Universität Rostock Traditio et Innovatio

Reaktionstechnische Analyse der Hydroformylierung von Olefingemischen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Henry Postleb,

geboren am 19.10.1980 in Neustrelitz

Rostock, 06.04.2010

urn:nbn:de:gbv:28-diss2010-0142-4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01.10.2005 bis zum 06.04.2010 an der Universität Rostock unter der Anleitung von Prof. Dr. Udo Kragl erstellt.

Gutachter:

Prof. Dr. Udo Kragl, Universität Rostock, Institut für Chemie
PD Dr. Robert Franke, Evonik Oxeno GmbH

Die vorliegende Dissertation wurde am 08.06.2010 verteidigt.

Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Udo Kragl für die Bereitstellung dieses interessanten Themas sowie dem fachlichen Beistand bei Fragen.

Bei Dr. Paetzold möchte ich mich für die Hilfestellung bei Problemen jeglicher Art und die geduldige Beantwortung zahlreicher wissenschaftlicher Fragen bedanken.

Der gesamten Arbeitsgruppe der Technischen Chemie danke ich für die freundliche Aufnahme. Meinen Laborkolleginnen und Laborkollegen, Dr. Kathleen Grabow, Dipl. Chem. Marion Marquardt, Dipl. Chem. Christoph Stelt, Dipl. Chem. Martin Ruhmann, Dipl. Chem. Jens Baumgard, Dipl. Chem. Robert Bratsch und Enno Schönborn danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die intensiven fachlichen und nicht fachlichen Gespräche.

Dr. Torsten Dwars und Dr. Christine Schütz danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die anregenden Hinweise.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Dr. Dieter Hess, Dr. Klaus-Diether Wiese, Dirk Fridag sowie der gesamten Belegschaft der Abteilung Forschung und Entwicklung der Evonik Oxeno GmbH für Möglichkeit der Durchführung einer Reihe von Autoklavenmessungen und der Unterstützung bei fachlichen Fragestellungen bedanken. PD Dr. Robert Franke danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Ein besonderer Dank gilt Rolf Gläsemann, Christian Reuter, Ulrike Blumenthal, Ilka Reinhold und Bernhard Schemmer für freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die stete Hilfsbereitschaft bei wissenschaftlichen Problemen.

Bei meinen Freunden Anke Flemming, Anne Grotevendt, Stefanie Libnow, Katja Neubauer, Thomas Reske und Anne Brennführer möchte ich für die schöne Zeit während des Studiums danken.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meinen Eltern und meiner Familie für das Verständnis und die Unterstützung während der letzten Jahre bedanken.

Kurzfassung

Es wurde ein neues Konzept zur Kontrolle der Aktivität des Katalysator-Ligand-Komplexes während eines kontinuierlich betriebenen großtechnischen Verfahrens am Beispiel der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung durch die Zugabe eines Olefins mit bekannter Kinetik entwickelt. Zu diesem Zweck wurden fünf unterschiedliche Alkene ausgewählt und einzeln sowie im Gemisch in zwei Lösungsmitteln untersucht. Die Einflüsse der Parameter Temperatur, Druck, Rhodiumkonzentration und des Katalysator-Ligand-Verhältnisses auf die Hydroformylierungsgeschwindigkeiten im Olefingemisch wurden bestimmt. Anhand der Ergebnisse wurde ein Modell zur Beschreibung der ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven erstellt, welches ebenso die Berechnung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies ermöglicht.

Abstract

A novel activity control concept was developed for a ligand modified rhodium catalyst in a continuous industrial hydroformylation process by addition of an olefin with known kinetics. Therefore, five different alkenes were studied, separately and in the mixture, in two solvents. The effects of temperature, pressure, rhodium concentration and ligand/rhodium ratio on the rates of hydroformylation in the olefin mixture were investigated. In addition, a rate model for calculation of the active catalyst species concentration was developed based on the kinetic data.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 Zielsetzung 7

3 Theoretische Grundlagen 9

3.1 Die Hydroformylierung 9

3.1.1 Mechanismus der Hydroformylierung 9

3.1.2 Einfluss des Liganden 11

3.1.3 Einfluss der Temperatur 13

3.1.4 Einfluss des Druckes 14

3.1.5 Einfluss der Konzentrationen 14

3.1.6 Einfluss des Lösungsmittels 15

3.1.7 Einfluss der Rührgeschwindigkeit 16

3.2 Kinetik 16

3.2.1 Begriffsklärung 16

3.2.1.1 Umsatz 16

3.2.1.2 Ausbeute 17

3.2.1.3 Selektivität 17

3.2.1.4 Reaktionsgeschwindigkeit 17

3.2.1.5 Reaktionsordnung 18

3.2.1.6 Turnover Number und Turnover Frequency 22

3.2.2 Kinetische Untersuchungen 23

3.2.3 Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt 23

4 Ergebnisse 25

4.1 Auswahl der Modellolefine 25

4.1.1 3,3-Dimethylbuten-1 25

4.1.2 4,4-Dimethylpenten-1 25

4.1.3 *trans*-Octen-4 26

4.1.4 *cis*-Cycloocten 27

4.1.5 2,4,4-Trimethylpenten-2 28

4.2 Messungen in Diphyl als Lösungsmittel 29

4.2.1 Vorversuche 29

4.2.2 Einzelmessungen 30

4.2.3 Olefingemisch 36

4.2.3.1 Vergleich der Einzelmessung mit der des Olefingemisches 37

4.2.3.2 Einfluss der Temperatur 47

4.2.3.3 Einfluss des Druckes ... 59
4.2.3.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration ... 62
4.2.3.5 Einfluss des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses ... 63
4.2.4 Fazit ... 65
4.3 Messungen in Cyclohexan als Lösungsmittel ... 67
4.3.1 Vergleich der Einzelmessung mit der des Olefingemisches ... 68
4.3.2 Olefingemisch ... 76
4.3.2.1 Einfluss der Temperatur ... 76
4.3.2.2 Einfluss des Druckes ... 84
4.3.2.3 Einfluss der Rhodiumkonzentration ... 86
4.3.3 Fazit ... 87
4.4 Variation der Rührgeschwindigkeit ... 88
4.5 Modellierung mit Presto Kinetics® ... 90
5 Zusammenfassung ... 101
6 Diskussion und Ausblick ... 103
7 Anhang ... 107
7.1 Material und Methoden ... 107
7.1.1 Vorbehandlung der Olefine ... 107
7.1.2 Herstellung des Olefingemisches ... 107
7.1.3 Verwendetes Katalysatorsystem ... 108
7.1.4 Herstellung der Katalysatorlösungen ... 109
7.1.5 Verwendete Lösungsmittel ... 109
7.1.6 Versuchsdurchführung ... 110
7.1.7 Gaschromatographische Probenauswertung ... 111
7.2 Ergänzende Abbildungen ... 114
7.3 Einführung in die Modellierungssoftware Presto Kinetics® ... 121
7.4 Fehlerbetrachtung der Autoklaven- und GC-Messungen ... 122
7.5 Liste verwendeter Chemikalien ... 124
7.6 Liste verwendeter Geräte ... 125
8 Literaturverzeichnis ... 127

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1. Allgemeines Reaktionsschema der Hydroformylierung. 1

Abbildung 1-2. Spektrum zugänglicher Folgeprodukte von Aldehyden.[4] 2

Abbildung 1-3. Preisentwicklung des Rhodiums und des Kobalts seit Januar 2000.[26,27] 4

Abbildung 2-1. Einflussparameter auf die Kinetik eines Reaktionssystems. 8

Abbildung 3-1. Katalysekreislauf ligandmodifizierter Rhodiumkatalysatoren. 10

Abbildung 3-2. Struktur der "Bulky Phosphites". 12

Abbildung 3-3. Struktur der "Bulky Diphosphites". 13

Abbildung 4-1. Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu den entsprechenden Aldehyden. 25

Abbildung 4-2. Hydroformylierung des 4,4-Dimethylpenten-1. 26

Abbildung 4-3. Reaktionsschema des *trans*-Octen-4. 27

Abbildung 4-4. Umsetzung des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd. 27

Abbildung 4-5. Isomerisierung und Hydroformylierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2. 28

Abbildung 4-6. Reaktionsverlauf des 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 10.000:1. 30

Abbildung 4-7. Hydroformylierung des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.500:1. 31

Abbildung 4-8. Isomerenausbeuten des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1. 32

Abbildung 4-9. Verlauf der Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1. 34

Abbildung 4-10. Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1. 35

Abbildung 4-11. Reaktionsverlauf des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.600:1. 36

Abbildung 4-12. Vergleich der Einzelmessung (EM) mit der Messung des Olefingemisches (OG) für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 10.000:1 (EM) bzw. 1.800:1 (OG). 37

Abbildung 4-13. Gegenüberstellung der Ergebnisse von separater Untersuchung und der Messung mit der Alkenmischung für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.500:1 (EM) bzw. 1.700:1 (OG). 39

Abbildung 4-14. Gleichgewichtseinstellung der Isomere des 4,4-Dimethylpentens im Olefingemisch. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.800:1 (3,3-Dimethylbuten-1) bzw. 1.700:1 (4,4-Dimethylpenten-1). 40

Abbildung 4-15. Umsetzung des *trans*-Octen-4 einzeln und in der Mischung in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1 (EM) bzw. 1.400:1 (OG). 41

Abbildung 4-16. Gegenüberstellung der Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 der Einzelmessung (EM) und der Untersuchung mit dem Olefingemisch (OG) in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1 (EM) bzw. 1.400:1 (OG). 43

Abbildung 4-17. Vergleich der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung der Alkenmischung für das *cis*-Cycloocten in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 6.300:1 (EM) bzw. 2.000:1 (OG)..... 44

Abbildung 4-18. Gegenüberstellung der Ergebnisse von separater Untersuchung und der Messung mit der Alkenmischung für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.600:1 (EM) bzw. 800:1 (OG). 46

Abbildung 4-19. Umsatz-Zeit-Kurven für die Komponenten des Olefingemisches bei 100 °C in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.700:1 (OG gesamt). 48

Abbildung 4-20. Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.800:1..... 49

Abbildung 4-21. Arrheniusplot für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 und die Bildung des 4,4-Dimethylpentanals in Diphyl. 49

Abbildung 4-22. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1. 51

Abbildung 4-23. Temperaturabhängigkeit der *n/iso*-Verhältnisse des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1..... 52

Abbildung 4-24. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1..... 54

Abbildung 4-25. Temperaturabhängigkeit der Aldehydausbeuten für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1..... 55

Abbildung 4-26. Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *cis*-Cyclooctens in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 2.000:1..... 57

Abbildung 4-27. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 800:1..... 58

Abbildung 4-28. Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsätze des 3,3-Dimethylbuten-1, des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1 (3,3-Dimethylbuten-1), 1.700:1 (4,4-Dimethylpenten-1) bzw. 1.300:1 (*trans*-Octen-4). 60

Abbildung 4-29. In Diphyl ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsätze des *cis*-Cyclooctens und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Abhängigkeit vom Druck. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.900:1 (*cis*-Cycloocten) bzw. 800:1 (2,4,4-Trimethylpenten-2). 61

Abbildung 4-30. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung des Olefingemisches für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1 (EM) bzw. 1.300:1 (OG). 68

Abbildung 4-31. Umsetzung des 4,4-Dimethylpenten-1 einzeln und in der Mischung in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.600:1 (EM) bzw. 1.500:1 (OG). 70

Abbildung 4-32. Vergleich der Ergebnisse der separaten Messung und der Untersuchung der Alkenmischung für den Umsatz des *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1. 72

Abbildung 4-33. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung des Olefingemisches für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 2.600:1 (EM) bzw. 2.200:1 (OG)..... 74

Abbildung 4-34. Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 einzeln und in der Mischung in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 700:1..... 75

Abbildung 4-35. Ermittelte Umsatz-Zeit-Kurven für die Komponenten des Olefingemisches bei 100 °C in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.100:1 (OG gesamt). 77

Abbildung 4-36. Einfluss der Temperatur auf die Aldehydausbeuten für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.300:1. 81

Abbildung 4-37. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 für die Variation der Rührgeschwindigkeit in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, T = 60 °C, Olefin/Rh = 1.300:1..... 89

Abbildung 4-38. Anpassung des erstellten Modells an die ermittelten Messwerte für die Hydroformylierung der einzelnen Edukte bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.700:1 (OG gesamt). 92

Abbildung 4-39. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessungen mit den simulierten Konzentrations-Zeit-Kurven des erstellten Modells bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1. 94

Abbildung 4-40. Simulierte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens im Gemisch bei unterschiedlichen Startkonzentrationen in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1. 97

Abbildung 4-41. Simulation der zeitversetzten Zugabe des *cis*-Cyclooctens zum Olefingemisch nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1. 98

Abbildung 6-1. Einflussparameter auf die Kinetik eines Reaktionssystems. 104

Abbildung 7-1. $Rh(CO)_2acac$ (1) und TDTBPP (2)..... 108

Abbildung 7-2. *n/iso*-Verhältnis der Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens im Olefingemisch in Diphyl. 114

Abbildung 7-3. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Diphyl. 114

Abbildung 7-4. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Diphyl. 114

Abbildung 7-5. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Diphyl..... 115

Abbildung 7-6. Arrheniusplot der Isomere und des Aldehydes des 2,4,4-Trimethylpentens in Diphyl..... 115

Abbildung 7-7. Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 in Abhängigkeit vom Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis in Diphyl..... 115

Abbildung 7-8. Arrheniusplot des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan (OG)..... 116

Abbildung 7-9. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des 3,3-Dimethylbuten-1 in Abhängigkeit von der Temperatur in Cyclohexan (EM). 116

Abbildung 7-10. Arrheniusplot des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan (EM). 116

Abbildung 7-11. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Cyclohexan (OG). 117

Abbildung 7-12. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Cyclohexan (EM). 117

Abbildung 7-13. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (OG). 117

Abbildung 7-14. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (EM, Edukt: *trans*-Octen-4). 118

Abbildung 7-15. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (EM, Edukt: Octen-1). 118

Abbildung 7-16. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan (OG). 118

Abbildung 7-17. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan (EM). 119

Abbildung 7-18. Arrheniusplot des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan (OG). 119

Abbildung 7-19. Arrheniusplot des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan (EM). 119

Abbildung 7-20. Anpassung der ermittelten Messwerte für die Produktbildung bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). 120

Abbildung 7-21. Vergleich der Ergebnisse der Einzelmessungen mit den simulierten Produktbildungskurven bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). 120

Abbildung 7-22. Simulation der Cyclooctancarbaldehydbildung im Gemisch bei unterschiedlichen Startkonzentrationen bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). 120

Abbildung 7-23. Konzentrationsverläufe der Produktbildung für die Simulation der zeitversetzten Zugabe des *cis*-Cyclooctens zum Olefingemisch in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). 121

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1. Aktivität einiger Übergangsmetalle in Relation zum Kobalt.[6] 3

Tabelle 2-1. Für die kinetischen Messungen ausgewählte Reaktanden. 7

Tabelle 4-1. Ermittelte Standardbedingungen für die Hydroformylierung. 29

Tabelle 4-2. Gegenüberstellung der ermittelten Zusammensetzungen der Octen-isomere. 33

Tabelle 4-3. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. 38

Tabelle 4-4. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. 40

Tabelle 4-5. Gegenüberstellung der ermittelten Zusammensetzungen der Octen-isomere in Diphyl. 42

Tabelle 4-6. Vergleich Einzel- und Gemischmessung für das *trans*-Octen-4 in Diphyl. 44

Tabelle 4-7. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das *cis*-Cycloocten in Diphyl. 45

Tabelle 4-8. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 2,4,4-Trimethyl-penten-2 in Diphyl. 47

Tabelle 4-9. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. 50

Tabelle 4-10. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. 53

Tabelle 4-11. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *trans*-Octen-4 in Diphyl. 56

Tabelle 4-12. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *cis*-Cycloocten in Diphyl. 58

Tabelle 4-13. Ermittelte Aktivierungsenergien des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. 59

Tabelle 4-14. Vergleich der Einzelmessung mit der Untersuchung des Olefingemisches für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan. 69

Tabelle 4-15. Vergleich der Einzelmessung mit der Untersuchung des Olefingemisches für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Cyclohexan. 70

Tabelle 4-16. Vergleich von Einzel- und Gemischmessung für das *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. 73

Tabelle 4-17. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das *cis*-Cycloocten in Cyclohexan. 74

Tabelle 4-18. Vergleich der Ergebnisse der separaten Untersuchung mit der Messung des Olefingemisches für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan. 76

Tabelle 4-19. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclo-hexan. 78

Tabelle 4-20. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Cyclo-hexan. 80

Tabelle 4-21. Ermittelte Aktivierungsparameter für das *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. 82

Tabelle 4-22. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *cis*-Cycloocten in Cyclohexan. 83

Tabelle 4-23. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclo-hexan. 84

Tabelle 4-24. Ergebnisse der Modellanpassung für die kinetischen Untersuchungen in Diphyl. 93

Tabelle 4-25. Berechnete Konzentration der aktiven Katalysatorspezies für die Anpassung des Modells unter Standardbedingungen (Tab. 4-1). 96

Tabelle 6-1. Ermittelte Aktivierungsenergien für die Umsetzungen der einzelnen Olefine im Gemisch. 103

Tabelle 7-1. Autoklavenansatz für die Messung unter Standardbedingungen in Diphyl (Vgl. Tab. 4-1). 107

Tabelle 7-2. Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften des Diphyls und des Cyclohexans.[137,138] 109

Tabelle 7-3. Auflistung der berechneten FID-Korrekturfaktoren. 113

Tabelle 7-4. Fehlerbetrachtung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde in Diphyl (c_{Rh} = 50 ppm). 122

Tabelle 7-5. Fehlerbetrachtung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde in Cyclohexan. 123

Tabelle 7-6. Fehlerbetrachtung der GC-Messungen am Beispiel des 2,4,4-Trimethylpenten-2. 123

Tabelle 7-7. Verwendete Chemikalien. 124

Tabelle 7-8. Geräteliste. 125

Abkürzungsverzeichnis

ø	Durchmesser
A	Ausgangsstoff bzw. Ausbeute
BTEM	Band-Target Entropy Minimization
Bu^t	Tertiärbutyl-
bzw.	beziehungsweise
c_0	Ausgangskonzentration
ca.	circa
CO	Kohlenmonoxid
DFT	Dichtefunktionaltheorie
d.h.	das heißt
E_a	Aktivierungsenergie
EM	Einzelmessung
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Masseeinheit Gramm
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Zeiteinheit Stunde
HP-IR	High-pressure infrared radiation spectroscopy
HP-NMR	High-pressure nuclear magnetic resonance spectroscopy
k	scheinbare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_0	Stoßfaktor, Stoßzahl
Kap.	Kapitel
L	Volumeneinheit Liter
LM	Lösungsmittel
LPO	Low-pressure oxo process
Me	Methyl
min	Zeiteinheit Minute
MS	Massenspektrometrie
n	Stoffmenge [mol] bzw. Anzahl der Messwerte
OG	Olefingemisch
p	Druck [bar]
P	Produkt
ppm	Konzentrationseinheit parts per million
$Rh(CO)_2acac$	Rhodium(I)-dicarbonyl-acetylacetonat

s	Standardabweichung
S.	Seite
SAPC	Supported aqueous phase catalysis
SILPC	Supported ionic liquid phase catalysis
SLPC	Supported liquid phase catalysis
T	Temperatur [°C] bzw. [K]
t	Zeit
t_0	Startzeitpunkt der Reaktion
tert-	Tertiär-
TDTBPP	Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit
TON	Turnover Number
TOF	Turnover Frequency
TPP	Triphenylphosphin
TPPTS	Triphenylphosphin trisulfoniert
U	Umsatz
UCC	Union Carbide Corporation
U/min	Umdrehungen pro Minute
Vgl.	Vergleich
VI	Vertrauensintervall
v_R	Reaktionsgeschwindigkeit

1 Einleitung

Der Begriff Hydroformylierung oder auch Oxosynthese bezeichnet die Umsetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Synthesegas unter Bildung der entsprechenden Aldehyde (Abbildung 1-1). Unter Synthesegas wird in diesem Zusammenhang ein Gemisch aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) im Verhältnis 1:1 verstanden. Die Umsetzung des Eduktes zu den entsprechenden Hydroformylierungsprodukten erfolgt unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators.

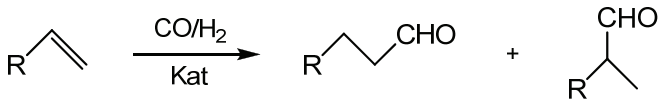


Abbildung 1-1. Allgemeines Reaktionsschema der Hydroformylierung.

Da die Addition des CO formal an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung erfolgen kann, werden sowohl der end- als auch der innenständige Aldehyd gebildet. Ersterer kann ebenso als *n*- und Letzterer als *iso*-Aldehyd bezeichnet werden. Das sich daraus ergebende *n/iso*-Verhältnis sowie der Umsatz, die Ausbeute und eventuelle Nebenreaktionen können in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Ligand beeinflusst werden. Neben einem ausführlichen Übersichtsartikel aus dem Jahre 2002 von Bohnen und Cornils findet man eine detaillierte Einführung zu diesem Thema auch in nachstehender Literatur.[1-5]

Die technische Hydroformylierung ist weltweit einer der wichtigsten kontinuierlich betriebenen homogen katalysierten Prozesse mit einem Produktionsvolumen von ca. 8 Millionen Jahrestonnen.[6] Die gebildeten Aldehyde stellen heute wichtige Zwischenstufen für die Herstellung einer Reihe von Bulk- und Spezial-Chemikalien dar (Abbildung 1-2).[4] Der Großteil wird allerdings, nach Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen, für die Produktion von Weichmachern für die Polymerindustrie verwendet. Aber auch für die Erzeugung von Detergentien stellen insbesondere langkettige Aldehyde wichtige Intermediate dar.[7] Ferner sind so einige Zwischenstufen bei der Synthese pharmazeutischer Erzeugnisse zugänglich. Hierbei steht vor allem die asymmetrische Hydroformylierung im Vordergrund, welche sich den induktiven Effekt der verwendeten asymmetrischen Liganden zu Nutze macht.[8,9]

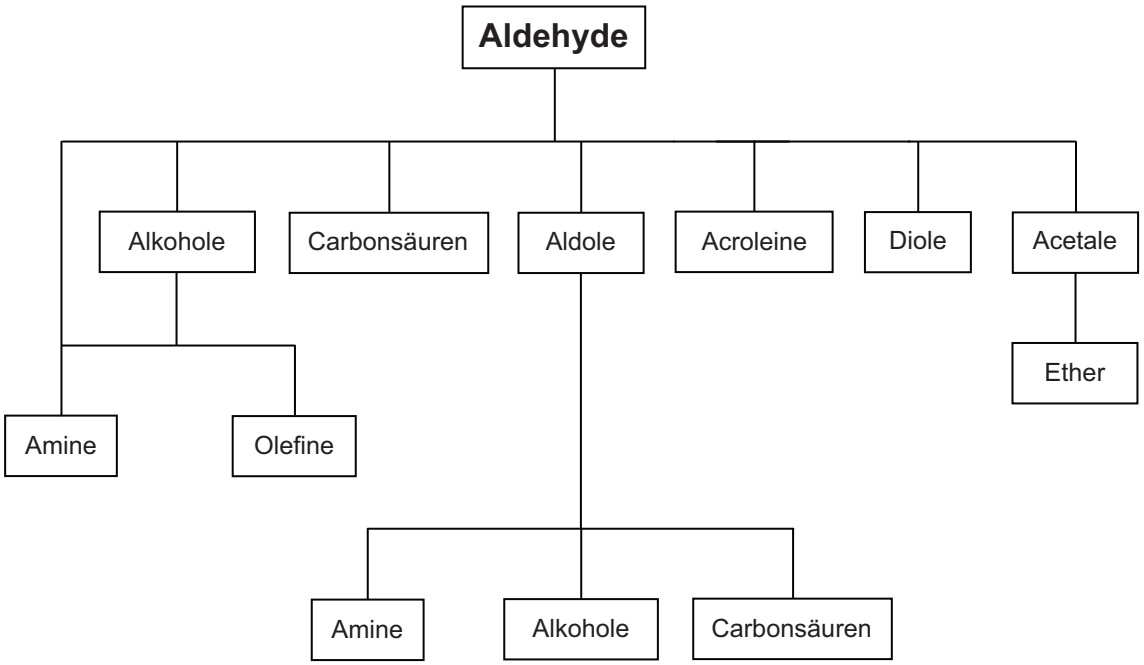


Abbildung 1-2. Spektrum zugänglicher Folgeprodukte von Aldehyden.[4]

Entdeckt wurde die Hydroformylierung im Jahre 1938, eher durch Zufall, von Otto Roelen. Sein eigentliches Forschungsziel bestand in der Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese, einem Verfahren zur Umwandlung von Synthesegas in Kohlenwasserstoffe.[10,11] Zu diesem Zeitpunkt wurde untersucht, ob eine Rückführung der gebildeten niederen Kohlenwasserstoffe (C_2 bis C_4) sowie deren Olefinanteil, speziell das Ethylen, für den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe sinnvoll sei. Nach einer Störung in zwei Fischer-Tropsch-Normaldrucköfen wurden das zugeführte Ammoniak und Ethylen über ein gemeinsames Abgasrohr entsorgt. In diesem bildeten sich weiße Ablagerungen durch deren Geruch nach Aldehydammoniak Roelen letztendlich die Hydroformylierung entdeckte. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde im September 1938 bereits das erste 'Oxoschutzrecht' angemeldet. Die Erteilung des deutschen Patents erfolgte aufgrund des Patentüberleitungs-gesetzes der Bundesrepublik Deutschland dagegen erst im Juli 1952.[12]

Wenige Übergangsmetalle zeichnen sich als hydroformylierungsaktiv aus. Zunächst fand dazu das Kobalt in der Forschung Verwendung.[13] In den späten 70iger Jahren des letzten Jahrhunderts rückte dann das Rhodium als Zentralatom in kinetischen Studien immer mehr in den Vordergrund. Von allen bis dahin untersuchten Übergangsmetallen, die Verwendung in Hydroformylierungskatalysatoren fanden, besitzt das Rhodium die größte Aktivität. Verglichen mit Kobalt deckt es nicht nur ein größeres Substratspektrum ab, es weist auch weniger Nebenreaktionen auf, wie beispielsweise die Hydrierung bei substituierten Olefinen mit konjugierten Doppelbindungen.[14] Dennoch werden auch in der heutigen Zeit noch großtechnische Prozesse genau wie auch wissenschaftliche Untersuchungen unter

Verwendung Kobalt-basierender Katalysatoren durchgeführt, vorwiegend mittels mehrphasiger Reaktionsführung.[1,15,16]

Häufig findet nur ein Zentralatom in den Hydroformylierungskatalysatoren Verwendung. Es gibt aber auch Arbeiten zum Gebrauch von hetero-nuklearen Systemen wie beispielsweise der simultane Einsatz von Rhodium gepaart mit Kobalt, Molybdän oder Wolfram.[17-19] Die *n/iso*-Verhältnisse, die mit diesen Katalysatoren erreicht werden konnten, unterscheiden sich zum Teil deutlich von denen mit homo-nuklearen Rhodium-Systemen erzielten. Die Hydroformylierung von Vinylacetat unter Verwendung eines Rhodium-Wolfram-Katalysators ergibt beispielsweise ein *n/iso*-Verhältnis von 1:3.[19] Im Gegensatz dazu wird mit einem homo-nuklearen Rhodiumkatalysator der lineare Aldehyd nur in sehr geringem Umfang gebildet. Zu einer großtechnischen Anwendung kam es bislang aber nicht.

Die wesentlich geringere katalytische Aktivität anderer Elemente wie Iridium, Ruthenium, Osmium, Palladium oder Platin ist der Grund, dass sie bislang praktisch nicht von Bedeutung sind.[20,21] In Tabelle 1-1 sind die Aktivitäten verschiedener Übergangsmetalle im Verhältnis zum Kobalt aufgeführt.

Tabelle 1-1. Aktivität einiger Übergangsmetalle in Relation zum Kobalt.[6]

Metall	Rh	Co	Ir	Ru	Os, Tc	Mn	Fe
Aktivität	1000	1	0,1	0,01	0,001	0,0001	0,000001

Die industriellen Anwendungen der Hydroformylierung haben von den Anfängen bis heute eine Art Evolution durchschritten. Man spricht daher auch von sogenannten Generationen, die sich durch einschneidende Veränderungen in der Prozessführung unterscheiden.[4]

Die Prozesse der ersten Generation verwenden unmodifiziertes Kobalt als Katalysator-Metall. Hierfür sind mit Drücken bis 350 bar und Temperaturen um 200 °C sehr harsche Reaktionsbedingungen notwendig, um einerseits eine Zersetzung des homogen gelösten Katalysators zu vermeiden und andererseits akzeptable Umsatzgeschwindigkeiten zu erhalten. Da mildere Bedingungen jedoch zu einer höheren *n*-Selektivität und weniger Nebenprodukten führen, wurde schnell erkannt, dass Verbesserungen in dieser Richtung unumgänglich waren. Das konnte Anfang der 60iger Jahre des vorigen Jahrhunderts durch einen partiellen Austausch der Kohlenmonoxid- gegen Phosphinliganden in den Kobaltkatalysatoren erreicht werden.

Wie bei vielen homogen-katalysierten Reaktionen stellten die Separation von Katalysator und Produkt sowie die Wiederverwendung von ersterem ein Problem dar. Gelöst wurde diese Problematik auf verschiedenste Weisen.[4] Dazu zählen beispielsweise thermische

Verfahren unter Verwendung hoch siedender Lösungsmittel oder der Einsatz weiterer wenig bzw. nicht mischbarer Lösungsmittel. Eine andere Möglichkeit besteht in der Heterogenisierung des Katalysators.

Die Prozesse der zweiten Generation nutzen das Rhodium als Zentralatom in den entsprechenden Katalysatoren. Der deutlich höhere Preis des Rhodiums verglichen mit dem des Kobalts sprach zunächst gegen eine Verwendung (Abbildung 1-3). Weil das Rhodium jedoch schon bei deutlich niedrigeren Drücken und Temperaturen eine wesentlich höhere Aktivität in der Hydroformylierung aufweist, können mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden, welche eine wesentlich höhere Kostenersparnis ermöglichen (Bezeichnung: *Low-pressure oxo process* (LPO)). Vorangetrieben wurde die Entwicklung in dieser Hinsicht hauptsächlich durch die Unternehmen Celanese und die Union Carbide Corporation (UCC).[22-25]

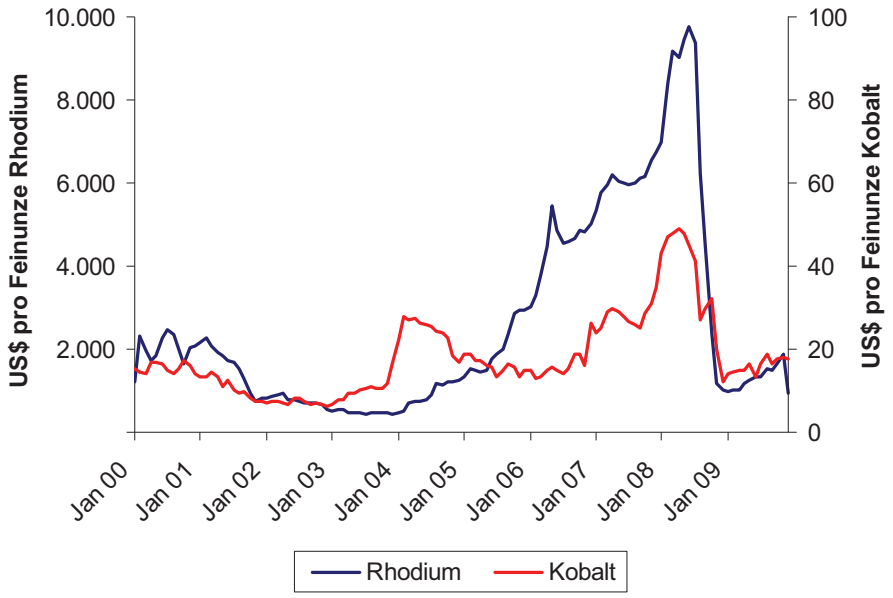


Abbildung 1-3. Preisentwicklung des Rhodiums und des Kobalts seit Januar 2000.[26,27]

Infolge der deutlichen Fortschritte hinsichtlich Material- und Energieverbrauch bei den Prozessen der zweiten Generation, war kaum noch Potenzial für weitere Verbesserungen vorhanden. Daher richtete sich der Fokus nun auf die Reaktionstechnik. Die Prozesse der dritten Generation zeichnen sich aus diesem Grund durch eine mehrphasige Reaktionsführung aus. Die Verwendung wasserlöslicher Phosphinliganden ermöglicht nicht nur eine Verschiebung der Hydroformylierung in die wässrige Phase, sondern bietet auch den Vorteil der einfachen Katalysatorabtrennung und Rezyklierung. Hier ist vor allem der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess zu nennen, bei dem das Natriumsalz des Triphenylphosphintrisulfonats (TPPTS) als Ligand zum Einsatz kommt.[28] Diese Verfahrensweise

findet hauptsächlich in der Hydroformylierung des Propens und des Butens Anwendung, da höhere Olefine eine zu geringe Wasserlöslichkeit aufweisen. Das grundlegende Prinzip der mehrphasigen Reaktionsführung zur Gewährleistung einer möglichst einfachen Abtrennung und erneuten Einsetzbarkeit des verwendeten Katalysators wurde in der Literatur seitdem aber immer wieder aufgegriffen.[29-34]

Ein weiterer Versuch die Hydroformylierung höherer Alkene gepaart mit einer einfachen Katalysatorabtrennung zu ermöglichen, wurde mit Hilfe von Mizellen unternommen. Sowohl die geringe Wasserlöslichkeit der Olefine als auch die eingeschränkte Durchmischung des wasserlöslichen Katalysators mit der organischen Phase ermöglichen keine hohen Umsatzgeschwindigkeiten. Daher hat die Mizellar-Katalyse bei der Hydroformylierung keine breite Anwendung gefunden.[35]

Im Gegensatz dazu hat eine ebenfalls von der UCC entwickelte Reaktionsführung großtechnische Anwendung gefunden. Hierbei erfolgt zunächst die Hydroformylierung mit N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel in einer Phase. Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser eine Flüssig-Flüssig-Extraktion vorgenommen. Dabei geht der Katalysator in die wässrige Phase über, während nicht umgesetzte Edukte und Reaktionsprodukte in der organischen Phase verbleiben.[35]

Eine neuere Methode der mehrphasigen Hydroformylierung besteht in der Verwendung verschiedener ionischer Flüssigkeiten.[36] Letztere dienen in diesem Zusammenhang zur Aufnahme des Katalysator-Ligand-Komplexes bzw. zu dessen Abtrennung von der Produktphase. In Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden können moderate bis gute Umsatzgeschwindigkeiten und Selektivitäten erreicht werden.

Bisher wurden nur Verfahren besprochen, in denen sowohl das Substrat als auch der Katalysator in einer homogenen Lösung vorliegen. Für eine einfache Rückgewinnung des Katalysators kann auch auf eine heterogene Reaktionsführung zurückgegriffen werden. Dazu kann beispielsweise eine Immobilisierung des Katalysators auf Trägern wie Aktivkohle oder Membranen vorgenommen werden.[37-39] In diesem Zusammenhang ist auch die sogenannte *Supported Aqueous Phase Catalysis* (SAPC) zu nennen.[40] Hierbei wird ähnlich dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess ein wasserlöslicher Katalysator auf zum Beispiel Kieselgel immobilisiert. Kommt es zur Verwendung eines organischen Lösungsmittels anstelle von Wasser, ist die Bezeichnung *Supported Liquid Phase Catalysis* (SLPC) gebräuchlich.[41] Ebenso kann die Heterogenisierung des Katalysators innerhalb einer dünnen Schicht, bestehend aus einer ionischen Flüssigkeit, auf einem porösen Material mit großer Oberfläche erfolgen. In diesem Fall spricht man von der *Supported Ionic Liquid Phase Catalysis* (SILPC).[42] Die mit diesen Methoden erreichten Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten sind mit denen der homogenen Prozessführung vergleichbar. Probleme, die

eine großtechnische Anwendung bislang unwirtschaftlich machen, sind das Leaching (Auswaschen des Katalysator-Ligand-Komplexes), die Deaktivierung des Katalysators durch Ligandverlust sowie die Kosten für die zusätzlichen Phasen (Trägermaterial, ionische Flüssigkeit).

Die isomerisierende Hydroformylierung stellt seit jüngster Zeit ebenfalls ein Gebiet dar, auf dem intensive Forschung betrieben wird. Ziel hierbei ist es, ausgehend von innenständigen Olefinen, einen möglichst hohen Anteil an endständigen Aldehyden zu erhalten. Dies wird erreicht, indem in den Katalysatoren sehr voluminöse zweizähnige Liganden unterschiedlicher Struktur Verwendung finden.[43-49]

In regelmäßigen Abständen erscheinen immer wieder umfangreiche Übersichtsartikel zur Hydroformylierung, die sich sowohl in wissenschaftlicher als auch in reaktionstechnischer Hinsicht mit den Entwicklungen der letzten Jahre beschäftigen.[50-53]

2 Zielsetzung

Neben den Schwierigkeiten der Rezyklierung des Katalysator-Ligand-Komplexes in der homogenen Katalyse stellt dessen Aktivität einen weiteren wichtigen Punkt dar. Der Abbau der Liganden beispielsweise durch Spuren von Sauerstoff oder Nebenreaktionen wie die Aldolbildung aus den entstehenden Aldehyden und der damit verbundenen Bildung von Wasser rufen die Bildung von Rhodiumclustern hervor. Infolgedessen ist eine Nachdosierung des Katalysator-Ligand-Komplexes bei kontinuierlich betriebenen Prozessen notwendig, um dessen Aktivität auf einem konstanten Niveau zu halten. Die Entwicklung eines neuen Konzeptes zur einfachen Kontrolle der Aktivität des Katalysator-Ligand-Komplexes ist Gegenstand dieser Arbeit. Das wird am Beispiel der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung durch die Zugabe eines Monitorolefins mit bekannter Kinetik zu den Prozessalkenen realisiert.

Bei industriellen Verfahren werden aus Kostengründen häufig Edukte mit technischen Reinheiten eingesetzt. Zur Nachstellung dieser Gemische verschiedener Bindungs- und Konstitutionsisomere werden mehrere Olefine mit unterschiedlichen Eigenschaften ausgewählt und sowohl einzeln als auch in der Mischung untersucht. Die verwendeten Alkene sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Tabelle 2-1. Für die kinetischen Messungen ausgewählte Reaktanden.

Olefin	**Eigenschaften**		
	Stellung der Doppelbindung	Aufbau der Kohlenstoffkette	Möglichkeit der Isomerisierung
3,3-Dimethylbuten-1	endständig	verzweigt	nein
4,4-Dimethylpenten-1	endständig	verzweigt	ja
trans-Octen-4	innenständig	linear	ja
cis-Cycloocten	innenständig	zyklisch	ja
2,4,4-Trimethylpenten-2	innenständig	stark verzweigt	ja

Die Untersuchungen der Einflüsse der einzelnen Parameter werden unter Verwendung von Batch-Autoklaven der Firma Parr Instrument Company erfolgen. Nach der Festlegung von "Standardbedingungen" werden nacheinander die Temperatur, der Druck, die Katalysator-konzentration sowie das Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis variiert. Weiterhin werden

zusätzliche Parameter identifiziert, welche einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf ausüben (Abbildung 2-1).

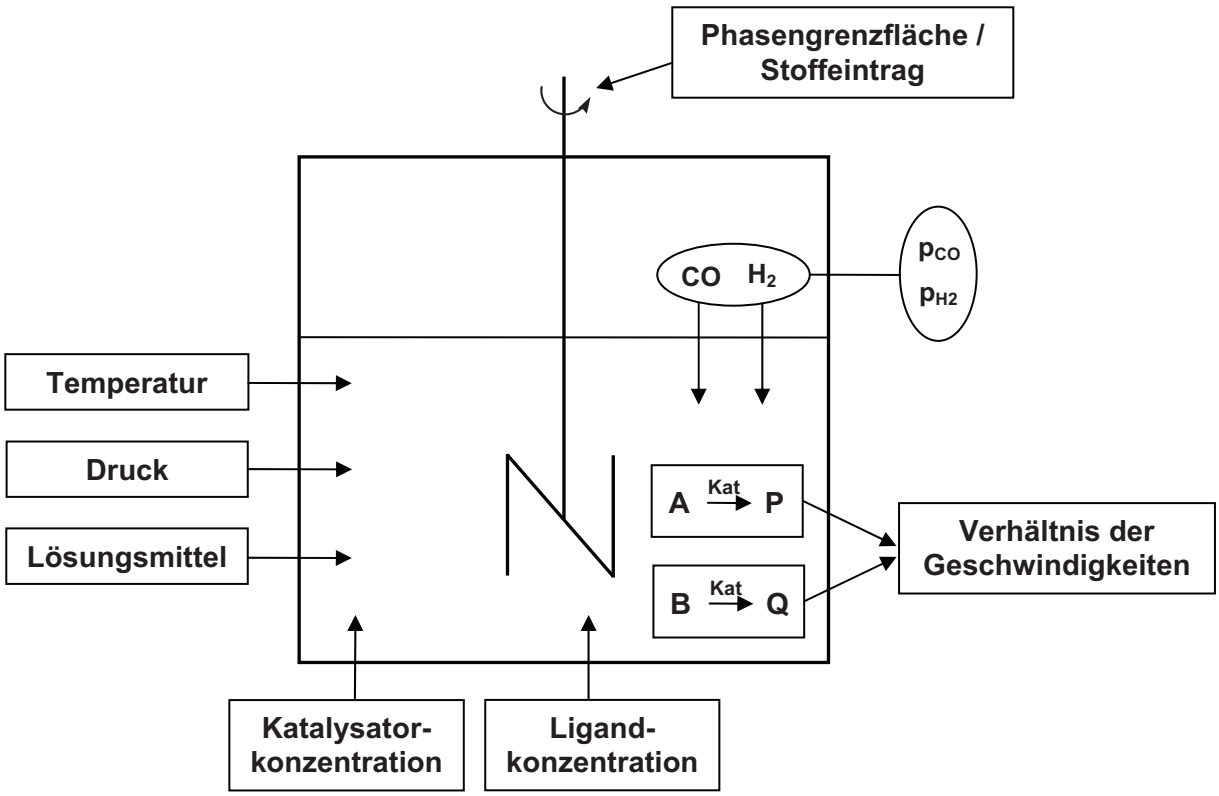


Abbildung 2-1. Einflussparameter auf die Kinetik eines Reaktionssystems.

Mit Hilfe der Software Presto Kinetics® wird im Anschluss ein Modell erstellt und an die ermittelten Messwerte angepasst. Ziel ist die Berechnung der Konzentration des aktiven Katalysator-Ligand-Komplexes in einem kontinuierlichen industriellen Prozess durch Zugabe eines Alkens mit bekannter Kinetik. Daneben wird mit dem zu erarbeitenden Modell eine Vorausberechnung der Umsatzkurven der im Gemisch verwendeten Olefine unter abweichenden Reaktionsbedingungen ermöglicht.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Die Hydroformylierung

3.1.1 Mechanismus der Hydroformylierung

Das Ziel kinetischer Untersuchungen ist die Beschreibung der ablaufenden chemischen Reaktion. Da der Katalysator definitionsgemäß vor und nach der Reaktion unverändert vorliegt und währenddessen nicht verbraucht wird, muss dieser einen Kreislauf durchwandern. Hierbei handelt es sich jedoch um eine Idealvorstellung. In der Realität hat jedes Katalysator-Molekül eine begrenzte Lebensdauer. Die Zersetzung bzw. Deaktivierung kann auf unterschiedliche Arten erfolgen, zum Beispiel durch thermische Belastung, Clusterbildung des Übergangsmetalls oder Ligandenabbau.

