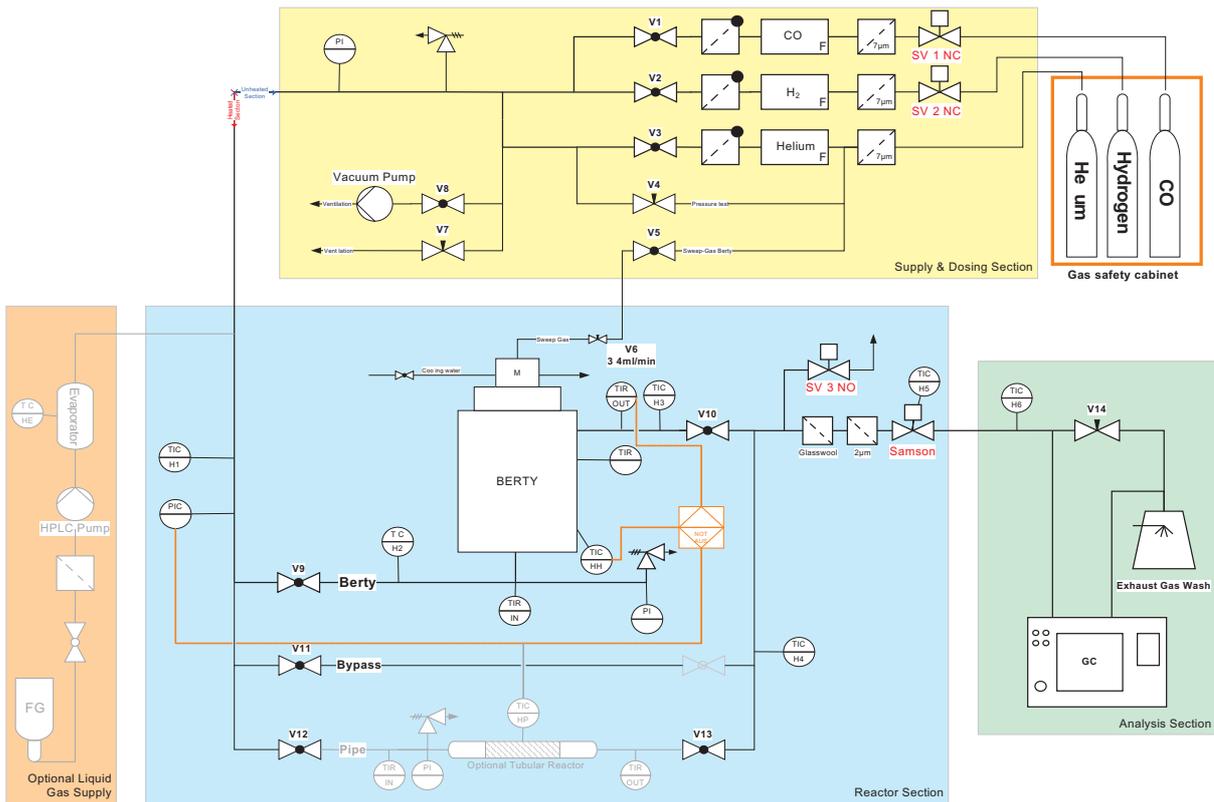


Abbildung B.3: Fließbild des Berty-Versuchsstandes. Gelb: Dosierung der Edukte, Grün: Reaktorbereich, Blau: On-Line Analytik, Orange: Optionale Flüssigszuführung.

B.2 Aufstellungsplan

Der begrenzte Platz für die Aufstellung des Versuchsstandes legte eine möglichst kompakte Bauweise nahe. Im begehbaren Abzug wurde eine Grundfläche von $650 \times 650 \text{ mm}^2$ bei einer Höhe von 1750 mm vorgesehen.

Um eine optimale Ausnutzung zu erzielen, wurde mit Hilfe eines 3D-CAD-Programms ein vorläufiger, grober Aufstellungsplan entwickelt, welcher in Abb. B.4 auf der linken Seite angefügt ist, in welchem eine grobe Aufteilung der Bereiche vorgenommen wird.