Ein Mechanismus des Katalysekreislaufes für unmodifiziertes Cobalt wurde erstmals von Heck und Breslow in den frühen 60iger Jahren des 20. Jahrhunderts postuliert[54] und ist bis heute auch für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung anerkannt. Ein Vergleich beider Katalysatorsysteme zeigt, dass keine prinzipiellen Unterschiede im Katalysekreislauf auftreten.[14] So fällt lediglich der Isomerisierungsanteil bei Verwendung des Rhodiums höher aus. Und das Kobalt weist eine höhere Tendenz zur endständigen Hydroformylierung interner Olefine als das Rhodium auf.

Der in Abbildung 3-1 dargestellte Katalysekreislauf für ligandmodifiziertes Rhodium wurde in den späten 60iger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Wilkinson aufgestellt.[55] Dabei handelt es sich um einen dissoziativen Mechanismus, da zunächst ein Ligand aus der koordinativ gesättigten Katalysatorspezies (**A**) (18-Elektronen-Zustand, Edelgaskonfiguration) entweichen muss, bevor es zur Anlagerung eines Olefins kommen kann (**B**). Diese führt zur Ausbildung des π-Komplexes (**C**), welcher sich unter erneuter Bildung einer koordinativ ungesättigten Spezies (16-Elektronen-Konfiguration des Rhodiums) in den σ-Komplex umlagert (**D**). Hierbei entscheidet sich bereits ob der lineare oder der verzweigte Aldehyd entsteht. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt die Anlagerung von Kohlenmonoxid (**E**). Durch die nachfolgende Insertion des CO in die Rhodium-Alkyl-Bindung kommt es ein weiteres Mal zur Bildung einer 16-Elektronen-Spezies (**F**). Anschließend erfolgt die oxidative Addition von einem Molekül Wasserstoff (**G**) bevor es im letzten Reaktionsschritt zur reduktiven Eliminierung des Aldehydes unter der Freisetzung des aktiven Katalysators kommt (**B**). Dieser kann nun einen neuen Zyklus durchlaufen.

Nach der CO-Insertion in die Rhodium-Alkyl-Bindung (**F**) spielt der Kohlenmonoxid-Partialdruck eine wichtige Rolle. Ist dieser höher als der des Wasserstoffs kann es zur Bildung der Verbindung **H** kommen. Bei weiterer Erhöhung kann außerdem der Austausch

eines Liganden gegen Kohlenmonoxid erfolgen (**J**).[56] Diese beiden Verbindungen sind nun koordinativ abgesättigt, eine Anlagerung von H_2 ist somit nicht mehr möglich. Diese Rhodiumspezies sind katalytisch inaktiv und müssen für Aktivitätsbeurteilungen von der Gesamtkonzentration des Rhodiums abgezogen werden.

Ein erhöhter CO-Partialdruck in Verbindung mit einer niedrigen Reaktionstemperatur kann weiterhin zu einer Verdrängung des Liganden aus der koordinativ gesättigten Katalysatorspezies (**A**) führen und die Bildung von Rhodium-Dimeren begünstigen.[5]

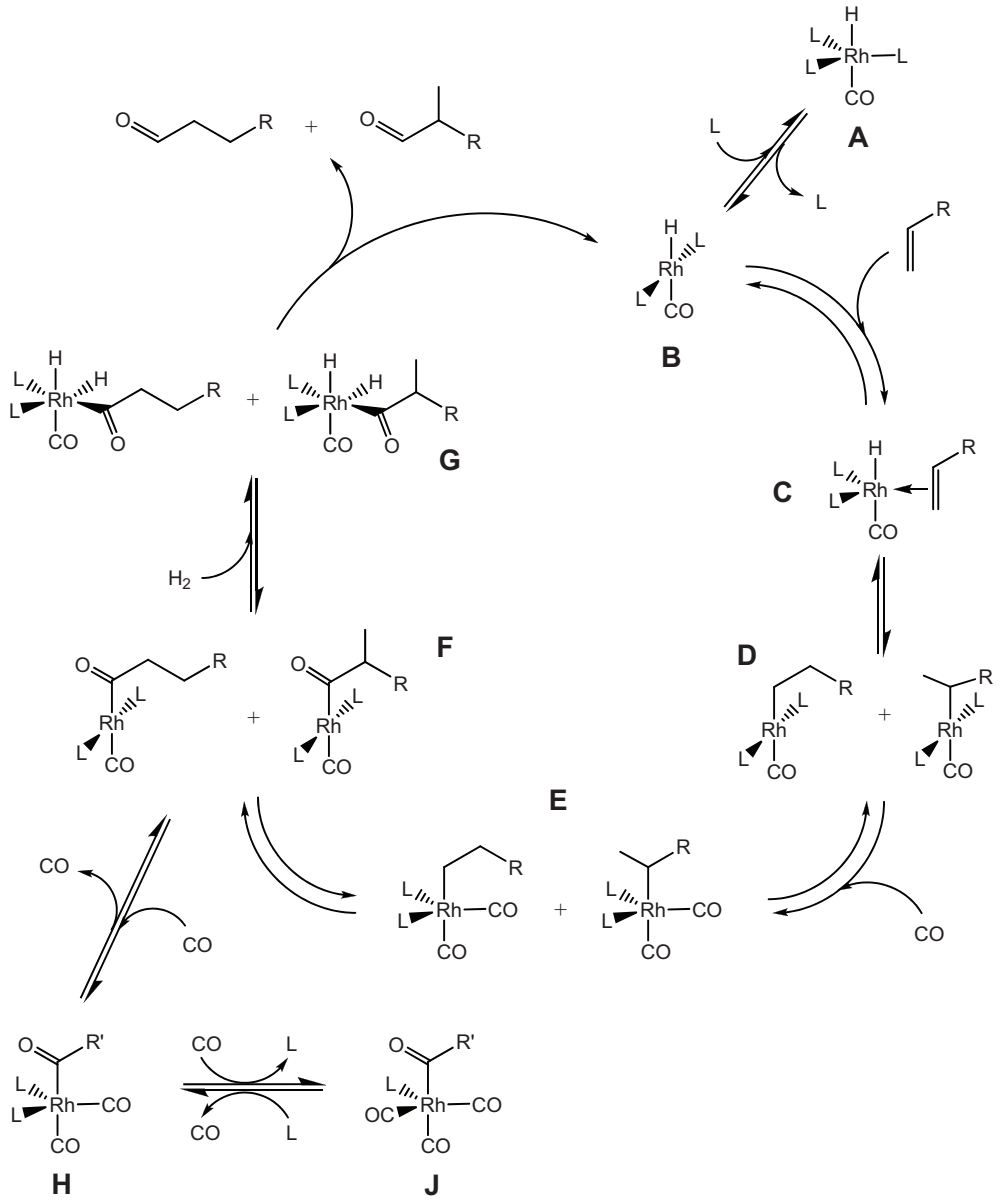


Abbildung 3-1. Katalysekreislauf ligandmodifizierter Rhodiumkatalysatoren.

Auf den eher unwahrscheinlichen assoziativen Mechanismus mit einem 20-Elektronen-Übergangszustand soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.[57]

Mechanistische Untersuchungen zur Erbringung des Beweises, dass dieser angenommene Katalysezyklus wie beschrieben durchlaufen wird, sind mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Studien.[58-60] Dazu werden stetig leistungsfähigere Analysemethoden entwickelt wie beispielsweise die HP-NMR- oder die HP-IR-Spektroskopie.[61,62] Die in-situ-Verfahren dieser Techniken ermöglichen Einblicke in die Reaktion unter Hydroformylierungsbedingungen. Dadurch können die "Resting States" der Katalysatorspezies identifiziert werden.[63-68]

Des Weiteren wurden theoretische Studien zum Mechanismus der Hydroformylierung wiederholt durchgeführt.[69-71] Neben DFT- und Ab-Initio-Molekülorbital-Berechnungen ist als analytisches Werkzeug noch die Band-Target Entropy Minimization (BTEM) hervorzuheben.[72, 73] Diese Methode ermöglicht die Berechnung der Spektren der reinen Verbindungen aus experimentell erhaltenen Multikomponentenmischungen.

3.1.2 Einfluss des Liganden

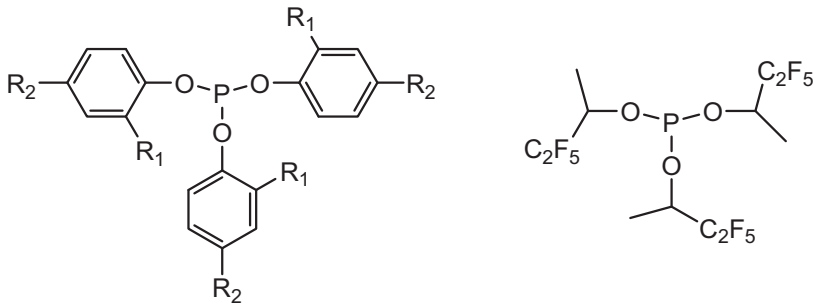
Wie bereits in der Einleitung angemerkt, weist das Rhodium in der homogenen Hydroformylierung die größte Aktivität auf. Daher wird im Folgenden auch nur diese betrachtet.

Für die Hydroformylierung kam das Rhodium in vielen verschiedenen Verbindungen zum Einsatz. Zunächst wurde es ohne zusätzliche Liganden unter anderem als Rhodium auf Asbest, $RhCl_3 \cdot x\ H_2O$ oder $Rh_4(CO)_{12}$ verwendet.[74-76]

Größte Bedeutung fanden Rhodiumkatalysatoren dagegen in Verbindung mit Liganden. Durch sie konnte hauptsächlich eine Erhöhung der Regioselektivität erzielt werden. Am besten untersucht (und großtechnisch angewandt) wurde in diesem Zusammenhang der Triphenylphosphinligand (TPP), angefangen bei grundsätzlichen Untersuchungen zum Liganden über mechanistische Betrachtungen bis zu rein kinetischen Studien.[56,77-81]

Die Forschung nach Liganden, die höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Regioselektivitäten ermöglichen, führte zunächst zu den chelatbildenden Diphosphinen[82-87] und Diphosphoniten.[88-90] Verschiedene Parameter wie zum Beispiel der Einfluss unterschiedlicher Substituenten an den Phosphor-haltigen Liganden[91,92] oder der so genannte Bisswinkel[35,93] wurden in diesem Zusammenhang eingehend analysiert. Unter dem Bisswinkel versteht man den Winkel, welchen die beiden Phosphoratome zweizähniger Liganden bei der Anbindung an das Rhodium einschließen. Da die Katalysatorkomplexe der Diphosphine und Diphosphonite aber relativ geringe Aktivitäten aufweisen, haben sie bislang keine besondere Bedeutung erlangt.[94]

Eine andere wichtige Ligandengruppe stellen die Monophosphite dar.[95,96] Diese Verbindungen enthalten zwischen dem Phosphor und dem organischen Rest ein Sauerstoffatom, welches eine höhere Aktivität des Katalysator-Ligand-Komplexes hervorruft. Als organische Reste kommen unterschiedliche Alkyl- und Arylgruppen zum Einsatz. Durch eine teilweise Substitution der Wasserstoffatome an beispielsweise den Phenylringen gegen sehr voluminöse Gruppen wie die *tert*-Butylgruppe gelangt man zu einer Untergruppe (Abbildung 3-2). Diese so genannten "Bulky Phosphites" finden in der Forschung seit den frühen 80iger Jahren des letzten Jahrhunderts in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung Verwendung.[97]



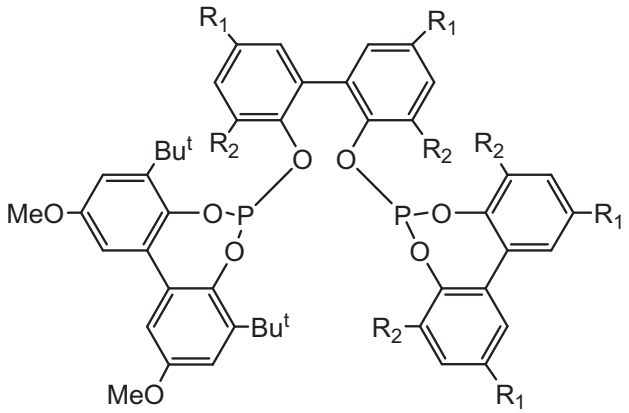
a R_1 = H, R_2 = OMe
b R_1 = Bu^t, R_2 = H
c R_1 = Bu^t, R_2 = Me

Abbildung 3-2. Struktur der "Bulky Phosphites".

Ein Vorteil dieser Monophoshite ist neben ihrer recht guten Oxidationsstabilität der große Kegelwinkel infolge der starken räumlichen Ausdehnung. Dadurch wird nur ein Molekül des Liganden an das Rhodiumzentrum angelagert.[98] Weitere Untersuchungen von Crous et al. haben gezeigt, dass in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auch Anteile des zweifach ligand-modifizierten Rhodiumzentrums gebildet werden.[99] Der hauptsächlich vorliegende einfach modifizierte Katalysator führt zu einem breiten Spektrum an hydroformylierbaren Alkenen. Weiterhin bewirken ihre elektronenziehenden Eigenschaften eine Schwächung der Bindungsstärke zwischen den CO-Liganden und dem Übergangsmetallatom. Die Folge ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, so dass auch sterisch stark gehinderte Olefine mit akzeptablen Geschwindigkeiten hydroformyliert werden.[97] Im Vergleich zum Triphenylphosphin (aktiver Katalysator enthält zwei Liganden) ist die geringe Abschirmung des Rhodiumzentrums aber gleichzeitig auch ein Nachteil der "Bulky Monophosphites".[100-102] Hohe Regioselektivitäten können infolge des größeren Isomerisierungsanteils nicht erreicht werden.

Aus diesem Grund rückten Ende der 80iger Jahre des 20. Jahrhunderts die "Bulky Diphosphites" in den Vordergrund (Abbildung 3-3).[103] Bei diesen von Bryant entwickelten

Verbindungen stellt das Bisphenol-Rückgrat die Basis der Ligandenklasse dar.[23] In Abhängigkeit von der Struktur konnte eine sehr große Steigerung der Selektivität erreicht werden.



a $R_1 = R_2 = H$
b $R_1 = OMe$, $R_2 = Bu^t$

Abbildung 3-3. Struktur der "Bulky Diphosphites".

Bis heute wird intensiv nach neuen Liganden geforscht, die höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Regioselektivitäten aufweisen wie beispielsweise den O-Acylphosphiten.[45,46] Zugleich erfolgt die Weiterentwicklung bereits bekannter Ligandenklassen wie den Phosphoniten[104] oder den Phosphonaten.[105] Vielversprechende Liganden stellen beispielsweise die Phosphor-modifizierten Calix[4]arene dar.[106,107] Heterozyklische Liganden, wie etwa Stickstoff-haltige, werden ebenfalls auf eine mögliche Hydroformylierungsaktivität hin untersucht.[108-112] Zu einem großtechnischen Einsatz dieser Substanzen kommt es in den meisten Fällen jedoch nicht, da ihre Herstellung häufig zu aufwendig und/oder teuer ist.

3.1.3 Einfluss der Temperatur

Im Vergleich zu den anderen Parametern kommt der Temperatur eine besondere Bedeutung zu, da deren Erhöhung eine exponentielle Zunahme der Geschwindigkeitskonstante k und der Reaktionsgeschwindigkeit v_R nach sich zieht. Beschrieben wird dies durch die Arrhenius-Gleichung mit deren Hilfe die Aktivierungsenergie E_a und der so genannte Stoßfaktor k_0 aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten berechnet werden können.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_a}{R \cdot T}} \qquad \text{(Gl. 3-1)}$$

Weiterhin hat die Temperatur einen Einfluss auf die Löslichkeit des Kohlenmonoxids und des Wasserstoffs im verwendeten Lösungsmittel. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer Abnahme der Gaslöslichkeiten von Kohlenmonoxid und in der Regel auch des Wasserstoffs.[113,114]

3.1.4 Einfluss des Druckes

Die Erhöhung der Konzentrationen des Wasserstoffs und des Kohlenmonoxids in der Reaktionslösung durch die Steigerung des Synthesegasdruckes hat nur bei Stofftransport-limitierungen einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Ist das nicht der Fall, dann erfolgt die Reaktion bereits mit der maximal möglichen Geschwindigkeit und eine Erhöhung des Druckes hat keine Auswirkung.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Zusammensetzung des Synthesegases, welches üblicherweise ein CO/H_2-Verhältnis von 1:1 aufweist, zu variieren. So wirkt sich zum Beispiel eine Erhöhung des Kohlenmonoxid-Partialdruckes negativ auf die Geschwindigkeits-konstante aus.[14,56,115] Der Grund ist im Katalysekreislauf zu finden. Infolge der erhöhten CO-Konzentration kommt es zur Bildung der inaktiven Spezies $(RCO)Rh(CO)_2(PPh_3)_2$ und $(RCO)Rh(CO)_3PPh_3$ (Abbildung 3-1 **H** und **J**). Ein zu geringer CO-Partialdruck kann dagegen eine Verclusterung des Rhodiums hervorrufen und damit zu einer verminderten Konzentration der katalytisch aktiven Substanz führen.

Ein leicht erhöhter Wasserstoff-Partialdruck hat dagegen einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit.[81,115] Das hat zwei Gründe. Zum einen ist eine Mindest-konzentration an H_2 notwendig, um die Bildung von inaktiven Rhodium-Dimeren zu verhindern (Gl. 3-2). Zum anderen ist auch die oxidative Addition des Wasserstoffs an den Acyl-Komplex von dessen Konzentration abhängig (Abbildung 3-1 **G**). Die weitere Erhöhung des H_2-Partialdruckes hat dagegen die Bildung eines höheren Anteils des gesättigten Kohlenwasserstoffes zur Folge.

$$2\ HRh(CO)_2(PPh_3)_2 \rightleftharpoons [Rh(CO)_2(PPh_3)_2]_2 + H_2 \qquad \text{(Gl. 3-2)}$$

3.1.5 Einfluss der Konzentrationen

Zwischen der Katalysatorkonzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht im Allgemeinen ein etwa linearer Zusammenhang. Bei einem höheren Rhodiumgehalt liegt mehr katalytisch aktive Substanz vor, so dass im gleichen Zeitraum ein höherer Umsatz erzielt wird.

Das Ligand-zu-Katalysator-Verhältnis spielt ebenfalls eine bedeutende Rolle. So konnte von Deshpande et al. gezeigt werden, dass es mit steigendem Verhältnis zu einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit kommt.[116] Der Grund besteht darin, dass es sich hierbei um ein dynamisches Gleichgewicht zwischen ligand-freiem und ligand-haltigem Katalysator handelt. Infolge der Erhöhung der Ligandkonzentration (bei unverändertem Rhodiumgehalt) wird dieses Gleichgewicht immer weiter auf die Seite der katalytisch aktiveren Spezies verschoben. Wird weiterhin Ligand hinzugefügt, durchschreitet die katalytische Aktivität ein Maximum, so dass sich eine zu hohe Konzentration negativ auswirkt. Erklären lässt sich dieser Sachverhalt durch eine vollständige Absättigung der Koordinationsstellen am Zentralatom, wodurch eine Anlagerung des Substrates erschwert bzw. nicht mehr möglich wird.

Der Einfluss der Olefinkonzentration richtet sich nach dem verwendeten Alken. Dessen Anlagerung an den Katalysator-Ligand-Komplex unterliegt einem Gleichgewicht. Ist diese Anbindung zum Beispiel durch ein sterisch gehindertes Olefin gehemmt, läuft die nachfolgende Umsetzung zum Aldehyd mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit ab. Aus diesem Grund kann die Eduktkonzentration nicht vernachlässigt und muss in der Geschwindigkeitsgleichung berücksichtigt werden.[98] Tritt diese Hemmung nicht auf und die Hydrogenolyse (reduktive Abspaltung des gebildeten Aldehydes) stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionschritt dar, ist die Hydroformylierungsgeschwindigkeit unabhängig von der Alkenkonzentration, da sie infolge des hohen Olefin-zu-Katalysator-Verhältnisses über einen sehr großen Umsatzbereich als konstant angesehen werden kann.[117]

3.1.6 Einfluss des Lösungsmittels

Der Einfluss des Lösungsmittels bei der Hydroformylierung besteht im unterschiedlichen Solvensverhalten. Zum einen kann eine hohe Viskosität die vollständige Durchmischung der Reaktionslösung erschweren und zum anderen können Substrat und Katalysator in verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich stark solvatisiert werden. Beide Größen können einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben.

Die Löslichkeit des Synthesegases stellt einen weiteren wichtigen Faktor dar.[113,114,116] Dieser Wert bestimmt maßgeblich den Synthesegaseintrag und kann unter Umständen auch zu einer Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Das ist der Fall, wenn die Umsetzung des Olefins eine höhere Menge an Synthesegas pro Zeiteinheit erfordert als das Lösungsmittel aufnehmen kann.

3.1.7 Einfluss der Rührgeschwindigkeit

Da die Rührgeschwindigkeit den Eintrag des Synthesegases in die Reaktionslösung mitbestimmt, spielt sie gerade bei kinetischen Untersuchungen eine wichtige Rolle. Wird sie zu klein gewählt, kommt es infolge des zu geringen Gaseintrages zu einer Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dadurch resultiert eine kleinere Geschwindigkeitskonstante als möglich, was zu falschen Parameterabhängigkeiten führt. Aus diesem Grund sind Gaseintragsrührer und hohe Rührgeschwindigkeiten zu bevorzugen, um einen größtmöglichen Synthesegaseintrag zu gewährleisten. Wird die Rührgeschwindigkeit dagegen zu hoch gewählt, kann es zur Ausbildung einer Trombe kommen. Die Reaktionslösung beginnt ebenfalls zu rotieren und es entsteht ein Wirbel. Dadurch verringert sich die Kontaktfläche von Rührer und Lösungsmittel was zu geringeren Konzentrationen des Kohlenmonoxids und des Wasserstoffs in der Reaktionslösung führt. Das kann beispielsweise durch die Verwendung von Gaseintragsrührern oder den Einbau von Strömungsbrechern behoben bzw. verringert werden.[118]

3.2 Kinetik

Die Kinetik, als Teilgebiet der physikalischen Chemie, beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf chemischer Reaktionen in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen wie zum Beispiel der Temperatur oder dem Druck.

3.2.1 Begriffsklärung

Im Folgenden werden die wichtigsten Begriffe der Kinetik kurz erläutert.[119]

3.2.1.1 Umsatz

Der Umsatz $U_{i,t}$ einer chemischen Reaktion gibt den zeitlichen Verbrauch eines Ausgangsstoffes i wieder. Zum Zeitpunkt t ist er definiert als der Quotient aus verbrauchter und eingesetzter Stoffmenge eines Eduktes $n_{i,0}$.

$$U_{i,t} = \frac{n_{i,0} - n_{i,t}}{n_{i,0}} \qquad \text{(Gl. 3-3)}$$

3.2.1.2 Ausbeute

Die Ausbeute $A_{i,t}$ ist ein Maß für die während einer chemischen Reaktion gebildeten Menge eines Reaktionsproduktes i. Sie lässt sich über das Verhältnis der in Abhängigkeit von der Zeit gebildeten Stoffmenge des Produktes $n_{i,t}$ zur eingesetzten Eduktstoffmenge n_0 berechnen.

$$A_{i,t} = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{n_0} \qquad \text{(Gl. 3-4)}$$

3.2.1.3 Selektivität

Wird das Edukt zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten umgesetzt, so gibt die Selektivität S_i an wie stark bzw. wenig bevorzugt die Bildung eines bestimmten Produktes i ist. Sie ist daher als Quotient der entstandenen Stoffmenge des betrachteten Produktes $n_{i,t}$ und der Summe der Stoffmengen aller gebildeten Verbindungen $n_{j,t}$ zu verstehen.

$$S_i = \frac{n_{i,t} - n_{i,0}}{\sum_{j=1}^{m} \left(n_{j,t} - n_{j,0} \right)} \qquad \text{(Gl. 3-5)}$$

Da vielfach der endständige Aldehyd das Zielprodukt von Hydroformylierungsreaktionen darstellt, wird in diesem Zusammenhang häufig das *n/iso*-Verhältnis für die Beschreibung der Selektivität verwendet. Dieses ergibt sich aus dem Quotienten der Stoffmengen von endständigem zu verzweigtem Hydroformylierungsanteil. Im Falle der Bildung mehrerer innenständiger Aldehyde werden diese nach Gleichung 3-5 aufsummiert.

Die Selektivität stellt ferner ein wichtiges Kriterium für die Bewertung eines Katalysatorsystems dar, da sie hauptsächlich durch den verwendeten Liganden beeinflusst wird. Eine Veränderung des *n/iso*-Verhältnisses kann aber auch durch die Variation der anderen Reaktionsparameter hervorgerufen werden.

3.2.1.4 Reaktionsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit einer homogen katalysierten chemischen Reaktion v_R beschreibt die Änderung der Stoffmenge n der betrachteten Verbindung in Abhängigkeit vom Reaktionsvolumen V und der Zeit t. Die Ausgangsstoffe A erhalten dabei ein negatives und die gebildeten Produkte P ein positives Vorzeichen. Die Stöchiometrie der Reaktion wird durch den Faktor ν berücksichtigt (Gl. 3-6).

$$v_R = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{V \cdot dt} = \frac{1}{\nu_P} \cdot \frac{dn_P}{V \cdot dt} \qquad \text{(Gl. 3-6)}$$

3.2.1.5 Reaktionsordnung

Chemische Reaktionen setzen sich häufig aus einer Abfolge mehrerer Einzelreaktionen, den so genannten Elementarreaktionen, zusammen. Aus der Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Substanzen ergibt sich die Reaktionsordnung. Die stöchiometrischen Faktoren der betrachteten Reaktion gehen als Potenz der Konzentration des jeweiligen Stoffes in die Geschwindigkeitsgleichung ein. Die Reaktionsordnung kann entweder auf eine bestimmte Verbindung oder auf die gesamte Reaktion, zum Beispiel eine komplexe Reaktion, in der ein oder mehrere Reaktanden an mehr als einer Elementarreaktion teilnehmen, bezogen werden.

Im Folgenden werden geschlossene Systeme betrachtet, deren Volumina sich über die Zeit nur geringfügig verändern. Infolgedessen kann bei allen Substanzen anstelle der Stoffmenge die Konzentration (c_A oder [A]) verwendet werden. Die Herleitungen der Geschwindigkeitsgesetze werden verkürzt dargestellt bzw. zum Teil ganz darauf verzichtet. Für ausführlichere Ableitungen sei auf die Literatur verwiesen.[119-122]

Reaktionen 0. Ordung

Ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion (Gl. 3-7) mit der Zeit nicht, handelt es sich um eine Reaktion 0. Ordnung. Das bedeutet sie ist unabhängig von der Konzentration des Reaktanden A. Die Ableitung der Konzentration nach der Zeit ist stets konstant und entspricht der Geschwindigkeitskonstante k (Gl. 3-8).

$$A \longrightarrow P \qquad \text{(Gl. 3-7)}$$

$$v_R = -\frac{d[A]}{dt} = k \qquad \text{(Gl. 3-8)}$$

Reaktionen pseudo-nullter Ordnung

Einen Spezialfall stellen Reaktionen pseudo-nullter Ordnung dar. Derartige Umsetzungen sind formal von der Konzentration des Eduktes abhängig. Da diese Verbindung sich jedoch in einem dynamischen Gleichgewicht mit einer anderen Substanz befindet, die in einem sehr großen Überschuss vorliegt, kann die Konzentration von Ersterer als konstant angesehen

werden (siehe unten: Gleichgewichtsreaktionen). Folglich geht dessen Konzentration nicht mit in das Geschwindigkeitsgesetz ein und eine Reaktion nullter Ordnung resultiert.

Reaktionen 1. Ordnung

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer einfachen, katalysierten Reaktion 1. Ordnung (Gl. 3-7) berechnet sich nach:

$$v_R = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A] \qquad \text{(Gl. 3-9)}$$

Nach der Integration ergibt sich Gleichung 3-10, welche entlogarithmiert (Gl. 3-11) oder weiter umgeformt werden kann (Gl. 3-13).

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k \cdot t \qquad \text{(Gl. 3-10)}$$

$$[A]_t = [A]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \qquad \text{(Gl. 3-11)}$$

Mit Hilfe von Gleichung 3-11 kann die noch vorhandene Konzentration des Reaktanden A zu jedem beliebigen Zeitpunkt t bei Kenntnis der Geschwindigkeitskonstanten k berechnet werden.

Wie bereits angemerkt, kann Gleichung 3-10 aber auch mit dem Umsatz (Gl. 3-12) kombiniert und auf diesem Wege die Geschwindigkeitskonstante bei Kenntnis der Konzentrationen von A zum Start- sowie zu verschiedenen Zeitpunkten aus dem Anstieg der sich ergebenden Geraden ermittelt werden (Gl. 3-13).

$$U = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} = 1 - \frac{[A]_t}{[A]_0} \rightarrow \frac{[A]_t}{[A]_0} = 1 - U \qquad \text{(Gl. 3-12)}$$

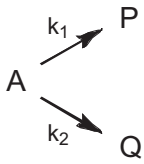
$$-\ln(1-U) = k \cdot t \qquad \text{(Gl. 3-13)}$$

Gleichung 3-13 führt jedoch nur zu korrekten Ergebnissen, wenn keine oder nur sehr geringe Anteile an Nebenprodukten gebildet werden. Dies gilt ebenfalls für die nachfolgend zu besprechenden Reaktionen.

Weiterhin ist zu beachten, dass die Geschwindigkeitskonstante k eine scheinbare Konstante darstellt, die zusätzlich die Beiträge der Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck sowie die Konzentrationen von Katalysatorprecursor und Ligand enthält.

Parallelreaktionen 1. Ordnung

Parallelreaktionen 1. Ordnung stellen erneut einen Spezialfall dar. Hierbei kommt es zur Bildung von zwei oder mehreren Produkten, die unabhängig voneinander mit individuellen Geschwindigkeitskonstanten gebildet werden. Eine einfache Parallelreaktion 1. Ordnung zeigt (Gl. 3-14):



(Gl. 3-14)

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die gesamte Umsetzung ergibt sich aus der Summe der Konstanten der Einzelreaktionen und kann nach Gleichung (Gl. 3-13) erhalten werden. Tritt keine gegenseitige Beeinflussung der Produkte untereinander auf, sind die Selektivitäten stets konstant. Durch Multiplikation der ermittelten Geschwindigkeitskonstante für die Gesamtreaktion mit den jeweiligen Werten für die Selektivität (Kap. 3.2.1.3) sind damit die individuellen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zugänglich.

Folgereaktionen 1. Ordnung

Eine Folgereaktion 1. Ordnung stellt einen Spezialfall einer Reaktion 1. Ordnung dar. Der Ausgangsstoff A wird zunächst zu einem Zwischenprodukt P umgesetzt, welches aufgrund geringer Stabilität oder hoher Reaktivität zum Endprodukt Q weiterreagiert:

$$A \longrightarrow P \longrightarrow Q \qquad \text{(Gl. 3-15)}$$

Auf eine Ableitung der sich daraus ergebenden Geschwindigkeitsgleichungen der einzelnen Spezies soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Reaktionen 2. Ordnung

Der einfachste Fall einer Reaktion 2. Ordnung wird durch die Reaktion zweier Teilchen der Sorte A zu einem Produkt P charakterisiert:

$$2\,A \longrightarrow P \qquad \text{(Gl. 3-16)}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umsetzung ergibt sich aus der nachfolgenden Gleichung:

$$v_R = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \qquad \text{(Gl. 3-17)}$$

Das Ergebnis der Integration stellt folgende Gleichung dar:

$$[A]_t = \frac{1}{2 \cdot k \cdot t + \frac{1}{[A]_0}} \qquad \text{(Gl. 3-18)}$$

Eine solche Reaktion kann ebenso zwischen zwei Teilchen unterschiedlicher Sorte auftreten:

$$A + B \longrightarrow P \qquad \text{(Gl. 3-19)}$$

In diesem Fall ergibt sich für die Ausgangsstoffe A und B nachstehendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] \qquad \text{(Gl. 3-20)}$$

Sind die Anfangskonzentrationen der Stoffe A und B gleich ($[A]_0=[B]_0$), kann zur Berechnung der Konzentrations-Zeit-Verläufe erneut Gleichung 3-18 herangezogen werden. Liegt einer der beiden Reaktanden zum Startzeitpunkt t_0 in großem Überschuss vor, so kann dessen Konzentration als konstant angesehen werden und ein Ausdruck analog Gleichung 3-11 resultiert. In diesem Fall ergibt sich eine effektive Geschwindigkeitskonstante, die die Konzentration des im Überschuss vorliegenden Ausgangsstoffes beinhaltet.

Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Reaktionen mit einer Ordnung von drei oder höher, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden.

Gleichgewichtsreaktionen

Neben den bisher betrachteten irreversiblen Reaktionen gibt es so genannte Gleichgewichtsreaktionen, bei denen eine Reaktion sowohl in die eine als auch in die umgekehrte Richtung verläuft (Gl. 3-21). Dies ist in der Katalyse beispielsweise bei der Isomerisierung von Doppelbindungen der Fall.

$$A \underset{k_{rück}}{\overset{k_{hin}}{\rightleftharpoons}} P \qquad \text{(Gl. 3-21)}$$

Damit ergibt sich folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v_R = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[P]}{dt} = k_{hin} \cdot [A] - k_{rück} \cdot [P] \qquad \text{(Gl. 3-22)}$$

Unter Verwendung der Gleichung 3-23, anschließender Integration sowie dem Einsetzen der Gleichgewichtskonzentration [A]*, welche aus der Beziehung d[A]/dt = 0 resultiert (Gl. 3-24),

kann Gleichung 3-25 für die Berechnung der Konzentration von A zu einem beliebigen Zeitpunkt abgeleitet werden.

$$[P] = [A]_0 - [A] \qquad \text{(Gl. 3-23)}$$

$$[A]^* = \frac{k_{rück} \cdot [A]_0}{k_{hin} + k_{rück}} \qquad \text{(Gl. 3-24)}$$

$$[A]_t = \frac{[A]_0 - [A]^* + [A]^* \cdot e^{(k_{hin}+k_{rück})\cdot t}}{e^{(k_{hin}+k_{rück})\cdot t}} \qquad \text{(Gl. 3-25)}$$

3.2.1.6 Turnover Number und Turnover Frequency

Als weitere Kennzahlen zur Charakterisierung eines Katalysators können die Turnover Number (TON) und die Turnover Frequency (TOF) herangezogen werden. Die TON, welche auch als Umsatzzahl bezeichnet wird, stellt ein Maß für die Katalysatorproduktivität dar (Gl. 3-26). Sie liefert eine Aussage über die Stoffmenge an Produkt, die pro eingesetzte Stoffmenge an Katalysator gebildet wird.

$$TON = \frac{n_{Produkt}}{n_{Katalysator}} \qquad \text{(Gl. 3-26)}$$

Die Turnover Number sollte > 1 sein damit von Katalyse gesprochen werden kann. In der Regel findet man für die TON Werte zwischen 100 und einer Million.

Die Turnover Frequency ist ähnlich definiert wie die Turnover Number, berücksichtigt jedoch zusätzlich noch die Zeit (Gl. 3-27). Sie charakterisiert die Aktivität des Katalysators. Die erzielbare Bandbreite für die TOF hängt stark von den gewählten Reaktionsbedingungen ab.

$$TOF = \frac{n_{Produkt}}{n_{Katalysator} \cdot t} \qquad \text{(Gl. 3-27)}$$

Neben der Temperatur und dem Druck spielt dabei hauptsächlich der verwendete Ligand eine Rolle. Ein in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung häufig untersuchtes Olefin stellt das Octen-1 dar. Mit einem Phosphonitliganden wurde durch Selent et al. bei 120 °C und 50 bar Synthesegasdruck mit diesem Edukt eine Turnover Frequency von > 83.600 h^{-1} erreicht.[47] Der Einsatz isomerer *n*-Octene als Ausgangsstoff führte dagegen unter unveränderten Reaktionsbedingungen mit 1.000 h^{-1} zu einem deutlich geringeren Wert. Als weiteres Beispiel ist das langkettige Dodecen-1 zu nennen. Mit dem BIPHEPHOS-Liganden, einem "Bulky Diphosphite", wurde durch Vogl et al. bei einer Reaktionstemperatur von

140 °C und einem Synthesegasdruck von 30 bar eine TOF von 44.000 h^{-1} bestimmt.[49] Borrmann et al. ermittelten für dieses terminale Olefin unter Verwendung von Polyethylenglykol als Ligand bei 100 °C und 80 bar lediglich eine Turnover Frequency von 608 h^{-1}.[30]

3.2.2 Kinetische Untersuchungen

Das Ziel kinetischer Untersuchungen ist die Charakterisierung des Einflusses der beschriebenen Parameter (Kap. 3.1.2 bis 3.1.7) auf den Umsatz, die Ausbeute, die Selektivität und die Reaktionsgeschwindigkeit der betrachteten Reaktion.[123] Das Ergebnis ist häufig ein formal-kinetisches Modell zur Vorausberechnung des Umsatzes bzw. der Restkonzentration eines Eduktes in Abhängigkeit von der Zeit.[124-126] Ein weiteres Augenmerk wird auf die Aufklärung des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus und die Bildung der in sehr geringen Konzentrationen auftretenden Zwischenprodukte gelegt (Kap. 3.1.1).[127] Die Forschung nach geeigneten Analysemethoden bzw. die Herabsetzung der Nachweisgrenzen etablierter Verfahren ist entsprechend groß. Die Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes stellt ein gleichermaßen intensiv untersuchtes Gebiet dar.

Aus reaktionstechnischer Sicht spielen kinetische Untersuchungen zum Beispiel bei der Reaktorauslegung eine wichtige Rolle. Fragestellungen, die es hier unter anderem zu beantworten gilt, sind:

a) Welche Wärmetönung entsteht bei isothermer Reaktionsführung? Muss die Reaktionslösung gekühlt oder erhitzt werden?

b) Soll der Prozess im Batch- (Satzreaktor) oder kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden?

c) Welche Reaktionsbedingungen müssen gewählt werden, um bestmögliche Werte für den Umsatz, die Ausbeute sowie die Selektivität zu erzielen? Wie kann die Anzahl und/oder das Ausmaß an Nebenreaktionen möglichst gering gehalten werden?

3.2.3 Der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt

Der Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Katalysezyklus der Hydroformylierung wurde unter anderem in einer Studie von van Rooy et al. nachgegangen.[98] Dazu wurden die entsprechenden Kinetiken unter Verwendung der Liganden Triphenylphosphin und einem "Bulky Phosphite" miteinander verglichen. Im Fall des Triphenylphosphins wurde die Anlagerung des Alkens an das Rhodiumzentrum als

limitierender Reaktionsschritt identifiziert. Im Gegensatz dazu stellt bei Verwendung eines "Bulky Phosphites" aufgrund der geringeren sterischen Hinderung im Allgemeinen die reduktive Abspaltung des gebildeten Aldehydes, auch als Hydrogenolyse bezeichnet, den langsamsten Schritt im Katalysekreislauf dar.[101] Ist das Olefin dagegen sterisch stark gehindert, kann sich erneut die Anlagerung an das Rhodiumzentrum als geschwindigkeitsbestimmend herausstellen. Eine theoretische Arbeit von Sparta et al., in der Übergangszustände berechnet wurden, beschäftigt sich ebenfalls mit diesem Thema.[128] Daraus ergibt sich, dass neben der Sterik auch die elektronischen Eigenschaften des Liganden eine Rolle spielen. Demnach stellt bei ligand-freien Katalysatoren und solchen mit elektronenziehenden Liganden wie den Phosphiten in der Regel die Hydrogenolyse den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Bei elektronenschiebenden Liganden wie den Phosphinen wiederum wirkt sich die Koordination des Olefins an den Katalysator-Ligand-Komplex (Abbildung 3-1 **C**) bzw. die Insertion in die Rhodium-Wasserstoff-Bindung (Abbildung 3-1 **D**) limitierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

4 Ergebnisse

4.1 Auswahl der Modellolefine

Aus Kostengründen werden für industrielle Prozesse keine hoch reinen Edukte eingesetzt. Bei den Ausgangsstoffen handelt es sich vorwiegend um Mischungen verschiedener Bindungs- und Strukturisomere mit unterschiedlichen Merkmalen. Dazu zählt beispielsweise die Stellung der Doppelbindung in der Kohlenstoffkette, die Möglichkeit zur Isomerisierung, Verzweigungen in der Kohlenstoffkette oder die sterische Hinderung durch voluminöse Substitutenten. Das Gemisch der ausgewählten Modellolefine, welche im Folgenden vorgestellt werden, soll möglichst viele dieser Charakteristika widerspiegeln.

4.1.1 3,3-Dimethylbuten-1

Eines der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkene ist das 3,3-Dimethylbuten-1 (Abbildung 4-1). Aufgrund der benachbarten *tert*-Butylgruppe ist eine Isomerisierung der Doppelbindung nicht möglich. Bedingt durch den verwendeten Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit-Liganden (Abbildung 7-1) wird neben dem endständigen 4,4-Dimethylpentanal auch das verzweigte 2,3,3-Trimethylbutanal gebildet.

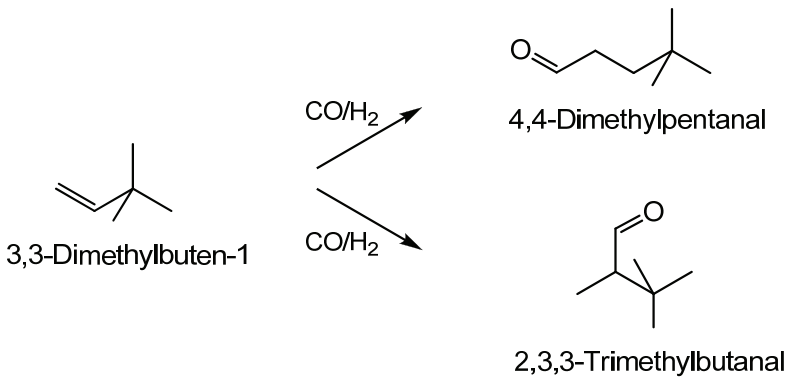


Abbildung 4-1. Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu den entsprechenden Aldehyden.

4.1.2 4,4-Dimethylpenten-1

Das 4,4-Dimethylpenten-1 weist eine um ein C-Atom längere Kohlenstoffkette auf. Neben der Hydroformylierung zum linearen 5,5-Dimethylhexanal und dem verzweigten 2,4,4-Trimethylpentanal ist eine Isomerisierung der Doppelbindung zum thermodynamisch stabileren 4,4-Dimethylpenten-2 möglich (Abbildung 4-2). Im Verlauf der Reaktion stellt sich nach der Umsetzung des 4,4-Dimethylpenten-1 in Abhängigkeit von den Reaktions-

bedingungen ein Gleichgewicht zwischen beiden Edukten ein. Aus diesem Isomerengleichgewicht heraus erfolgt die weitere Bildung der Aldehyde. Theoretisch kann noch ein dritter Aldehyd, das 2-Ethyl-3,3-dimethylbutanal, entstehen. Infolge der hohen sterischen Hinderung durch die *tert*-Butylgruppe und der damit verbundenen sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte die Bildung des 2-Ethyl-3,3-dimethylbutanals mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysator-Ligand-Komplex nicht nachgewiesen werden.

Das innenständige 4,4-Dimethylpenten-2 kann als *cis*- oder *trans*-Verbindung vorliegen. Eine Unterscheidung dieser Substanzen war aufgrund der großen Anzahl der zu trennenden Edukt- und Produktpeaks mit der verwendeten GC-Methode nicht möglich. Durch den sterischen Anspruch der *tert*-Butylgruppe ist ein Gleichgewicht zugunsten der *trans*-Verbindung zu erwarten. Das verzweigte 2,4,4-Trimethylpentanal wird daher als chiraler Aldehyd in der *R*- und der *S*-Konfiguration gebildet, welche mit einer geeigneten chiralen GC-Säule unterschieden werden können. Da der Ligand jedoch keine asymmetrische Struktur aufweist, wird eine Gleichverteilung der Konfigurationen vermutet. Aus diesem Grund wurde auf eine nähere Untersuchung dieses Sachverhaltes verzichtet.

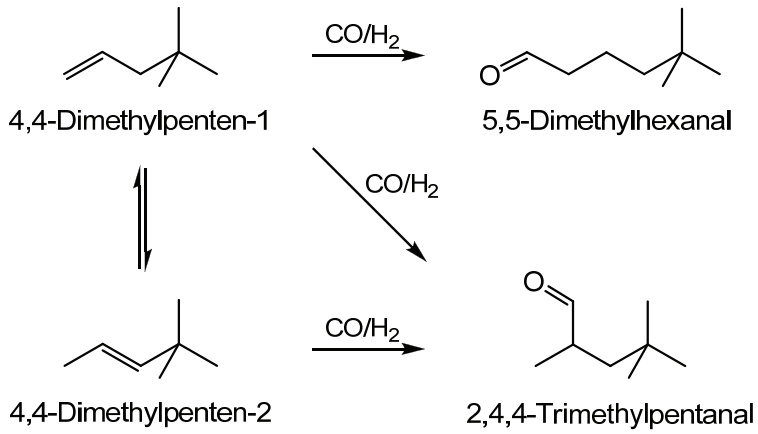


Abbildung 4-2. Hydroformylierung des 4,4-Dimethylpenten-1.

4.1.3 *trans*-Octen-4

Das *trans*-Octen-4 stellt das komplexeste System von allen untersuchten dar. Bedingt durch die Abwesenheit von Methylverzweigungen in der Kohlenstoffkette erfolgt eine Isomerisierung bis zum Octen-1. Aufgrund des induktiven Effektes durch die Alkylgruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung ist eine Gleichgewichtszusammensetzung zu erwarten, in der die Isomere des Octen-4 den größten und das Octen-1 den geringsten Anteil aufweist.

Die geringe Abschirmung des Zentralatoms durch den verwendeten Phosphitliganden (Abbildung 7-1) hat zur Folge, dass jedes Isomer zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt

wird (Abbildung 4-3). Bei den *iso*-Aldehyden handelt es sich um chirale Verbindungen. Eine chirale GC-Säule wurde aus dem bereits genannten Grund nicht verwendet (Kap. 4.1.2).

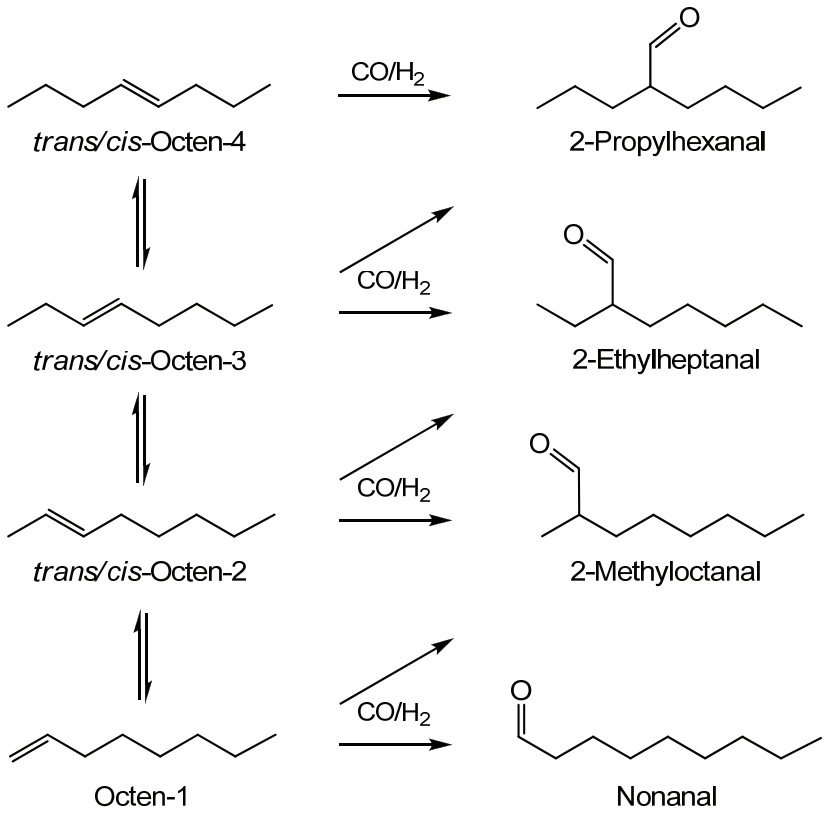


Abbildung 4-3. Reaktionsschema des *trans*-Octen-4.

4.1.4 *cis*-Cycloocten

Das *cis*-Cycloocten als zyklisches Substrat erlaubt infolge seiner Ringstruktur nur die Bildung eines einzigen Hydroformylierungsproduktes, des Cyclooctancarbaldehyds (Abbildung 4-4).

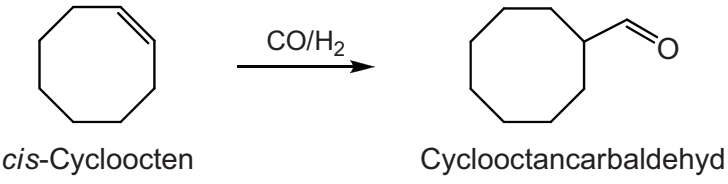


Abbildung 4-4. Umsetzung des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd.

Ferner kann eine Isomerisierung zum *trans*-Cycloocten erfolgen. Mit einer geeigneten GC-Methode wären auch Aussagen zu dieser Kinetik möglich. Infolge der großen Anzahl an Substanzen, die bei den Messungen mit dem Olefingemisch im GC unterschieden werden

müssen, war eine Auftrennung der Peaks des *cis*- und des *trans*-Olefins indes nicht möglich (Kap. 7.1.7). Das *cis*-Cycloocten weist eine einfache und eindeutige Kinetik auf und sollte sich daher gut als Monitorolefin eignen.

4.1.5 2,4,4-Trimethylpenten-2

Infolge der starken sterischen Hinderung durch die *tert*-Butyl- sowie den Methylgruppen in Nachbarschaft zur Doppelbindung erfolgt ausgehend vom 2,4,4-Trimethylpenten-2 zunächst die Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 bevor das Hydroformylierungsprodukt, das 3,5,5-Trimethylhexanal, gebildet wird (Abbildung 4-5). Dass zu einem sehr geringen Anteil auch die direkte Hydroformylierung unter Bildung des 2-*tert*-Butyl-3-methylbutanals stattfindet, konnte durch Borrmann et al. nachgewiesen werden.[30] Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Bildung des verzweigten Aldehydes nicht beobachtet werden.

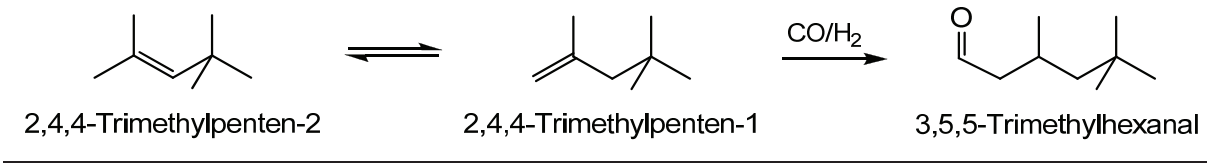


Abbildung 4-5. Isomerisierung und Hydroformylierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2.

Infolge des elektronenschiebenden Effektes der Methyl- sowie der *tert*-Butylgruppe wurde für die 2,4,4-Trimethylpentene zunächst ein thermodynamisches Gleichgewicht erwartet, welches weit auf der Seite des 2,4,4-Trimethylpenten-2 liegt. Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung von Karinen et al. widerlegen diese Vermutung.[129] Demzufolge verursacht die *tert*-Butylgruppe in Nachbarschaft zur Doppelbindung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 eine starke sterische Abstoßung wodurch diese Substanz im Vergleich zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 eine geringere Stabilität aufweist. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieses Gleichgewicht geringfügig zugunsten des innenständigen Doppelbindungsisomers.

Bei allen untersuchten Olefinen treten Nebenreaktionen wie die Hydrierung der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen und/oder die Hydrierung zum gesättigten Kohlenwasserstoff auf. Die Bildung der Alkohole erfolgt nur in Spuren bei hohen Umsätzen. Die Ausbeute der Alkane variiert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen, beträgt im Allgemeinen aber nicht mehr als 5 %. Daher wurden die Anteile dieser Nebenprodukte bei der Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung der Edukte nicht entfernt.

4.2 Messungen in Diphyl als Lösungsmittel

Das Diphyl® ist ein kommerziell erhältliches technisches Lösungsmittel, welches eine Mischung aus Biphenyl und Diphenylether im Verhältnis 1:3 darstellt. Seine industrielle Verwendung ergibt sich aus der hohen Siedetemperatur von > 250 °C (Tabelle 7-2). Da auch die bei der Hydroformylierung gebildeten Aldehyde vergleichsweise hohe Siedetemperaturen aufweisen, eignet es sich hervorragend für die thermische Produktaufarbeitung bei technischen Prozessen, beispielsweise mittels Dünnschichtverdampfer.

4.2.1 Vorversuche

Um geeignete Reaktionsbedingungen besonders im Hinblick auf die Katalysatorkonzentration, die Temperatur und den Druck für die folgenden Messungen mit dem Olefingemisch zu finden, wurden zunächst Vorversuche durchgeführt. Die in Tabelle 4-1 zusammengefassten Bedingungen wurden als Standardbedingungen festgelegt und ausgehend davon die einzelnen Parameter untersucht.

Tabelle 4-1. Ermittelte Standardbedingungen für die Hydroformylierung.

T	p	c_{Rh}	L/Rh	Olefin/Rh	Rührgeschwindigkeit
[°C]	[bar]	[ppm]			[U/min]
100	20	40	20:1	ca. 7.500:1	1.000

Jeder Versuchsansatz bezieht sich auf eine Gesamtmasse von 58 g bestehend aus Rhodiumprecursor, Ligand, Reaktanden und Lösungsmittel. Der Anteil der Edukte an der Gesamtmasse wurde auf 18 g festgelegt. Aufgrund unterschiedlicher molarer Massen und Dichten der Alkene resultieren somit verschiedene Olefin-zu-Rhodium-Verhältnisse. Die diesbezügliche Angabe in Tabelle 4-1 bezieht sich ein einzelnes Edukt bzw. alle Ausgangsstoffe in der Mischung. Das 3,3-Dimethylbuten-1, das 4,4-Dimethylpenten-1 sowie das *trans*-Octen-4 sind im Olefingemisch zu ca. 20 % enthalten. Der Anteil des *cis*-Cyclooctens beträgt rund 30 % und der des 2,4,4-Trimethylpenten-2 etwa 10 % (Kap. 7.1.2). Als Ligand wurde das Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit (TDTBPP) verwendet (Abbildung 7-1).

Weitere Angaben zur Versuchsdurchführung, der gaschromatographischen Probenauswertung sowie zur Reproduzierbarkeit der Autoklaven- und GC-Messungen sind in Kapitel 7 aufgeführt.

4.2.2 Einzelmessungen

In verschiedenen separaten Messungen wurde zunächst das Verhalten der ausgewählten Alkene unter den ermittelten Standardbedingungen untersucht.

3,3-Dimethylbuten-1

Für das 3,3-Dimethylbuten-1 konnte die erwartete starke Zunahme des Umsatzes mit der Zeit gefunden werden (Abbildung 4-6). Die Auftragung von –ln(1-U) gegen die Zeit liefert über einen großen Umsatzbereich eine Gerade und bestätigt eine Reaktion 1. Ordnung. Das Hauptprodukt der Hydroformylierung stellt mit einer Ausbeute von rund 94 % nach einer Reaktionszeit von acht Stunden das endständige 4,4-Dimethylpentanal dar. Das verzweigte 2,3,3-Trimethylbutanal wird aufgrund der sterischen Hinderung durch die *tert*-Butylgruppe lediglich zu einem geringen Anteil von ca. 5 % gebildet. Daraus ergibt sich ein *n/iso*-Verhältnis von 19:1. Da beide Aldehyde von Anfang an gebildet werden und sich die Selektivitäten während der gesamten Reaktionszeit nur wenig ändern, handelt es sich um eine Parallelreaktion 1. Ordnung bezüglich des 3,3-Dimethylbuten-1.

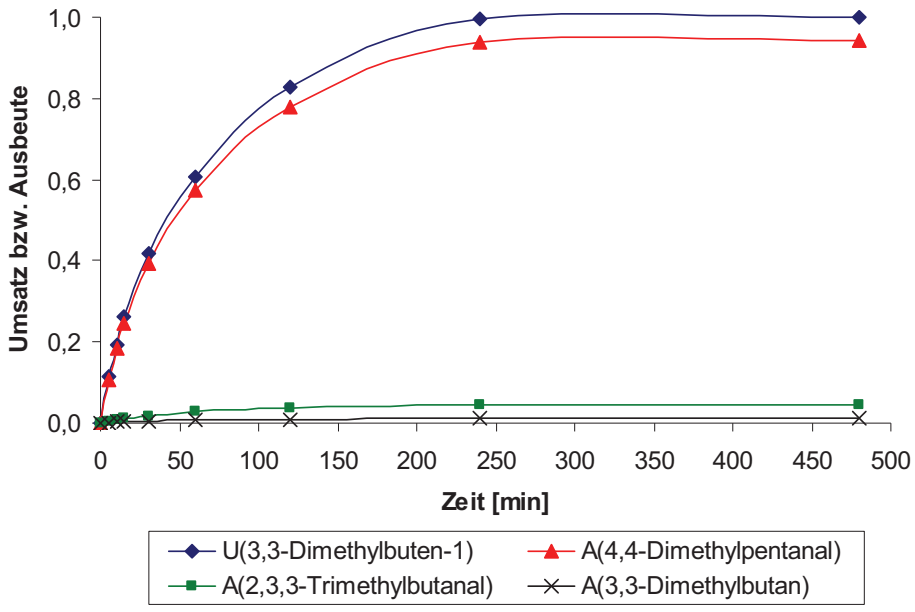


Abbildung 4-6. Reaktionsverlauf des 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 10.000:1.

4,4-Dimethylpenten-1

Das endständige 4,4-Dimethylpenten-1 reagiert mit einer sehr hohen Geschwindigkeit ab. Bereits nach fünf Minuten ist ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht (Abbildung 4-7).

Davon entfallen jedoch etwa 50 % auf die Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren (induktiver Effekt der Methylgruppe) aber sterisch stärker gehinderten 4,4-Dimethylpenten-2. Der übrige Umsatzanteil verteilt sich auf die beiden Aldehyde. Die Bildung des dritten möglichen Hydroformylierungsproduktes, des 2-Ethyl-3,3-dimethylbutanals, wurde nicht beobachtet.

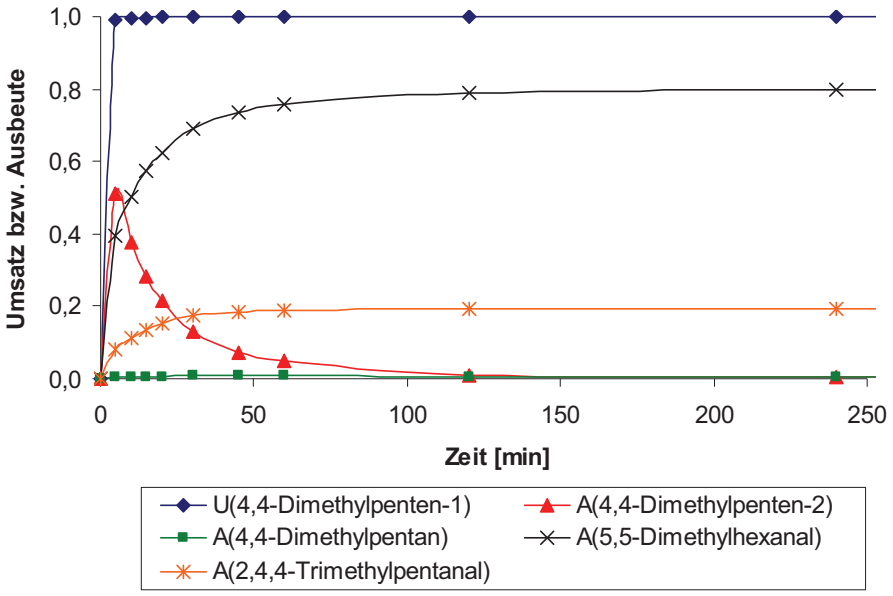


Abbildung 4-7. Hydroformylierung des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.500:1.

Nachdem das 4,4-Dimethylpenten-1 zu großen Teilen hydroformyliert bzw. zum 4,4-Dimethylpenten-2 isomerisiert ist, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren ein. Aufgrund des stabilisierenden Effektes der elektronenschiebenden Methylgruppe liegt das thermodynamische Gleichgewicht weit auf der Seite des innenständigen Isomers. Aus diesem Gleichgewicht heraus erfolgt im Anschluss die weitere Umsetzung. Die Hydroformylierung des 4,4-Dimethylpenten-2 zum 2,4,4-Trimethylpentanal sowie die Isomerisierung zurück zum 4,4-Dimethylpenten-1 finden parallel statt.

Infolge der sehr schnellen endständigen Hydroformylierung stellt das 5,5-Dimethylhexanal mit einer Ausbeute von etwa 80 % das Hauptprodukt dar. Das verzweigte 2,4,4-Trimethylpentanal wird zu rund 19 % gebildet, woraus ein *n/iso*-Verhältnis von etwa 4:1 resultiert.

trans-Octen-4

Das *trans*-Octen-4 wird aufgrund der geringen Abschirmung des Rhodiumatoms durch den TDTBPP-Liganden ebenfalls mit einer relativ hohen Geschwindigkeit umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten beträgt dessen Umsatz bereits über 80 %. Zu diesem

Zeitpunkt fällt die Gesamtaldehydausbeute mit etwa 20 % hingegen noch gering aus. Aufgrund der innenständigen Doppelbindung und der damit verbundenen deutlich geringeren Hydroformylierungsgeschwindigkeit, verglichen mit der endständigen Umsetzung zu den entsprechenden Aldehyden, ist zunächst die Isomerisierung vorherrschend.

Die Ausbeuten der einzelnen Isomere nehmen zum Octen-2 hin immer weiter ab (Abbildung 4-8). Das endständige Octen-1 wird nur zu Anteilen von < 1 % gebildet. Das hängt nicht zuletzt mit der gleichzeitig stattfindenden Umsetzung zu den jeweiligen Aldehyden zusammen, da es zu einem deutlichen Anstieg der Hydroformylierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Verschiebung der Doppelbindung zum Ende der Kohlenstoffkette kommt. Auffällig sind die größeren Ausbeuten der *trans*-Isomere des Octen-3 und des Octen-2. Die Ausbeuten der *cis*-Olefine fallen wesentlich geringer aus. Vermutlich werden sie infolge der geringeren sterischen Hinderung mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten hydroformyliert. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation der stärker gehinderten *trans*-Verbindungen.

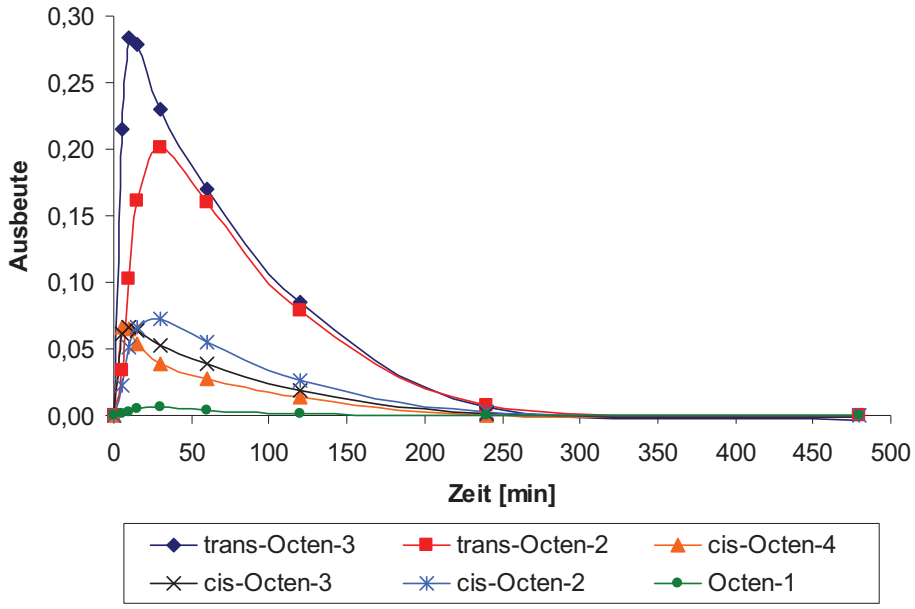


Abbildung 4-8. Isomerenausbeuten des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1.

Das durch Behr et al. im Zuge der isomerisierenden Hydroformylierung ermittelte Gleichgewicht der Octenisomere ist mit der Eduktzusammensetzung der separaten Untersuchung vergleichbar (Tabelle 4-2).[44] Die unterschiedlichen Werte für das Octen-4, das Octen-2 und das Octen-1 sind auf die Reaktionsbedingungen zurückzuführen, unter welchen die Zusammensetzungen bestimmt wurden. Die Ursache für die geringen Anteile des Octen-2 sowie des Octen-1 bei der Einzelmessung stellt die gleichzeitig erfolgende Hydroformylierung zu den entsprechenden Aldehyden dar, deren Reaktionsgeschwindigkeit

vom Octen-4 zum Octen-1 ungleichmäßig zunimmt. Im Vergleich zum Octen-4 und dem Octen-3 fallen die Hydroformylierungsgeschwindigkeiten des Octen-2 sowie des Octen-1 deutlich höher aus. Im Gegensatz dazu haben Behr et al. zur Unterdrückung der Hydroformylierung mit einem Synthesegasdruck von lediglich 5 bar gearbeitet und keinen Liganden verwendet. Der Unterschied in den Reaktionstemperaturen hat ebenfalls einen Einfluss auf die Gleichgewichtszusammensetzung der Octenisomere.

Tabelle 4-2. Gegenüberstellung der ermittelten Zusammensetzungen der Octenisomere.

Isomer	**Gleichgewichtszusammensetzung nach Behr et al.**[1]	**Zusammensetzung bei der Einzelmessung**[2]
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Octen-1	2	0
Octen-2	11	6
Octen-3	28	29
Octen-4	59	65

[1] T = 125 °C; t = 45 min. [2] T = 100 °C; t = 5 min.

Die große räumliche Ausdehnung des verwendeten Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphits hat zur Folge, dass der aktive Rhodiumkatalysator überwiegend nur einen Liganden enthält (Abbildung 7-1). Das Rhodiumatom wird daher nicht so stark abgeschirmt wie beispielsweise durch den Triphenylphosphinliganden, welcher in der katalytisch aktiven Spezies zweimal an das Rhodiumzentrum angebunden ist. Dadurch wird die Hydroformylierung von Olefinen mit internen Doppelbindungen erleichtert. Für das wenig gehinderte *trans*-Octen-4 hat es aber die Konsequenz, dass alle der vier möglichen Aldehyde gebildet werden. Das gegenseitige Wechselverhältnis von Isomerisierung und Hydroformylierung führt zu einer relativ geringen *n*-Selektivität. Das Hauptprodukt der Hydroformylierung stellt mit ca. 35 % Ausbeute das 2-Methyloctanal dar (Abbildung 4-9). Dieser Umstand ist in dem besonders günstigen Verhältnis der Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Hydroformylierung begründet. Ein geringer Beitrag stammt vermutlich vom Octen-1, aus dem ebenso das 2-Methyloctanal entstehen kann. Die restlichen Aldehyde weisen nahezu gleiche Ausbeuten von ca. 20 % auf. Das *n/iso*-Verhältnis ist zu Beginn der Reaktion den Erwartungen entsprechend sehr gering. Die sofort einsetzende Isomerisierung führt zu einem raschen Anstieg auf einen Wert von etwa 3:10, welcher über die weitere Reaktionszeit konstant bleibt.

Vom technischen Standpunkt aus gesehen, ist das Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit mit einer geringen Nonanalausbeute von etwa 22 % nicht der am besten geeignete Ligand, da die Industrie häufig den endständigen Aldehyd favorisiert. Aus kinetischer Sicht ist diese Ausbeute dennoch bemerkenswert, da das dafür nötige Zwischenprodukt Octen-1 während der gesamten Versuchszeit nur in Anteilen < 1 % vorliegt. Das verdeutlicht die sehr starke Zunahme der Hydroformylierungsgeschwindigkeit durch die Isomersierung der Doppelbindung zum Ende der Kohlenstoffkette.

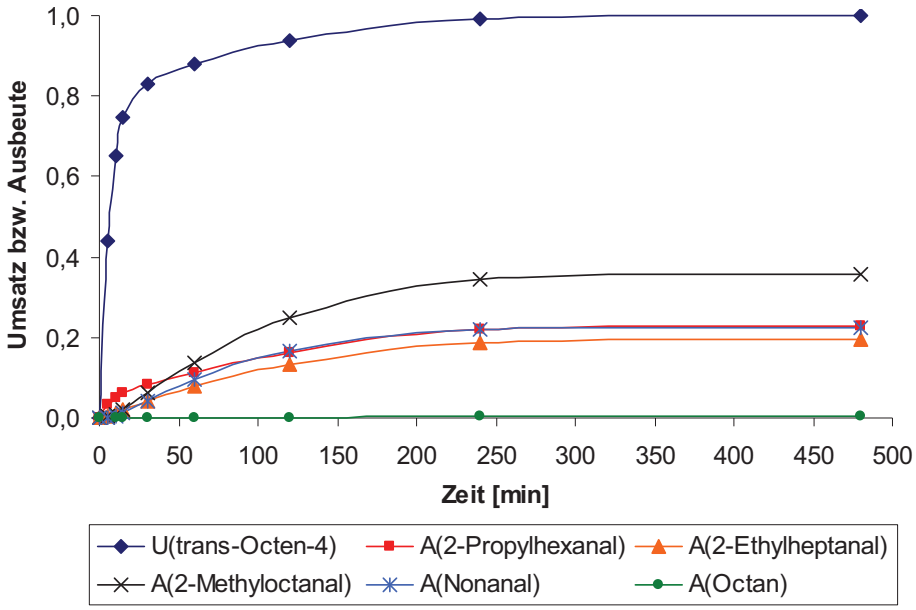


Abbildung 4-9. Verlauf der Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1.

cis-Cycloocten

Das *cis*-Cycloocten wird wie erwartet mit einer deutlich geringeren Geschwindigkeit als die bisher diskutierten Olefine hydroformyliert (Abbildung 4-10). Ein quantitativer Umsatz wird unter den verwendeten Bedingungen erst nach einer Reaktionszeit von acht Stunden erreicht.

Die Umsetzung des *cis*-Cyclooctens nach einer Reaktion 1. Ordnung wird durch die Auftragung von –ln(1-U) gegen die Zeit, welche über einen großen Umsatzbereich eine Gerade ergibt, bestätigt. Demnach sollte aufgrund der sterischen Hinderung die Anbindung an das Rhodiumatom (Ausbildung des π- bzw. des σ-Komplexes) den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt im Katalysekreislauf darstellen (Abbildung 3-1 **C** und **D**).

Über die gesamte Reaktionszeit wird ausschließlich das Cyclooctancarbaldehyd gebildet. Die Bildung des Folgeproduktes Cyclooctylmethanol erfolgt in Anteilen < 1 %.

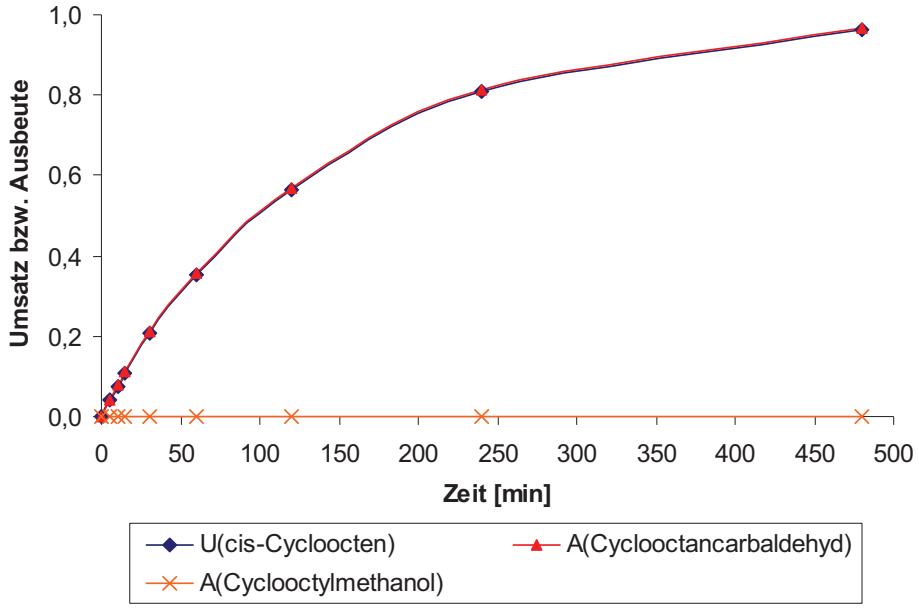


Abbildung 4-10. Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1.

2,4,4-Trimethylpenten-2

Das innenständige 2,4,4-Trimethylpenten-2 unterliegt zu Beginn der Reaktion der Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 (Abbildung 4-5). Das 3,5,5-Trimethylhexanal wird anfänglich nur in geringem Umfang gebildet (Abbildung 4-11). Die starke sterische Hinderung der beiden Isomere des 2,4,4-Trimethylpentens hat zur Folge, dass die Anlagerung an das Rhodiumatom stark erschwert ist und dadurch sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeiten für die Isomerisierung und die Bildung des Aldehydes im Vergleich zu den restlichen Olefinen resultieren. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden wird unter den verwendeten Bedingungen ein Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 von ca. 57 % erreicht. Die Ausbeute an 3,5,5-Trimethylhexanal beträgt zu diesem Zeitpunkt rund 45 %.

Die Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Alken erfolgt weitgehend nach einer Reaktion 1. Ordnung. Gleiches gilt für die Hydroformylierung des 2,4,4-Trimethylpenten-1 zum 3,5,5-Trimethylhexanal. Durch die Einstellung eines dynamischen Gleichgewichtes zwischen den Isomeren des 2,4,4-Trimethylpentens kommt es zur Ausbildung einer etwa konstanten Konzentration des 2,4,4-Trimethylpenten-1 (Abbildung 4-5). Das von Karinen et al. bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C ermittelte Gleichgewichtsverhältnis von 2,4,4-Trimethylpenten-1 zu 2,4,4-Trimethylpenten-2 von etwa 3,2:1 wird infolge des starken Überschusses des innenständigen Isomers auch zum Ende der Reaktion nicht erreicht.[129]

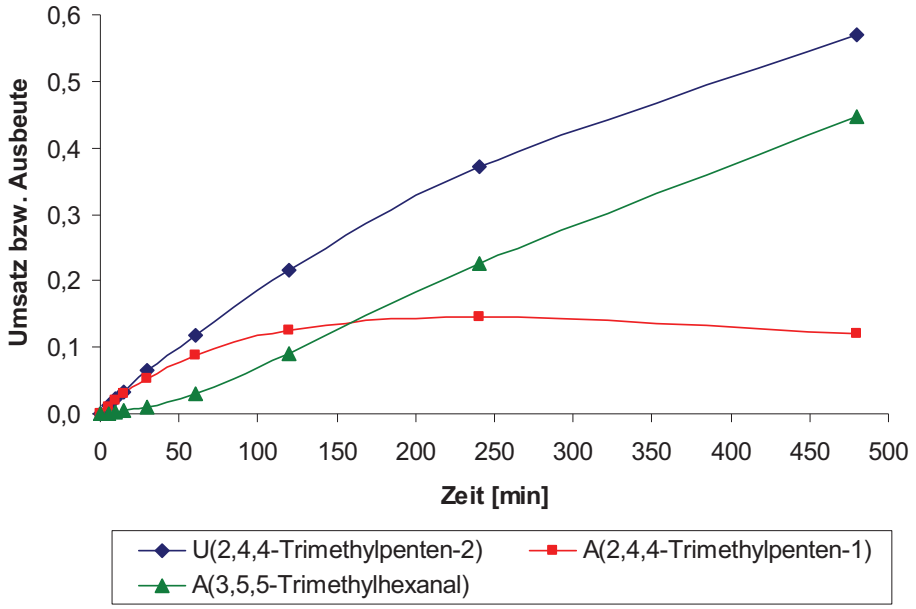


Abbildung 4-11. Reaktionsverlauf des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.600:1.

4.2.3 Olefingemisch

Bereits Ende der 60iger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde festgestellt, dass diverse Olefine aufgrund ihrer unterschiedlichen Strukturen bei Verwendung desselben Katalysators unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Hydroformylierung aufweisen.[130] Für die Untersuchungen mit dem Olefingemisch wurde angenommen, dass die einzelnen Alkene ebenso unabhängig voneinander umgesetzt würden wie bei den Einzelmessungen.

Im Folgenden werden die Unterschiede zwischen den separaten Untersuchungen und den Messungen mit dem Olefingemisch aufgezeigt. Im Anschluss werden die Einflüsse der einzelnen Parameter erläutert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die Alkene weiterhin separat diskutiert. Auf mögliche Querbeziehungen untereinander wird an den entsprechenden Stellen eingegangen. Eine Zusammenstellung aller untersuchten Reaktionssysteme ist auf der letzten Seite dieser Arbeit zu finden.

Nachstehend wird mehrfach die Geschwindigkeitskonstante k erwähnt. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass es sich dabei um die scheinbare Geschwindigkeitskonstante handelt. Diese enthält Beiträge der verwendeten Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck sowie die Konzentrationen von Katalysatorprecursor und Ligand. Aus diesem Grund resultiert bei Veränderung eines Parameters ebenso ein anderer Wert für k.

4.2.3.1 Vergleich der Einzelmessung mit der des Olefingemisches

Für die Experimente mit dem Olefingemisch wurde die gleiche Rhodiumkonzentration (40 ppm) verwendet wie zuvor bei den separaten Untersuchungen. Aufgrund der simultanen Hydroformylierung unterschiedlicher Edukte, welche teilweise zur Isomerisierung befähigt sind, wurden geringe Abweichungen bei den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Reaktionsschritte erwartet. Da die Isomerisierung im Allgemeinen jedoch mit einer höheren Geschwindigkeit als die Hydroformylierung abläuft, wurden keine grundsätzlichen Unterschiede vermutet.

3,3-Dimethylbuten-1

Die ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven der separaten Untersuchung sowie der Messung mit der Alkenmischung für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Es wurde festgestellt, dass dieses Edukt in Abhängigkeit von der Start-konzentration bei einem konstanten Rhodiumgehalt von 40 ppm ein unterschiedliches Reaktionsverhalten aufweist. Während die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 bei einer Ausgangskonzentration von 3,4 mol/L (Einzelmessung) nach einer Reaktion 1. Ordnung erfolgt, resultiert mit einer um den Faktor sechs geringeren Konzentration bezogen auf das Alken (Olefingemisch: c_0 = 0,6 mol/L) eine Reaktion 0. Ordnung.

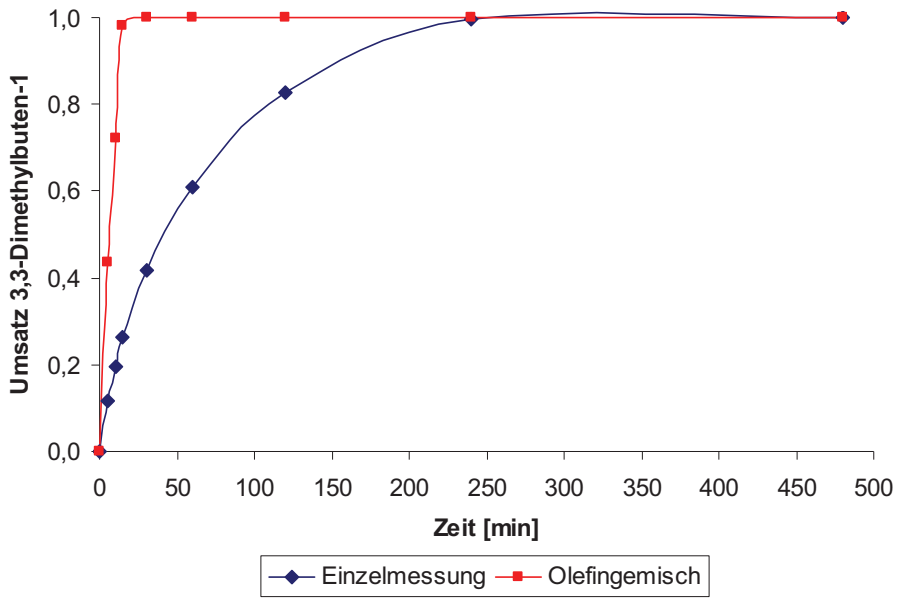


Abbildung 4-12. Vergleich der Einzelmessung (EM) mit der Messung des Olefingemisches (OG) für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 10.000:1 (EM) bzw. 1.800:1 (OG).

Aufgrund der sehr schnellen Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 im Olefingemisch wurde die Turnover Frequency jeweils bei einer Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bestimmt (Tabelle 4-3). Die ermittelten Werte fallen mit 8.000 bzw. 9.000 h^{-1} entsprechend hoch aus und veranschaulichen die äußerst hohe Reaktivität des 3,3-Dimethylbuten-1. Trotz der deutlich höheren Olefinkonzentration bei der Einzelmessung resultieren sehr ähnliche Werte.

Tabelle 4-3. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**	**TOF**[2]
	4,4-Dimethyl-pentanal [%]	2,3,3-Trimethyl-butanal [%]		[1/h]
Einzelmessung	94	5	19:1	8300
Olefingemisch	99	-	-	9400

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen.

Eine Aussage zum *n/iso*-Verhältnis der gebildeten Aldehyde des 3,3-Dimethylbuten-1 bei den Messungen mit dem Olefingemisch in Diphyl ist nicht möglich. Das 2,3,3-Trimethyl-butanal wurde auch bei diesen Untersuchungen gebildet. Aufgrund einer Verschiebung der Retentionszeit kam es bei der gaschromatischen Probenuntersuchung zu einer Überlagerung des Produktpeaks mit dem Eduktpeak des *trans*-Octen-4 (Kap. 7.1.7). Die ermittelten Endumsätze des *trans*-Octen-4, welche im Temperaturbereich zwischen 70 und 120 °C etwa 95 bis 96 % betragen, deuten jedoch darauf hin, dass die Änderung der Eduktkonzentration nur eine geringe Auswirkung auf das *n/iso*-Verhältnis hat. Gleiches konnte anhand der Messungen in Cyclohexan als Lösungsmittel gezeigt werden.

4,4-Dimethylpenten-1

Das 4,4-Dimethylpenten-1 weist in der Alkenmischung im Vergleich zur Einzelmessung kein anderes Reaktionsverhalten auf. Es werden bei beiden Messungen dieselben Reaktionsprodukte in vergleichbaren Größenordnungen gebildet. Wie aus Abbildung 4-13 hervorgeht, wird dieses Olefin im Gemisch jedoch mit einer deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt als in reiner Form. Der Grund dafür scheint sich aber allein auf die Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 im Olefingemisch zu beschränken. Beide Hauptreaktionen des 4,4-Dimethylpenten-1 (Isomerisierung und Hydroformylierung) erfolgen mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei der Einzelmessung ist bereits nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten die maximale Ausbeute von 51 % des innenständigen

4,4-Dimethylpenten-2 erreicht. Im Gemisch dauert es mit 15 Minuten deutlich länger und die Ausbeute fällt mit 33 % geringer aus. Dementsprechend ist auch die Umsetzung des innenständigen Isomers durch den Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt.

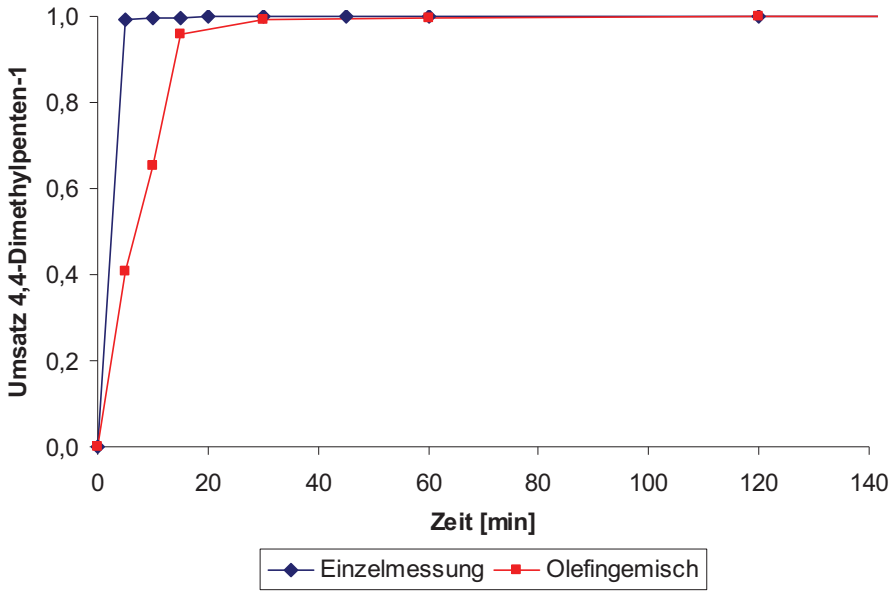


Abbildung 4-13. Gegenüberstellung der Ergebnisse von separater Untersuchung und der Messung mit der Alkenmischung für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.500:1 (EM) bzw. 1.700:1 (OG).

Die Gleichgewichtseinstellung der Isomere des 4,4-Dimethylpentens wird im Gemisch ebenfalls durch das 3,3-Dimethylbuten-1 gestört. Im Gegensatz zur Alkenmischung ändert sich das Verhältnis der beiden Isomere bei der Einzelmessung sofort signifikant. Zu einer deutlichen Veränderung des Isomerenverhältnisses kommt es erst, wenn das 3,3-Dimethylbuten-1 größtenteils umgesetzt ist (Abbildung 4-14). Infolge der hohen Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 4,4-Dimethylpenten-1 ist zu diesem Zeitpunkt nur noch ein geringer Anteil der ursprünglichen Eduktmenge vorhanden. Daher ist die Einstellung des Gleichgewichtes der Isomeren in der Alkenmischung erschwert bzw. nicht möglich.

Da die Bildung der beiden Hydroformylierungsprodukte in Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 hauptsächlich über das 4,4-Dimethylpenten-1 erfolgt, ergeben sich für die Aldehydausbeuten Kurvenverläufe, die mit den in Abbildung 4-7 dargestellten vergleichbar sind.