Im Zentrum steht der Berty-Reaktor, der mit seinen Ausmaßen die Positionierung vorgibt. Unter dem Reaktor ist Platz vorgesehen um 19" Industriekomponenten, wie z.B. Regelung für Reaktordrehzahl oder rohrbegleitende Heizungen, mit einer Gesamtbauhöhe von 16 Höheneinheiten einzubauen.

Die Dosierung der Edukte wurde für die Rückwand eingeplant, da so eine gute Zugänglichkeit ermöglicht wird.

In Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik wurde der Versuchsstand im August 2007 aufgebaut. Das Ergebnis ist in Abb. B.4 rechts angefügt.

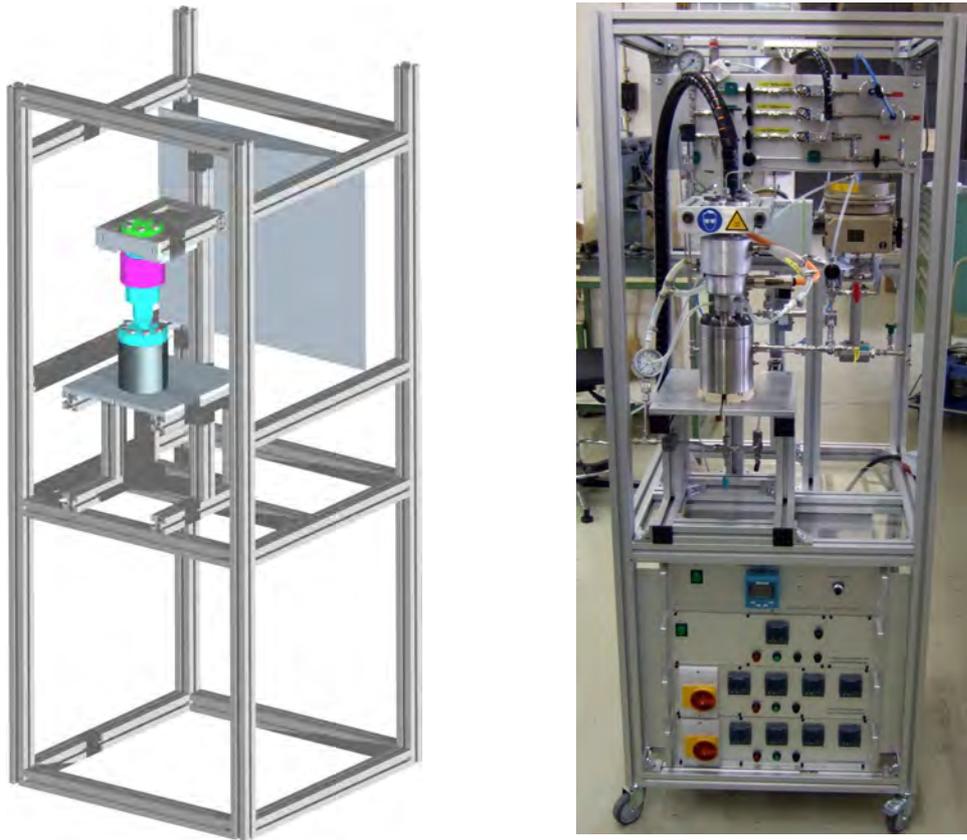


Abbildung B.4: Der Berty-Versuchsstand. Links: Aufstellungsplan in Pro/ENGINEER, Rechts: Foto der fertigen Anlage. Im Zentrum jeweils der Reaktor mit Gestell, unten Platz für die Regelungseinheiten für Motor, Druck und die rohrbegleitenden Heizungen, an der Rückwand die Dosierung.

B.3 Inbetriebnahme eines Gaschromatographen

Um eine kontinuierliche On-Line-Analytik zu etablieren, wurde ein Gaschromatograph (Hewlett-Packard, Typ 5890 IIc) umgerüstet.