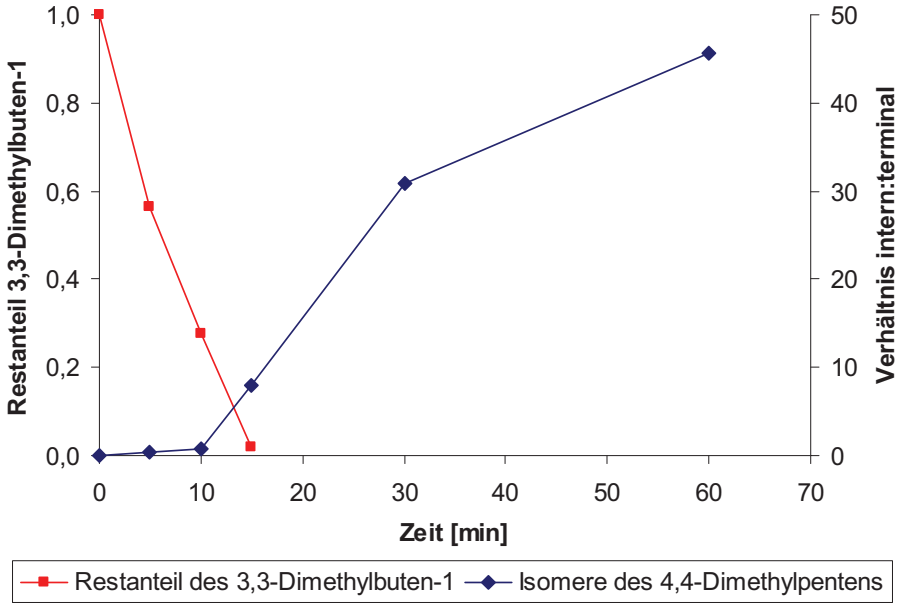


Abbildung 4-14. Gleichgewichtseinstellung der Isomere des 4,4-Dimethylpentens im Olefingemisch. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.800:1 (3,3-Dimethylbuten-1) bzw. 1.700:1 (4,4-Dimethylpenten-1).

Für die Regioselektivität hat der hemmende Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 eine positive Auswirkung. Im Olefingemisch resultiert mit 5,2:1 ein etwas höherer Wert für das *n/iso*-Verhältnis zu Beginn der Umsetzung (Tabelle 4-4). Der sehr lineare Verlauf der Kurve für das *n/iso*-Verhältnis für die ersten 15 Minuten bis zum vollständigen Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 lässt vermuten, dass die Bildung des 5,5-Dimethylhexanals sowie des 2,4,4-Trimethylpentanals in dieser Zeit allein über das 4,4-Dimethylpenten-1 erfolgt (Abbildung 7-2). Nachdem das 3,3-Dimethylbuten-1 umgesetzt ist, wird das restliche 4,4-Dimethylpenten-1 sehr schnell hydroformyliert bzw. isomerisiert. Danach erfolgt die Umsetzung ausgehend vom 4,4-Dimethylpenten-2 nach einer Reaktion 1. Ordnung und es kommt erwartungsgemäß zu einer Verschiebung des *n/iso*-Verhältnisses zugunsten des 2,4,4-Trimethylpentanals zum Ende der Reaktion.

Tabelle 4-4. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**		**TOF**[2]
	5,5-Dimethyl-hexanal [%]	2,4,4-Trimethyl-pentanal [%]	Reaktions-beginn	Reaktions-ende	[1/h]
Einzelmessung	80	19	4,9:1	4,2:1	8700
Olefingemisch	79	20	5,2:1	4,0:1	4200

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen.

Die Turnover Frequency wurde bei einer Gesamtaldehydausbeute von etwa 50 % ermittelt (Tabelle 4-4). Die bestimmten Werte für die TOF zeigen, dass das 4,4-Dimethylpenten-1 bei der Einzelmessung mit einer vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyliert wird wie das 3,3-Dimethylbuten-1. Im Olefingemisch unter dem hemmenden Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 erfolgt die Bildung der Aldehyde dagegen mit einer geringen Geschwindigkeit.

trans-Octen-4

Eine Gegenüberstellung der erhaltenen Umsatz-Zeit-Kurven der Einzel- sowie der Messung mit dem Olefingemisch ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Infolge der Anwesenheit weiterer Alkene im Gemisch, vor allem des 3,3-Dimethylbuten-1, wird das *trans*-Octen-4 bei der separaten Untersuchung am Anfang der Reaktion deutlich schneller umgesetzt.

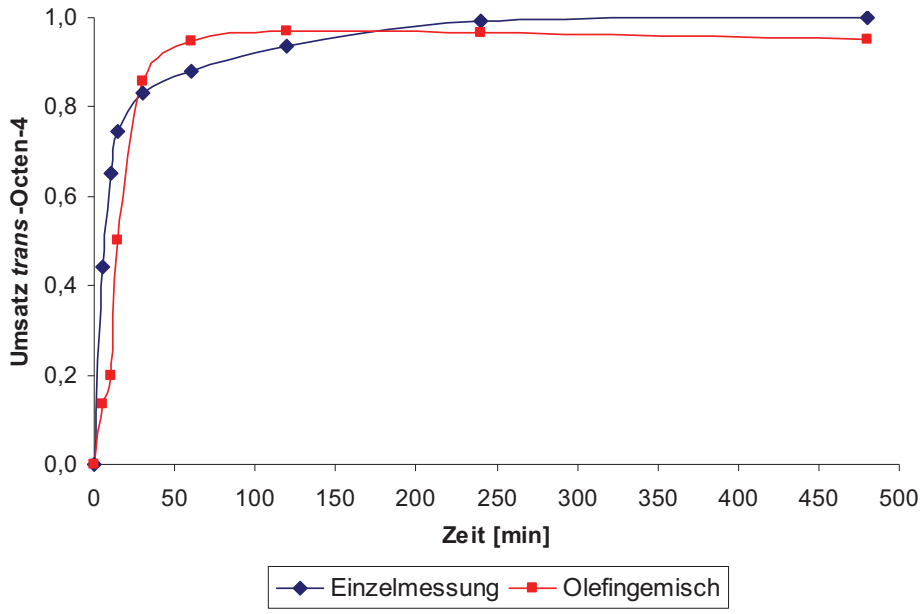


Abbildung 4-15. Umsetzung des *trans*-Octen-4 einzeln und in der Mischung in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1 (EM) bzw. 1.400:1 (OG).

In der Alkenmischung liegt, verglichen mit dem 4,4-Dimethylpenten-1, eine andere Situation vor, da das *trans*-Octen-4 ein innenständiges Edukt darstellt. Aus diesem Grund wird neben der Isomerisierung auch die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 durch das 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt. Eine vollständige Isomerisierung wie bei der Einzelmessung findet zunächst nicht statt. Unter dem Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 kommt es lediglich zur Bildung des *cis*-Octen-4 sowie der beiden Isomere des Octen-3. Aus diesem Grund stellt das 2-Propylhexanal zu Beginn der Reaktion das Hauptprodukt der Hydroformylierung dar. Dass die restlichen Aldehyde in sehr geringen Ausbeuten ebenfalls bereits beim ersten Messpunkt

nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten vorliegen, hängt damit zusammen, dass das Edukt Spuren aller Octenisomere enthielt, welche schnell abreagieren. Die weitere Bildung dieser Aldehyde erfolgt jedoch erst nach dem Einsetzen der Isomerisierung.

Nachdem das 3,3-Dimethylbuten-1 größtenteils umgesetzt ist, kommt es zur Isomerisierung bis zum Octen-1. Die bei Verwendung des Olefingemisches gefundene Zusammensetzung der Octenisomere unterscheidet sich im wesentlichen nicht von der der Einzelmessung und den von Behr et al. publizierten Ergebnissen, welche unter anderen Reaktionsbedingungen ermittelt wurden (Tabelle 4-5).[44] Die Ursache für die geringeren Anteile der Isomere des Octen-2 sowie des Octen-1 bei der Einzelmessung und der Untersuchung mit der Alkenmischung im Vergleich zu der von Behr gefundenen Zusammensetzung stellt die gleichzeitig erfolgende Hydroformylierung dar.

Tabelle 4-5. Gegenüberstellung der ermittelten Zusammensetzungen der Octenisomere in Diphyl.

Isomer	Gleichgewichtszusammensetzung nach Behr et al.[1]	Einzelmessung[2,3]	Olefingemisch[2,4]
	[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
Octen-1	2	0	0
Octen-2	11	6	9
Octen-3	28	29	32
Octen-4	59	65	59

[1] T = 125 °C; p(CO/H_2) = 5 bar; kein Ligand; t = 45 min.
[2] T = 100 °C; p(CO/H_2) = 20 bar; Ligand/Rh = 20:1. [3] t = 5 min. [4] t = 15 min.

Trotz der sehr geringen Aldehydausbeute von ca. 7 %, kommt es, nach dem quantitativen Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1, im weiteren Reaktionsverlauf nicht zu einer Verschiebung der Ausbeuteanteile der Hydroformylierungsprodukte wie bei der Einzelmessung (Abbildung 4-16). Das 2-Propylhexanal stellt im Olefingemisch weiterhin das Hautprodukt dar. Dessen Endausbeute liegt mit rund 38 % deutlich über denen des 2-Ethylheptanals und des 2-Methyloctanals, welche mit ca. 25 % bzw. 24 % zu etwa gleichen Teilen gebildet werden. Auf das lineare Nonanal entfällt mit 9 % die geringste Ausbeute, die im Vergleich zur separaten Untersuchung weniger als die Hälfte beträgt. Der Grund für die unterschiedliche Ausbeuteverteilung der Aldehyde wird in einer bevorzugten Umsetzung der Octenisomere gegenüber dem *cis*-Cycloocten und dem 2,4,4-Trimethylpenten-2 vermutet, welche ebenfalls noch im Gemisch enthalten sind.

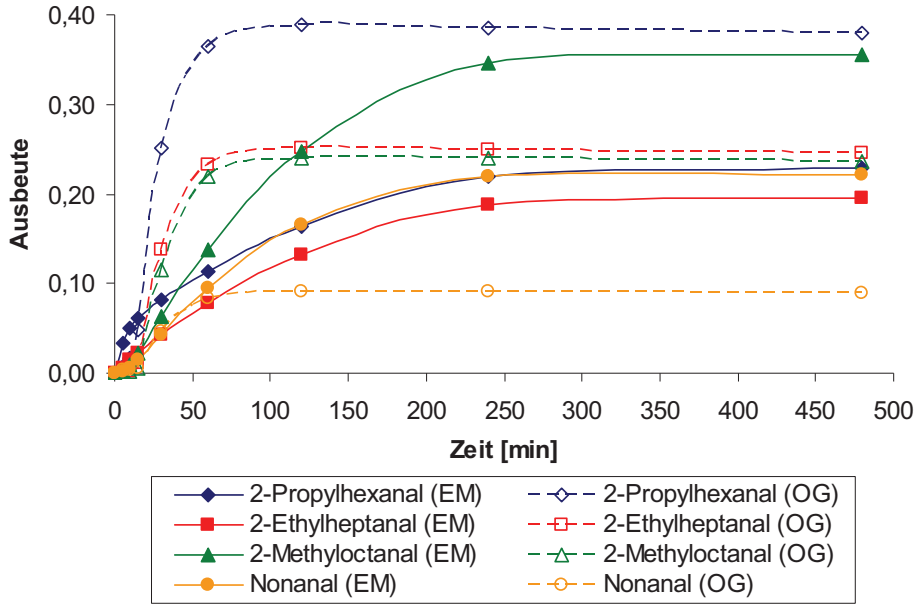


Abbildung 4-16. Gegenüberstellung der Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 der Einzelmessung (EM) und der Untersuchung mit dem Olefingemisch (OG) in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.000:1 (EM) bzw. 1.400:1 (OG).

Im Gegensatz zum 4,4-Dimethylpenten-1 hat die Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 keinen positiven Einfluss auf das *n/iso*-Verhältnis des *trans*-Octen-4 (Tabelle 4-6). Infolge der bevorzugten Bildung des 2-Propylhexanal resultiert zu Reaktionsbeginn ein sehr geringes Verhältnis von 1:10. Nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 kommt es lediglich zu einem sehr geringen Anstieg des *n/iso*-Verhältnisses. Bei der separaten Untersuchung resultiert am Anfang der Reaktion ebenfalls ein sehr geringes *n/iso*-Verhältnis. Das ändert sich jedoch sofort mit dem Einsetzen der Isomerisierung. Aufgrund der ungehinderten Möglichkeit zur Umlagerung der Doppelbindung kommt es im Anschluss zu einem deutlichen Anstieg des Verhältnisses der Ausbeute des endständigen Nonanals zur Summe der Ausbeuten der innenständigen Aldehyde.

Die ermittelten Werte für die Turnover Frequency sind in Tabelle 4-6 aufgeführt. Die Verwendung einer um den Faktor fünf höheren Ausgangskonzentration an *trans*-Octen-4 bei der separaten Untersuchung (c_0 = 2,5 mol/L) im Vergleich zur Messung mit dem Olefingemisch (c_0 = 0,5 mol/L) hat unterschiedliche Ergebnisse für die Turnover Frequency zur Folge. Entsprechend den Erwartungen erfolgt die Bildung der Aldehyde des Octens mit einem Wert von 2900 h^{-1} bei der Einzelmessung mit einer höheren Geschwindigkeit als bei der Untersuchung mit dem Olefingemisch. Die Ursache stellt der hemmende Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 (teilweise Blockade des Rhodiumzentrums) auf die Isomerisierung sowie die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 und seiner Isomere dar.

Tabelle 4-6. Vergleich Einzel- und Gemischmessung für das *trans*-Octen-4 in Diphyl.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**		**TOF**[2]
	n-Aldehyd [%]	*iso*-Aldehyde [%]	Reaktions-beginn	Reaktions-ende	[1/h]
Einzelmessung	22	78	1:10	3:10	2900
Olefingemisch	9	86	1:10	1:10	1500

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen.

cis-Cycloocten

Für die Hydroformylierung des *cis*-Cycloocten wurde ein deutlicher Unterschied zwischen der Einzel- und der Messung mit Olefingemisch gefunden (Abbildung 4-17). Während bei der separaten Untersuchung die Umsetzung zum Cyclooctancarbaldehyd sofort erfolgt, wird sie in der Alkenmischung zu Beginn der Reaktion durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt. Erst wenn Letzteres einen Umsatz von ca. 80 – 90 % erreicht, kommt es zur Bildung des Cyclooctancarbaldehyds.

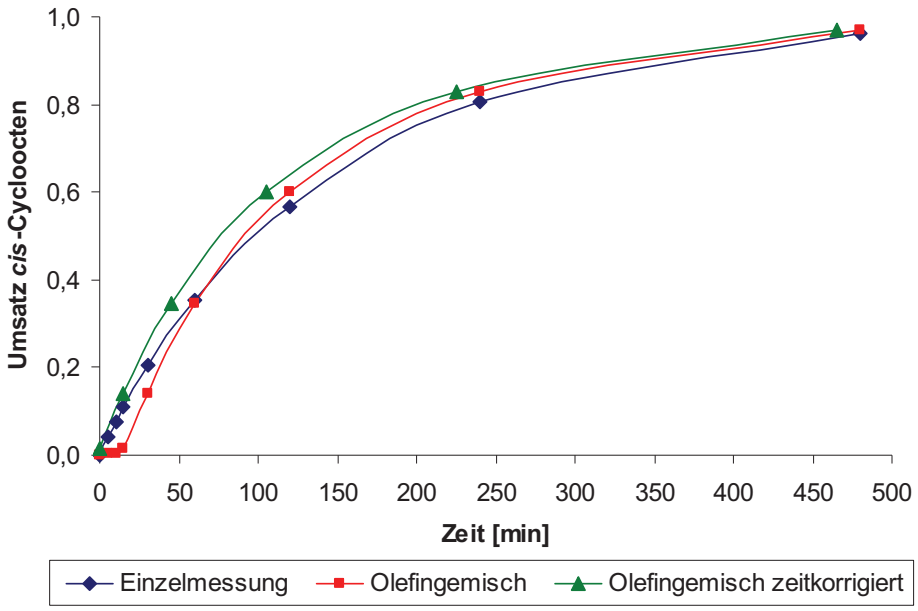


Abbildung 4-17. Vergleich der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung der Alkenmischung für das *cis*-Cycloocten in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 6.300:1 (EM) bzw. 2.000:1 (OG).

In Abbildung 4-17 ist zusätzlich eine weitere Kurve dargestellt (grün). Bei dieser wurde eine Zeitkorrektur des Reaktionsbeginns vorgenommen, d.h. der Bereich der Hemmung entfernt.

Die Auftragung zeigt, dass das *cis*-Cycloocten bei beiden Untersuchungen das gleiche Reaktionsverhalten aufweist. Die Auftragung von –ln(1-U) gegen die Zeit liefert erneut über einen großen Umsatzbereich eine Gerade und bestätigt die Hydroformylierung nach einer Reaktion 1. Ordnung.

Im Gegensatz zum 3,3-Dimethylbuten-1 wurde für das *cis*-Cycloocten keine Abhängigkeit von der Startkonzentration gefunden. Die Verwendung einer um den Faktor drei höheren Menge an *cis*-Cycloocten bei der separaten Untersuchung (c_0 = 2,2 mol/L) hat keinen Einfluss auf die resultierende Geschwindigkeitskonstante für die Hydroformylierung zum Cyclooctancarbaldehyd (Olefingemisch: c_0 = 0,7 mol/L). Der geringfügig höhere Wert der Messung mit dem Olefingemisch ist vermutlich in einer bevorzugten Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens gegenüber dem 2,4,4-Trimethylpenten-2 begründet (Tabelle 4-7).

Da die Startkonzentration des *cis*-Cyclooctens die Berechnung der Turnover Frequency beeinflußt, unterscheiden sich die bei einer Aldehydausbeute von ca. 50 % ermittelten Werte ebenfalls um den Faktor drei. Weiterhin veranschaulicht die TOF die wesentlich geringere Reaktivität für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens im Vergleich zum 3,3-Dimethylbuten-1.

Tabelle 4-7. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das *cis*-Cycloocten in Diphyl.

	Aldehydausbeute	**Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**	**TOF[1]**
	[%]	[1/min]	[1/h]
Einzelmessung	97	0,0068	1800
Olefingemisch	96	0,0074	590

[1] Auf eine Aldehydausbeute von ca. 50 % bezogen.

2,4,4-Trimethypenten-2

In Abbildung 4-18 sind die ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven für die Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 der Einzelmessung und der Untersuchung mit dem Olefingemisch dargestellt. Das 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird in der Alkenmischung wie auch das *cis*-Cycloocten zu Beginn der Reaktion unter dem Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 lediglich zu Anteilen von < 1 % umgesetzt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurde eine Korrektur des zeitverzögerten Reaktionsbeginns im Gemisch vorgenommen. Den Erwartungen entsprechend kommt es im Vergleich zur Einzelmessung zu einer deutlichen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für die Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2. Durch den Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 sowie der restlichen Olefine im Gemisch resultiert ein um

etwa 15 % geringerer Umsatz und eine dementsprechend geringere Ausbeute des 3,5,5-Trimethylhexanals. Die maximalen Ausbeuten des 2,4,4-Trimethylpenten-1 betragen bei beiden Untersuchungen rund 15 % (Tabelle 4-8).

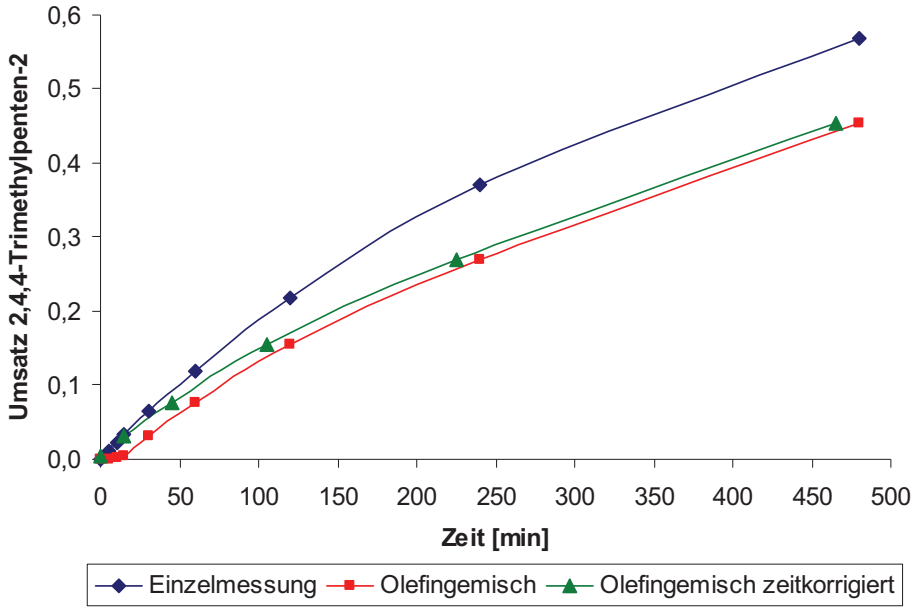


Abbildung 4-18. Gegenüberstellung der Ergebnisse von separater Untersuchung und der Messung mit der Alkenmischung für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.600:1 (EM) bzw. 800:1 (OG).

Die Verwendung unterschiedlicher Ausgangskonzentrationen wirkt sich im Vergleich zum *cis*-Cycloocten deutlich stärker auf den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 und die Ausbeute des Aldehydes aus. Die bei der separaten Untersuchung mit 2,6 mol/L höhere Startkonzentration (OG: c_0 = 0,3 mol/L) spiegelt sich erneut in verschiedenen Werten für die Turnover Frequency wider (Tabelle 4-8). Ebenso unterscheiden sich die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 im Gegensatz zum *cis*-Cycloocten stärker. Der Grund wird in der bevorzugten Hydroformylierung der restlichen Olefine in der Mischung vermutet.

Ferner ist der Aspekt des gehemmten Umsatzbeginns des 2,4,4-Trimethylpenten-2 durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 bemerkenswert, da zunächst eine Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 stattfinden muss bevor die Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals erfolgt (Abbildung 4-5). Als Ursache wird die starke sterische Hinderung dieses Olefins vermutet. Daher weist das 2,4,4-Trimethylpenten-2 die geringste Reaktionsgeschwindigkeit aller untersuchten Alkene sowohl bei den Einzelmessungen als auch in der Mischung auf.

Tabelle 4-8. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl.

	Aldehydausbeute	**Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**	**TOF[1]**
	[%]	[1/min]	[1/h]
Einzelmessung	45	0,0020	430
Olefingemisch	31	0,0015	31

[1] Auf eine Aldehydausbeute von ca. 50 % bezogen.

Die Angaben zur Turnover Frequency dienen lediglich dem Vergleich untereinander. Diese Kennzahl kann im Olefingemisch nur eingeschränkt auf eine einzelne Substanz bezogen werden, da die katalytisch aktive Spezies stets mehrere Edukte gleichzeitig hydroformyliert. Diese "Aufteilung" des Katalysator-Ligand-Komplexes findet auch in Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 statt. Aus diesem Grund wäre in der Alkenmischung eine Betrachtung aller Olefine sinnvoller (Abbildung 4-19). Aber auch das ist nicht ohne weiteres möglich, denn eine genaue Aussage wie viele der vorhandenen Rhodiumzentren wirklich aktiv sind, kann ohne zusätzliche Untersuchungsmethoden wie beispielsweise in-situ-IR-Messungen nicht getroffen werden. Da in der vorliegenden Arbeit derartige Untersuchungen nicht durchgeführt wurden, kann nur Bezug auf die eingewogenen Rhodiummengen genommen werden. Weiterhin wird davon ausgegangen, dass sich die eingesetzte Precursormenge komplett in die katalytisch aktive Spezies umgewandelt hat.

4.2.3.2 Einfluss der Temperatur

Im Folgenden soll der Temperatureinfluss auf die Hydroformylierung und die Isomerisierung der einzelnen Alkene in der Mischung sowie Querbeziehungen diskutiert werden. Ausgehend von den Standardbedingungen wurde dazu die Temperatur in einem Bereich zwischen 30 und 120 °C in Abständen von 10 K variiert (Tabelle 4-1). Zur Veranschaulichung der Verhältnisse im Olefingemisch sind in Abbildung 4-19 die ermittelten Umsatz-Zeit-Kurven für die einzelnen Bestandteile des Olefingemisches bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C aufgeführt. Für eine bessere Übersicht sowie zur Verdeutlichung der Abstufungen der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden die Ergebnisse für die Hydroformylierung der Isomere des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 zusammengefasst.

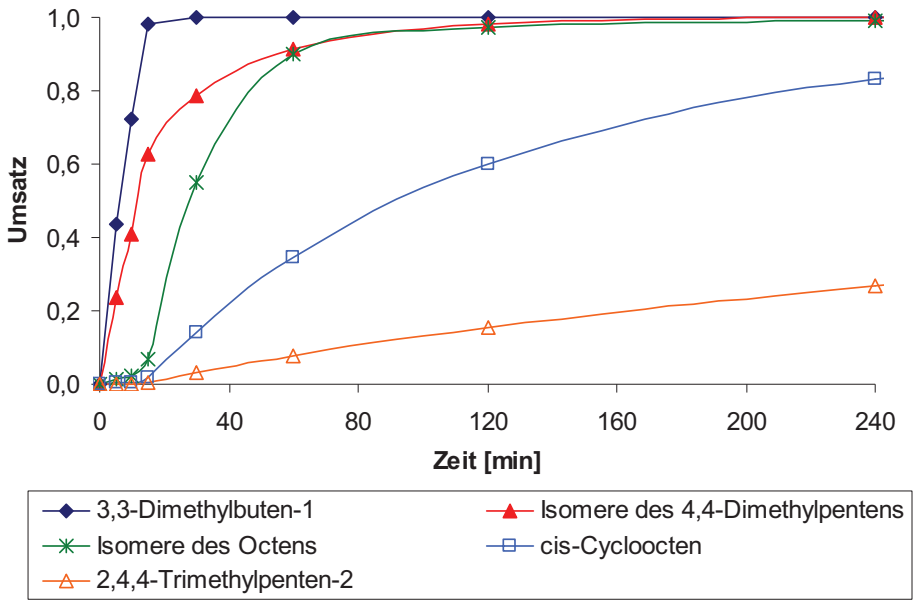


Abbildung 4-19. Umsatz-Zeit-Kurven für die Komponenten des Olefingemisches bei 100 °C in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.700:1 (OG gesamt).

3,3-Dimethylbuten-1

Die hohe Reaktivität zur Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 hat zur Folge, dass dieses Olefin bereits bei einer Temperatur von 40 °C und einer Reaktionszeit von 12 Stunden einen quantitativen Umsatz erreicht. Die Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsordnung lassen sowohl eine Reaktion 0. Ordnung als auch eine 1. Ordnung vermuten. Infolge der geringen Anzahl der zur Auswertung verfügbarer Messwerte und der über einen großen Umsatzbereich linear mit der Zeit abnehmenden Eduktkonzentration wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach einer Reaktion 0. Ordnung ermittelt (Abbildung 4-20). Entsprechend den Erwartungen führt die Erhöhung der Temperatur zu einem deutlichen Anstieg der Geschwindigkeitskonstante für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1. Ab 70 °C treten jedoch unregelmäßige Streuungen der bestimmten Werte auf. Das hat mehrere Ursachen. Sowohl die im Autoklav vorliegende Lösung aus Katalysatorprecursor, Phosphitligand, Diphyl und das in einem separaten Behälter vorliegende Olefingemisch werden vor dem Start der Messung auf die Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) gebracht. Dennoch kommt es bei der Zugabe des Eduktes stets zu einem Abfall beider Parameter. Der Druck sinkt teilweise um mehr als 10 % ab. Die Trägheit des Druckreglers trägt ebenfalls zu den Streuungen bei. Dadurch variieren die Stärke des Druckabfalls und die Dauer der Unterschreitung des Reaktionsdruckes. Trotz des erneuten Erreichens der Sollwerte innerhalb weniger Minuten hat das einen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergien ist daher fehlerbehaftet.

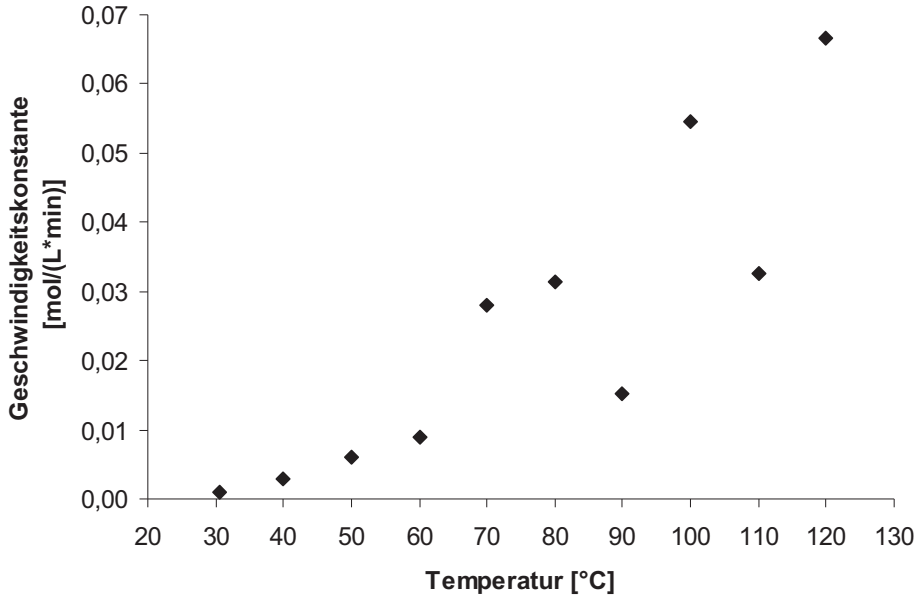


Abbildung 4-20. Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.800:1.

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergien der Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 sowie der Bildung des 4,4-Dimethylpentanals wurde der in Abbildung 4-21 aufgeführte Arrhenius-plot erstellt. Die Abweichungen von den gewählten Reaktionsbedingungen bei hohen Temperaturen (niedrige Werte für 1/(R·T)) sind auch an dieser Stelle erkennbar.

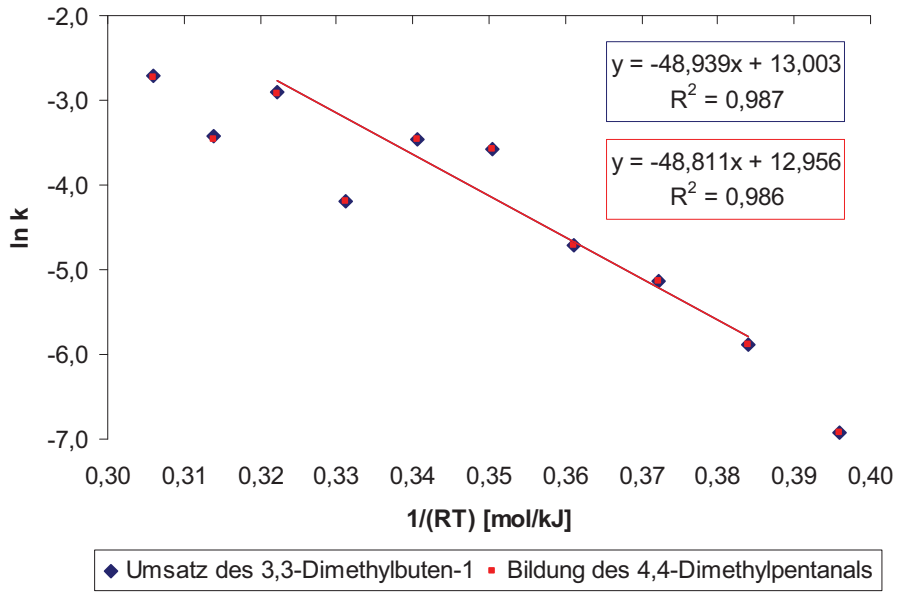


Abbildung 4-21. Arrheniusplot für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 und die Bildung des 4,4-Dimethylpentanals in Diphyl.

Die sich aus dem Anstieg der Regressionsgeraden für die berücksichtigten Temperaturen (40, 50, 60, 80 und 100 °C) ergebenden Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4-9 aufgeführt. Durch die in geringem Umfang gebildeten Anteile des 3,3-Dimethylbutans unterscheiden sich die Werte nur unwesentlich. Mit 49 kJ/mol resultiert für dieses endständige Olefin eine relativ geringe Aktivierungsenergie. Mit 52 kJ/mol wurde von Garland et al. ein ähnlicher Wert ermittelt.[75] Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsbedingungen sind die Aktivierungsenergien jedoch nur bedingt vergleichbar (Tabelle 4-1). So wurde dieser Wert unter Verwendung von $Rh_4(CO)_{12}$ als Katalysator ohne zusätzlichen Ligand in einem Temperaturbereich von 4 – 20 °C mit *n*-Hexan als Lösungsmittel in bestimmt.

Tabelle 4-9. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Diphyl.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie** [kJ/mol]
Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1	49
Bildung des 4,4-Dimethylpentanals	49

4,4-Dimethylpenten-1

Das endständige 4,4-Dimethylpenten-1 weist auch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Reaktivität zur Bildung der entsprechenden Aldehyde auf. Bereits ab 40 °C und einer Reaktionszeit von 12 Stunden wird ein Umsatz von über 90 % erzielt. Die Konzentration des 4,4-Dimethylpenten-1 nimmt im untersuchten Temperaturbereich größtenteils linear mit der Zeit ab, so dass eine Reaktion 0. Ordnung resultiert. Die in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung des 4,4-Dimethylpenten-1 sind in Abbildung 4-22 dargestellt.

Die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem 4,4-Dimethylpenten-2 erfolgt nachdem das 3,3-Dimethylbuten-1 umgesetzt ist (Abbildung 4-14). Neben dem 3,3-Dimethylbuten-1 hat aber auch die Temperatur einen Einfluss auf die Einstellung des Isomerengleichgewichtes. Bei niedrigen Temperaturen ist die Geschwindigkeit der Isomerisierung im Vergleich zur Hydroformylierung zu gering. Ab 90 °C ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung der Aldehyde dagegen so hoch, dass bereits ein großer Teil des 4,4-Dimethylpenten-1 umgesetzt ist, bevor sich ein Gleichgewicht einstellen kann.

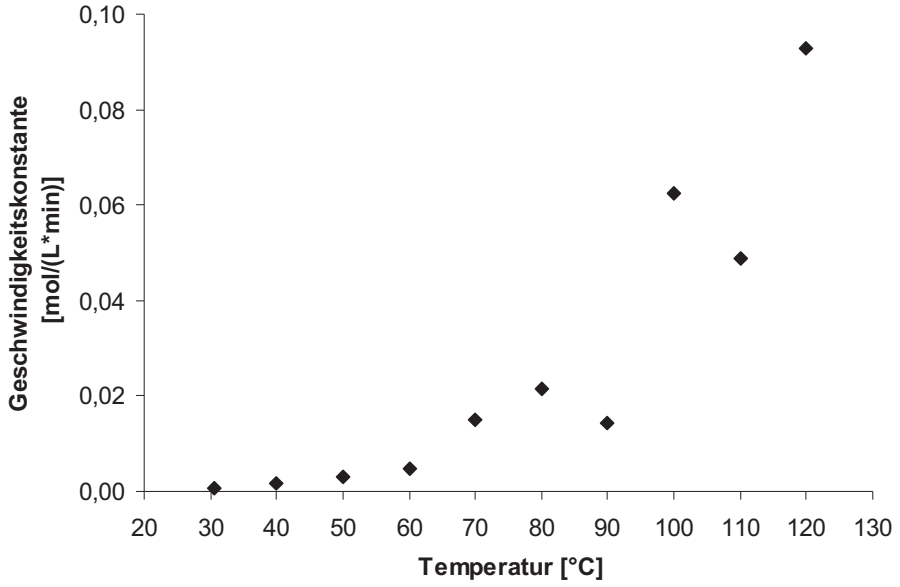


Abbildung 4-22. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1.

Die Aldehydausbeuten nehmen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu. Bei 30 °C resultiert mit 27 % 5,5-Dimethylhexanal und 18 % 2,4,4-Trimethylpentanal ein geringes *n/iso*-Verhältnis von 1,5:1. Da die Isomerisierung bis zu einer Temperatur von 50 °C nur in geringem Maße stattfindet, muss der Anteil des verzweigten Aldehydes ebenfalls aus dem 4,4-Dimethylpenten-1 stammen. Bei 40 °C kommt es mit einem Wert von 1,6:1 lediglich zu einem leichten Anstieg des *n/iso*-Verhältnisses. Somit scheint die Bildung des 2,4,4-Trimethylpentanals im unteren Temperaturbereich begünstigt zu sein. Bei höheren Temperaturen nimmt Ausbeute des verzweigten Aldehydes entgegen einer stetigen Zunahme der Ausbeute des 4,4-Dimethylpenten-2 ab 60 °C kontinuierlich ab. Das deutet darauf hin, dass ein großer Anteil des innenständigen 4,4-Dimethylpenten-2 wieder zum 4,4-Dimethylpenten-1 isomerisiert und in-situ hydroformyliert wird. Somit leistet das innenständige 4,4-Dimethylpenten-2 vermutlich nur einen geringen Beitrag zur Gesamtausbeute des verzweigten 2,4,4-Trimethylpentanals, da die Hydroformylierung hauptsächlich über das 4,4-Dimethylpenten-1 erfolgt. Bis zu einer Reaktionstemperatur von 100 °C kommt es zu einem stetigen Anstieg des *n/iso*-Verhältnisses bis auf einen Wert von rund 4:1. Dabei steigt die Ausbeute des linearen 5,5-Dimethylhexanals bis auf ca. 79 % an. Die Ausbeute des 2,4,4-Trimethylpentanals geht von 36 % bei 40 °C bis auf einen Betrag von etwa 20 % zurück. Die Zunahme der *n*-Selektivität mit steigender Temperatur entspricht nicht der Erwartung, da die Geschwindigkeit aller Teilreaktionen ansteigen sollte. Infolgedessen ist nicht die Bildung des verzweigten Aldehydes bei niedrigen Temperaturen begünstigt, die Temperatur hat einen größeren Einfluss auf die endständige Hydroformylierung.

Die Hemmung der Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichtes durch das 3,3-Dimethylbuten-1 hat weiterhin zur Folge, dass sich auch während der Reaktion das *n/iso*-Verhältnis ändert (Abbildung 4-23). Zu Beginn wird das 5,5-Dimethylhexanal bevorzugt gebildet. Im Laufe der Umsetzung kommt es zu einer geringen Verschiebung der Ausbeuten zugunsten des 2,4,4-Trimethylpentanals. Der Grund für das Absinken des *n/iso*-Verhältnisses zum Ende der Reaktion ist die Einstellung des Isomerengleichgewichtes nachdem der Großteil des 3,3-Dimethylbuten-1 hydroformyliert wurde. Dabei muss aber beachtet werden, dass die Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses von 5:1 auf 4:1 nur einer Verschiebung der Ausbeuten von etwas mehr als 3 % entspricht. Das belegt die Annahme des geringen Beitrages des 4,4-Dimethylpenten-2 zur Gesamtausbeute des 2,4,4-Trimethylpentanals.

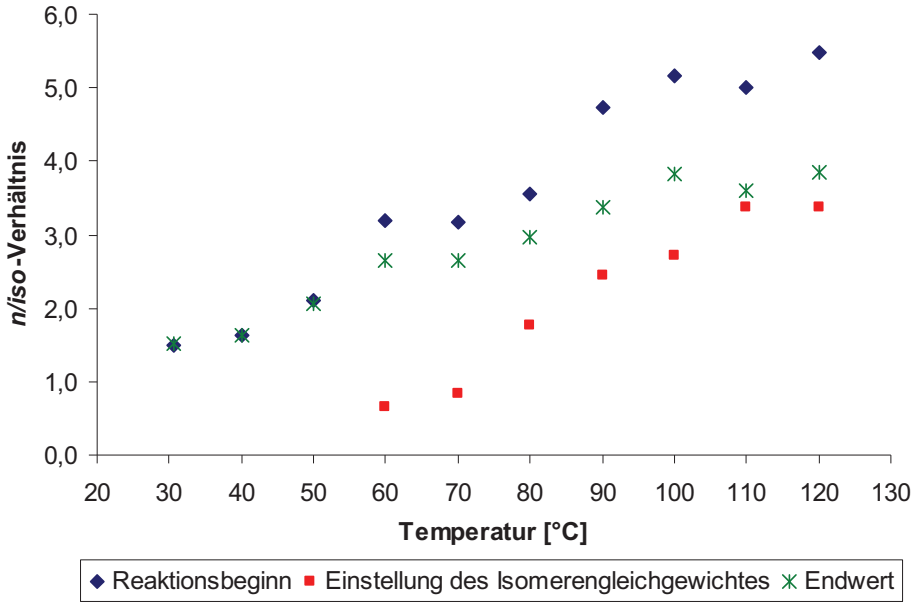


Abbildung 4-23. Temperaturabhängigkeit der *n/iso*-Verhältnisse des 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1.

Anhand der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden die in Tabelle 4-10 aufgeführten Aktivierungsenergien bestimmt (Arrheniusplot: Abbildung 7-3). Dabei wird für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1 und die Isomerisierung zum 4,4-Dimethylpenten-2 eine Reaktion 0. Ordnung angenommen. Für die Umsetzung des innenständigen Isomers und die Bildung der Aldehyde wird dagegen eine Reaktion 1. Ordnung vermutet. Da die Olefine jedoch gleichzeitig isomerisiert und hydroformyliert werden, handelt es sich bei den bestimmten Werten nicht um reine Aktivierungsenergien für die betrachteten Reaktionsschritte, sondern um "Mischwerte" (Abbildung 4-2). Die Bildung des 4,4-Dimethylpenten-2 beinhaltet ebenso die Isomerisierung zurück zum endständigen 4,4-Dimethylpenten-1. Der Wert für die Hydroformylierung zum verzweigten 2,4,4-Trimethylpentanal setzt sich aus den Beiträgen

beider Isomere des 4,4-Dimethylpentens zusammen. Lediglich die Bildung des endständigen Aldehydes erfolgt ausschließlich über das 4,4-Dimethylpenten-1.

Die ermittelte Aktivierungsenergie für die Bildung des 4,4-Dimethylpenten-2 fällt mit 85 kJ/mol sehr hoch aus. Im Gegensatz dazu resultiert für die Bildung des 2,4,4-Trimethylpentanals ein sehr geringer Wert. Aufgrund der stärkeren sterischen Hinderung der innenständigen Anbindung des Eduktes an das Rhodiumzentrum gegenüber der endständigen Anlagerung wurde eine höhere Aktivierungsenergie vermutet.

Tabelle 4-10. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Diphyl.

Reaktionsschritt	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1	61
Bildung des 4,4-Dimethylpenten-2	85
Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-2	68
Bildung des 5,5-Dimethylhexanals	59
Bildung des 2,4,4-Trimethylpentanals	40

Ein direkter Vergleich der Reaktivität des 4,4-Dimethylpenten-1 mit der des 3,3-Dimethylbuten-1 ist infolge der Isomerisierung zum 4,4-Dimethylpenten-2 nicht möglich. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Hydroformylierung der Isomere zeigt, dass das 4,4-Dimethylpenten deutlich langsamer umgesetzt wird (Abbildung 4-19). Die Isomerisierung leistet einen beträchtlichen Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit des 4,4-Dimethylpenten-1.

trans-Octen-4

Infolge der innenständigen Doppelbindung resultiert für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 im Vergleich zum 4,4-Dimethylpenten-1 den Erwartungen entsprechend eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Ein vollständiger Umsatz wird erst bei einer Temperatur von 60 °C und einer Reaktionszeit von 12 Stunden erreicht.

Der Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 wirkt sich in einer Hemmung sowohl der Isomerisierung als auch der Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 aus. Beide Reaktionen werden jedoch nicht komplett verhindert. Während eine Isomerisierung nur zum *cis*-Octen-4 und den Isomeren des Octen-3 erfolgt, wird das 2-Propylhexanal lediglich in Spuren gebildet. Zur vollständigen Isomerisierung sowie der Bildung der restlichen Aldehyde kommt es nach

der Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1. Das *trans*-Octen-4 wird im Anschluss nach einer Reaktion 1. Ordnung isomerisiert und hydroformyliert. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 steigen mit zunehmender Reaktionstemperatur an (Abbildung 4-24).