Abbildung B.5: Umgerüsteter GC für den Berty Versuchsstand. Oben ist das 6-Port Vici Ventil zu erkennen, Links das Rechner-Interface.

Zunächst wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor gegen einen Flammenionisationsdetektor

ausgetauscht und die erforderliche Peripherie nachgerüstet. Im Anschluß wurde zur kontinuierlichen Probennahme ein 6-Port Ventil (Vici) eingebaut (vgl Abb. B.5).

Zusätzlich wurde ein Rechner-Interface (Varian Star 800) vorgesehen, um eine rechnergestützte Erfassung der Messwerte zu ermöglichen.

C Übersicht der durchgeführten Experimente

Tabelle C.1: Übersicht der durchgeführten Experimente

ID	Dauer	Reaktor	Kat-ID	Ligand	Substrat	Versuch
MJ030	150 h	Berty	DR001	SX	1-But	Old Cat Test
MJ031	24 h	Berty	SW01	SX	1-But	Pumpentest
MJ032	162 h	Berty	DR001	SX	1-But	RPM- Variation
MJ033	66 h	Berty	MS003	SX	1-But	Verpresst 400 – 640 μm
MJ034	98 h	Berty	MS005	SX	1-But	T-Variation
MJ035	42 h	Berty	MS005	SX	1-But	P-Variation H_2 (1:1 - 1:5)
MJ036	48 h	Berty	DR001	SX	1-But	Wdh.
MJ037	92 h	Berty	MS005	SX	1-But	Verpresst 630 – 800 μm
MJ038	15 h	Berty	MS010	L017	Raff 1	Analytik optimieren
MJ039	22 h	Berty	MS017/SW06	L017	Raff 1	T-Variation
MJ040	167 h	Berty	MS017/SW06	L017	Raff 1	T-Variation / P-Var
MJ041	29 h	Berty	MS016/SW05	L200	Raff 1	T-Variation
MJ042	17 h	Berty	MS016/SW05	L200	Raff 1	Deaktivierung 100 °C
MJ043	82 h	Berty	MS016/SW05	L200	Raff 1	V-Var Raff1
MJ044	116 h	Rohr	MS020/SW07	L200	Raff 1	T-Variation
MJ045	99 h	Rohr	MS020/SW07	L200	Raff 1	Stabilität 90 °C
MJ046	259 h	Rohr	MS021/SW08	SX	Raff 1	Test SX mit Raff1
MJ047	142 h	Rohr	MS022/SW09	L200	Raff 1	Partialdruck $CO + H_2$
MJ048	44 h	Rohr	SW02	SX	1-But	Benchmark 63 – 200 μm
MJ049	117 h	Rohr	MS020/SW07	SX	1-But	Verpresst 800 – 1000 μm
MJ050	338 h	Rohr	MS020/SW07	SX	1-But	Verpresst 1000 – 1120 μm
MJ051	231 h	Rohr	MS020/SW07	SX	1-But	unverpresst

Rohdaten der Versuche sind auf Compact-Disc der Arbeit beigelegt.

D Abkürzungsverzeichnis

[BMIM]	Butylimidazolium
CAD	Computer Aided Design
CSTR	Continuously Stirred Tank Reactor (Rührkessel)
[EMIM]	Ethylimidazolium
IL	Ionische Flüssigkeit (vgl. Abschnitt 2.1)
GC	Gaschromatograph
■	■
■	■
[PF ₆]	Hexafluorophosphat
PFTR	Plug-Flow Tubular Reactor (Rohrreaktor)
Raff 1	Raffinat 1 (Oxeno) (vgl. Abschnitt 3.1)
SAPC	Supported Aqueous Phase Catalysis
SILP	Supported Ionic Liquid Phase
SLPC	Supported Liquid Phase Catalysis
SHOP	Shell Higher Olefine Process
SX	Sulfoxanthphos (12 in Abb. 2.14)
[Tf ₂ N]	Bis(trifluoromethyl)sulfonylimid
TPPTS	Triphenylphosphintrisulfonat
TOF	Turn-Over-Frequency (vgl. Abschnit 3.7.2)

E Verwendete Computerprogramme

1. L^AT_EX(TeT_EX2.02): Textsatz
2. Aspen Plus 2004.1[©]: Simulation und thermodynamische Berechnungen
3. CambridgeSoft ChemDraw[©] Pro 9.0: Chemische Strukturformeln
4. CorelDraw 11[©]: Erstellung von Skizzen
5. Microcal Origin[©]: Graphen
6. Microsoft Excel[©] 2003: Berechnungen
7. National Instruments LABVIEW[©]: Messdatenerfassung und Automatisierung
8. PTC Pro/ENGINEER Wildfire[©] 3 M40: 3D CAD Zeichnungen
9. Varian Star[©] Workstation 6.2: GC Steuerung

F Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

\dot{n}	Molenstrom	$\frac{mol}{s}$	N/T
\mathfrak{R}	allgemeine Gaskonstante	$\frac{J}{mol \cdot K}$	
A	Fläche	m^2	L^2
A_i	Peakfläche		
B_0	BODENSTEINZahl		
c	Konzentration	$\frac{mol}{l}$	N/L^3
c_{Rh}	Rhodiumbeladung		
D	Diffusionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$	L^2/T
d	Schichtdicke	m	L
D_z	ax. Dispersionskoeffizient	$\frac{m^2}{s}$	L^2/T
E	Dimensionslose Verweilzeitverteilung		
E_A	Aktivierungsenergie	$\frac{J}{mol}$	
F	Dimensionslose Verweilzeitsummeinverteilung		
k	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient		
k_0	Stoßfaktor	s^{-1}	$1/T$
L/Rh	Ligand/Rhodium-Verhältnis		
M	Molare Masse	$\frac{kg}{mol}$	M/N
m	Masse	kg	M
N	Kesselzahl		
n	Stoffmenge	mol	N
p	Druck	Pa	M/TL^2
r_{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit		
S	Selektivität		
T	Temperatur	K	θ
U	Spannung	V	L^2M/T^2Q
V	Volumen der Komponente i	m^3	L^3
v_{pore}	spezifisches Porenvolumen	$\frac{m^3}{kg}$	L^3/M
X	Umsatzgrad		
x	Molenbruch		
x, y, z	Koordinate	m	L
Z	Dimensionslose Länge		

Griechische Buchstaben

α	IL Beladung
α	Trennfaktor
γ	Aktivitätskoeffizient

κ	Kalibrierfaktor		
μ	Chemisches Potential	$\frac{J}{mol}$	ML/T^2N
ω	Peakbreite	s	T
Ψ	spezifischer Umsatz	h^{-1}	$1/T$
ρ	Dichte	$\frac{kg}{m^3}$	M/L^3
τ	Verweilzeit	s	
Θ	Dimensionslose Zeit		
θ	Splitverhältnis		
ε	Porosität		
φ	Äquivalenzverweilzeitverhältnis		

(hochgestellte) Indizes

α, β, γ Reaktionsordnung

Indizes

0 Reinstoff

i, j, k chemische Spezies / Komponente

G Abbildungsverzeichnis

2.1	Ladungsverteilung der Ionen in $[EMIM][Tf_2N]$. Visualisiert mit CosmoTherm.	3
2.2	Auswahl einiger typischer Kationen in Ionischen Flüssigkeiten	4
2.3	Ausgewählte Anionen in Ionischen Flüssigkeiten	4
2.4	Kristallstruktur von Kochsalz und einer IL	5
2.5	Schematische Darstellung der Flüssig-flüssig-Mehrphasen-Katalyse	6
2.6	Schematische Darstellung des Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Konzepts	8
2.7	Hydroformylierung von 1-Buten zu n bzw. <i>iso</i> -Pentanal	9
2.8	Grundfließbild des Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozesses	10
2.9	Wilkinson Mechanismus der Hydroformylierung	11
2.10	Selektivitätsentscheidender Schritte im Wilkinson Mechanismus	12
2.11	Bildung der aktiven Katalysatorspezies	13
2.12	Konuswinkel und Bisswinkel	14
2.13	Monodentat-Liganden	14
2.14	Bidentat-Liganden	15
2.15	Kommerzielle Bidentat-Liganden	15
2.16	Schematische Darstellung eines Rohrreaktors.	16
2.17	Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Rührkessels	17
2.18	Schematische Darstellung eines Loopreaktors	18
2.19	Schematische Darstellung eines Berty-Reaktors.	19