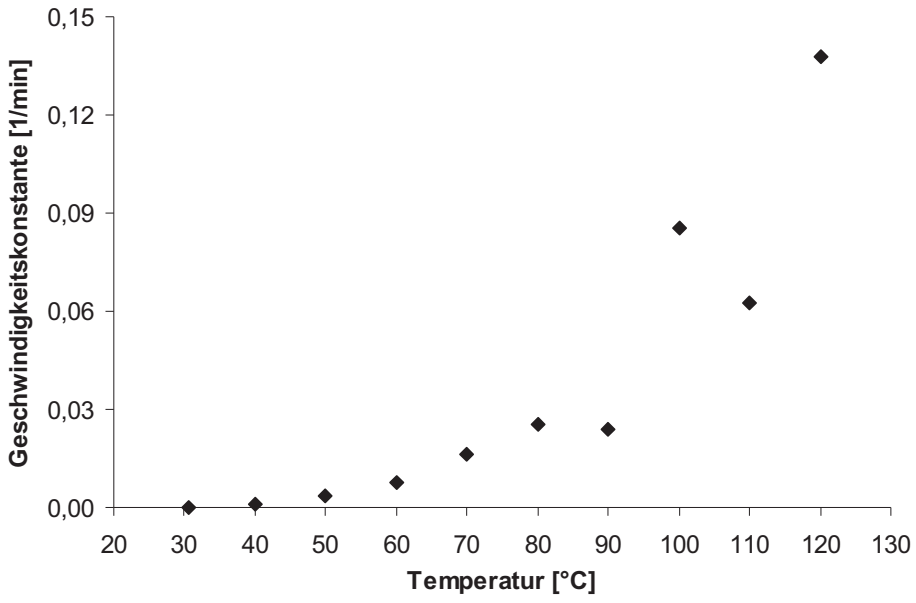


Abbildung 4-24. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1.

Bis zu einer Reaktionstemperatur von 40 °C stellt das 2-Propylhexanal das einzige Hydroformylierungsprodukt dar. Ab 50 °C werden das 2-Ethylheptanal sowie das 2-Methyloctanal und das Nonanal in geringem Umfang gebildet. Diese Reihenfolge der Aldehydbildung, in der das 2-Propylhexanal das Hauptprodukt darstellt und die geringste Ausbeute auf das Nonanal entfällt, wird bis zu einer Temperatur von 80 °C beibehalten. Darüber kommt es infolge der einsetzenden Isomerisierung zu einer deutlichen Zunahme der Ausbeuten des 2-Methyloctanals und des Nonanals (Abbildung 4-25). Da das lineare Nonanal bis zu einer Reaktionstemperatur von 80 °C lediglich zu Anteilen von < 1 % gebildet wird, kommt es erst ab höheren Temperaturen zu einem deutlichen Anstieg des *n/iso*-Verhältnisses.

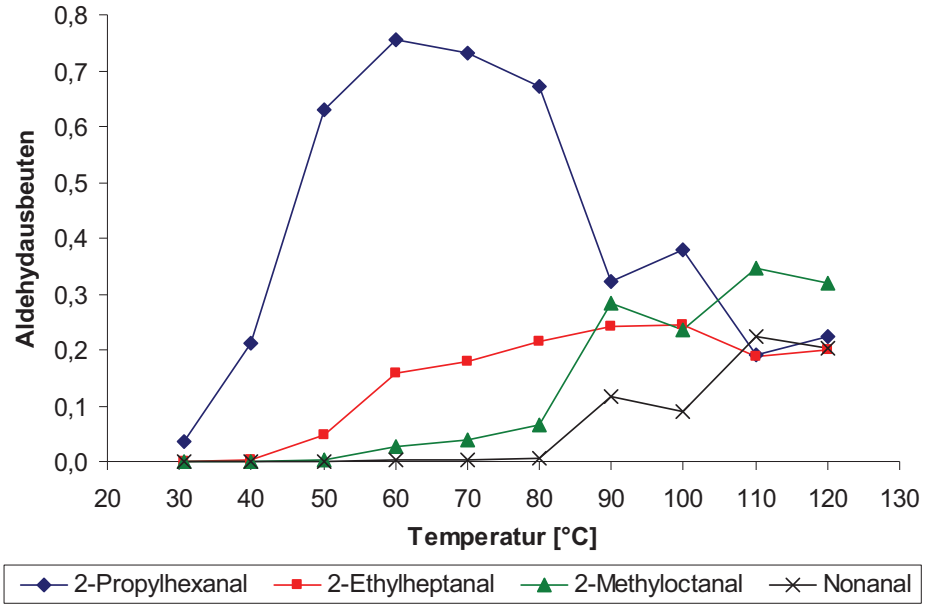


Abbildung 4-25. Temperaturabhängigkeit der Aldehydausbeuten für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1.

Die Berechnung der Aktivierungsenergien für den Umsatz des *trans*-Octen-4 sowie die Bildung der Aldehyde nach einer Reaktion 1. Ordnung beinhaltet einen relativ großen Fehler, da die Isomerisierung nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 mit einer hohen Geschwindigkeit erfolgt. Die Ursache stellt die Isomerisierung dar, welche erst ab einer Temperatur von 70 °C eine Rolle zu spielen beginnt. Die bestimmten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst (Arrheniusplot: Abbildung 7-4). Im Vergleich zum 4,4-Dimethylpenten-1 resultieren höhere Werte, da es sich um ein innenständiges Olefin handelt, dessen Alkygruppen in *trans*-Stellung an die Doppelbindung angebunden sind. Dadurch kommt es zu einer geringeren Abstoßung der Alkylreste innerhalb der Verbindung, gleichzeitig wird aber die Anlagerung an den Katalysator-Ligand-Komplex erschwert. Die ermittelte Aktivierungsenergie des internen Eduktes entspricht mit 64 kJ/mol der Erwartung. Ein mit etwa 66 kJ/mol vergleichbarer Wert für die Hydroformylierung von Octen-1 wurde durch Deshpande et al. in einem wässrigen Zwei-Phasen-System mit TPPTS als Ligand im Temperaturbereich von 50 – 70 °C bestimmt.[29] Die Aktivierungsenergien für die Bildung der Aldehyde betragen zwischen 70 und 80 kJ/mol. Lediglich der Wert für das 2-Propylhexanal fällt mit 50 kJ/mol sehr gering aus. Aufgrund der innenständigen Doppelbindung wurde ein deutlich höherer Wert im Vergleich zum Nonanal erwartet. Weiterhin handelt es sich bei den ermittelten Aktivierungsenergien erneut um "Mischwerte". Der Wert für die Umsetzung des *trans*-Octen-4 beinhaltet sowohl die Isomerisierung zum *cis*-Octen-4, dem *trans*-Octen-3 sowie dem *cis*-Octen-3. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Bildung der einzelnen Aldehyde setzen sich aus den Beiträgen der jeweiligen Isomere zusammen, aus denen sie gebildet werden können. Einzig das Nonanal kann nur aus dem Octen-1 entstehen.

Tabelle 4-11. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *trans*-Octen-4 in Diphyl.

Reaktionsschritt	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
Umsatz des *trans*-Octen-4	64
Bildung des 2-Propylhexanals	50
Bildung des2-Ethylheptanals	77
Bildung des 2-Methyloctanals	82
Bildung des Nonanals	73

Ein direkter Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit des *trans*-Octen-4 mit der des 3,3-Dimethylbuten-1 ist möglich, wenn lediglich die Hydroformylierung betrachtet wird. Nimmt man an, dass sich alle Isomere des Octens gleich verhalten, resultiert eine Reaktion 1. Ordnung, welche entsprechend den Erwartungen eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als das 3,3-Dimethylbuten-1 (Abbildung 4-19). Der Grund besteht neben der innenständigen Doppelbindung des Eduktes in der Bildung der restlichen Isomere, in welche ab einer Temperatur von 90 °C ein großer Anteil des *trans*-Octen-4-Umsatzes einfließt.

cis-Cycloocten

Das *cis*-Cycloocten wird im Vergleich zum 3,3-Dimethylbuten-1 mit einer deutlich geringeren Geschwindigkeit zum Cyclooctancarbaldehyd hydroformyliert. Das Erreichen eines quantitativen Umsatzes erfordert hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten. Die Umsetzung erfolgt auch in der Mischung nach einer Reaktion 1. Ordnung, ist aber durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt (Abbildung 4-17). In Abbildung 4-26 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *cis*-Cyclooctens in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Bis 80 °C kommt es zu dem erwarteten Anstieg. Bei höheren Temperaturen variieren die Werte. Der Temperatur- und Druckabfall zu Beginn der Messung betrifft auch das *cis*-Cycloocten. Infolge der dadurch hervorgerufenen geringeren Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 ist die Bildung des Cyclooctancarbaldehydes über einen längeren Zeitraum gehemmt. Weiterhin kommt es in dieser Zeit zu einer stärkeren Isomerisierung des *trans*-Octen-4. Da die Hydroformylierungsgeschwindigkeit der Octenisomere vom innenständigen Edukt zum endständigen Octen-1 zunimmt, kommt es vermutlich zu einer bevorzugten Umsetzung dieser Verbindungen gegenüber dem zyklischen Alken. Dadurch resultiert auch für das

cis-Cycloocten eine geringere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, obgleich es größtenteils erst hydroformyliert wird nachdem das 3,3-Dimethylbuten-1 umgesetzt wurde und die gewählten Reaktionsbedingungen (Synthesegasdruck und Temperatur) wieder erreicht sind.

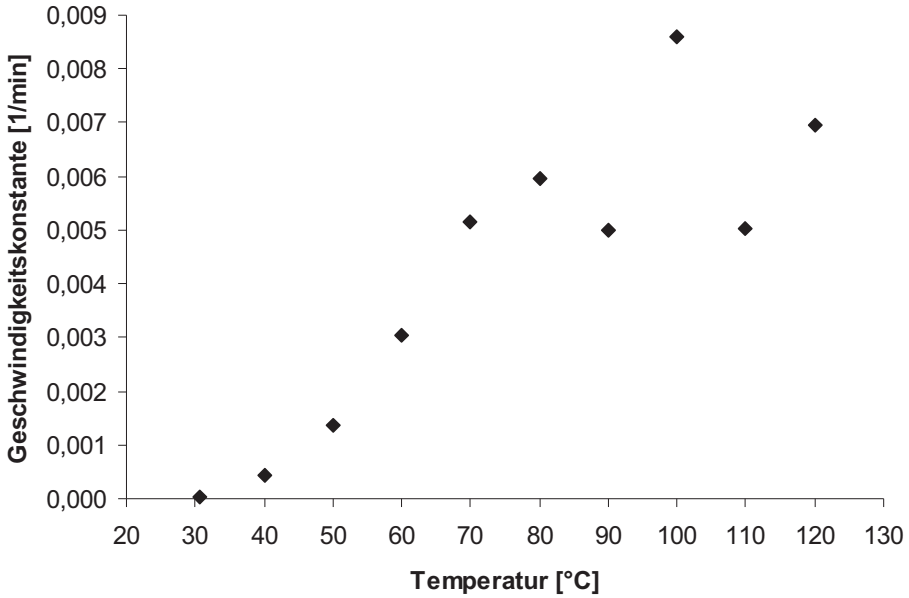


Abbildung 4-26. Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *cis*-Cyclooctens in Abhängigkeit von der Temperatur in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 2.000:1.

Anhand der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *cis*-Cyclooctens und der Bildung des Cyclooctancarbaldehydes bei den Temperaturen von 60, 80 und 100 °C wurden die in Tabelle 4-12 aufgeführten Aktivierungsenergien bestimmt (Arrheniusplot: Abbildung 7-5). Die Werte fallen mit 27 kJ/mol sehr gering aus. Das 3,3-Dimethylbuten-1 wird dagegen mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyliert und weist mit 49 kJ/mol aber eine höhere Aktivierungsenergie auf. Die Ursache wird in den unterschiedlichen Strukturen der Olefine vermutet. Die *tert*-Butylgruppe des 3,3-Dimethylbuten-1 ruft bei der Anlagerung an den Katalysator-Ligand-Komplex eine größere sterische Hinderung hervor als das *cis*-Cycloocten, dessen zyklische Kohlenstoffkette jeweils an der gleichen Seite der Doppelbindung angebunden ist. Zusätzlich ist der sterische Anspruch geringer als der der *tert*-Butylgruppe. Das führt zu einer leichteren Anbindung des *cis*-Cyclooctens an das Rhodiumzentrum. Die deutlich geringere Hydroformylierungsgeschwindigkeit des *cis*-Cyclooctens im Vergleich zum 3,3-Dimethylbuten-1 ist vermutlich in den unterschiedlichen Verteilungen der Elektronen in der Doppelbindung begründet. Infolge der zyklischen Kohlenstoffkette des *cis*-Cyclooctens ist mit einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronen zu rechen, wodurch die Verbindung eine höhere Stabilität aufweist. Im Gegensatz dazu sorgt der induktive Effekt der *tert*-Butylgruppe des 3,3-Dimethylbuten-1 für

eine hohe Elektronendichte am terminalen Kohlenstoffatom der Doppelbindung. Das ist wahrscheinlich der Grund für die sehr hohe Reaktivität dieses Alkens.

Tabelle 4-12. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *cis*-Cycloocten in Diphyl.

Reaktionsschritt	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
Umsatz des *cis*-Cyclooctens	27
Bildung des Cyclooctancarbaldehydes	27

2,4,4-Trimethypenten-2

Das 2,4,4-Trimethylpenten-2 erfordert Temperaturen von mindestens 60 °C für die Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals. Bei geringeren Reaktionstemperaturen erfolgt lediglich in sehr geringem Umfang die Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1. Die Umlagerung der Doppelbindung ist infolge der bevorzugten Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt (Abbildung 4-18). Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 wurde die erwartete stetige Zunahme mit steigender Temperatur gefunden (Abbildung 4-27). Streuungen der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden nicht beobachtet. Das ist hauptsächlich in der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit dieses Olefins begründet.

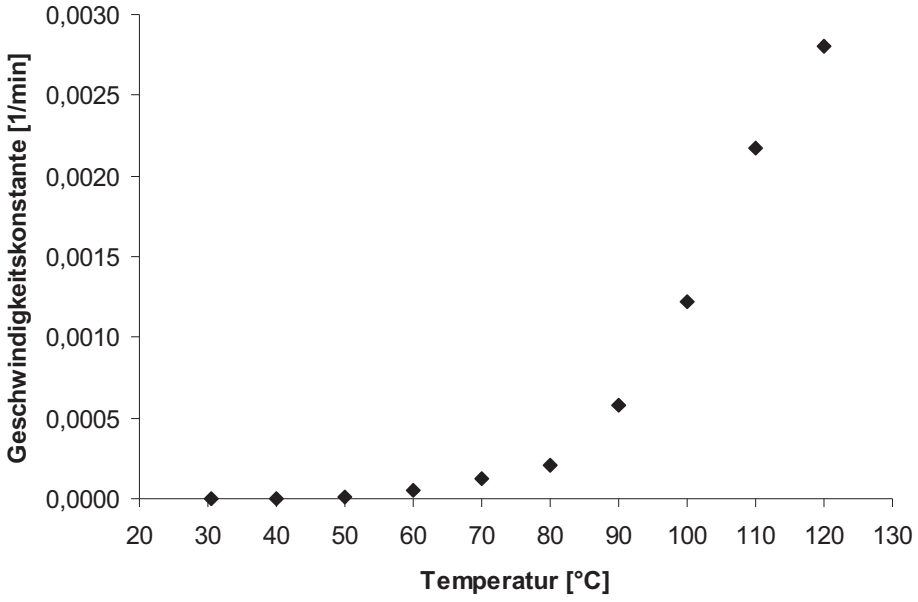


Abbildung 4-27. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 800:1.

Das Verhältnis der Isomere verschiebt sich mit steigender Temperatur durch die Zunahme des Umsatzes des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichtes. Die geringen Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionsschritte führen jedoch dazu, dass das Isomerengleichgewicht, welches bei 120 °C etwa 75 % 2,4,4-Trimethylpenten-1 enthält, nicht erreicht wird.[129]

Aufgrund der starken sterischen Hinderung dieses Olefins erfolgen die Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 sowie die Bildung des 2,4,4-Trimethylpenten-1 und des 3,5,5-Trimethylhexanals weitgehend nach einer Reaktion 1. Ordnung. Eine Zusammenstellung der bestimmten Aktivierungsenergien zeigt Tabelle 4-13 (Arrheniusplot: Abbildung 7-6). Den Erwartungen entsprechend weist dieses Edukt mit Werten von etwa 90 kJ/mol für die Isomerisierung zum endständigen Alken bzw. 111 kJ/mol für die Bildung des Aldehydes die höchsten Aktivierungsenergien aller untersuchten Olefine auf. Der Wert für das Zwischenprodukt 2,4,4-Trimethylpenten-1 enthält neben der Isomerisierung auch die Hydroformylierung zum Aldehyd. Die ermittelte Aktivierungsenergie des endständigen Isomers von 90 kJ/mol ist weiterhin mit dem anhand der Ergebnisse von Della Pergola et al. resultierenden Wert von 80 kJ/mol vergleichbar.[131] Die dazu erfolgten Messungen wurden jedoch unter abweichenden Reaktionsbedingungen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bei einem Synthesegasdruck von 60 bar in einem Temperaturbereich von 25 – 125 °C mit $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ als Katalysator ohne zusätzlichen Ligand durchgeführt (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-13. Ermittelte Aktivierungsenergien des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Diphyl.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie** [kJ/mol]
Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2	81
Bildung des 2,4,4-Trimethylpenten-1	90
Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals	111

4.2.3.3 Einfluss des Druckes

Bei den Einflüssen des Druckes, der Rhodiumkonzentration und des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur wesentliche Abweichungen von den bisherigen Ergebnissen erörtert.

Zur Untersuchung des Druckeinflusses auf die Umsetzung der Olefine in der Mischung wurde der Synthesegasdruck unter Beibehaltung der restlichen Standardbedingungen zwischen 10 und 50 bar in Abständen von 10 bar variiert (Tabelle 4-1).

3,3-Dimethylbuten-1, *4,4-Dimethylpenten-1 und trans-Octen-4*

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung dieser Alkene weisen bei einer Erhöhung des Druckes nur teilweise die erwartete lineare Zunahme auf. Für die Messungen bei Synthesegasdrücken von 30 und 50 bar resultieren aus den zuvor genannten Gründen erneut zu niedrige Geschwindigkeitskonstanten.

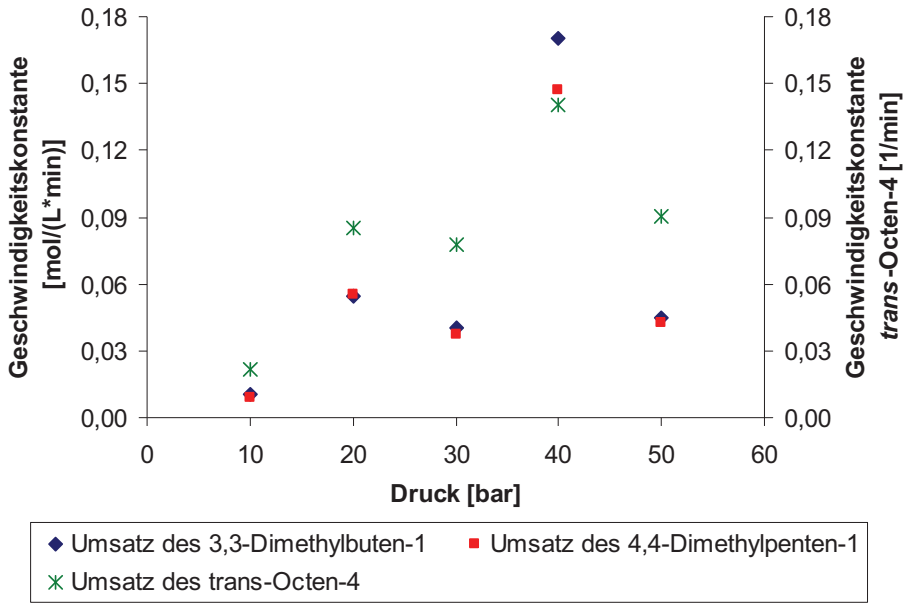


Abbildung 4-28. Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsätze des 3,3-Dimethylbuten-1, des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 in Diphyl. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.700:1 (3,3-Dimethylbuten-1), 1.700:1 (4,4-Dimethylpenten-1) bzw. 1.300:1 (*trans*-Octen-4).

Die Geschwindigkeitskonstante der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 steigt im untersuchten Druckbereich etwa um den Faktor 20 an. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wird bei allen Untersuchungen zu Anteilen < 1 % gebildet.

Bis zu einem Synthesegasdruck von 20 bar unterscheiden sich die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des ebenfalls endständigen 4,4-Dimethylpenten-1 nur wenig von denen des 3,3-Dimethylbuten-1. Die Aldehydausbeuten betragen bei einem Druck von 10 bar und einer Reaktionszeit von acht Stunden bereits mehr als 95 %. Die Erhöhung des Synthesegasdruckes von 20 auf 40 bar führt zu einem geringen Anstieg der Ausbeute des

2,4,4-Trimethylpentanals. Die Erhöhung des Druckes hat daher eine Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses zur Folge.

Die Erhöhung des Synthesegasdruckes resultiert für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 nicht in einem Anstieg des *n/iso*-Verhältnisses. Die Isomerisierung erfolgt mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit als die Bildung der innenständigen Aldehyde. Dadurch steigt die Ausbeute des 2-Propylhexanals von 33 % bei 10 bar auf 55 % bei 40 bar an, während der Anteil des 2-Ethylheptanals von 23 % auf 26 % zunimmt. Die Ausbeute des 2-Methyloctanals sinkt von 28 auf 13 %, die des Nonanals von 12 auf 2 % ab. Der verwendete Katalysator-Ligand-Komplex weist somit im Vergleich zur Isomerisierung eine stärkere Druckabhängigkeit der Hydroformylierung auf.

cis-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2

Für den Umsatz des *cis*-Cyclooctens resultiert im untersuchten Druckbereich ein annähernd linearer Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Abbildung 4-29). Die Unterschreitung der gewählten Reaktionsbedingungen zu Beginn der Messungen bei 30 und 50 bar wirken sich an dieser Stelle weniger stark auf das *cis*-Cycloocten aus, da die Geschwindigkeit der Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 gegenüber der der Isomerisierung mit steigendem Synthesegasdruck stärker zunimmt.

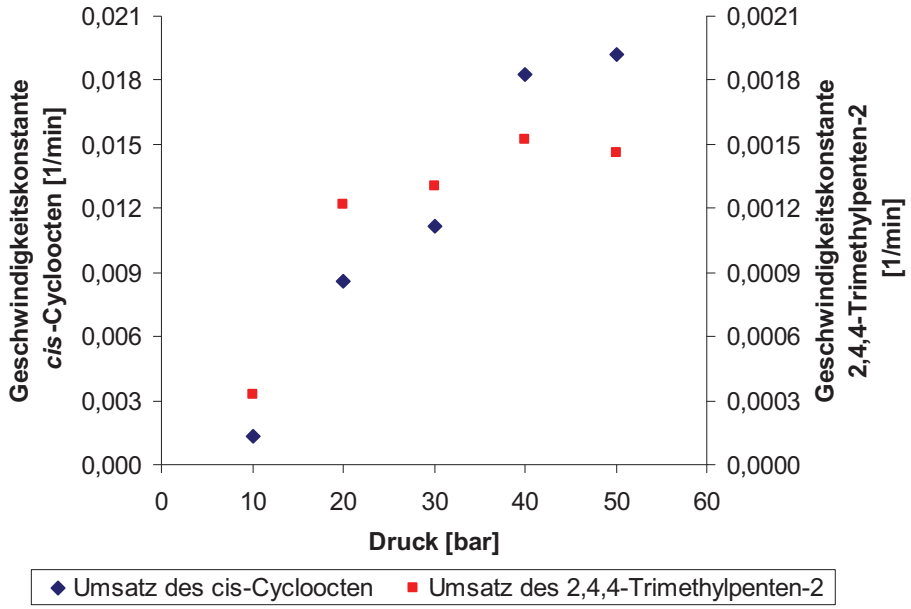


Abbildung 4-29. In Diphyl ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsätze des *cis*-Cyclooctens und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Abhängigkeit vom Druck. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.900:1 (*cis*-Cycloocten) bzw. 800:1 (2,4,4-Trimethylpenten-2).

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 weisen im Gegensatz dazu einen anderen Verlauf auf. Lediglich die Erhöhung des Druckes von 10 auf 20 bar führt zu einer starken Zunahme der Geschwindigkeitskonstante. Durch die weitere Steigerung des Synthesegasdruckes kommt es im Anschluss entgegen den Erwartungen nur noch zu einem geringen Zuwachs. Vermutlich stellt die starke sterische Hinderung die Ursache für diesen Verlauf dar.

4.2.3.4 Einfluss der Rhodiumkonzentration

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Teilreaktionen von der Rhodiumkonzentration soll nachstehend diskutiert werden. Dazu wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Rhodiumgehalte schrittweise um 10 ppm von 10 – 50 ppm erhöht wurden (Tabelle 4-1).

3,3-Dimethylbuten-1, *4,4-Dimethylpenten-1 und trans-Octen-4*

Die Erhöhung der Rhodiumkonzentration hat für diese Alkene vergleichbare Ergebnisse zur Folge wie die Messungen zum Einfluss des Druckes. Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzungen der Olefine nehmen teils linear mit steigendem Rhodiumgehalt zu.

Bei den erfolgten Messungen unter Variation der Rhodiumkonzentration wurde die Einstellung des Gleichgewichtes der Isomere des 4,4-Dimethylpentens beobachtet. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften (induktiver Effekt der Methylgruppe) weist das endständige 4,4-Dimethylpenten-1 im Gleichgewicht mit etwa 3 % den geringsten Anteil auf. Eine ähnliche Zusammensetzung weist das thermodynamische Gleichgewicht der Isomere des 4-Methylpentens bei einer Temperatur von 25 °C auf, wenn lediglich das 4-Methylpenten-1 sowie das *cis*- und das *trans*-4-Methylpenten-2 betrachtet werden.[132] Die Aldehydausbeuten betragen bei allen untersuchten Rhodiumkonzentrationen mehr als 90 %. Die Erhöhung des Rhodiumgehaltes ruft lediglich Verschiebungen von wenigen Prozenten hervor. Die Ausbeute des 5,5-Dimethylhexanals steigt von rund 76 % bei 10 ppm auf ca. 79 % bei 40 ppm Rhodium, die des 2,4,4-Trimethylpentanals von 19 % auf 21 %. Dadurch resultiert eine geringe Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses mit steigendem Rhodiumgehalt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydroformylierung und Isomerisierung steigen nicht um etwa den gleichen Betrag an. Im Gegensatz dazu ergibt sich nach dem quantitativen Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 ein leicht ansteigender Trend des *n/iso*-Verhältnisses. Somit kommt es ausgehend vom 4,4-Dimethylpenten-2 mit zunehmender Rhodiumkonzentration zu einer

Begünstigung der Isomerisierung zurück zum 4,4-Dimethylpenten-1 gegenüber der innenständigen Hydroformylierung.

Die Erhöhung des Rhodiumgehaltes wirkt sich auf die Umsetzung des *trans*-Octen-4 in einer stärkeren Isomerisierung im Vergleich zur Bildungsgeschwindigkeit der entsprechenden Aldehyde nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 aus. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Aldehydausbeuten zugunsten des 2-Methyloctanals und des Nonanals mit der Erhöhung der Rhodiumkonzentration von 10 auf 20 ppm. Bei 40 ppm steigen dagegen wieder die Ausbeuten des 2-Propylhexanals und des 2-Ethylheptanals an.

cis-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2

Die Erhöhung der Rhodiumkonzentration führt für das *cis*-Cycloocten zu einer linearen Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

Für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 ergibt sich ein ähnlicher Trend wie bei den Untersuchungen zum Einfluss des Synthesegasdruckes. Zunächst kommt es zu einem deutlichen Anstieg bei Erhöhung des Rhodiumgehaltes von 10 auf 20 ppm. Die weitere Steigerung der Rhodiumkonzentration bis auf 50 ppm führt zu einer linearen Zunahme der Geschwindigkeitskonstante. Als Ursache wird wiederum die sterische Hinderung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 vermutet. Dadurch weist es eine so geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf, dass dessen Umsetzung nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 durch die restlichen Olefine in der Mischung praktisch nicht beeinflusst wird.

4.2.3.5 Einfluss des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses

Die Experimente zum Einfluss des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses auf die Hydroformylierung sowie die Isomerisierung der Olefine im Gemisch wurden mit einer Rhodiumkonzentration von 40 ppm durchgeführt (Tabelle 4-1). Es wurden die Ligandüberschüsse von 2:1, 5:1, 10:1, 15:1 und 20:1 untersucht.

3,3-Dimethylbuten-1, *4,4-Dimethylpenten-1 und trans-Octen-4*

Bis zu einem Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis von 15:1 kommt es zu einer linearen Zunahme der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung dieser Olefine. Die Ursache des Anstieges der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Erhöhung des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses stellt die kontinuierliche Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des katalytisch aktiveren ligand-modifizierten Rhodiumkomplexes verglichen mit dem unmodifizierten Katalysator dar. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei einem

Ligandüberschuss von 20:1 fallen dagegen deutlich niedriger aus als bei einem Verhältnis von 15:1 (jeweils 100 °C, 20 bar, 40 ppm). Infolge der hohen Konzentration ist die Anlagerung eines zweiten Phosphitliganden an den Rhodiumkomplex möglich. Die stärkere Abschirmung des Übergangsmetallzentrums erschwert die Anbindung der Alkene und führt zu geringeren Geschwindigkeitskonstanten. Crous et al. haben mittels spektroskopischer Untersuchungen zur Bildung des Katalysator-Ligand-Komplexes aus dem Rhodiumprecursor und dem Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit gezeigt, dass bereits ab einem Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis von 10:1 und einem niedrigen Synthesegasdruck ein "beträchtlicher" Anteil des zweifach ligand-modifizierten Katalysatorkomplexes vorliegt.[99]

Die Isomerisierung des 4,4-Dimethylpenten-1 ist mit dem verwendeten Katalysator-Ligand-Komplex bei niedrigen Ligandüberschüssen gegenüber der Hydroformylierung begünstigt. Die Ursache stellt das Gleichgewicht von unmodifiziertem und ligand-modifiziertem Katalysatorkomplex dar. Bei geringen Liganden-zu-Rhodium-Verhältnissen liegt es weit auf der Seite des unmodifizierten Rhodiumkomplexes und ruft damit eine höhere Isomerisierungsaktivität hervor. So resultiert bereits mit einem Ligandüberschuss von 2:1 eine Ausbeute an 4,4-Dimethylpenten-2 von ca. 50 %. Während das Verhältnis von 5:1 eine weitere Zunahme des innenständigen Isomers bis auf etwa 58 % hervorruft, kommt es im Anschluss zu einem stetigen Absinken bis auf 33 % bei 20:1 infolge der Verschiebung des Gleichgewichtes zum ligand-modifizierten Katalysatorkomplex und der damit einhergehenden Zunahme der Hydroformylierungsgeschwindigkeit. Der Einfluss des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses auf die Aldehydausbeuten des 4,4-Dimethylpenten-1 ist gering. Die Ausbeute des linearen 5,5-Dimethylhexanals bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit mit etwa 76 % konstant. Dagegen steigt die Ausbeute des 2,4,4-Trimethylpentanals mit ca. 18 % bei einem Verhältnis von 2:1 auf rund 23 % bei einem Ligandüberschuss von 15:1 an (Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses). Aufgrund des Anstieges der Regioselektivität durch die Erhöhung der Ligandkonzentration wurde eine Zunahme der *n*-Selektivität erwartet.

Die hohe Isomerisierungsaktivität des unmodifizierten Katalysatorkomplexes hat für das *trans*-Octen-4 bei niedrigen Ligand-zu-Rhodium-Verhältnissen mit rund 18 % (2:1) bzw. 19 % (5:1) eine vergleichsweise hohe Nonanalausbeute zur Folge. Mit zunehmendem Ligandüberschuss kommt es zu einem stärkeren Anstieg der Hydroformylierungsgeschwindigkeit gegenüber der Isomerisierung. Dadurch nehmen die Ausbeuten des Nonanals und des 2-Methyloctanals zugunsten des 2-Propylhexanals und des 2-Ethylheptanals ab (Abbildung 7-7).

cis-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2

Die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des ligand-modifizierten Rhodium-komplexes hat für die Umsätze des *cis*-Cyclooctens und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 einen linearen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Folge. Ein Absinken der Werte bei einem Ligandüberschuss von 20:1 wurde nicht beobachtet. Aus diesem Grund kann die Bildung größerer Anteile des zweifach Phosphit-modifizierten Katalysatorkomplexes infolge der starken sterischen Hinderung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 ausgeschlossen werden.

Die Ausbeute des Cyclooctancarbaldehydes nach einer Reaktionszeit von acht Stunden nimmt von 30 % bei einem Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis von 2:1 auf 96 % (20:1) zu. In gleicher Weise steigt der Anteil des gebildeten 3,5,5-Trimethylhexanals von 8 % (2:1) auf 31 % bei einem Ligandüberschuss von 20:1.

4.2.4 Fazit

Die erfolgten Untersuchungen zur Hydroformylierung eines Gemisches unterschiedlicher Olefine haben zum Ergebnis, dass diese in der Mischung mit einer deutlich geringeren Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt werden. Es wurde weiterhin eine Konkurrenz um den Katalysator-Ligand-Komplex innerhalb des Olefingemisches festgestellt. Zunächst wird das 3,3-Dimethylbuten-1 stark bevorzugt hydroformyliert. Auch andere endständige Alkene wie das 4,4-Dimethylpenten-1 werden durch das 3,3-Dimethylbuten-1 beeinträchtigt. Das Gleichgewicht der Isomere des 4,4-Dimethylpentens kann sich erst nach der Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 einstellen. Ebenso sind in diesem Zeitraum die Isomerisierung des *trans*-Octen-4 und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 gehemmt. Die Bildung der Aldehyde des Octens und des *cis*-Cyclooctens erfolgt lediglich in sehr geringem Umfang. Nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 werden die restlichen Olefine des Gemisches nebeneinander isomerisiert und hydroformyliert. Es wird vermutet, dass auch dann noch eine gegenseitige Beeinflussung der Edukte auftritt, allerdings in einem weitaus geringeren Maße. Diese Annahme muss durch weitere Untersuchungen mit einer Olefinmischung, welche kein 3,3-Dimethylbuten-1 enthält, überprüft werden.

Eine kurze Anmerkung zum Phänomen der bevorzugten Hydroformylierung bestimmter Alkene in einem Gemisch ist der Arbeit von Baricelli et al. aus dem Jahr 2004 zu entnehmen.[133] Es wurde die Hydroformylierung eines mit Triphenylphosphin modifizierten Rhodiumkatalysators unter Verwendung eines Olefingemisches bestehend aus Hexen-1, 2,3-Dimethylbuten-1 und 2,3-Dimethylbuten-2 untersucht. Dabei wird das Hexen-1 bevorzugt umgesetzt, während das 2,3-Dimethylbuten-1 nur zu geringen Anteilen und das

2,3-Dimethylbuten-2 nicht hydroformyliert werden. Als Folge der Konkurrenz um die aktiven Zentren des Rhodiumkatalysators wird das 2,3-Dimethylbuten-1 erst umgesetzt, wenn das Hexen-1 zu mehr als 50 % hydroformyliert wurde.

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung der einzelnen Olefine. Bis zu Temperaturen von 80 °C steigt lediglich die Geschwindigkeit der Hydroformylierung an. Ab 90 °C nimmt auch der Anteil der Isomerisierung stetig zu.
Die Einflüsse des Druckes, der Rhodiumkonzentration sowie des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses haben eine höhere Hydroformylierungsgeschwindigkeit im Vergleich zur Isomerisierung zur Folge. Aus diesem Grund kommt es zu einer Abnahme der *n/iso*-Verhältnisse der gebildeten Aldehyde des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 bei Erhöhung dieser Parameter. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung nähert sich daher mit dem verwendeten Katalysator-Ligand-Komplex an die der Isomerisierung an.

Für das 3,3-Dimethylbuten-1 konnte weiterhin eine lineare Zunahme des Umsatzes mit der Zeit beobachtet werden. Allerdings erst ab dem erstem Messpunkt nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten. Es wird vermutet, dass zunächst eine Anlagerung aller Olefine des Gemisches an den Katalysator-Ligand-Komplex erfolgt und das hoch reaktive 3,3-Dimethyl-buten-1 diese erst wieder verdrängen muss.

Das *cis*-Cycloocten eignet sich prinzipiell als Monitorolefin zur Bestimmung der Konzentration der aktiven Rhodiumspezies. Es entsteht nur ein Hydroformylierungsprodukt. Nebenreaktionen wie die Hydrierung zum gesättigten Kohlenwasserstoff und die Bildung des Cyclooctylmethanols treten lediglich in sehr geringem Umfang auf. Weiterhin weist das *cis*-Cycloocten bei der Einzelmessung wie auch in der Alkenmischung das gleiche Reaktionsverhalten auf und wird unabhängig von der Startkonzentration nach einer Reaktion 1. Ordnung hydroformyliert. Eine Zugabe des *cis*-Cyclooctens in einem kontinuierlich betriebenen Verfahren ist jedoch nicht ohne weiteres möglich, wenn das Prozessolefin bevorzugt hydroformyliert wird. Aufgrund der kontinuierlichen Zuführung des Eduktes würde die Bildung des Cyclooctancarbaldehyds gehemmt und die ermittelte Konzentration des aktiven Katalysator-Ligand-Komplexes entspräche vermutlich nicht der Realität.

Die gefundenen Streuungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung der Olefine im Gemisch sind eine Folge des Temperatur- und Druckabfalls nach dem Start der Messung. Die Trägheit des Druckreglers trägt ebenso zu den Streuungen bei, wodurch die Dauer und die Stärke der Unterschreitung des Reaktionsdruckes variieren. Der Temperaturrückgang fällt dagegen geringer aus. Innerhalb weniger Minuten werden die Sollwerte wieder erreicht. Bei sehr schnellen Reaktionen wie der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 oder des 4,4-Dimethylpenten-1 führt das jedoch zu deutlich geringeren

Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten sowie der Aktivierungsenergien ist damit fehlerbehaftet. Der Druckabfall am Anfang der Reaktion wirkt sich auch auf die restlichen Edukte des Olefingemisches aus. Innerhalb des größeren Zeitraumes bis zum Erreichen des quantitativen Umsatzes des 3,3-Dimethylbuten-1 kommt es zu einer stärkeren Isomerisierung des *trans*-Octen-4. Dadurch werden größere Anteile des 2-Methyloctanals und des Nonanals gebildet. Die Hydroformylierung des Octen-2 und des Octen-1 erfolgt im Vergleich zum Octen-3 und Octen-4 aufgrund der geringeren sterischen Hinderung mit höheren Geschwindigkeiten. Daher werden diese Octenisomere nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 vermutlich stärker gegenüber dem *cis*-Cycloocten bevorzugt, wodurch für Letzteres eine niedrigere Geschwindigkeitskonstante resultiert. Infolge der geringeren Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 ist auch die Bildung der entsprechenden Aldehyde des *trans*-Octen-4, des *cis*-Cyclooctens und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 über einen längeren Zeitraum gehemmt. Ferner wurden unterschiedliche Abhängigkeiten der Umsetzung des sterisch anspruchsvollen 2,4,4-Trimethylpenten-2 von den untersuchten Parametern gefunden. Da die Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 aber erst nach der quantitativen Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 einsetzt und zu diesem Zeitpunkt die vorgegebenen Reaktionsbedingungen wieder erreicht sind (Druck und Temperatur), können die beobachteten Abweichungen zu Beginn der Messung nicht der einzige Grund für die gefundenen Streuungen der Geschwindigkeitskonstanten sein.

Einen Beitrag zu den beobachteten Abweichungen der Geschwindigkeitskonstanten könnte auch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von CO und H_2 im Lösungsmittel leisten, welche mit steigender Temperatur abnimmt. Das wird jedoch dadurch widerlegt, dass die Streuungen auch bei den anderen untersuchten Parametern beobachtet wurden und deren Erhöhung bei konstanter Temperatur keine Abnahme der Löslichkeit hervorrufen sollte.

4.3 Messungen in Cyclohexan als Lösungsmittel

Die gefundenen Streuungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung der Olefine in der Mischung wurden zunächst als unzureichende Löslichkeit des Synthesegases ausgelegt. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen Cyclohexan als Lösungsmittel gewählt, da es im Vergleich zum Diphyl eine höhere Gaslöslichkeit aufweist.[134] Die eigentlichen Gründe wurden erst später als solche identifiziert (Kap. 4.2.4).

Das Reaktionsverhalten der untersuchten Olefine in Cyclohexan als Lösungsmittel unterscheidet sich nur wenig von dem in Diphyl. Es kommt zur Bildung derselben Reaktions-

produkte mit vergleichbaren Ausbeuten. Aus diesem Grund wird sofort auf die Besonderheiten zwischen den separaten Untersuchungen und den Messungen mit dem Olefingemisch eingegangen.

4.3.1 Vergleich der Einzelmessung mit der des Olefingemisches

Die im Folgenden diskutierten separaten Untersuchungen der Olefine wurden unter Standardbedingungen mit vergleichbaren Olefin-zu-Rhodium-Verhältnissen wie die Messungen mit dem Olefingemisch durchgeführt (Tabelle 4-1).

3,3-Dimethylbuten-1

Das 3,3-Dimethylbuten-1 wird in Cyclohexan als Lösungsmittel bei der separaten Untersuchung mit einer so hohen Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyliert, dass bereits bei der ersten Probennahme nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten kein Edukt mehr vorhanden ist (Abbildung 4-30). Der quantitative Umsatz kann auch schon deutlich früher erreicht sein. Bei Verwendung des Olefingemisches wurden zu diesem Zeitpunkt erst ca. 48 % der Ausgangskonzentration des 3,3-Dimethylbuten-1 hydroformyliert. Das Erreichen des quantitativen Umsatzes erfordert mit der Alkenmischung eine Reaktionszeit von ca. 15 Minuten.

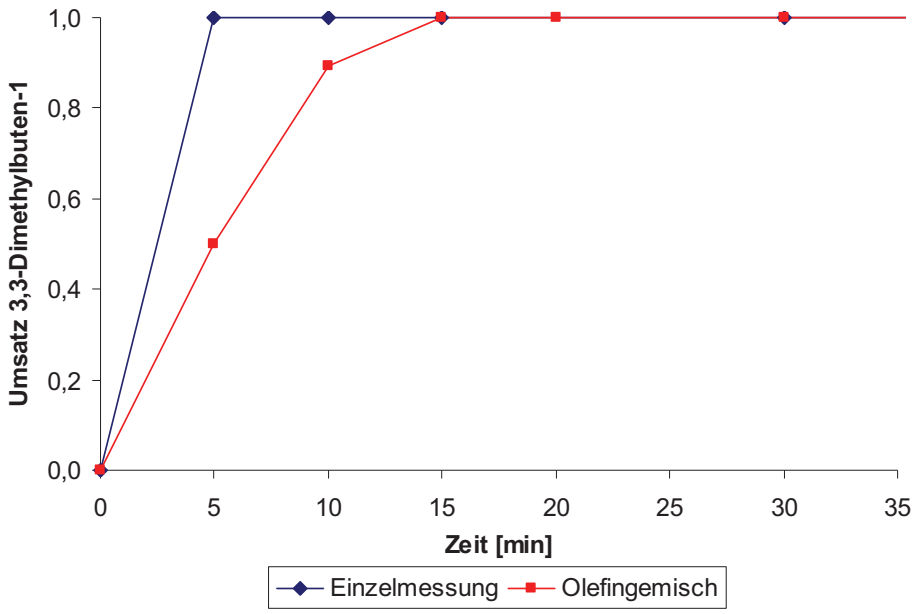


Abbildung 4-30. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung des Olefingemisches für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1 (EM) bzw. 1.300:1 (OG).