2.20	Verweilzeitverteilung von PFTR, CSTR und Kaskade	21
2.21	Verweilzeitsummenverteilung von PFTR, CSTR und Kaskade	22
3.1	Aufarbeitung des C_4 -Schnitts	24
3.2	Foto von SILP Katalysatoren	25
3.3	Ansicht der kontinuierlichen SILP-Anlage	26
3.4	Fließbild der kontinuierlichen SILP-Anlage	27
3.5	Berty-Reaktor im Schnitt	29
3.6	Katalysatorkorb des Berty-Reaktors	30
3.7	Detailfoto des Berty-Reaktors	31
3.8	Regelungseinheit Berty-Reaktor	32
3.9	Die kontinuierliche SILP-Anlage mit Berty-Reaktor	33
3.10	Fließbild der SILP-Anlage nach Umbau	34
3.11	Versuchsaufbau zur Messung der Verweilzeitverteilung des Berty-Reaktors	36
3.12	Modellierung des Berty-Reaktors. Links das Modell mit dem nicht messbaren Volumensplit z und	
4.1	Spanungsverlauf bei Stoßmarkierung	41
4.2	Dimensionslose Verweilzeitsummenverteilung $F(\Theta)$ bei verschiedenen Drehzahlen. 42	
4.3	BODENSTEIN-Zahl B_0 in Abhängigkeit der Turbinendrehzahl.	43
4.4	Spez. Umsatz Ψ in Abhängigkeit der Drehzahl	45
4.5	Spez. Umsatz Ψ in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstromes	46
4.6	Spez. Umsatz Ψ in Abhängigkeit der eff. Verweilzeit	46
4.7	Bestimmung der Aktivierungsenergie für 1-Buten Hydroformylierung im Berty	47
4.8	Bestimmung des spez. Umsatzes für verpresste SILP Katalysatoren	49
4.9	Bestimmung der Aktivierungsenergie für verpresste SILP Katalysatoren	51
4.10	Umsatz und Selektivität eines 2 Jahre alten SILP Kats	52
4.11	Reaktionsgleichungen bei der Hydroformylierung von Raffinat 1	53
4.12	Temperaturabhängige Deaktivierung von L200	54
4.13	Turn-over-Frequency und Selektivität der Liganden bei Raffinat 1	55
4.14	Bestimmung der Aktivierungsenergie für L017 (Raffinat 1)	56
4.15	Bestimmung der Aktivierungsenergie für L200 (Raffinat 1)	57
4.16	Bestimmung der Teilreaktionsordnungen für L200 (Raffinat 1)	58
A.1	Kalibriergerade für HPLC Pumpe (1-Buten)	I
A.2	Kalibriergerade für HPLC Pumpe (Raffinat 1)	II
B.1	Gleichgewichtsumsatz bei der Methanolsynthese (Aspen Plus Simulation)	III
B.2	Dosiereinheit des Berty Versuchsstandes	IV
B.3	Fließbild des Berty Versuchsstandes	V
B.4	Der Berty-Versuchsstand	VI
B.5	Umgerüsteter GC für den Berty Versuchsstand	VI

H Tabellenverzeichnis

3.1	Liste der verwendeten Chemikalien für die Herstellung der SILP-Katalysatoren	23
-----	--	----

3.2	Liste der verwendeten Substrate	23
3.3	Zusammensetzung von Raffinat 1 in Volumenprozent.	24
3.4	Kenndaten von Silica 100 (Merck)	25
3.5	Verwendete Kombinationen von Ligand, Lösungsmittel und Ionischer Flüssigkeit	25
3.6	Kalibrierfaktoren für den Gaschromatographen	38
4.1	Ergebnisse der Verweilzeitmessung	44
4.2	Abschätzung der Porosität von Schüttungen im Rohrreaktor	51
B.1	Betriebsbedingungen zur Methanolsynthese	III
C.1	Übersicht der durchgeführten Experimente	VII