Während sich die Ausbeuten des verzweigten 2,3,3-Trimethylbutanals bei beiden Messungen nur geringfügig unterscheiden, weist das 4,4-Dimethylpentanal eine Differenz von etwa 4 % auf (Tabelle 4-14). Im Gemisch wird eine stärkere Hydrierung zum 3,3-Dimethylbutan beobachtet, wodurch unterschiedliche *n/iso*-Verhältnisse resultieren.

Tabelle 4-14. Vergleich der Einzelmessung mit der Untersuchung des Olefingemisches für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**	**TOF**[2,3]	**TOF**[2,4]
	4,4-Dimethyl-pentanal [%]	2,3,3-Trimethyl-butanal [%]		[1/h]	[1/h]
Einzelmessung	96	3	28:1	≥ 17000	8300
Olefingemisch	92	4	22:1	7700	9400

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen. [3] LM = Cyclohexan. [4] LM = Diphyl.

Aufgrund der sehr hohen Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 bei der Einzelmessung ist eine Bestimmung der Turnover Frequency bei einer Gesamtaldehydausbeute von etwa 50 % nicht möglich. Der Wert von ≥ 17.000 h^{-1} resultiert durch den quantitativen Umsatz. Als Folge der Hydroformylierung und/oder Isomerisierung der restlichen Olefine fällt die ermittelte TOF in der Mischung deutlich geringer aus. Ein Vergleich mit den in Diphyl ermittelten Werten für die Turnover Frequency des Alkengemisches zeigt, dass die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan mit einer vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt.

4,4-Dimethylpenten-1

Die Umsetzungen des 4,4-Dimethylpenten-1 zu den einzelnen Reaktionsprodukten erfolgen in Cyclohexan mit sehr hohen Geschwindigkeiten. Bei der separaten Untersuchung wurde bereits nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten die gesamte Ausgangsmenge des endständigen Isomers zu den beiden Aldehyden hydroformyliert bzw. zum 4,4-Dimethylpenten-2 isomerisiert. Mit dem Olefingemisch wird infolge des Einflusses des 3,3-Dimethylbuten-1 der quantitative Umsatz erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht (Abbildung 4-31). Im Gegensatz zur Einzelmessung ist die Einstellung des Isomerengleichgewichtes mit der Alkenmischung aufgrund der bevorzugten Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 wie auch in Diphyl gehemmt. Die Gleichgewichtszusammensetzungen der Isomere des

4,4-Dimethylpentens unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht (Einzelmessung etwa 1 %, Olefingemisch ca. 2 %).

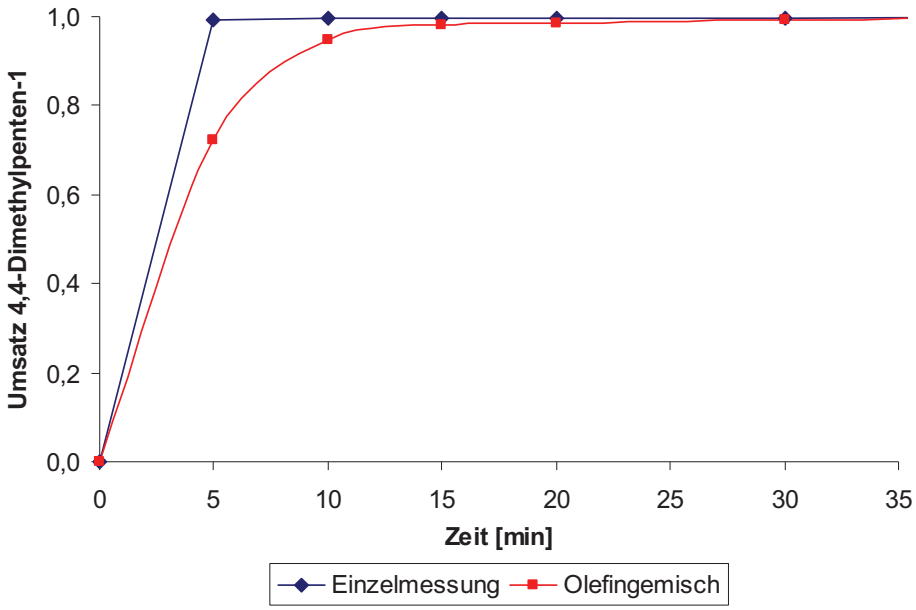


Abbildung 4-31. Umsetzung des 4,4-Dimethylpenten-1 einzeln und in der Mischung in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.600:1 (EM) bzw. 1.500:1 (OG).

Durch den Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 resultiert mit dem Olefingemisch mit ca. 63 % eine um den Faktor zwei höhere Ausbeute an 4,4-Dimethylpenten-2 als bei Einzelmessung (30 %). Aus diesem Grund unterscheiden sich die in Tabelle 4-15 aufgeführten Aldehydausbeuten geringfügig. Mit der Alkenmischung kommt es zur Bildung eines höheren Anteils an 2,4,4-Trimethylpentanal, was sich in einem geringeren *n/iso*-Verhältnis widerspiegelt. Im Vergleich zu den Messungen in Diphyl hat die Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 keine positive Auswirkung auf das *n/iso*-Verhältnis am Anfang der Reaktion.

Tabelle 4-15. Vergleich der Einzelmessung mit der Untersuchung des Olefingemisches für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Cyclohexan.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**		**TOF**[2,3]	**TOF**[2,4]
	5,5-Dimethyl-hexanal [%]	2,4,4-Trimethyl-pentanal [%]	Reaktions-beginn	Reaktions-ende	[1/h]	[1/h]
Einzelmessung	80	19	5,3:1	4,3:1	13000	8700
Olefingemisch	76	22	4,7:1	3,5:1	2400	4200

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen. [3] LM = Cyclohexan. [4] LM = Diphyl.

Die ermittelte Turnover Frequency für die Untersuchung mit dem Olefingemisch fällt infolge der bevorzugten Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 deutlich geringer aus als die der Einzelmessung. Für die reine Verbindung ergibt sich in Cyclohexan ein höherer Wert für die TOF als in Diphyl. Die Ursache stellt die höhere Reaktionsgeschwindigkeit der endständigen Hydroformylierung in diesem Lösungsmittel dar. Während die Summe der Aldehydausbeuten bei der separaten Untersuchung in Cyclohexan nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten bereits etwa 69 % beträgt, fällt sie in Diphyl mit ca. 48 % deutlich geringer aus.

Bei Verwendung der Alkenmischung resultiert dagegen in Diphyl eine höhere Turnover Frequency als in Cyclohexan (Tabelle 4-15). In Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 wird in Cyclohexan ein größerer Anteil des 4,4-Dimethylpenten-2 gebildet. Die Hydroformylierung und Isomerisierung erfolgen nach dem quantitativen Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 ausgehend vom innenständigen Isomer mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zum 4,4-Dimethylpenten-1.

Die Isomere des 4,4-Dimethylpentens werden in Cyclohexan bei beiden Experimenten nach der Einstellung des Isomerengleichgewichtes nach einer Reaktion 1. Ordnung mit vergleichbaren Geschwindigkeiten zu den Aldehyden umgesetzt. Lediglich zu Beginn der Reaktion kommt es infolge der höheren Reaktionsgeschwindigkeit des 4,4-Dimethylpenten-1 bzw. der bevorzugten Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu deutlichen Unterschieden zwischen den Messungen.

trans-Octen-4

Infolge der gleichzeitigen Isomerisierung und/oder der Hydroformylierung der restlichen Olefine im Gemisch wird das *trans*-Octen-4 bei der Einzelmessung mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyliert (Abbildung 4-32). Durch den im Vergleich zur Alkenmischung geringen Isomerisierungsanteil stellt das 2-Propylhexanal mit einer Ausbeute von ca. 38 % das Hauptprodukt der Hydroformylierung bei der separaten Untersuchung dar. Das 2-Ethylheptanal sowie das 2-Methyloctanal werden mit 25 % bzw. 27 % zu etwa gleichen Teilen gebildet. Das Nonanal weist mit rund 11 % die geringste Ausbeute auf.

Mit dem Olefingemisch wird die Bildung der Aldehyde erneut durch das 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt. Während die Hydroformylierung bis zum vollständigen Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 nur in geringem Umfang erfolgt, kommt es in diesem Zeitraum zu einer stärkeren Isomerisierung als bei der Einzelmessung. Die Folge ist eine Verschiebung der Aldehydausbeuten bei der anschließenden Hydroformylierung nach der quantitativen Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1. Das 2-Methyloctanal stellt nun mit etwa 31 % das Hauptprodukt dar. Es folgen das 2-Propylhexanal mit 28 % und das 2-Ethylheptanal mit

23 %. Die Ausbeute des endständigen Nonanals fällt mit rund 16 % deutlich höher aus, was sich in einem höheren *n/iso*-Verhältnis widerspiegelt (Tabelle 4-16). Mit dem Olefingemisch ergibt sich zu Beginn der Untersuchung mit 4:10 ein deutlich höheres *n/iso*-Verhältnis im Vergleich zur Einzelmessung. Das ist damit zu erklären, dass das *trans*-Octen-4 bereits geringe Anteile des Octen-2 enthält, welche sofort zum Octen-1 isomerisiert und im Anschluss zum Nonanal hydroformliert werden.

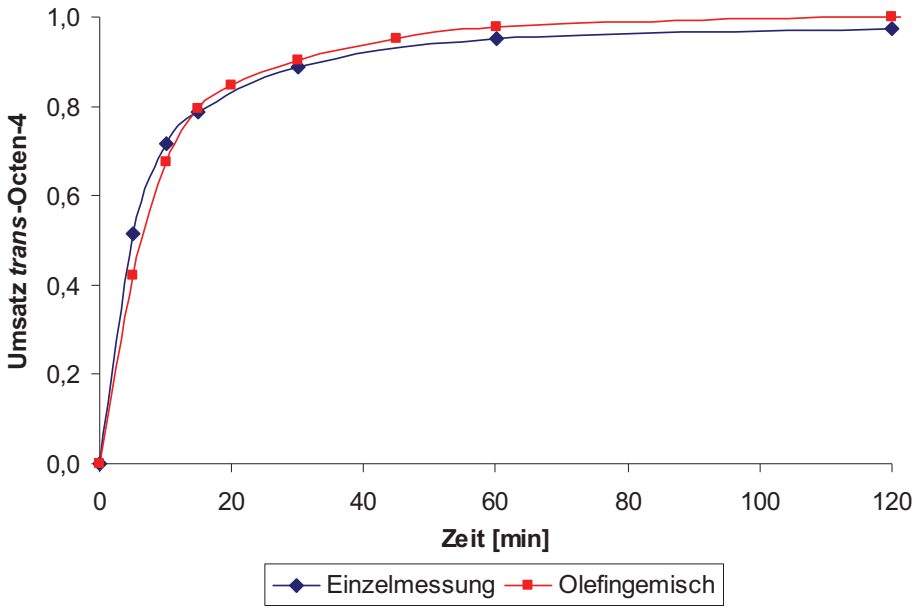


Abbildung 4-32. Vergleich der Ergebnisse der separaten Messung und der Untersuchung der Alkenmischung für den Umsatz des *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.400:1.

Im Gegensatz zu den Messungen in Diphyl wird in Cyclohexan nicht bei der Einzelmessung sondern bei Verwendung des Olefingemisches eine höhere Ausbeute des linearen Nonanals erzielt. Das entspricht der Erwartung, da eine stärkere Isomerisierung des *trans*-Octen-4 erfolgt. Die Ursache stellt die höhere Synthesegaslöslichkeit und die damit verbundene höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung der Aldehyde in Cyclohexan dar. In Diphyl ist die Isomerisierung des *trans*-Octen-4 zum Octen-1 über einen längeren Zeitraum durch den Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt, daher weist das 2-Propylhexanal bei der Messung mit der Alkenmischung in diesem Lösungsmittel die größte Ausbeute auf. In Cyclohexan kommt es in Gegenwart des 3,3-Dimethylbuten-1 vermutlich infolge der geringeren Viskosität des Cyclohexans (höhere Durchmischung der Reaktionslösung) zu einer stärkeren Isomerisierung des *trans*-Octen-4 (Tabelle 7-2). Aus diesem Grund resultieren für das 2-Methyloctanal und das Nonanal unter Verwendung des Olefingemisches in Cyclohexan höhere Ausbeuten als bei Einzelmessung.

Die jeweils bei einer Gesamtaldehydausbeute von etwa 50 % ermittelten Werte für die Turnover Frequency unterscheiden sich nur wenig (Tabelle 4-16). Aufgrund der Hemmung der Bildung der Aldehyde des Octens durch das 3,3-Dimethylbuten-1 resultiert ein höherer Wert für die Einzelmessung. Die stärkere Isomerisierung des *trans*-Octen-4 bei Verwendung des Olefingemisches in Cyclohexan im Vergleich zu Diphyl ruft lediglich eine geringe Verschiebung der Aldehydausbeuten hervor. Die Gesamtaldehydausbeuten unterscheiden sich mit 55 % (Diphyl) bzw. 56 % (Cyclohexan) nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten im Rahmen der Messgenauigkeit ebenso wie die resultierenden Werte für die TOF nicht.

Tabelle 4-16. Vergleich von Einzel- und Gemischmessung für das *trans*-Octen-4 in Cyclohexan.

	Aldehydausbeuten[1]		***n/iso*-Verhältnis**		**TOF**[2,3]	**TOF**[2,4]
	n-Aldehyd [%]	*iso*-Aldehyde [%]	Reaktions-beginn	Reaktions-ende	[1/h]	[1/h]
Einzelmessung	11	89	1:10	1:10	2400	2900
Olefingemisch	16	82	4:10	2:10	1500	1500

[1] Werte gerundet. [2] Auf eine Gesamtaldehydausbeute von ca. 50 % bezogen. [3] LM = Cyclohexan. [4] LM = Diphyl.

cis-Cycloocten

Der Umsatz des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd nach einer Reaktion 1. Ordnung erfolgt in Cyclohexan als Lösungsmittel bei der Einzelmessung sofort (Abbildung 4-33). Bei der Messung mit der Alkenmischung ist die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens wie auch in Diphyl infolge der bevorzugten Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt (Abbildung 4-17). In dessen Anwesenheit wird der Aldehyd nur zu geringen Anteilen gebildet. Die Entfernung der Verzögerungsphase zeigt, dass beide Messungen sich wenig unterscheiden. Die in Cyclohexan ermittelte Geschwindigkeitskonstante der separaten Untersuchung weist im Vergleich zum Experiment mit dem Olefingemisch einen geringfügig höheren Wert auf (Tabelle 4-17). Während die bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens der Einzelmessungen in Diphyl und Cyclohexan ebenfalls einen geringen Unterschied aufweisen, fällt der in Cyclohexan unter Verwendung des Olefingemisches bestimmte Wert deutlich niedriger aus.

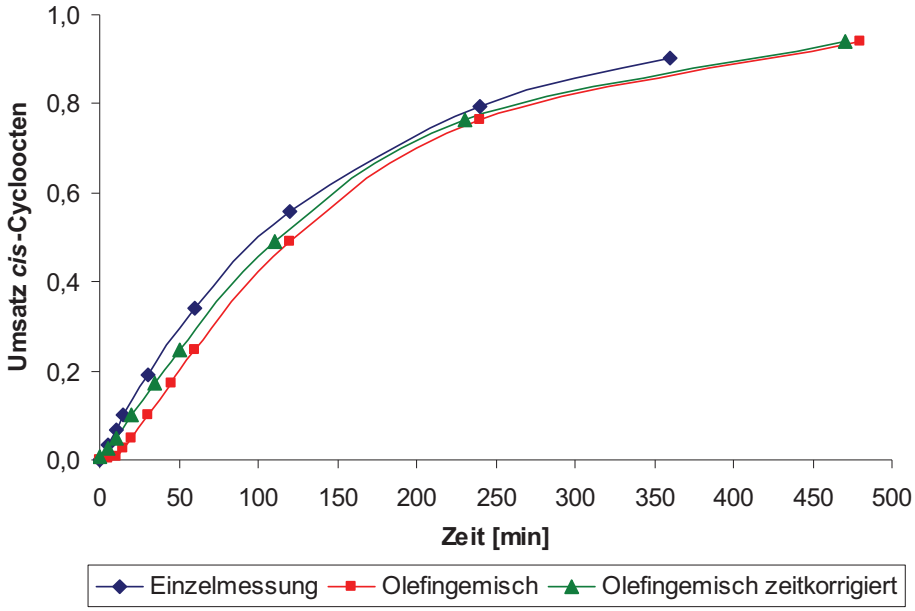


Abbildung 4-33. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessung und der Untersuchung des Olefingemisches für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 2.600:1 (EM) bzw. 2.200:1 (OG).

Die bei einer Aldehydausbeute von rund 50 % ermittelten Werte für die Turnover Frequency in Cyclohexan unterscheiden sich stärker. Diese Differenz ist auf die Verwendung ungleicher Edukteinwaagen (EM: c_0 = 0,8 mol/L; OG: c_0 = 0,6 mol/L) und Aldhydausbeuten (EM: 56 %; OG: 49 %) nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden zurückzuführen. Die geringe Abweichung der bestimmten Werte für die TOF der Untersuchungen mit der Alkenmischung in Cyclohexan und Diphyl (c_0 = 0,6 mol/L; A = 60 %) ist ebenso eine Folge unterschiedlicher Startkonzentrationen und Aldehydausbeuten.

Tabelle 4-17. Vergleich Einzelmessung und Olefingemisch für das *cis*-Cycloocten in Cyclohexan.

	Aldehydausbeute[1]	**Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**		**TOF**[2,3]	**TOF**[2,4]
	[%]	[1/min]		[1/h]	[1/h]
Einzelmessung	79	0,0066[3]	0,0068[4]	720	1800
Olefingemisch	77	0,0064[3]	0,0074[4]	540	590

[1] Werte gerundet; t = 4 h. [2] Auf eine Aldehydausbeute von ca. 50 % bezogen. [3] Cyclohexan.
[4] Diphyl.

2,4,4-Trimethylpenten-2

Das 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird erwartungsgemäß bei der Einzelmessung mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt als bei der Untersuchung mit dem Olefingemisch (Abbildung 4-34). Eine Hemmung der Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Olefin als Folge der bevorzugten Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 bei Verwendung des Olefingemisches wurde in Cyclohexan nicht gefunden. Die in der Literatur beschriebene Gleichgewichtszusammensetzung, welche bei einer Temperatur von 100 °C etwa 76 % 2,4,4-Trimethylpenten-1 aufweist, wird aufgrund des geringen Umsatzes des 2,4,4-Trimethylpenten-2 bei keiner der Untersuchungen erreicht.[129]

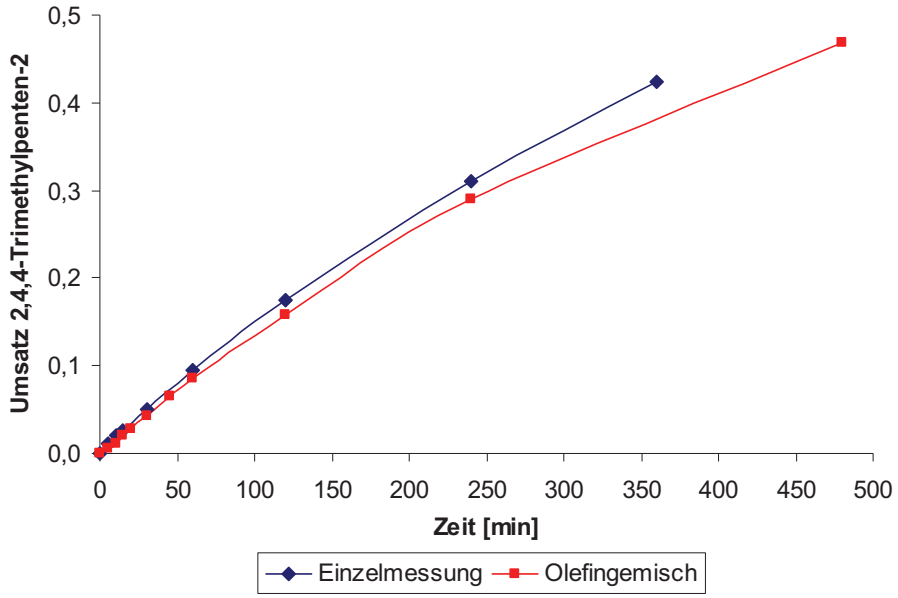


Abbildung 4-34. Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 einzeln und in der Mischung in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 700:1.

Die nach einer Reaktion 1. Ordnung ermittelte Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 bei der separaten Untersuchung in Cyclohexan ist mit den unter Verwendung des Olefingemisches in Diphyl und Cyclohexan bestimmten vergleichbar (Tabelle 4-18).

Aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals erfolgte die Berechnung der Turnover Frequency in Cyclohexan bei einer Aldehydausbeute von etwa 30 %. Als Folge der Beeinflussung durch die restlichen Olefine resultiert mit der Alkenmischung ein niedrigerer Wert. Der Unterschied zwischen den Untersuchungen mit dem Olefingemisch in Cyclohexan und Diphyl ist auf unterschiedliche Edukt- (Cyclohexan: c_0 = 0,2 mol/L; Diphyl: c_0 = 0,3 mol/L) und Rhodiumkonzentrationen (Cyclohexan: c_{Rh} = 41 ppm; Diphyl: c_{Rh} = 39 ppm) zurückzuführen.

Tabelle 4-18. Vergleich der Ergebnisse der separaten Untersuchung mit der Messung des Olefingemisches für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan.

	Aldehydausbeute[1]	**Reaktionsgeschwindigkeitskonstante**		**TOF[2,3]**	**TOF[2,4]**
	[%]	[1/min]		[1/h]	[1/h]
Einzelmessung	16	0,0015[3]	0,0020[4]	32	430
Olefingemisch	13	0,0014[3]	0,0015[4]	26	31

[1] Werte gerundet; t = 4 h. [2] Auf eine Aldehydausbeute von ca. 30 % bezogen. [3] Cyclohexan.
[4] Diphyl.

4.3.2 Olefingemisch

Ausgehend von den in Diphyl ermittelten Standardbedingungen sind die Parameter Temperatur, Druck und die Rhodiumkonzentration in Cyclohexan erneut variiert worden. Der Fokus der Untersuchungen richtete sich in diesem Zusammenhang auf die Bereiche, in denen in Diphyl die Streuungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aufgetreten sind.

4.3.2.1 Einfluss der Temperatur

In Cyclohexan als Lösungsmittel sind mit dem Olefingemisch Messungen im Temperaturbereich von 60 – 120 °C durchgeführt worden. In Abbildung 4-35 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der Komponenten des Olefingemisches für eine Reaktionstemperatur von 100 °C dargestellt. Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse für die Hydroformylierung der Isomere des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 entsprechend Abbildung 4-19 zusammengefasst.

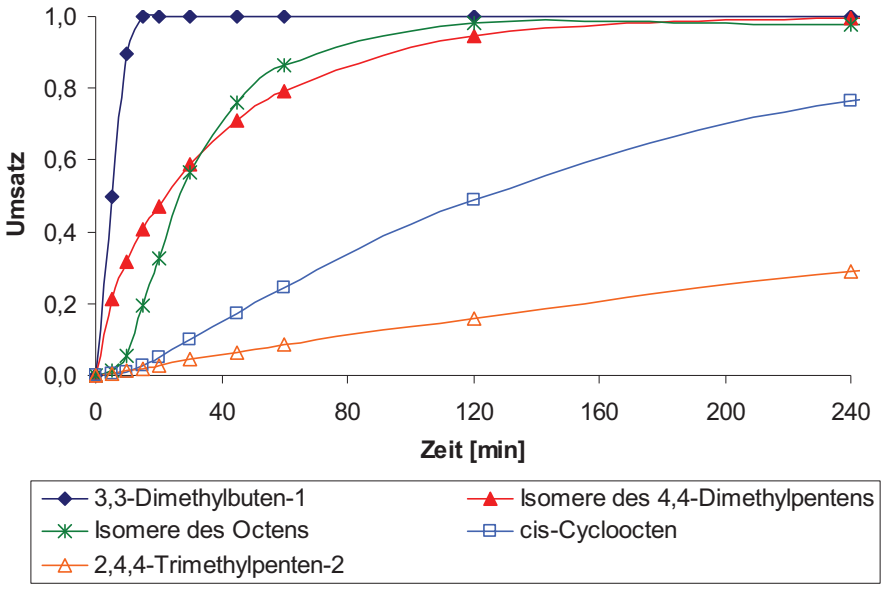


Abbildung 4-35. Ermittelte Umsatz-Zeit-Kurven für die Komponenten des Olefingemisches bei 100 °C in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.100:1 (OG gesamt).

3,3-Dimethylbuten-1

Das 3,3-Dimethylbuten-1 wird in Cyclohexan mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyliert als in Diphyl. Mit steigender Temperatur kommt es außerdem zu einem Anstieg der Geschwindigkeitsunterschiede. Des Weiteren wurde ebenso wie in Diphyl über große Umsatzbereiche eine lineare Abnahme der Eduktkonzentration beobachtet (Reaktion 0. Ordnung).

Ab einer Reaktionstemperatur von 100 °C kommt es erneut zu einem Absinken der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Die höhere Synthesegaslöslichkeit und vermutlich auch die geringere Viskosität des Cyclohexans im Vergleich zum Diphyl haben zur Folge, dass nun so hohe Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren, dass es zu Beginn der Umsetzung zu einer Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Gasregler kommt. Dieser kann das nötige Synthesegas nicht in ausreichender Menge nachliefern. Dadurch wird der vorgegebene Reaktionsdruck von 20 bar und auch die entsprechenden Konzentrationen an Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Reaktionslösung zum Teil deutlich unterschritten.

Das lineare 4,4-Dimethylpentanal stellt weiterhin das Hauptprodukt der Hydroformylierung dar. Dessen Ausbeute sinkt mit steigender Temperatur von 95 auf 90 % ab, da es zu einem stetigen Anstieg des 3,3-Dimethylbutananteils bis auf rund 6 % bei 120 °C kommt. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur geht die Ausbeute des 2,3,3-Trimethylbutanals von ca. 6 % auf etwa 4 % zurück. Infolge der Verschiebungen der Aldehydausbeuten steigt das

n/iso-Verhältnis zunächst bis zu einer Temperatur von 90 °C an. Da der Anteil des verzweigten Aldehydes im Anschluss nicht weiter abnimmt, führt die steigende Ausbeute des gesättigten Kohlenwasserstoffes zu einem Absinken des *n/iso*-Verhältnisses.

Die Ermittlung der Aktivierungsenergien für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 und die Ausbeuten des 4,4-Dimethylpentanals sowie des 2,3,3-Trimethylbutanals erfolgte nach einer Reaktion 0. Ordnung (Tabelle 4-19). Da maximal die Geschwindigkeitskonstanten der Temperaturen 60, 80 und 90 °C für die Berechnung der Aktivierungsenergie herangezogen werden können, sind die Ergebnisse mit Einschränkung zu betrachten (Arrheniusplot: Abbildung 7-8). Zusätzlich beinhaltet die hohe Hydroformylierungsgeschwindigkeit einen großen Fehler. Der quantitative Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 ist bei 80 und 90 °C bereits bei der zweiten Probennahme nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten erreicht. Im Vergleich zu den in Diphyl durchgeführten Messungen resultieren dadurch trotz höherer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten höhere Aktivierungsenergien.

Tabelle 4-19. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**		
	Cyclohexan		Diphyl
	Olefingemisch	Einzelmessung	Olefingemisch
Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1	58	79	49
Bildung des 4,4-Dimethylpentanals	59	81	49
Bildung des 2,3,3-Trimethylbutanals	62	59	-

Aus diesem Grund wurde das 3,3-Dimethylbuten-1 im Temperaturbereich von 40 – 70 °C erneut separat untersucht. Das Alken wird hierbei erwartungsgemäß schneller als im Gemisch hydroformyliert. Weiterhin wurde eine sehr gute Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten gefunden (Abbildung 7-9). Da die Reaktionsgeschwindigkeits-konstanten für den Umsatz des 3,3-Dimethylbuten-1 und die Bildung des endständigen Aldehydes eine stärkere Temperaturabhängigkeit aufweisen, resultieren nochmals höhere Aktivierungsenergien (Arrheniusplot: Abbildung 7-10). Der Wert für die Bildung des verzweigten 2,3,3-Trimethylbutanals wurde dagegen bestätigt.

4,4-Dimethylpenten-1

Das 4,4-Dimethylpenten-1 wird im Vergleich zu Diphyl in Cyclohexan bis zu einer Temperatur von 90 °C mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten zum 4,4-Dimethylpenten-2 isomerisiert und zu den Aldehyden hydroformyliert.

Die Isomerisierung zum 4,4-Dimethylpenten-2 ist mit der in Diphyl vergleichbar. Bei 60 und 80 °C fällt die Ausbeute des innenständigen Isomers mit 10 bzw. 14 % noch relativ gering aus. Ab einer Reaktionstemperatur von 90 °C beginnt die Isomerisierung eine tragende Rolle zu spielen, so dass die Ausbeute des 4,4-Dimethylpenten-2 auf mehr als 30 % ansteigt. Mit Erhöhung der Temperatur bis auf 120 °C nimmt die Ausbeute des internen Isomers bis auf über 60 % zu.

Durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethybuten-1 ist die Einstellung des Gleichgewichtes der Isomere des 4,4-Dimethylpentens ebenso wie in Diphyl gehemmt. In Cyclohexan weist die Zusammensetzung mit einem Anteil von etwa 98 % ebenfalls einen erheblichen Überschuss des innenständigen 4,4-Dimethylpenten-2 auf (Diphyl: 97 %).

Die Verteilung der Aldehydausbeuten ist bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C mit etwa 70 % 5,5-Dimethylhexanal und 26 % 2,4,4-Trimethylpentanal zu der in Diphyl bestimmten vergleichbar. Mit Erhöhung der Temperatur resultieren aufgrund der stärkeren Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeiten in Cyclohexan geringfügig höhere Ausbeuten des linearen 5,5-Dimethyhexanals. Das spiegelt sich ebenso im *n/iso*-Verhältnis wider, welches bis zu einer Temperatur von 90 °C linear zunimmt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergien beinhaltet in Cyclohexan infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten einen großen Fehler (Arrheniusplot: Abbildung 7-11). Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4-20 zusammengefasst und beinhalten bis auf die Bildung des terminalen 5,5-Dimethylhexanals erneut sowohl Anteile der Isomerisierung als auch der Hydroformylierung (Vgl. Kap. 4.2.3.2). Im Vergleich zu den in Diphyl bestimmten Aktivierungsenergien ergeben sich für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1 und die Bildung des innenständigen Isomers geringere Werte. Während die Ergebnisse für die Bildung des 5,5-Dimethylhexanals in beiden Lösungsmitteln vergleichbar sind, resultieren für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-2 und die Bildung des verzweigten Aldehydes höhere Aktivierungsenergien.

Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurden die Aktivierungsenergien durch separate Untersuchungen im Temperaturbereich von 50 – 70 °C bestimmt. Die ermittelten Aktivierungsenergien unterscheiden sich deutlich von den mit dem Olefingemisch ermittelten (Arrheniusplot: Abbildung 7-12). Einzig die Werte für den Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-2 und die Bildung des 2,4,4-Trimethylpentanals fallen geringer aus. Infolge des geringen

Isomerisierungsanteils ergibt sich für die Bildung des innenständigen 4,4-Dimethylpenten-2 ein Wert von 122 kJ/mol.

Tabelle 4-20. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 4,4-Dimethylpenten-1 in Cyclohexan.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**		
	Cyclohexan		Diphyl
	Olefingemisch	Einzelmessung	Olefingemisch
Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-1	41	78	61
Bildung des 4,4-Dimethylpenten-2	53	122	85
Umsatz des 4,4-Dimethylpenten-2	79	64	68
Bildung des 5,5-Dimethylhexanals	57	89	59
Bildung des 2,4,4-Trimethylpentanals	68	58	40

trans-Octen-4

Für die Umsetzung des *trans*-Octen-4 zu den Isomeren sowie den entsprechenden Aldehyden wurden in Cyclohexan bis zu einer Temperatur von 90 °C höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten gefunden als in Diphyl.

Die Isomerisierung sowie die Bildung der Aldehyde des *trans*-Octen-4 werden wie in Diphyl durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 gehemmt. Im Anschluss kommt es zu einem starken Anstieg beider Reaktionsgeschwindigkeiten.

Bis zu einer Temperatur von 90 °C resultiert eine Reihenfolge der Aldehydausbeuten, in der das 2-Propylhexanal den größten und das Nonanal den geringsten Anteil aufweist. Ab 100 °C kommt es zu deutlichen Verschiebungen der Ausbeuten. Durch die zunehmende Isomerisierung des *trans*-Octen-4 stellt nun das 2-Methyloctanal das Hauptprodukt der Hydroformylierung dar. Ebenso nimmt der Anteil des Nonanals stetig zu. Während es bei 60 und 80 °C nur zu sehr geringen Anteilen gebildet wird, weist es bei 120 °C die zweitgrößte Ausbeute nach 2-Methyloctanal auf (Abbildung 4-36). Für das *n/iso*-Verhältnis nach dem Erreichen des quantitativen Umsatzes der Isomere des Octens ergibt sich im Temperaturbereich von 80 – 120 °C ein linearer Zusammenhang.

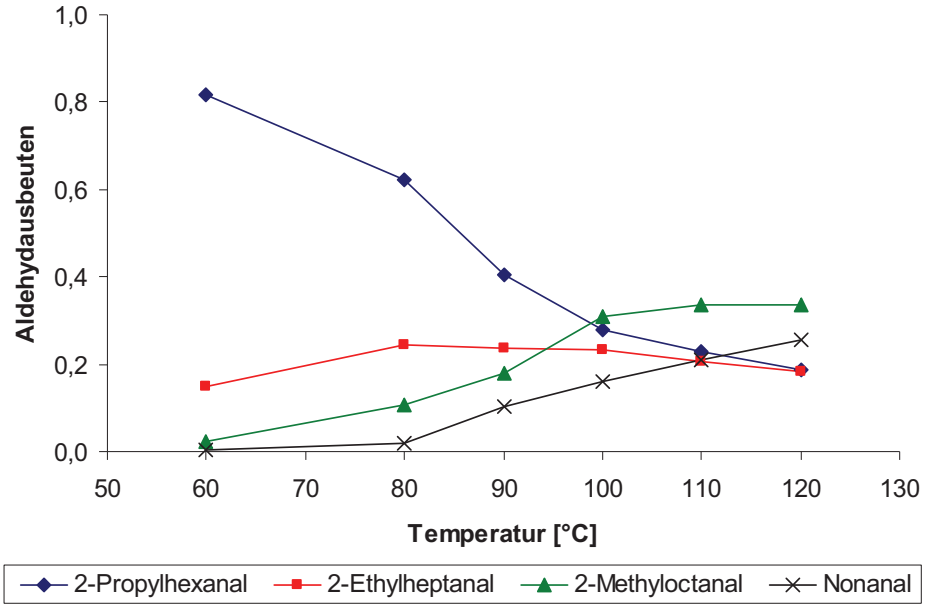


Abbildung 4-36. Einfluss der Temperatur auf die Aldehydausbeuten für die Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 1.300:1.

Eine exakte Bestimmung der Aktivierungsenergien ist in Cyclohexan erschwert. Da bis zu einer Temperatur von 80 °C die Isomerisierung nahezu keine Rolle spielt, resultieren sehr hohe Werte für die Bildung des 2-Methyloctanals und des Nonanals (Tabelle 4-21). Aufgrund der unterschiedlich starken Anstiege der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bis 90 °C und der Geschwindigkeitslimitierung durch den Gasregler ab einer Temperatur von 100 °C resultieren wiederum stark fehlerbehaftete Aktivierungsenergien (Arrheniusplot: Abbildung 7-13). Diese beinhalten neben der Hydroformylierung ebenfalls Anteile der Isomerisierung (Vgl. Kap. 4.2.3.2). Lediglich der in Diphyl bestimmte Wert von 64 kJ/mol für den Umsatz des *trans*-Octen-4 konnte bestätigt werden. In diesem Zusammenhang wurden weitere Einzelmessungen mit *trans*-Octen-4 und Octen-1 als Edukt im Temperaturbereich von 60 – 100 °C durchgeführt (Arrheniusplot: Abbildung 7-14 und Abbildung 7-15). Aber auch diese Untersuchungen führen aufgrund der Überlagerung von Isomerisierung und Hydroformylierung zu sehr unterschiedlichen Werten für die einzelnen Aktivierungsenergien.

Tabelle 4-21. Ermittelte Aktivierungsparameter für das *trans*-Octen-4 in Cyclohexan.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**			
	Cyclohexan			Diphyl
	Olefingemisch	*trans*-Octen-4	Octen-1	Olefingemisch
Umsatz des *trans*-Octen-4	64	52	-	64
Bildung des 2-Propylhexanals	36	50	73	50
Bildung des 2-Ethylheptanals	83	55	83	77
Bildung des 2-Methyloctanals	111	99	30	82
Bildung des Nonanals	88	121	48	73

cis-Cycloocten

Obgleich der höheren Synthesegaslöslichkeit des Cyclohexans wird das *cis*-Cycloocten in diesem Lösungsmittel mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit zum Cyclooctan-carbaldehyd hydroformyliert als in Diphyl. Der Grund für das Auffinden geringerer Geschwindigkeitskonstanten könnte in den Zunahmen der Reaktionsgeschwindigkeiten der "schnelleren" Komponenten des Olefingemisches begründet sein. Die Hierarchie innerhalb der Alkenmischung wäre damit im Vergleich zu Diphyl stärker ausgeprägt. Da die Unterschiede der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in Diphyl und Cyclohexan gering ausfallen, kann es sich bei diesen Ergebnissen ebenso um die maximal mögliche Hydroformylierungsgeschwindigkeit des *cis*-Cyclooctens unter den jeweiligen Reaktions-bedingungen handeln.

Mit einer Aktivierungsenergie von 34 kJ/mol resultiert in Cyclohexan ein höherer Wert im Vergleich zu der in Diphyl gefundenen (Arrheniusplot: Abbildung 7-16). Eine andere Ursache für die Ermittlung geringerer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowie einer höheren Aktivierungsenergie in Cyclohexan wird in unterschiedlichen Wechselwirkungen der Lösungsmittel mit dem Katalysator-Ligand-Komplex bzw. dem Olefin vermutet. Die Temperaturabhängigkeit der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens wurde in Cyclohexan weiterhin separat untersucht. Für die Temperaturen von 60 – 100 °C wurden erneut geringere Geschwindigkeitskonstanten als in Diphyl ermittelt. Mit 27 kJ/mol wurde die in Diphyl bestimmte Aktivierungsenergie in Cyclohexan bestätigt (Arrheniusplot: Abbildung 7-17). Im Rahmen einer in der Arbeitsgruppe angefertigten Diplomarbeit wurde in Toluol als Lösungsmittel mit 23 kJ/mol eine vergleichbare Aktivierungsenergie für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens ermittelt.[135] Die Bestimmung erfolgte bei

einem Synthesegasdruck von 50 bar in einem Temperaturbereich von 70 – 120 °C. Als Ligand wurde ebenfalls das Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit mit einem Ligandüberschuss von 5:1 verwendet.

Tabelle 4-22. Ermittelte Aktivierungsenergien für das *cis*-Cycloocten in Cyclohexan.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**		
	Cyclohexan		Diphyl
	Olefingemisch	Einzelmessung	Olefingemisch
Umsatz des *cis*-Cyclooctens	34	27	27
Bildung des Cyclooctancarbaldehydes	34	27	27

2,4,4-Trimethylpenten-2

Eine Hemmung des Umsatzes des 2,4,4-Trimethylpenten-2 durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 wie in Diphyl tritt bei den Messungen in Cyclohexan im untersuchten Temperaturbereich von 60 – 120 °C im Rahmen der Messgenauigkeit nicht auf. Mit dem Start der Reaktion wird auch das endständige 2,4,4-Trimethylpenten-1 gebildet. Das kann nicht allein in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 begründet sein, da die Umsetzung des *cis*-Cyclooctens dennoch gehemmt ist. Die Isomerisierung erfolgt im Vergleich zur Hydroformylierung jedoch mit einer höheren Geschwindigkeit.

Während das 2,4,4-Trimethylpenten-2 bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C nur in sehr geringem Umfang umgesetzt wird, kommt es im Anschluss zu einem deutlichen Anstieg. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aller Teilreaktionen weisen im Temperaturbereich von 80 – 100 °C höhere Werte auf als die in Diphyl bestimmten auf. Der Unterschied nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab.

Die in Cyclohexan unter Verwendung des Olefingemisches ermittelten Aktivierungsenergien fallen höher aus als die in Diphyl bestimmten Werte (Tabelle 4-23, Arrheniuplot: Abbildung 7-18). Infolge der höheren Geschwindigkeitskonstanten wurden niedrigere Aktivierungsenergien erwartet. Daher wurde die Temperaturabhängigkeit der Isomerisierung und anschließender Hydroformylierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 im Bereich von 100 – 120 °C erneut separat untersucht. Dabei wurde eine deutliche Geschwindigkeitszunahme aller Teilreaktionen festgestellt. Die ermittelte Aktivierungsenergie für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 ist mit der in Diphyl ermittelten vergleichbar (Arrheniusplot: Abbildung 7-19). Im Gegensatz dazu resultieren für die Bildung des 2,4,4-Trimethylpenten-1

(setzt sich aus Isomerisierung und Hydroformylierung zusammen, Vgl. Kap. 4.2.3.2) und des 3,5,5-Trimethylhexanals wesentlich geringere Werte. Das belegt die Annahme, dass infolge der starken sterischen Hinderung die Anlagerung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 an den Katalysator-Ligand-Komplex den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt darstellt. Das Auffinden höherer Aktivierungsenergien für die Bildung des endständigen Isomers sowie des Aldehydes im Olefingemisch in beiden Lösungsmitteln ist vermutlich in der bevorzugten Isomersieriung und/oder der Hydroformylierung der restlichen Alkene begründet.

Tabelle 4-23. Ermittelte Aktivierungsenergien für das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan.

Reaktionsschritt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**		
	Cyclohexan		Diphyl
	Olefingemisch	Einzelmessung	Olefingemisch
Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2	98	82	81
Bildung des 2,4,4-Trimethylpenten-1	103	72	90
Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals	108	77	111

4.3.2.2 Einfluss des Druckes

Bei den Einflüssen des Druckes und der Rhodiumkonzentration wird aus Gründen der Übersichtlichkeit erneut nur auf wesentliche Abweichungen im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen eingegangen.

Die Untersuchungen zum Einfluss des Druckes auf die Hydroformylierung der im Olefingemisch enthaltenen Alkene wurden bei einem Synthesegasdruck von 20, 40 und 50 bar unter sonst unveränderten Standardbedingungen durchgeführt (Tabelle 4-1).

3,3-Dimethylbuten-1, *4,4-Dimethylpenten-1 und trans-Octen-4*

Die Erhöhung des Reaktionsdruckes wirkt sich in Cyclohexan in ähnlicher Weise auf die Umsetzung dieser Olefine aus wie in Diphyl (Kap. 4.2.3.3).

Die Ausbeuten der gebildeten Hydroformylierungsprodukte des 3,3-Dimethylbuten-1 unterscheiden sich im untersuchten Druckbereich nur geringfügig. Der Anteil des 4,4-Dimethylpentanals beträgt zwischen 93 und 95 %, der des 2,3,3-Trimethylbutanals ca. 4 %. Dadurch resultiert ein nahezu konstantes *n/iso*-Verhältnis von rund 25:1.

Die stärkere Zunahme der Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 4,4-Dimethylpenten-1 im Vergleich zur Isomerisierung führt zu einer Abnahme der Ausbeute des 4,4-Dimethylpenten-2 von etwa 53 % bei 20 bar auf rund 21 % bei 40 und 50 bar. Die Ausbeuten des 5,5-Dimethylhexanals (77 – 79 %) sowie des 2,4,4-Trimethylpentanals (21 – 22 %) verändern sich durch die Erhöhung des Reaktionsdruckes im Rahmen der Messgenauigkeit nicht und sind zu den in Diphyl ermittelten vergleichbar. Aus diesem Grund ergibt sich für das *n/iso*-Verhältnis im untersuchten Druckbereich ein konstanter Wert von rund 3,5:1.

Für das *trans*-Octen-4 ergibt sich ein anderer Trend. Die Erhöhung des Druckes hat einen stärkeren Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit der innenständigen Hydroformylierung verglichen mit der Isomerisierung zur Folge. Ab 40 bar ist die Bildung des 2-Propylhexanals durch die Zunahme der Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 praktisch nicht mehr gehemmt. Das wirkt sich hauptsächlich auf die Bildung des 2-Propylhexanals aus. Die Ausbeute des 2-Ethylheptanals bleibt etwa konstant, während die des 2-Methyloctanals sowie des Nonanals deutlich absinken. Dadurch kommt es zu einer Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses mit steigendem Synthesegasdruck.

cis-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd wurde eine lineare Abhängigkeit vom Druck gefunden. Bereits bei einem Druck von 20 bar wird nach einer Reaktionszeit von acht Stunden ein Umsatz des *cis*-Cyclooctens von 94 % erreicht. Die Erhöhung des Synthesegasdruckes hat eine quantitative Ausbeute des Cyclooctancarbaldehydes zur Folge. Der gesättigte Kohlenwasserstoff wird lediglich in sehr geringem Umfang gebildet.

Für die Isomerisierung des 2,4,4,-Trimethylpenten-2 zum endständigen 2,4,4-Trimethylpenten-1 und dessen anschließender Hydroformylierung zum 3,5,5-Trimethylhexanal wurde kein signifikanter Einfluss des Reaktionsdruckes gefunden. Der Umsatz des innenständigen Isomers (44 – 45 %) sowie die Ausbeuten des 2,4,4-Trimethylpenten-1 (ca. 15 %) und des Aldehydes (29 – 30 %) unterscheiden sich nach einer Reaktionszeit von acht Stunden im Rahmen der Messgenauigkeit nicht. Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wider. Lediglich der Wert für die Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals steigt bei Erhöhung des Druckes auf 40 bar geringfügig an. Für den Umsatz des innenständigen Olefins sowie die Bildung des 2,4,4-Trimethylpenten-1 resultiert dagegen eine Abnahme. Im Vergleich dazu wurde bei der Variation des Druckes in Diphyl ein Anstieg aller Geschwindigkeitskonstanten festgestellt. Es wird vermutet, dass die stärkere Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung gegenüber der Isomerisierung mit steigendem Druck die Ursache für das Absinken der Geschwindigkeitskonstanten darstellt.

4.3.2.3 Einfluss der Rhodiumkonzentration

Die Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Rhodiumkonzentration auf die Hydroformylierung der Alkene im Gemisch wurden bei Rhodiumgehalten von 20, 40 und 50 ppm durchgeführt. Die restlichen Reaktionsparameter entsprachen den Standardbedingungen (Tabelle 4-1).

3,3-Dimethylbuten-1, *4,4-Dimethylpenten-1 und trans-Octen-4*

Für die in Abhängigkeit von der Rhodiumkonzentration ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1, des 4,4-Dimethylpenten-1 sowie des *trans*-Octen-4 ergibt sich ein vergleichbarer Verlauf wie in Diphyl (Kap. 4.2.3.4).

Während die Ausbeute des verzweigten Aldehydes des 3,3-Dimethylbuten-1 bei allen Untersuchungen etwa 4 % beträgt, führt die Erhöhung der Rhodiumkonzentration zur Bildung eines höheren Anteils an 3,3-Dimethylbutan. In gleichem Maße geht die Ausbeute des 4,4-Dimethylpentanals von etwa 95 auf ca. 92 % zurück. Somit kommt es zu einer stetigen Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses von 25:1 auf 21:1.

Die Steigerung des Rhodiumgehaltes führt im Vergleich zur Hydroformylierung zu einer stärkeren Isomerisierung des 4,4-Dimethylpenten-1, wodurch die Ausbeute des linearen 5,5-Dimethylhexanals von 79 auf 76 % absinkt. Entsprechend steigt der Anteil des verzweigten 2,4,4-Trimethylpentanals von 19 auf 21 % (Abnahme des *n/iso*-Verhältnisses).

Ein Einfluss der Rhodiumkonzentration auf die Isomerisierung des *trans*-Octen-4 wurde bei den Messungen mit einem Gehalt von 20 und 40 ppm nicht festgestellt. Die zeitliche Verzögerung der Bildung der Aldehyde des Octens nimmt bei Erhöhung des Rhodiumgehaltes auf 40 ppm infolge der höheren Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 ab. Die Aldehydausbeuten verändern sich dadurch aber nur geringfügig. Die Geschwindigkeiten von Isomerisierung und Hydroformylierung steigen somit etwa um den gleichen Betrag an. Das 2-Propylhexanal stellt daher bei beiden Untersuchungen mit einer Ausbeute von 32 % das Hauptprodukt der Hydroformylierung dar. Darauf folgen das 2-Methyloctanal mit 28 % und das 2-Ethylheptanal mit etwa 24 %. Die geringste Ausbeute weist mit ca. 13 % das endständige Nonanal auf.

cis-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2

Die Erhöhung der Rhodiumkonzentration hat für die Umsetzung des *cis*-Cyclooctens und des 2,4,4-Trimethylpenten-2 die erwartete lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Folge. Die Ausbeute des Cyclooctancarbaldehydes beträgt nach einer

Reaktionszeit von acht Stunden bei einer Rhodiumkonzentration von 20 ppm etwa 76 % und steigt bis auf 96 % bei 50 ppm an. Der Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 steigt im gleichen Zeitraum von 36 % bei 20 ppm auf rund 49 % bei 50 ppm an. Die Ausbeute des 3,5,5-Trimethylhexanals nimmt von 18 auf 34 % zu.

4.3.3 Fazit

Die untersuchten Olefine weisen in Cyclohexan als Lösungsmittel sowohl bei den Einzelmessungen als auch im Gemisch das gleiche Reaktionsverhalten auf. Es werden dieselben Reaktionsprodukte in vergleichbaren Ausbeuten gebildet. Die Umsetzungen der Alkene zu den entsprechenden Aldehyden erfolgen in der Olefinmischung lediglich mit geringeren Geschwindigkeiten als bei den separaten Untersuchungen. Bei Verwendung der Alkenmischung kommt es wie auch in Diphyl zu einer Konkurrenz der einzelnen Edukte um die katalytisch aktive Rhodiumspezies (Kap. 4.2.4). Im Gegensatz zu den in Diphyl durchgeführten Messungen wird das 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan von Beginn an zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 isomerisiert. Die Hydroformylierung des endständigen 4,4-Dimethylpenten-1 wird durch das 3,3-Dimethylbuten-1 nicht beeinträchtigt. Es kommt aber zu einer Hemmung der Einstellung des Gleichgewichtes mit dem 4,4-Dimethylpenten-2 und vermutlich auch der Hydroformylierung des innenständigen Isomers.

Die Einflüsse der Parameter Temperatur, Druck und Rhodiumkonzentration sind mit den in Diphyl ermittelten vergleichbar.

Im Vergleich zu den in Diphyl durchgeführten Untersuchungen resultieren für das 3,3-Dimethylbuten-1, das 4,4-Dimethylpenten-1 und das *trans*-Octen-4 in Cyclohexan als Lösungsmittel deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sowohl für die Hydroformylierung als auch die Isomerisierung. Bei den Messungen mit dem Olefingemisch wurde unter Variation der Parameter Temperatur, Druck und Rhodiumkonzentration auch in Cyclohexan keine stetige Zunahme der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hydroformylierung der Alkene gefunden. Das 3,3-Dimethylbuten-1 und das 4,4-Dimethylpenten-1 werden vermutlich aufgrund der höheren Synthesegaslöslichkeit und der geringeren Viskosität des Cyclohexans mit so hohen Reaktionsgeschwindigkeiten zu den Aldehyden umgesetzt, dass eine ausreichende Synthesegaszufuhr durch den Druckregler nicht mehr gewährleistet ist. Als Folge kommt es zu einer Verarmung der Reaktionslösung an Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wodurch eine Limitierung der Hydroformylierungsgeschwindigkeit resultiert. Die Auswirkungen auf die Isomerisierung und/oder die Hydroformylierung der einzelnen Olefine der Mischung sind die gleichen wie in Diphyl (Kap. 4.2.4).

Die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd erfolgt in Cyclohexan bei den separaten Untersuchungen ebenso wie bei den Messungen mit dem Olefingemisch mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit als in Diphyl. Das 2,4,4-Trimethylpenten-2 weist in Cyclohexan in der Alkenmischung Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 und die anschließende Umsetzung zum 3,5,5-Trimethylhexanal auf, die mit den in Diphyl ermittelten vergleichbar sind. Vermutlich werden diese Ergebnisse durch die unterschiedlichen Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel hervorgerufen. Die geringere Viskosität des Cyclohexans hat eine bessere Durchmischung der Reaktionslösung zur Folge, wodurch eine stärkere Bevorzugung der Hydroformylierung der "schnelleren" Olefine resultiert. Das Konkurrenzverhalten um den Katalysator wäre somit in Cyclohexan stärker ausgeprägt als in Diphyl. Aufgrund der geringen Unterschiede kann es sich bei den Ergebnissen aber auch um die maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens sowie des 2,4,4-Trimethylpenten-1 unter den gewählten Reaktionsbedingungen handeln.

4.4 Variation der Rührgeschwindigkeit

Für die Untersuchung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit der verwendeten Gaseintragsrührer in Cyclohexan wurde das 3,3-Dimethylbuten-1 als Edukt ausgewählt. Da es von allen im Olefingemisch enthaltenen Alkenen die höchste Hydroformylierungsgeschwindigkeit aufweist, wurde in diesem Zusammenhang ein deutlicher Einfluss der Rührgeschwindigkeit erwartet.

Die Variation der Rührgeschwindigkeit erfolgte in einem Bereich von 800 – 1200 Umdrehungen pro Minute. Die Messungen wurden bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C, einem Synthesegasdruck von 20 bar, einer Rhodiumkonzentration von 40 ppm und einem Rhodium-zu-Ligand-Verhältnis von 20:1 durchgeführt. Entsprechend den Erwartungen wurde infolge der sehr hohen Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 zum 4,4-Dimethylpentanal sowie dem 2,3,3-Trimethylbutanal ein signifikanter Einfluss der Rührgeschwindigkeit gefunden. Der Verlauf der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nach einer Reaktion 0. Ordnung ist in Abbildung 4-37 dargestellt. Die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 800 auf 1000 Umdrehungen pro Minute hat einen deutlichen Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten von mehr als 50 % zur Folge. Die Steigerung auf 1200 Umdrehungen pro Minute führt dagegen nicht zu einer weiteren Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Als Grund für die geringe Abnahme kann zum einen die Ausbildung einer Trombe vermutet werden. Die Entstehung eines Wirbels infolge der

Rotation der Reaktionslösung beeinträchtigt den Gaseintrag durch den Rührer und limitiert somit die Geschwindigkeit der Hydroformylierung. Das kann beispielsweise durch den Einbau von Strömungsbrechern verhindert werden.[118] Zum anderen können die sehr ähnlichen Ergebnisse für die Rührgeschwindigkeiten von 1000 und 1200 Umdrehungen pro Minute ein Indiz für das Erreichen des maximal möglichen Wertes der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante sein.

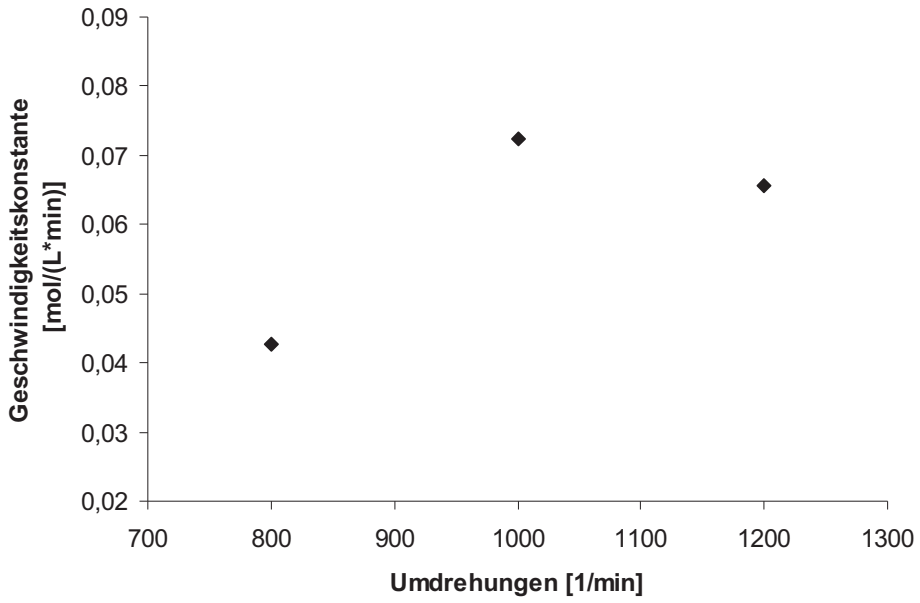


Abbildung 4-37. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 für die Variation der Rührgeschwindigkeit in Cyclohexan. Bedingungen: Tab. 4-1, T = 60 °C, Olefin/Rh = 1.300:1.

Weiterhin wurde die Geschwindigkeit der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens auf eine mögliche Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit in einem Bereich von 600 – 1400 Umdrehungen pro Minute untersucht. Die Durchführung dieser Messungen erfolgte bei einer Temperatur von 100 °C, einem Synthesegasdruck von 20 bar, einer Rhodiumkonzentration von 40 ppm und einem Rhodium-zu-Ligand-Verhältnis von 20:1. Aufgrund der erheblich geringeren Hydroformylierungsgeschwindigkeit des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd im Vergleich zum 3,3-Dimethylbuten-1 wurde kein signifikanter Einfluss der Rührgeschwindigkeit festgestellt. Bereits bei 600 Umdrehungen pro Minute erfolgt die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens unter den verwendeten Reaktionsbedingungen mit der maximal möglichen Reaktionsgeschwindigkeit.

Ein möglicher Beitrag zu den beobachteten Streuungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Olefine im Gemisch durch die Verwendung von

Gaseintragsrührern bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen pro Minute kann daher ausgeschlossen werden (Vgl. Kap. 4.2.4 und 4.3.3).

4.5 Modellierung mit Presto Kinetics®

Für die geplante Kontrolle der Aktivität des Katalysator-Ligand-Komplexes während eines laufenden kontinuierlichen Prozesses wurde mit der Software Presto Kinetics® ein Modell erstellt, welches die Vorausberechnung der Umsätze der im Gemisch enthaltenen Olefine bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ermöglicht.[136] Eine Kurzbeschreibung des Programms ist im Anhang eingefügt (Kap. 7.3).

Aufgrund der großen Anzahl an Einzelreaktionen und der sich daraus ergebenden Fülle an Geschwindigkeitskonstanten konnte eine komplette Beschreibung des Olefingemisches nicht erreicht werden. Gerade die Wechselwirkung von Isomerisierung und Hydroformylierung des *trans*-Octen-4 stellt ein Problem dar. Aus diesem Grund wurde ein Modell entwickelt, welches lediglich die Hydroformylierung berücksichtigt. Dazu wurden die im Folgenden erläuterten Vereinfachungen vorgenommen.

Zur Beschreibung des Einflusses des 3,3-Dimethylbuten-1 wurde ein zusätzlicher Term bei der Berechnung der Konzentrationen der innenständigen und sterisch gehinderten Alkene eingeführt. Dieser Ausdruck beinhaltet die zum jeweiligen Zeitpunkt vorliegende Konzentration des 3,3-Dimethylbuten-1 sowie einen Korrekturfaktor B:

$$\frac{1}{1 + B \cdot [3{,}3 - \text{Dimethylbuten} - 1]} \qquad \text{(Gl. 4-1)}$$

Bei den Modellsystemen des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 wurde angenommen, dass sich die Isomere sowie die entsprechenden Aldehyde gleich verhalten. Die Konzentrationen dieser Verbindungen wurden daher zusammengefasst. Eine Ausnahme stellt in diesem Zusammenhang das 2,4,4-Trimethylpenten-2 dar. Als Folge der starken sterischen Hinderung wird es mit der geringsten Reaktionsgeschwindigkeit umgesetzt. Weiterhin führt die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu einer Hemmung der Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Alken. Daher wurden an dieser Stelle die Konzentrationen des Zwischenproduktes 2,4,4-Trimethylpenten-1 und des im Anschluss gebildeten 3,5,5-Trimethylhexanals zusammengefasst.

Für das 4,4-Dimethylpenten-1 wurde weiterhin eine Korrektur der Reaktionsordnung vorgenommen, da nach der vollständigen Umsetzung des endständigen Olefins die Reaktion

aus dem Gleichgewicht mit dem 4,4-Dimethylpenten-2 mit einer deutlich geringeren Geschwindigkeit erfolgt.

Aufgrund dieser Vereinfachungen wurde folgendes Differentialgleichungssystem erstellt:

$$-\frac{d[K1]}{dt} = \frac{d[K2]}{dt} = k_{00} \cdot [K1] - [K2] \cdot p \cdot L \cdot (k_1 \cdot [E1] + k_2 \cdot [E2] + k_3 \cdot [E3] + k_4 \cdot [E4] + k_5 \cdot [E5])$$

$$-\frac{d[E1]}{dt} = \frac{d[P1]}{dt} = k_1 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E1]$$

$$-\frac{d[E2]}{dt} = \frac{d[P2]}{dt} = k_2 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E2]^b$$

$$-\frac{d[E3]}{dt} = \frac{d[P3]}{dt} = \frac{k_3 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E3]}{1 + B \cdot [E1]}$$

$$-\frac{d[E4]}{dt} = \frac{d[P4]}{dt} = \frac{k_4 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E4]}{1 + B \cdot [E1]}$$

$$-\frac{d[E5]}{dt} = \frac{d[P5]}{dt} = \frac{k_5 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E5]}{1 + B \cdot [E1]}$$

(Gl. 4-2)

Legende:

[K1] und [K2]	Konzentrationen der Katalysatorspezies **A** und **B** in Abbildung 3-1
[E1]	Konzentration des 3,3-Dimethylbuten-1
[E2]	Summe der Konzentrationen der Isomere des 4,4-Dimethylpentens
[E3]	Summe der Konzentrationen der Isomere des *trans*-Octen-4
[E4]	Konzentration des *cis*-Cyclooctens
[E5]	Konzentration des 2,4,4-Trimethylpenten-2
[P1] bis [P5]	Konzentrationen der entsprechenden Hydroformylierungsprodukte
k_{00} bis k_5	Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der entsprechenden Aldehyde
b	Anpassungsparameter für die Reaktionsordnung des 4,4-Dimethylpentens
B	Korrekturfaktor des Hemmterms (Gl. 4-1)
p	Synthesegasdruck
L	Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis

Da keine Untersuchungen zu den Konzentrationen der auftretenden Katalysatorspezies durchgeführt wurden, beinhaltet das Modell des Weiteren die Annahme, dass sich die

Verbindung K1 zu Beginn der Reaktion vollständig in die aktive Katalysatorspezies K2 umwandelt.

Das Resultat der Anpassung des erstellten Modells an die ermittelten Messwerte der Einflüsse der einzelnen Parameter in Diphyl ist in Abbildung 4-38 für die in Tabelle 4-1 aufgeführten Standardbedingungen dargestellt (Produktbildung: Abbildung 7-20). Der hemmende Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 auf die Hydroformylierung der Isomere des Octens und des *cis*-Cyclooctens sowie der Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird zu Beginn der Reaktion durch das Modell gut wiedergegeben. Nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 kommt es vermutlich aufgrund der simultanen Anpassung an alle Reaktionsparameter zu größeren Unterschieden zwischen dem Modell und den Messwerten.

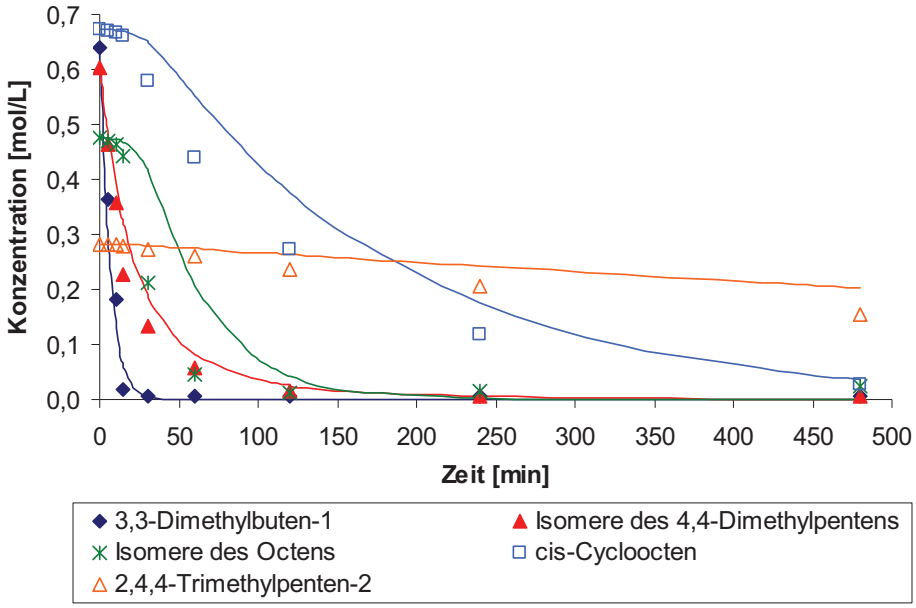


Abbildung 4-38. Anpassung des erstellten Modells an die ermittelten Messwerte für die Hydroformylierung der einzelnen Edukte bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1, Olefin/Rh = 7.700:1 (OG gesamt).

Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 4-24 aufgeführt. Die Geschwindigkeitskonstante k_{00} für die Umwandlung der Katalysatorvorstufe K1 in die katalytisch aktive Spezies K2 ist keine Angabe der Temperaturabhängigkeit möglich, da diesbezüglich keine Experimente wie zum Beispiel in-situ-IR-Messungen durchgeführt wurden. Es wird vermutet, dass diese Reaktion im Vergleich zu Isomerisierung und Hydroformylierung mit einer sehr viel höheren Geschwindigkeit erfolgt. Die errechnete Geschwindigkeitskonstante von rund $7 \cdot 10^{15}$ min^{-1} bestätigt diese Annahme. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 (k_1) sowie der Isomere des 4,4-Dimethylpentens (k_2) und des Octens (k_3) unterscheiden sich nur geringfügig. Im Vergleich zu den zuvor bestimmten Werten fallen die letzten beiden deutlich geringer aus (Werte in Klammern in

Tabelle 4-24). Da die Aktivierungsenergie für die Bildung der Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens auch den Anteil des aus dem innenständigen 4,4-Dimethylpenten-2 gebildeten 2,4,4-Trimethylpentanals enthält, wurde ein höherer Wert erwartet (Tabelle 4-10). Die niedrigere Aktivierungsenergie für die Isomere des Octens (k_3) ist mit der Zunahme der Hydroformylierungsgeschwindigkeit vom innenständigen *trans*-Octen-4 zum terminalen Octen-1 erklärbar (Tabelle 4-11). Der Wert von 41 kJ/mol für die Bildung der Aldehyde des 3,3-Dimethylbuten-1 ist mit dem zuvor ermittelten von 49 kJ/mol vergleichbar. Für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens ergibt sich mit 49 kJ/mol (k_4) im Vergleich zu 27 kJ/mol aus der Temperaturvariation eine deutlich höhere Aktivierungsenergie. Die Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Alken sowie die Bildung des 3,5,5-Trimethylhexanals erfordert mit 79 kJ/mol (k_5) entsprechend den Erwartungen die höchste Aktivierungsenergie und unterscheidet sich nicht von dem zuvor bestimmten Wert von 81 kJ/mol (Tabelle 4-13).

Tabelle 4-24. Ergebnisse der Modellanpassung für die kinetischen Untersuchungen in Diphyl.

Parameter	Geschwindigkeitskonstante	Variable	Aktivierungsenergie	Standardabweichung
	[1/min]		[kJ/mol]	
k_{00}	$6{,}7 \cdot 10^{15}$			$4{,}7 \cdot 10^{11}$
k_1	1,18[a] (0,92)[b]		41 (49)	0,4
B		150		24
k_2	0,41 (0,77)		39 (ca. 60)	1,7
b		1,3		0,06
k_3	0,20 (0,25)		43 (ca. 70)	1,4
k_4	0,047 (0,051)		49 (27)	1,5
k_5	0,0053 (0,0086)		79 (81)	7,8

[a] Resultierende Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Temperatur von 100 °C.
[b] in Klammern: Ermittelte Werte der Untersuchung mit dem Olefingemisch bei 100 °C.

Die gute Übereinstimmung der Anpassung mit den Messwerten für die Hydroformylierung der Olefine im Gemisch zeigt sich ebenfalls beim Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktionstemperatur von 100 °C (Tabelle 4-24). Der berechnete Wert von etwa 1,2 min^{-1} unterscheidet sich nicht wesentlich von der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante von 0,9 min^{-1}. Entsprechend Abbildung 4-38 fallen die restlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten geringer aus als die unter Verwendung der Alkenmischung ermittelten.

Eine Simulation der Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Hydroformylierung der Olefine auf der Grundlage der Ergebnisse der separaten Untersuchungen in Diphyl zeigt Abbildung 4-39 (Produktbildung: Abbildung 7-21). Daraus geht hervor, dass das 3,3-Dimethylbuten-1 und die Isomere des Octens nach dem Modell mit einer sehr viel höheren Geschwindigkeit hydroformyliert werden als bei den durchgeführten Einzelmessungen. Die Ursache für die Abweichungen wird in den Einflüssen der unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen vermutet, welche das Modell nicht berücksichtigt.

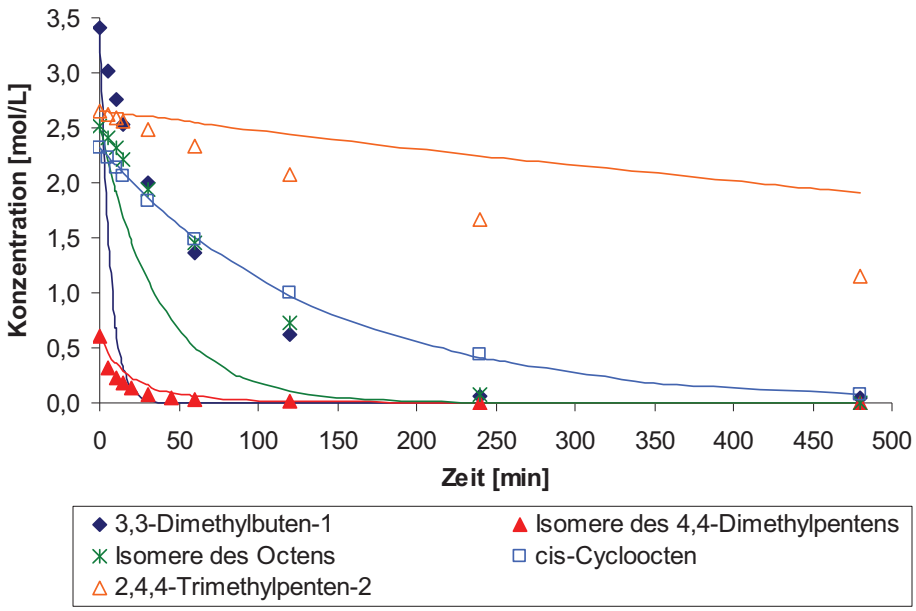


Abbildung 4-39. Gegenüberstellung der Ergebnisse der Einzelmessungen mit den simulierten Konzentrations-Zeit-Kurven des erstellten Modells bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1.

Die Bildung der Folgeprodukte des 2,4,4-Trimethylpenten-2 erfolgt dagegen bei der Einzelmessung mit einer höheren Geschwindigkeit. Es wird angenommen, dass die geringe Reaktionsgeschwindigkeit und die damit verbundenen geringen Einflüsse der untersuchten Parameter den Grund für die Unterschiede zwischen dem angepassten Modell und den Messwerten des 2,4,4-Trimethylpenten-2 darstellt. Im Gegensatz dazu resultiert für die Hydroformylierung der Isomere des 4,4-Dimethylpentens sowie die Umsetzung des

cis-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd eine gut bis sehr gute Übereinstimmung des Modells mit dem Experiment. Das belegt erneut, dass das *cis*-Cycloocten unabhängig von dessen Ausgangskonzentration hydroformyliert wird und sich daher besonders gut als Monitorolefin eignet.

Anhand der mit dem Modell bei 100 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstante für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens soll nun die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies berechnet werden (k_4 Tabelle 4-24). Dazu wird der entsprechende Ausdruck (Gl. 4-3) zur Beschreibung der Konzentrationsabnahme des Eduktes des erstellten Differentialgleichungssystems (Gl. 4-2) zunächst integriert und anschließend nach [K2] umgestellt (Gl. 4-4).

$$\frac{d[E4]}{dt} = -\frac{k_4 \cdot [K2] \cdot p \cdot L \cdot [E4]}{1 + B \cdot [E1]} \qquad \text{(Gl. 4-3)}$$

$$[K2] = -\frac{\ln\frac{[E4]_{t+x}}{[E4]_t} \cdot (1 + B \cdot ([E1]_t - [E1]_{t+x})}{k_4 \cdot p \cdot L \cdot x} \qquad \text{(Gl. 4-4)}$$

Durch das Einsetzen der entsprechenden Werte für eine Reaktionszeit von fünf Minuten in Gleichung 4-4 ergibt sich eine Konzentration der aktiven Katalysatorspezies von:

$$[K2] = -\frac{\ln\frac{0{,}67162}{0{,}67196} \cdot (1 + 150 \cdot (0{,}63815 - 0{,}28940)}{0{,}047 \cdot 20 \cdot 20 \cdot 5} = \underline{0{,}00029} \qquad \text{(Gl. 4-5)}$$

Die berechnete Konzentration von 0,00029 mol/L der aktiven Katalysatorspezies K2 stimmt gut mit der bei dieser Messung tatsächlich eingesetzten Konzentration von 0,00035 mol/L überein (Tabelle 7-1). Somit scheint eine korrekte Bestimmung der aktiven Katalysatorkonzentration mit dem Modell auch bei geringen Umsätzen des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd möglich. Infolge des größeren Fehlers für die Bestimmung kleiner Peakflächen bei der gaschromatographischen Untersuchung der entnommenen Proben wurde eine stärkere Abweichung von der realen Konzentration erwartet. Die für die restlichen Messpunkte ermittelten Konzentrationen von K2 sind in Tabelle 4-25 aufgeführt und weisen bis auf die Werte für die Probenahmen nach einer Reaktionszeit von 30 und 60 Minuten eine sehr gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Konzentration auf. Als Ursache für die deutlichen Abweichungen der berechneten Konzentrationen nach 30 und 60 Minuten wird die im erstellten Modell nicht berücksichtigte bevorzugte Hydroformylierung der Isomere des 4,4-Dimethylpentens sowie der Isomere des Octens vermutet.

Nach einer Reaktionszeit von 120 Minuten wurden bis auf das *cis*-Cycloocten und das 2,4,4-Trimethylpenten-2 alle Edukte zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt (Abbildung 4-38). Infolge der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit des sterisch sehr anspruchsvollen 2,4,4-Trimethylpenten-2 resultiert mit 0,00034 mol/L eine äußerst geringe Abweichung der berechneten Konzentration von K2 gegenüber dem tatsächlichen Wert von 0,00035 mol/L. Das ist ein Indiz dafür, dass zur möglichst exakten Berechnung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies mit dem erstellten Modell für die Hydroformylierung der Olefine im Gemisch die gegenseitige Beeinflussung der Edukte sehr gering sein sollte.

Tabelle 4-25. Berechnete Konzentration der aktiven Katalysatorspezies für die Anpassung des Modells unter Standardbedingungen (Tab. 4-1).

Reaktionszeit	**[E4]**	**[E1]**	**[K2]**
[min]	[mol/L]	[mol/L]	[mol/L]
0	0,67196	0,63815	
5	0,67162	0,28940	0,00029
10	0,67090	0,13126	0,00028
15	0,66937	0,05954	0,00029
30	0,65119	0,00558	0,00089
60	0,55085	0,00005	0,00054
120	0,37553	0,00000	0,00034
240	0,17445	0,00000	0,00034
480	0,03766	0,00000	0,00034

Dass sich das Reaktionsverhalten des *cis*-Cyclooctens im Olefingemisch mit dem erstellten Modell bei unterschiedlichen Startkonzentrationen nicht verändert, zeigen die in Abbildung 4-40 dargestellten Simulationen für die Eduktkonzentrationen von 0,1 – 3 mol/L (Bildung des Cyclooctancarbaldehydes: Abbildung 7-22). In Abbildung 4-40 ist ebenfalls die Messung unter Standardbedingungen in Diphyl mit c_0 = 0,7 mol/L aufgeführt (Tab. 4-1, Olefin/Rh = 2000:1). Die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens zum Cyclooctancarbaldehyd erfolgt zu Beginn der Reaktion unter dem Einfluss des 3,3-Dimethylbuten-1 stets nur zu geringen Anteilen. Nach der Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu den entsprechenden Aldehyden kommt es zur erwarteten Konzentrationsabnahme des *cis*-Cyclooctens.

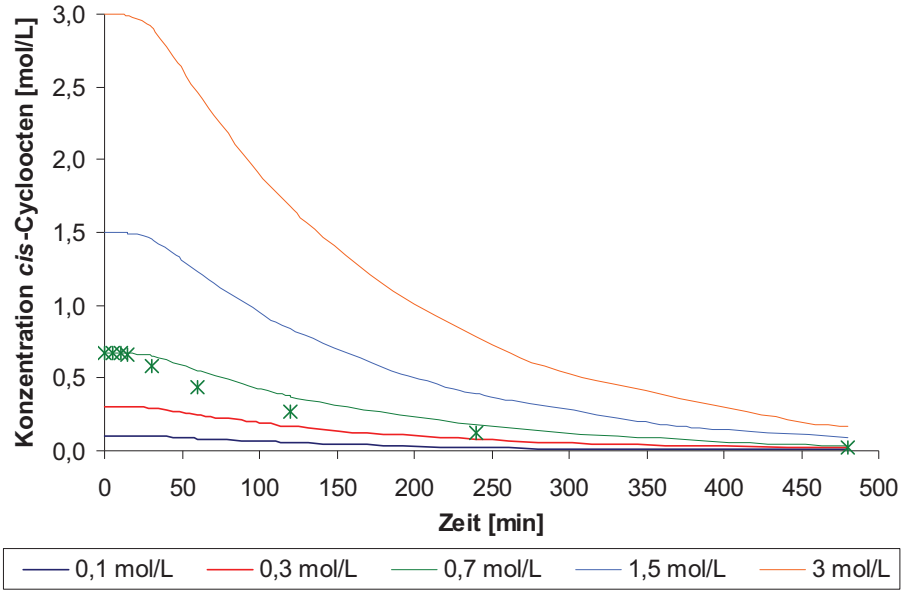


Abbildung 4-40. Simulierte Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens im Gemisch bei unterschiedlichen Startkonzentrationen in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1.

Abschließend wurde das Verhalten des erstellten Modells bei Zugabe des *cis*-Cyclooctens zur Alkenmischung zu einem späteren Zeitpunkt getestet. Dazu wurde zunächst die Hydroformylierung eines Olefingemisches, welches kein *cis*-Cycloocten enthält bis zu einer Reaktionszeit von 30 Minuten simuliert. Die Konzentrationen der Edukte und gebildeten Produkte zu diesem Zeitpunkt wurden als Startwerte für die weitere Simulation der Umsetzung verwendet. Das *cis*-Cycloocten wurde mit der für das Olefingemisch üblichen Startkonzentration von rund 0,7 mol/L hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-41 aufgeführt (Produktbildung: Abbildung 7-23). Die relativ starken Sprünge für die simulierten Konzentrations-Zeit-Verläufe der Isomere des 4,4-Dimethylpentens und der Isomere des Octens resultieren durch die Unterbrechung und die anschließende Fortführung der Simulation mit neuen Startwerten (rote und grüne Linie). Für diese Edukte ergibt sich im Vergleich zu Abbildung 4-38 nach der Wiederaufnahme der Simulation eine bessere Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den simulierten Konzentrations-Zeit-Kurven. Zu diesem Zeitpunkt (30 Minuten) ist das 3,3-Dimethylbuten-1 bereits zu einem sehr großen Teil zu den entsprechenden Aldehyden umgesetzt worden. Die Ursache für die bessere Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Messwerten der Isomere des 4,4-Dimethylpentens wird in der Anpassung der Reaktionsordnung vermutet. Dieser Wert ändert sich wahrscheinlich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen. Als Grund für die bessere Annäherung des Konzentrationsverlaufs der Hydroformylierung der Isomere des Octens wird der zusätzlich eingefügte Term zur Beschreibung des hemmenden Einflusses des 3,3-Dimethylbuten-1 angenommen. Dieser Einfluss wurde für die Isomere des Octens,

das *cis*-Cycloocten und das 2,4,4-Trimethylpenten-2 als gleich angesehen. Eine separate Ermittlung des Korrekturfaktors B für jedes dieser Edukte würde vermutlich zu einer besseren Anpassung führen. Allerdings könnte diese "Aufweichung" des Modells aufgrund der Korrelation der Variablen auch weniger sinnvolle Werte für die Aktivierungsenergien der Olefine zur Folge haben.

Da das 3,3-Dimethylbuten-1 bei der Zugabe des *cis*-Cyclooctens bereits zu großen Teilen hydroformyliert wurde, ist die Umsetzung des zyklischen Eduktes nicht gehemmt. Die Bildung des Cyclooctancarbaldehydes setzt sofort ein.

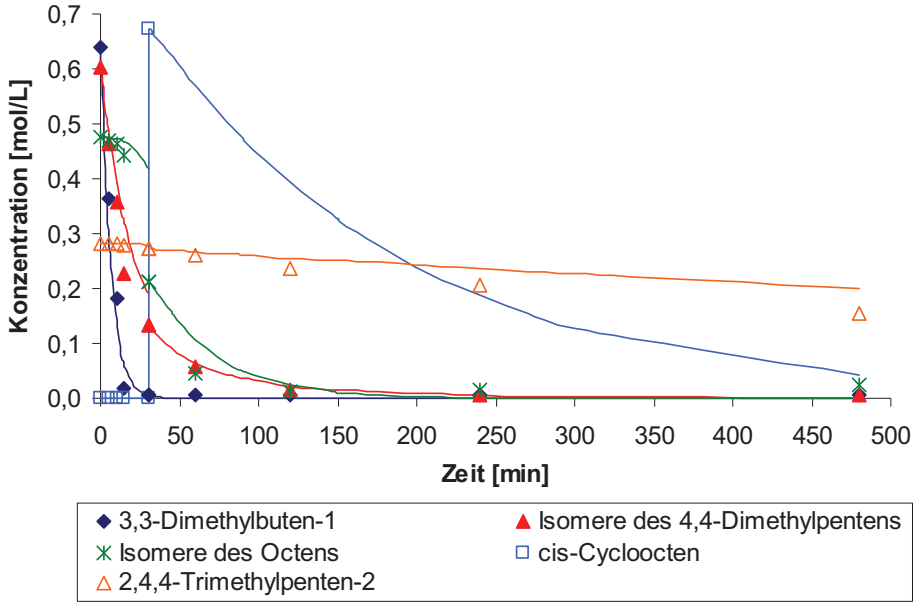


Abbildung 4-41. Simulation der zeitversetzten Zugabe des *cis*-Cyclooctens zum Olefingemisch nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation). Bedingungen: Tab. 4-1.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit dem erstellten Modell eine gute Anpassung an die in Diphyl untersuchten Parameter (Temperatur, Synthesegasdruck, Rhodiumkonzentration, Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis) erreicht werden konnte. Der Einfluss des bevorzugt hydroformylierten 3,3-Dimethylbuten-1 wird dabei durch die Einführung eines zusätzlichen Terms für die Umsetzung der innenständigen und sterisch gehinderten Olefine beschrieben. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 und die Bildung der Folgeprodukte des 2,4,4-Trimethylpenten-2 stimmen im Vergleich mit den bestimmten Werten der restlichen Edukte gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die Simulation der Umsetzung des *cis*-Cyclooctens auf der Grundlage der Messwerte der separaten Untersuchung bestätigt die Unabhängigkeit der Hydroformylierung zum Cyclooctancarbaldehyd von der Ausgangskonzentration. Aus

diesem Grund eignet es sich besonders gut als Monitorolefin zur Berechnung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies. Obgleich die Konzentrationsbestimmung auch unter dem Einfluss eines hemmenden Alkens möglich ist, sollte für die Ermittlung möglichst exakter Werte die Beeinflussung der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens durch Olefine mit höheren Reaktionsgeschwindigkeiten gering sein. Auch die Simulation der Zugabe des *cis*-Cyclooctens zu einem späteren Zeitpunkt wird durch das Modell korrekt wiedergegeben.

5 Zusammenfassung

Die Zielstellung dieser Arbeit war die Erstellung eines Konzeptes zur Kontrolle der Aktivität eines Katalysator-Ligand-Komplexes durch Zugabe eines Olefins mit bekannter Kinetik in einem kontinuierlich betriebenen industriellen Prozess am Beispiel der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung. Zur Nachstellung eines Eduktgemisches mit technischer Reinheit wurden fünf unterschiedliche Alkene ausgewählt: 3,3-Dimethylbuten-1, 4,4-Dimethylpenten-1, *trans*-Octen-4, *cis*-Cycloocten und 2,4,4-Trimethylpenten-2. Als Ligand kam das Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit zum Einsatz. Als Lösungsmittel wurden das Diphyl® und das Cyclohexan verwendet. Zunächst wurde das Reaktions-verhalten der ausgewählten Olefine durch separate Messungen ermittelt. Anschließend wurden die Einflüsse der Temperatur, des Druckes, der Rhodiumkonzentration und des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses auf die Umsetzung der Alkene in der Mischung untersucht.

Die ausgewählten Olefine weisen in Diphyl wie auch in Cyclohexan als Lösungsmittel hinsichtlich der gebildeten Produkte das gleiche Reaktionsverhalten auf. Lediglich für das 3,3-Dimethylbuten-1 wurde eine Abhängigkeit der Umsetzung von der Startkonzentration festgestellt. Bei Verwendung der Alkenmischung werden alle Ausgangsstoffe mit geringeren Reaktionsgeschwindigkeiten umgesetzt. Weiterhin kommt es im Gemisch in beiden Lösungsmitteln zu einer Konkurrenz um den aktiven Katalysator-Ligand-Komplex. Zuerst wird das 3,3-Dimethylbuten-1 bevorzugt hydroformyliert. Das hat unterschiedliche Auswirkungen für die restlichen Alkene zur Folge. Bis zur vollständigen Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 sind die Gleichgewichtseinstellung der Isomere des 4,4-Dimethyl-pentens und die Umlagerung der Doppelbindung des *trans*-Octen-4 zum Octen-1 gehemmt. Ebenso erfolgt die Bildung der Aldehyde des Octens, des *cis*-Cyclooctens sowie des 2,4,4-Trimethylpenten-2 nur in sehr geringem Umfang. Zusätzlich ist infolge der Anwesenheit des 3,3-Dimethylbuten-1 die Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Olefin in Diphyl stark eingeschränkt. Als Ursache wird die starke sterische Hinderung dieses Eduktes vermutet. Nachdem das 3,3-Dimethylbuten-1 umgesetzt ist, werden die restlichen Komponenten der Mischung nebeneinander hydroformyliert und/oder isomerisiert.