I Literatur

- [1] Röper, M.: Homogene Katalyse in der Chemischen Industrie. In: *Chem. Unserer Zeit* 40 (2006), S. 126–135
- [2] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik*. Wiley-VCH, 1999. – ISBN 3527308415
- [3] Onken, U., Behr, A.: *Chemische Prozesskunde*. Weinheim : Wiley-VCH, 1996. – ISBN 3–527–30864–4
- [4] Vogel, G. H.: *Process Development. From the Initial Idea to the Chemical Production Plant*. Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3527310894
- [5] Zocher, F., Trauthwein, H., Riermeier, T., Dingerdissen, U.: Neue Wege in der Biokatalyse. In: *Chemie in unserer Zeit* 35 (2001), Nr. 4, S. 238–249
- [6] Arhancet, J., Davis, M., Merola, J., Hanson, B.: Hydroformylation by supported aqueous-phase catalysis: a new class of heterogeneous catalysts. In: *Nature* 339 (1989), Nr. 6224, S. 454–455
- [7] Mehnert, C., Mozeleski, E., Cook, R.: Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions. In: *Chem. Commun* 3010 (2002), S. 3011
- [8] Riisager, A., Wasserscheid, P., van Hal, R., Fehrmann, R.: Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts. In: *Journal of Catalysis* 219 (2003), Nr. 2, S. 452–455
- [9] Wasserscheid, P., Keim, W.: Ionic liquids. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), S. 3772–3789
- [10] Mehnert, C.: Supported Ionic Liquid Catalysis. In: *Chemistry- A European Journal* 11 (2005), Nr. 1, S. 50–56
- [11] Riisager, A., Fehrmann, R., Flicker, S., van Hal, R., Haumann, M., Wasserscheid, P.: Very Stable and Highly Regioselective Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) Catalysis: Continuous-Flow Fixed-Bed Hydroformylation of Propene. In: *Angew Chem Int Ed* 44 (2005), Nr. 5, S. 815–819

- [12] Haumann, M., Dentler, K., Joni, J., Riisager, A., Wasserscheid, P.: Continuous gas-phase hydroformylation of 1-butene using supported ionic liquid phase (SILP) catalysts. In: *Advanced Synthesis and Catalysis* 349 (2007), Nr. 2, S. 425–431
- [13] Wijngaarden, R. J., Westerterp, K. R., Kronberg, A.: *Industrial Catalysis. Optimizing of Catalysts and Processes: Optimizing Catalysts and Processes*. Wiley-VCH, 1998. – ISBN 3527285814
- [14] Berty, J.: Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies. In: *Chem. Eng. Prog* 70 (1974), Nr. 2, S. 78–84
- [15] Welton, T.: Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. In: *Chem. Rev* 99 (1999), Nr. 8, S. 2071–2083
- [16] Wasserscheid, P., Welton, T.: *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, 2002. – ISBN 3527305157
- [17] Sugden, S., Wilkins, H.: Fused Metals and Salts. In: *J. Chem. Soc* (1929), S. 1291–1298
- [18] Hurley, F., Wier, T.: Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts. In: *Journal of the Electrochemical Society* 98 (1951), Nr. 5, S. 203–206
- [19] Swain, C., Ohno, A., Roe, D., Brown, R., Maugh, T.: Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25. degree., a solvent for kinetics or electrochemistry. In: *Journal of the American Chemical Society* 89 (1967), Nr. 11, S. 2648–2649
- [20] Wilkes, J., Levisky, J., Wilson, R., Hussey, C.: Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. In: *Inorganic Chemistry* 21 (1982), Nr. 3, S. 1263–1264
- [21] Wilkes, J., Zaworotko, M.: Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. In: *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 965 (1992), S. 967
- [22] Stone, T.: Clean and green... but are they mean? In: *Nature* 407 (2000), S. 938–940
- [23] Wasserscheid, P.: Volatile times for ionic liquids. In: *Nature(London)* 439 (2006), Nr. 7078, S. 797–797
- [24] Anthony, J., Maginn, E., Brennecke, J.: Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), Nr. 29, S. 7315–7320
- [25] Marsh, K., Boxall, J., Lichtenthaler, R.: Room temperature ionic liquids and their mixtures-a review. In: *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004), Nr. 1, S. 93–98
- [26] Wasserscheid, P.: *Chemical Reaction Engineering*. Erlangen : Skriptum zur Kernfachvorlesung, 2005
- [27] Arlt, W., Spuhl, O., Klamt, A.: Challenges in thermodynamics. In: *Chem Eng Process* 43 (2004), Nr. 3, S. 221–238

- [28] Jork, C., Kristen, C., Pieraccini, D., Stark, A., Chiappe, C., Beste, Y., Arlt, W.: Tailor-made ionic liquids. In: *J. Chem. Thermo* 37 (2005), Nr. 6, S. 537–558
- [29] Rogers, R. D.: Reflections on ionic liquids. In: *Nature* 447 (2007), S. 21
- [30] Parshall, G.: Catalysis in molten salt media. In: *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972), Nr. 25, S. 8716–8719
- [31] Chauvin, Y., Olivier, H.: A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1, 3-Dialkylimidazolium Salts. In: *heterocycles* 8118 (1995)
- [32] Waffenschmidt, H.: *Zur Hydroformylierung in ionischen Flüssigkeiten*. Dissertation RWTH Aachen, 2000, 2000
- [33] Wasserscheid, P.: *Zur Verwendung ionischer Flüssigkeiten am Beispiel der Dimerisierung von 1-Buten*. 1998
- [34] Wasserscheid, P., Jess, A., Eichmann, M.: Zweiphasige Dimerisierung von Propen in ionischen Flüssigkeiten. In: *Chemie Ingenieur Technik* 72 (2000), Nr. 9, S. 991–992
- [35] Maase, M.: Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten. In: *Chemie in unserer Zeit* 38 (2004), Nr. 6, S. 434
- [36] Favre, F., Forestiere, A., Hugues, F., Olivier-Bourbigou, H., Chodorge, J.: From monophasic Dimersol to biphasic Difasol. In: *Erdöl, Erdgas, Kohle* 121 (2005), Nr. 6, S. 83–87
- [37] Cole-Hamilton, D. J., Tooze, R. P.: *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design (Catalysis by Metal Complexes)*. Springer, 2006. – ISBN 1402040865
- [38] Moulijn, J. A., Makkee, M., van Diepen, A.: *Chemical Process Technology*. Wiley, 2001. – ISBN 0471630624
- [39] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A.: *Technische Chemie. Lehrbuch*. Wiley-VCH, 2006. – ISBN 3527310002
- [40] Acres, G., Bond, G., Cooper, B., Dawson, J.: The Use of Supported Solutions of Rhodium Trichloride for Homogeneous Catalysis. In: *J. Catal* 6 (1966), S. 139–141
- [41] Bailar, J.: Heterogenizing homogeneous Catalysts. In: *Catalysis Reviews* 10 (1974), Nr. 1, S. 17–36
- [42] Rony, P.: Supported Liquid-Phase Catalysts. In: *Chemical Engineering Science* (1968), S. 1021–1034
- [43] Hartley, F.: *Supported Metal Complexes: A New Generation of Catalysts*. Springer, 1985
- [44] Zhao, F., Fujita, S., Arai, M.: Developments and Applications of Supported Liquid Phase Catalysts. In: *Current Organic Chemistry* 10 (2006), Nr. 13, S. 1681–1695

- [45] Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M., Wasserscheid, P.: Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis: An innovative concept for homogeneous catalysis in continuous fixed-bed reactors. In: *European Journal of Inorganic Chemistry* (2006), S. 695–706
- [46] Cornils, B., Herrmann, W., Rasch, M.: Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (1994), Nr. 21, S. 2144–2163
- [47] van Leeuwen, P., Claver, C.: *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*. Kluwer Academic Publishers, 2000. – ISBN 1402004214
- [48] Kohlpaintner, C., Fischer, R., Cornils, B.: Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhone-Poulenc oxo process. In: *Applied Catalysis A: General* 221 (2001), Nr. 1, S. 219–225
- [49] Evans, D., Osborn, J., Wilkinson, G.: Hydroformylation of Alkenes by Use of Rhodium Complex Catalysts. In: *J. Amer. Chem. Soc* 85 (1963), S. 3500
- [50] Cornils, B., Herrmann, W. A.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. 2nd Edition. Wiley-VCH, 2002. – ISBN 3527304347
- [51] Tolman, C., Seidel, W., Gosser, L.: Formation of three-coordinate nickel (0) complexes by phosphorus ligand dissociation from NiL₄. In: *Journal of the American Chemical Society* 96 (1974), Nr. 1, S. 53–60
- [52] Casey, C. P., Whitecker, G. T., Chapman, C. F., Powell, D. R.: Pentacoordinate iron tricarbonyl complexes of diphosphine ligands with bite angles greater than 120°. In: *Inorg. Chem.* (1974), Nr. 29, S. 3376
- [53] Goedheijt, M., Paul, C., Van Leeuwen, P.: A water-soluble diphosphine ligand with a large natural bite angle for two-phase hydroformylation of alkenes. In: *J Mol Catal A: Chem* 134 (1998), S. 243–249
- [54] Wasserscheid, P., van Hal, R., Bösmann, A.: 1-n-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfate - an even greener ionic liquid. In: *Green Chem* 4 (2002), S. 400–404
- [55] Koch, V., Nanjundiah, C., Carlin, R.: *Hydrophobic ionic liquids*. October 27 1998. – US Patent 5,827,602
- [56] Joni: *Hydroformylation of 1-Butene using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts*, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2006
- [57] Gottwald, W.: *GC für Anwender*. VCH, 1995. – ISBN 3-527-28681-0
- [58] Autoclave Engineers: *Berty Stationary Basket Catalyst Reactor*.
http://www.snap-tite.com/Snaptite_AED/AED_RVIS/products/catalytic_reactors/berty_stat
Abruf: 3.10.2007

- [59] Autoclave Engineers: *Improving Polymerization Catalyst Research*. Version: September 2000. <http://www.dct.tudelft.nl/eurokin/workshops/Autoclave-Eng.ppt>, Abruf: 3.10.2007. – Presentation from the 3rd Eurokin Workshop - San Donato, Milanese
- [60] Etzold, B.: Universität Bayreuth : private Mitteilung, 2007
- [61] Boesmann, A.: CRT, Erlangen : private Mitteilung, 2007
- [62] Gorle, B. S. K.: *Hydroformylation of 1-Propene using Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts*, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2005
- [63] Freund, H.: MPI Magdeburg : private Mitteilung, 2007
- [64] Limberg, C.: *Computergenerierte Kugelschüttungen in zylindrischen Rohren als Basis für eine differenzierte Modellierung von Festbettreaktoren*, TU Cottbus, Diss., 2002
- [65] Jeschar, J.: Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 35 (1964), Nr. 2, S. 91–108
- [66] Freund, H., Zeiser, T., Huber, F., Klemm, E., Brenner, G., Durst, F., Emig, G.: Numerical simulations of single phase reacting flows in randomly packed fixed-bed reactors and experimental validation. In: *Chemical Engineering Science* 58 (2003), Nr. 3-6, S. 903–910
- [67] Stuess, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik*. Springer, 1995
- [68] Cheng, W.-H., Cheng, C.: *Methanol Production and Use*. Marcel Dekker Ltd, 1994. – ISBN 0824792238
- [69] Lee, S.: *Methanol Synthesis Technology*. CRC Press Inc, 1989. – ISBN 084934610X