Die Temperatur hat sowohl in Diphyl als auch in Cyclohexan einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung der untersuchten Olefine. Ab 90 °C beginnt die Isomerisierung in beiden Lösungsmitteln eine bestimmende Rolle zu spielen. Die Parameter Druck, Rhodiumkonzentration und das Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis wirken sich in Diphyl im Vergleich zur Isomerisierung stärker auf die Hydroformylierungsgeschwindigkeit aus. In Cyclohexan haben der Synthesegasdruck und die Rhodiumkonzentration ebenfalls einen stärkeren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung.

Bei den kinetischen Untersuchungen zu den Einflüssen der einzelnen Parameter auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Umsetzungen der Olefine in der Mischung wurden in Diphyl bei hohen Temperaturen, Synthesegasdrücken und Rhodiumkonzentrationen geringere Geschwindigkeitskonstanten gefunden als erwartet. Die Ursache stellt eine Kombination unterschiedlich starker Abnahmen des Druckes und der Temperatur zu Beginn der Messung infolge der hohen Hydroformylierungsgeschwindigkeit des 3,3-Dimethylbuten-1 dar. Zusätzlich trägt das Ansprechverhalten des Druckreglers zur Stärke des Absinkens des Synthesegasdruckes sowie der Dauer der Unterschreitung des Solldruckes bei. Somit kommt es zu einer Verarmung der Reaktionslösung an Kohlenmonoxid und Wasserstoff, wodurch geringere Geschwindigkeitskonstanten resultieren.

In Cyclohexan ergeben sich für die Isomerisierung und/oder die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1, des 4,4-Dimethylpenten-1 und des *trans*-Octen-4 höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als in Diphyl. Die Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 zum endständigen Olefin ist in Cyclohexan durch die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 nicht gehemmt. Das 2,4,4-Trimethylpenten-2 wird mit dem Start der Reaktion gebildet. Das *cis*-Cycloocten wird dagegen in Cyclohexan mit einer geringeren und das 2,4,4-Trimethylpenten-2 mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit umgesetzt. Die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten der "schnellen" Alkene haben zur Folge, dass die Nachlieferung des Synthesegases durch den Druckregler limitiert ist. Die Ursache kann einerseits eine stärkere Konkurrenz um den aktiven Katalysator in Cyclohexan sein. Andererseits kann es sich infolge der geringen Unterschiede bei den ermittelten Werten auch um die unter den Reaktionsbedingungen maximal möglichen Hydroformylierungsgeschwindigkeiten handeln.

Mit der Software Presto Kinetics® wurde ein Modell für die Umsetzung der Olefine in der Mischung erstellt. Infolge der gefundenen Konkurrenz um den aktiven Katalysator und der großen Anzahl der stattfindenden Teilreaktionen wurde lediglich die Hydroformylierung zu den Aldehyden berücksichtigt. Es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modell und den Messwerten erreicht. Eine Vorhersage der Konzentrations-Zeit-Verläufe sowie die Berechnung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies mit dem erstellten Modell sind möglich.

Das Konzept der Kontrolle der Aktivität eines Katalysator-Ligand-Komplexes in einem kontinuierlichen großtechnischen Prozess durch Zugabe eines Monitorolefins ist umsetzbar. Von den untersuchten Alkenen ist das *cis*-Cycloocten am besten geeignet, da es eine einfache und eindeutige Kinetik aufweist. Infolge der Konkurrenz um den Katalysator innerhalb des Olefingemisches sollte die Zudosierung nach der Abtrennung der Reaktionsprodukte sowie der nicht umgesetzten Edukte des kontinuierlichen Prozesses erfolgen, da zu diesem Zeitpunkt die Beeinflussung durch das Prozessalken am geringsten ist.

6 Diskussion und Ausblick

Die Untersuchung der Hydroformylierung von Olefingemischen stellt ein sehr interessantes und in der Literatur bislang wenig untersuchtes Forschungsgebiet dar. Die erfolgten grundlegenden Messungen werfen eine Reihe von Punkten auf, die einer gründlichen Analyse bedürfen.

Die ermittelten Aktivierungsenergien für den Umsatz der einzelnen Alkene sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst. In Diphyl wurde für die Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens unter Verwendung des Olefingemisches trotz deutlich niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine geringere Aktivierungsenergie im Vergleich zum hoch reaktiven 3,3-Dimethylbuten-1 gefunden. Die Ursache wird in der Ringstruktur und der Verteilung der Elektronendichte in der Doppelbindung des *cis*-Cyclooctens vermutet. Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan führt dagegen nicht zu einer niedrigeren Aktivierungsenergie.

Tabelle 6-1. Ermittelte Aktivierungsenergien für die Umsetzungen der einzelnen Olefine im Gemisch.

Edukt	**Aktivierungsenergie [kJ/mol]**		
	Diphyl	Cyclohexan	Cyclohexan (Einzelmessung)
3,3-Dimethylbuten-1	49	58	79
4,4-Dimethylpenten-1	61	41	78
trans-Octen-4	64	64	52
cis-Cycloocten	27	34	27
2,4,4-Trimethylpenten-2	81	98	82

Im Gegensatz dazu ergibt sich für das ebenfalls mit einer höheren Geschwindigkeit umgesetzte 4,4-Dimethylpenten-1 im Vergleich zum Diphyl ein niedrigerer Wert. Das *trans*-Octen-4 weist in der Alkenmischung in beiden Lösungsmitteln jeweils die gleiche Aktivierungsenergie auf. Für das *cis*-Cycloocten, das in Cyclohexan mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit zum Cyclooctancarbaldehyd hydroformyliert und das 2,4,4-Trimethylpenten-2, welches in beiden Lösungsmitteln mit vergleichbaren Geschwindigkeiten umgesetzt wird, resultieren höhere Werte. Zusätzliche separate Untersuchungen in Cyclohexan haben teilweise deutlich höhere Werte für die Aktivierungsenergien der einzelnen Olefine zum Ergebnis. Das entspricht nicht den

Erwartungen und muss daher durch weitere Messungen genauer untersucht werden. In diesem Zusammenhang sollte auch analysiert werden welche Aktivierungsenergien resultieren, wenn sterisch anspruchsvollere Liganden wie beispielweise die "Bulky Diphosphites" verwendet werden.

Aufgrund der stärkeren Einflüsse der Parameter Druck, Rhodiumkonzentration sowie des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung in Diphyl kommt es mit dem als Liganden verwendeten Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit zu einer Annäherung an die Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerisierung. Diese Beobachtung muss durch zusätzliche Messungen überprüft werden.

Durch die gleichzeitige Verwendung mehrerer baugleicher Autoklaven zur Untersuchung der Einflüsse der einzelnen Parameter auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung im Olefingemisch konnten verschiedene limitierende Größen identifiziert werden (Abbildung 6-1). Die erfolgten Messungen haben weiterhin zum Ergebnis, dass sich die Erhöhung aller untersuchten Parameter mit Ausnahme des Ligand-zu-Rhodium-Verhältnisses limitierend auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken kann.

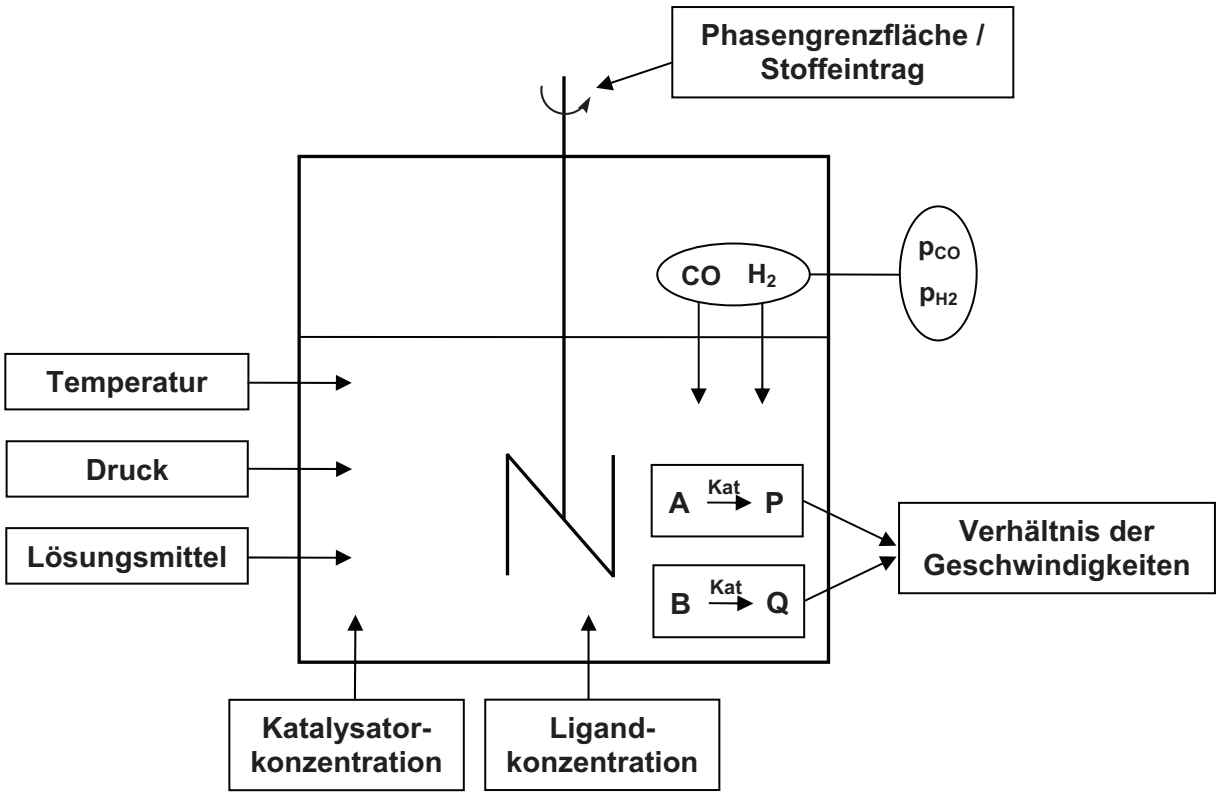


Abbildung 6-1. Einflussparameter auf die Kinetik eines Reaktionssystems.

In diesem Zusammenhang sollten auch die zur Bestimmung der Kinetik ausgewählten Alkene keine zu großen Unterschiede in ihren Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen, da

dadurch die Umsetzungen zu den Aldehyden teilweise schlecht verfolgt werden können. Während die hoch reaktiven Olefine schon nach kurzer Zeit vollständig hydroformyliert sind, weisen die reaktionsträgeren Alkene erst geringe Umsätze auf. Zusätzlich sollte eine Anpassung der Reaktionsbedingungen vorgenommen werden. Das Verhalten einer Mischung von Alkenen, die vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen muss ebenso durch weiterführende Messungen untersucht werden.

Bei den durchgeführten Experimenten wurde eine Konkurrenz der Olefine um den katalytisch aktiven Rhodium-Ligand-Komplex in der Mischung festgestellt. Diesbezüglich muss untersucht werden, ob sich die bevorzugte Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 lediglich auf dieses Edukt beschränkt oder die Hemmung der Isomerisierung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 und der Hydroformylierung des *cis*-Cyclooctens sowie der Isomere des Octens auch durch das ebenfalls endständige 4,4-Dimethylpenten-1 hervorgerufen wird. Die von Baricelli et al. durchgeführten Untersuchungen geben Anlass zu der Annahme, dass es nach der quantitativen Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 weiterhin zu einer Konkurrenz der verbliebenen Alkene um den aktiven Katalysator-Ligand-Komplex kommt, wenn auch in einem deutlich geringeren Umfang.[133] Diese Vermutung muss durch Messungen mit einem Olefingemisch, welches kein 3,3-Dimethylbuten-1 enthält, überprüft werden.

Die in Diphyl beobachteten Abweichungen von den gewählten Reaktionsbedingungen zu Beginn der Reaktion haben weit reichende Auswirkungen auf alle Olefine in der Mischung. Das 3,3-Dimethylbuten-1 wird mit einer geringeren Reaktionsgeschwindigkeit hydroformyiert. Als Folge sind die Einstellung des Gleichgewichtes der Isomeren des 4,4-Dimethylpentens sowie die Bildung der Aldehyde des *trans*-Octen-4 und des *cis*-Cyclooctens über einen längeren Zeitraum gehemmt. In dieser Zeit kommt es weiterhin zu einer stärkeren Isomerisierung des *trans*-Octen-4. Dadurch wird ein höherer Anteil des endständigen Nonanals gebildet. Neben der Hydroformylierung zum 3,5,5-Trimethylhexanal findet vermutlich aufgrund der starken sterischen Hinderung des 2,4,4-Trimethylpenten-2 auch die Isomerisierung zum 2,4,4-Trimethylpenten-1 lediglich in sehr geringem Umfang statt. Für den Umsatz des 2,4,4-Trimethylpenten-2 wurden ferner unterschiedliche Abhängigkeiten von den untersuchten Parametern festgestellt. Da die Isomerisierung und die Hydroformylierung dieses Olefins größtenteils erst nach der vollständigen Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 erfolgen und zu diesem Zeitpunkt die gewählten Reaktionsbedingungen wieder erreicht sind, können der Druck- und der Temperaturabfall zu Beginn der Messung nicht der einzige Grund für das Auffinden niedriger Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sein. Es wird vermutet, dass die Isomerisierung in diesem Zusammenhang eine Rolle spielt, da deren Geschwindigkeit infolge des verwendeten Phosphitliganden in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen mit der der Hydroformylierung vergleichbar ist bzw. geringer ausfällt. Die gegenseitige Beeinflussung von Hydroformylierung und Isomerisierung, welche

besonders beim innenständigen *trans*-Octen-4 zum Tragen kommt, muss daher ebenfalls genauer untersucht werden.

Mit der Software Presto Kinetics® wurde die Hydroformylierung eines Gemsiches unterschiedlicher in der Literatur teilweise bislang wenig untersuchter Olefine durch ein Modell beschrieben. Das erstellte vereinfachte Modell eignet sich zur Berechnung der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies und zur Beschreibung der Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydroformylierung der Alkene in der Mischung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Die bevorzugte Umsetzung des 3,3-Dimethylbuten-1 zu Beginn der Reaktion wird durch den zusätzlich eingeführten Term sehr gut wiedergegeben. Die gegenseitige Beeinflussung der Edukte nach der Hydroformylierung des 3,3-Dimethylbuten-1 muss zunächst näher untersucht und im Anschluss durch die Einführung weiterer Terme im Modell berücksichtigt werden. Dann wird auch die exakte Berechnung der Konzentration des aktiven Katalysator-Ligand-Komplexes zu jedem beliebigen Zeitpunkt ermöglicht.

Aus wissenschaftlicher Sicht sollte das Modell eine möglichst exakte Beschreibung aller stattfindenden Teilreaktionen bei der Umsetzung der Alkenmischung gewährleisten. Nach der Untersuchung des Einflusses des 3,3-Dimethylbuten-1 sowie der Wechselwirkung von Isomerisierung und Hydroformylierung am Beispiel des *trans*-Octen-4 erscheint eine Beschreibung aller Reaktionsschritte bei Verwendung des Olefingemisches möglich.

Aufgrund der gefundenen Konkurrenz um den Katalysator innerhalb des Olefingemisches kann das *cis*-Cycloocten nicht universell zur Kontrolle der Aktivität eines Katalysator-Ligand-Komplexes in einem kontinuierlichen großtechnischen Prozess eingesetzt werden, wenn das großtechnisch eingesetzte Edukt bevorzugt hydroformyliert wird. In diesem Fall würde die Umsetzung des *cis*-Cyclooctens durch die kontinuierliche Reaktionsführung lediglich in einem geringen Umfang erfolgen und zu falschen Ergebnissen führen, da der Einfluss jedes Prozessalkens zunächst bestimmt werden müsste. An dieser Stelle wäre daher die Verwendung eines Alkens mit einer deutlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit zum Beispiel des 3,3-Dimethylbuten-1 denkbar. Dieses Edukt würde nach der Zugabe bevorzugt hydroformyliert werden und eine Aussage zur Aktivität des Katalysator-Ligand-Komplexes ermöglichen. Infolge der hohen Reaktionsgeschwindigkeit wären geringe Änderungen der Katalysatoraktivität allerdings schwer bzw. gar nicht festzustellen. Eine andere Möglichkeit stellt die Zugabe eines Monitorolefins mit einer vergleichbaren Reaktionsgeschwindigkeit dar. Die geringe gegenseitige Beeinflussung sollte eine gleichzeitige Hydroformylierung der Verbindungen gewährleisten. Dadurch wäre die allgemeine Verwendbarkeit des Monitorolefins jedoch nicht mehr gegeben. Bislang stellt die Zugabe des *cis*-Cyclooctens nach der Abtrennung der Reaktionsprodukte sowie der verbliebenen Ausgangsstoffe des kontinuierlichen Prozesses die aussichtsreichste Lösung dar.

7 Anhang

7.1 Material und Methoden

7.1.1 Vorbehandlung der Olefine

Die Alkene wurden im Vorfeld der Untersuchungen zur Entfernung eventuell vorhandener Verunreinigungen infolge des Herstellungsprozesses bzw. Spuren an gebildeten Peroxiden unter Argon über Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit (TDTBPP) destilliert. Dazu wurde die Lösung vor Abnahme des Destillats zunächst für ca. 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die anschließende Aufbewahrung erfolgte ebenfalls unter Argonatmosphäre.

7.1.2 Herstellung des Olefingemisches

Für die Zusammenstellung des Olefingemisches wurden unterschiedliche Mengen der einzelnen Alkene verwendet. Dies geschah aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen. Daher beträgt der Anteil des *cis*-Cyclooctens rund 30 %, während das 3,3-Dimethylbuten-1, das 4,4-Dimethylpenten-1 sowie das *trans*-Octen-4 zu ca. 20 % enthalten sind. Die restlichen 10 % entfallen auf das 2,4,4-Trimethylpenten-2. In Tabelle 7-1 sind beispielhaft die Einwaagen und die daraus resultierenden Konzentrationen und Substanz-zu-Rhodium-Verhältnisse für die Messung unter Standardbedingungen in Diphyl aufgeführt.

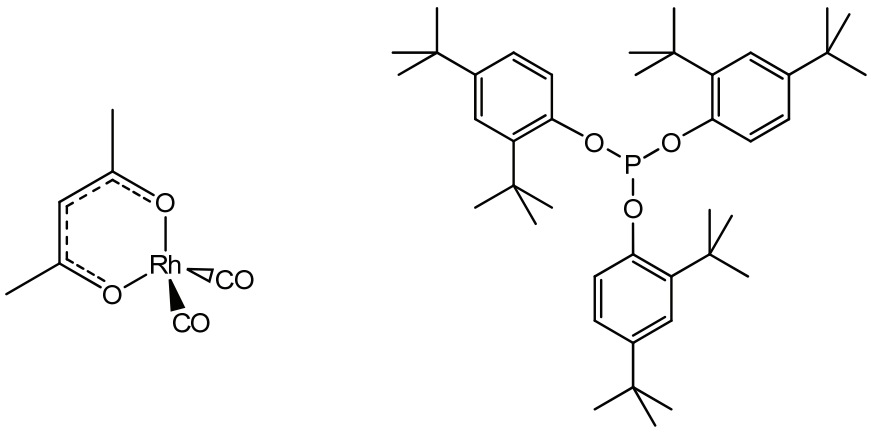
Tabelle 7-1. Autoklavenansatz für die Messung unter Standardbedingungen in Diphyl (Vgl. Tab. 4-1).

Substanz	**Einwaagen** [g]	**Konzentration** [mol/L]	**Substanz/Rhodium-Verhältnis**
$Rh(CO)_2acac$	0,0056	0,00035	
TDTBPP	0,2896	0,00717	21
Diphyl	38,79	3,75	10700
Olefingemisch	18,12	2,67	7700
3,3-Dimethylbuten-1	(3,37)	0,64	1830
4,4-Dimethylpenten-1	(3,72)	0,60	1730
trans-Octen-4	(3,36)	0,48	1370
cis-Cycloocten	(5,69)	0,67	1970
2,4,4-Trimethylpenten-2	(1,98)	0,28	800

Das Zusammenfügen der Komponenten des Alkengemisches erfolgte vor der Destillation über TDTBPP. Die weitere Behandlung und Aufbewahrung wurde analog Kapitel 7.1.1 durchgeführt.

7.1.3 Verwendetes Katalysatorsystem

Der für die kinetischen Messungen verwendete Katalysator wurde in-situ aus Precursor und Phosphitligand gebildet. Als Übergangsmetallverbindung kam das Rhodium(I)-dicarbonyl-acetylacetonat ($Rh(CO)_2acac$) zum Einsatz. Bei dem ausgewählten Liganden handelte es sich um das Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit (TDTBPP) (Abbildung 7-1). Dieser einzähnige Phosphitligand wird aufgrund seines sterischen Anspruchs überwiegend einfach an das Rhodiumzentrum gebunden. Daher wird das katalytisch aktive Übergangsmetall nicht so stark abgeschirmt wie bei Verwendung zweizähniger Liganden. Das hat den Vorteil, dass eine sehr hohe Katalysatoraktivität erreicht wird und dementsprechend hohe Reaktionsgeschwindigkeiten resultieren. Weiterhin können so auch sehr reaktionsträge Substrate umgesetzt werden. Ein Nachteil der geringen Abschirmung besteht jedoch in der geringen *n*-Selektivität und dem recht großen Produktspektrum besonders bei sterisch wenig anspruchsvollen Edukten (Kap. 4.1.3).



1 **2**

Abbildung 7-1. $Rh(CO)_2acac$ (1) und TDTBPP (2).

Obgleich sowohl die Herstellung der einzelnen Lösungen wie auch die Befüllung der Autoklaven unter Argon durchgeführt wurde, konnte eine völlige Abwesenheit von Spuren an Sauerstoff nicht ausgeschlossen werden. Da das verwendete TDTBPP in Lösung oxidationsempfindlich ist, wurde es im großen Überschuss verglichen mit dem Rhodiumprecursor zugegeben (L/Rh = 20:1). Das ist jedoch nicht der Hauptgrund für dieses hohe Verhältnis. Es kommt zur Ausbildung eines Gleichgewichtes zwischen der Übergangsmetallverbindung,

dem freien Liganden und dem Katalysator-Ligand-Komplex. Um das Gleichgewicht möglichst weit auf die Seite der katalytisch aktiveren Substanz zu verschieben, wurde mit einem großen Überschuss an TDTBPP gearbeitet.

7.1.4 Herstellung der Katalysatorlösungen

Das $Rh(CO)_2acac$ und das TDTBPP liegen als Feststoffe vor und müssen in diesem Zustand nicht unter Schutzgas gehandhabt werden. Im Gegensatz dazu sind die Lösungen dieser Verbindungen sehr sauerstoffempfindlich. Somit können die Stoffe zunächst ohne Argonatmosphäre eingewogen werden. Vor der Zugabe des Lösungsmittels muss jedoch unter Verwendung der Schlenktechnik sekuriert werden. Darunter versteht man den mehrmaligen Wechsel des Anlegens von Vakuum und der Überschichtung mit Argon. Anschließend wurde die entsprechende Menge an Lösungsmittel zugegeben. Um den Lösevorgang der Feststoffe zu beschleunigen, wurden die Katalysatorlösungen danach für einige Zeit unter Rühren auf 40 – 50 °C erwärmt.

Die Angabe der Rhodiumkonzentration erfolgt in Gewichts-ppm und bezieht sich bei der Befüllung des Autoklaven auf eine Gesamtmasse von 58 g. Davon wurden 18 g für das Olefingemisch vorgesehen. Für die separaten Untersuchungen der Alkene wurde die Eduktmenge teilweise entsprechend der im Olefingemisch enthaltenen Menge angepasst und die Differenz durch weiteres Lösungsmittel ersetzt.

7.1.5 Verwendete Lösungsmittel

Als Lösungsmittel wurden Diphyl und Cyclohexan verwendet. Ausgewählte Eigenschaften dieser Substanzen sind in Tabelle 7-3 aufgeführt. Das Diphyl®, eine Mischung aus Biphenyl und Diphenylether im Verhältnis 1:3, wurde im Vorfeld der Messungen durch Anlegen von Vakuum entgast. Das Cyclohexan welches vom Hersteller bereits eine Reinheit von ≥ 99,5 % aufwies, ist vor seiner Verwendung lediglich mit Argon gespült worden.

Tabelle 7-2. Zusammenstellung ausgewählter Eigenschaften des Diphyls und des Cyclohexans.[137,138]

Substanz	**Molmasse** [g/mol]	**Siedepunkt**[1] [°C]	**Dichte**[2] [g/ml]	**Viskosität**[2,3] [mm^2/s]
Diphyl	166	257	1,062	4,12
Cyclohexan	84	81	0,778	1,26

[1] p = 1,013 bar. [2] T = 20 °C. [3] kinematische Viskosität.

7.1.6 Versuchsdurchführung

Ein Teil der erfolgten Autoklavenversuche konnte bei der Evonik Oxeno GmbH durchgeführt werden. Dabei kam eine Batterie bestehend aus fünf Druckgefäßen der Firma Parr Instrument Company zum Einsatz. In diesen können die Reaktionsbedingungen unabhängig voneinander eingestellt werden.

Im Voraus der Messungen wurden zunächst Drucktests auf Dichtigkeit der Apparatur erst mit Stickstoff und anschließend mit Synthesegas durchgeführt. Mit der eigentlichen Untersuchung konnte begonnen werden, wenn keine Leckagen an der Anlage festgestellt wurden. Dazu wurde das System als erstes mehrmals sekuriert. Die Befüllung der Autoklavengefäße mit den Katalysatorlösungen erfolgte im Anschluss unter Argonatmosphäre über Ventile. Für einen definierten Startpunkt der Reaktion wurden die Olefine bzw. die Alkenmischungen in separate Vorratsbehälter gefüllt und mittels Heizmantel auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Danach wurde ein Teil des angestrebten Synthesegasdruckes aufgegeben, der Rührer und die Mantelheizung des Autoklaven eingeschalten. Nach dem Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Synthesegasdruck auf den für die Messung vorgesehenen Wert erhöht. Die automatische Entnahme von bis zu 10 Proben pro Autoklav zu frei festlegbaren Zeitpunkten erfolgte durch ein entsprechendes Gerät. Gleichzeitig wurde über diesen Apparat mit Hilfe eines Magnetventils auch die Reaktion gestartet.

Nach Beendigung der Untersuchung wurde die Synthesegaszufuhr gestoppt, die Heizung ausgeschaltet und die entnommenen Proben mittels GC ausgewertet. Die abgekühlten Autoklaven wurden im Anschluss auseinandergebaut und gründlich gereinigt.

Zur Überprüfung der Qualität der Reinigung und der Ermittlung eventueller Katalysatorakkumulationen an den Metalloberflächen und schwer zugänglichen Teilen der Autoklaven wurden in regelmäßigen Abständen Blindversuche durchgeführt. Dazu ist Octen-1 sowohl als Edukt als auch als Lösemittel verwendet worden. Zusätzlich wurde die, dem üblichen Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis von L/Rh = 20:1, entsprechende Menge an TDTBPP hinzugefügt. Diese Tests waren erfolgreich, wenn ein bestimmter Umsatzgrad des Octen-1 nicht überschritten wurde. Der prinzipielle Versuchsablauf ist mit dem zuvor beschriebenen identisch.

Die weiteren Messungen wurden in Rostock an baugleichen Autoklaven, ebenfalls von der Firma Parr Instrument Company, nach dem zuvor erläuterten Ablauf durchgeführt. Die Entnahme der Proben während eines Experiments erfolgte hierbei über ein Steigrohr und ein manuell zu betätigendes Nadelventil, welche nachträglich angebracht wurden. Infolge des Überdrucks im Autoklaven konnten so Teile der Reaktionslösung entnommen und analysiert werden.

7.1.7 Gaschromatographische Probenauswertung

Die Massenspektrometrie (GC/MS) diente der Identifizierung sämtlicher Edukte sowie der Reaktionsprodukte. Die Auswertung der Proben mittels Gaschromatographie (GC) erfolgte über die Peakflächen. Aufgrund dessen, dass die Gesamtfläche aller relevanten Peaks über alle Proben eines Versuchs keinen konstanten Wert annahm, wurden die relativen Verhältnisse der Substanzen zueinander für die weiteren Berechnungen herangezogen.

Infolge der ausgewählten sehr unterschiedlichen fünf Modellolefine ist im Laufe der Reaktion mit insgesamt mehr als 30 Peaks im GC zu rechnen. Da einige Verbindungen nur in sehr geringen Konzentrationen gebildet werden, können sie auch leicht im Grundrauschen untergehen oder durch andere Edukte, Produkte oder auch Verunreinigungen überlagert werden. Aufgetreten ist das beispielsweise beim 3,3-Dimethylbuten-1. An dieser Stelle war im Vorfeld der Untersuchungen, aufgrund der geringen Entfernung der Doppelbindung zur *tert*-Butylgruppe nicht mit der Bildung des verzweigten 2,3,3-Trimethylbutanals gerechnet worden. Aufgrund geringer Unterschiede der Retentionszeiten kam es in der Alkenmischung zu einer Überlagerung des dazugehörigen Peaks durch das *trans*-Octen-4, einer der Ausgangsverbindungen des Olefingemisches. Dieses Edukt wurde als technisches Gemisch mit einer Reinheit von ≥ 90 % eingesetzt. Daher war zunächst davon ausgegangen worden, dass es sich um Verunreinigungen handeln würde, wenn der Peak mit steigendem Umsatz nicht komplett verschwinden würde. Bei näherer Untersuchung mittels GC/MS stellte sich dieser Peak dann aber als das verzweigte Hydroformylierungsprodukt des 3,3-Dimethyl-buten-1 heraus. Aufgrund der Tatsache, dass alle Chromatogramme einer Nachbearbeitung bedurften, hervorgerufen durch teilweise äußert geringe Abstände der Peaks, wurde die Bildung des 2,3,3-Trimethylbutanals erst bei den Messungen in Cyclohexan als Lösemittel berücksichtigt. Rein qualitativ betrachtet, verdeutlicht diese Beobachtung ein weiteres Mal die relativ geringe Abschirmung des Rhodiumatoms, welche die Anlagerung sterisch anspruchsvoller Substrate ermöglicht.

Bei der anschließenden Auswertung der Chromatogramme muss weiterhin die unterschiedliche Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors (FID) auf die einzelnen Substanzen berücksichtigt werden. Dazu werden die erhaltenen Peakflächen jeweils mit einem stoffspezifischen Korrekturfaktor multipliziert. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung eines internen Standards. Dabei handelt es sich um eine zusätzliche Substanz, deren Wiederfindungsrate zuvor bestimmt werden muss. Eine manuelle Bestimmung der spezifischen Korrekturfaktoren kann ebenso erfolgen. Bei dieser sehr aufwendigen Methode wird die Wiederfindungsrate jeder Substanz separat bestimmt. Die Verbindungen sollten dazu in möglichst reiner Form vorliegen, da sonst ungenaue Werte resultieren.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Korrekturfaktoren nach der Methode der "effektiven C-Zahl" von Sternberg berechnet.[139] Hierbei liefern die einzelnen Molekülbruchstücke, je nach Art der Bindung und der enthaltenen Atome, einen bestimmten Beitrag zur Empfindlichkeit der gesamten Verbindung. Als Bezugssubstanz für diese Berechnungen wird *n*-Heptan herangezogen. Somit ergeben sich für die Olefine, die gesättigten Kohlenwasserstoffe, die Aldehyde sowie deren möglicher Folgeprodukte, den Alkoholen unterschiedliche Korrekturfaktoren (Tabelle 7-3). Da eine unterschiedliche Anordnung der Atome innerhalb einer Verbindung die Empfindlichkeit des FID nicht beeinflusst, resultieren für die Isomere der Alkene, den gebildeten Aldehyden sowie den Folgeprodukten dieselben Korrekturfaktoren. Mit Werten von etwa 1,0 für die Edukte und die gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt sich, dass diese nahezu korrekt wiedergegeben werden. Für die Hydroformylierungs- und Folgeprodukte ergeben sich dagegen deutlich höhere Werte von 1,2 bis 1,3. Das bedeutet, dass die Empfindlichkeit des FID für die Reaktionsprodukte wesentlich geringer ausfällt und daher zu kleine Peakflächen resultieren.

Die Berechnung eines Korrekturfaktors soll am Beispiel des 3,3-Dimethylbuten-1 erfolgen:

- Der Beitrag eines aliphatischen C-Atoms zur effektiven C-Zahl beträgt: 1,00.
- Jedes olefinische C-Atom liefert einen Anteil von: 0,95.
- Die effektive C-Zahl ergibt sich somit aus der Summe der einzelnen Beiträge:

$$ECN = 4 \cdot 1{,}00 + 2 \cdot 0{,}95 = 5{,}90 \qquad \text{(Gl. 7-1)}$$

- Der Korrekturfaktor f_i der Subtanz i berechnet sich nun nach folgender Gleichung:

$$f_i = \frac{M_i \cdot ECN_{St}}{M_{St} \cdot ECN_i} \cdot f_{St} \qquad \text{(Gl. 7-2)}$$

- Hierbei steht M für die molare Masse und der Index St für die Bezugssubstanz *n*-Heptan, welche eine molare Masse von 100,21 g/mol besitzt. Der Korrekturfaktor des *n*-Heptans f_{St} wird gleich 1,000 gesetzt. Der ECN_{St} hat einen Wert von 7,00. Die molare Masse des 3,3-Dimethylbuten-1 beträgt 84,16 g/mol. Nach Einsetzen der Werte in die obige Formel ergibt sich für das 3,3-Dimethylbuten-1 ein Korrekturfaktor von 0,996.

$$f_i = \frac{84{,}16 \cdot 7{,}00}{100{,}21 \cdot 5{,}90} \cdot 1{,}000 = \underline{0{,}996} \qquad \text{(Gl. 7-3)}$$

Tabelle 7-3. Auflistung der berechneten FID-Korrekturfaktoren.

Verbindung	Korrekturfaktor
3,3-Dimethylbuten-1	0,996
3,3-Dimethylbutan	1,003
Aldehyde des 3,3-Dimethylbuten-1	1,329
Alkohole des 3,3-Dimethylbuten-1	1,268
Isomere des 4,4-Dimethylpenten	0,994
4,4-Dimethylpentan	1,000
Aldehyde des 4,4-Dimethylpenten	1,279
Alkohole des 4,4-Dimethylpenten	1,229
Isomere des Octens	0,992
Octan	0,997
Aldehyde der Octene	1,242
Alkohole der Octene	1,200
cis-Cycloocten	0,974
Cyclooctan	0,980
Cyclooctancarbaldehyd	1,224
Cyclooctylmethanol	1,183
Isomere des 2,4,4-Trimethylpenten-2	0,992
2,4,4-Trimethylpentan	0,997
3,5,5-Trimethylhexanal	1,242
3,5,5-Trimethylhexanol	1,200

7.2 Ergänzende Abbildungen

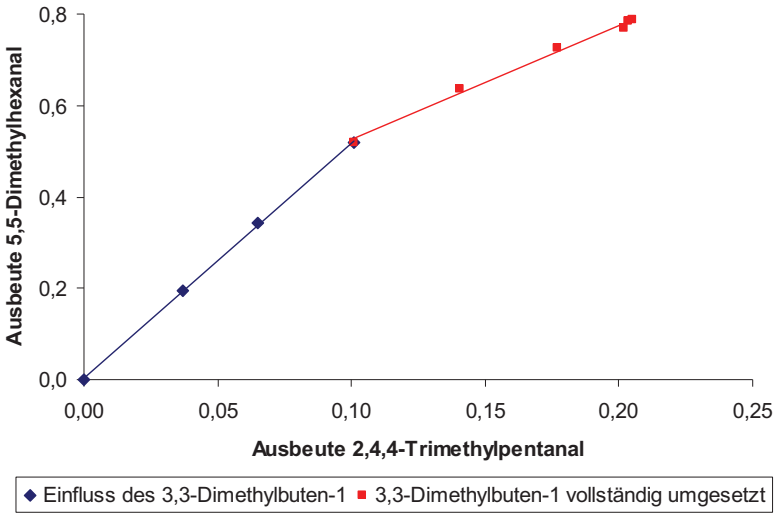


Abbildung 7-2. *n/iso*-Verhältnis der Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens im Olefingemisch in Diphyl.

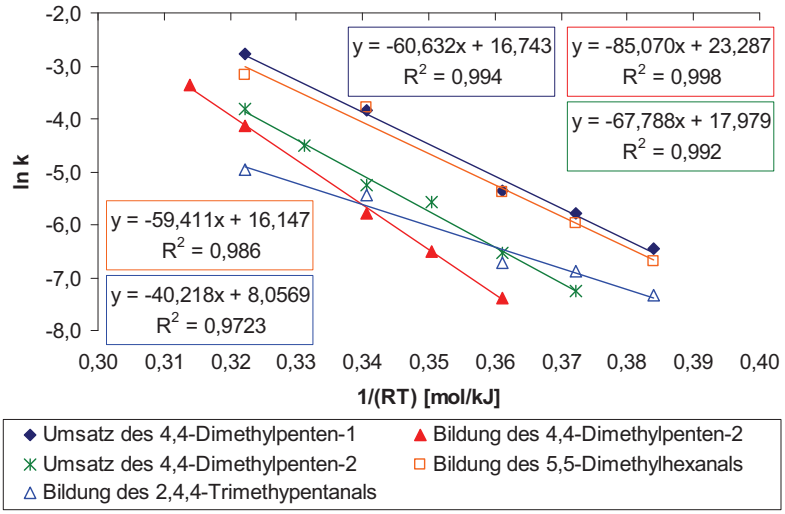


Abbildung 7-3. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Diphyl.

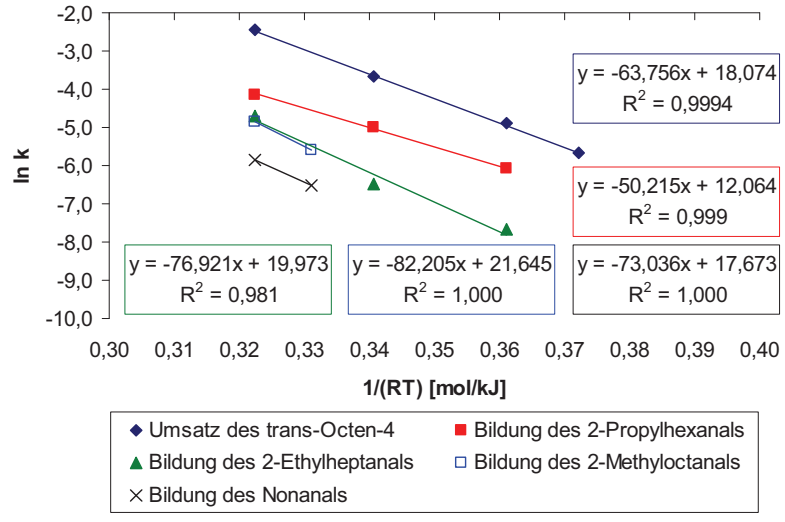


Abbildung 7-4. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Diphyl.

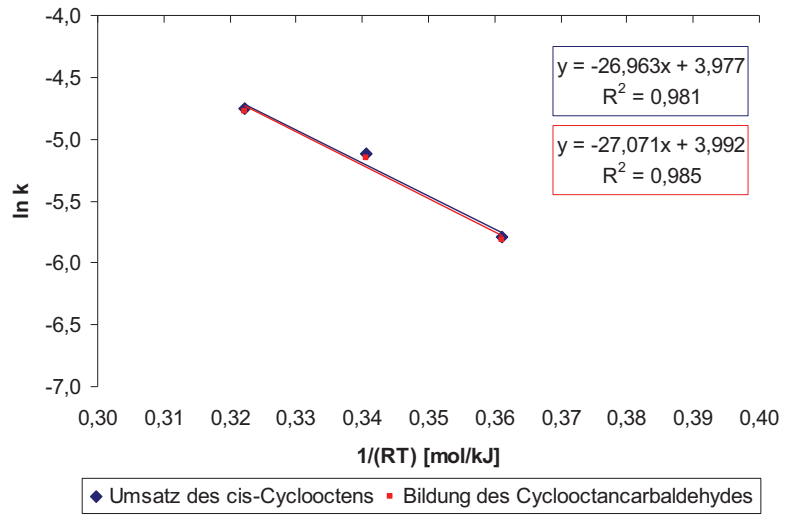


Abbildung 7-5. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Diphyl.

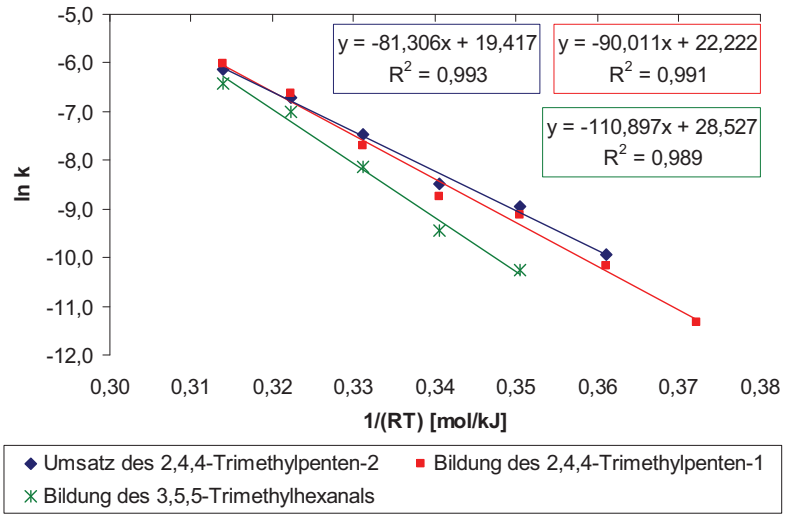


Abbildung 7-6. Arrheniusplot der Isomere und des Aldehydes des 2,4,4-Trimethylpentens in Diphyl.

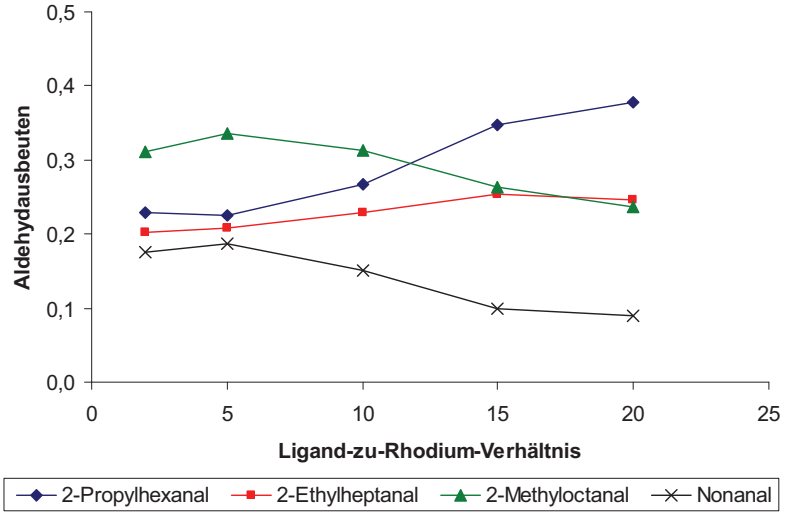


Abbildung 7-7. Aldehydausbeuten des *trans*-Octen-4 in Abhängigkeit vom Ligand-zu-Rhodium-Verhältnis in Diphyl.

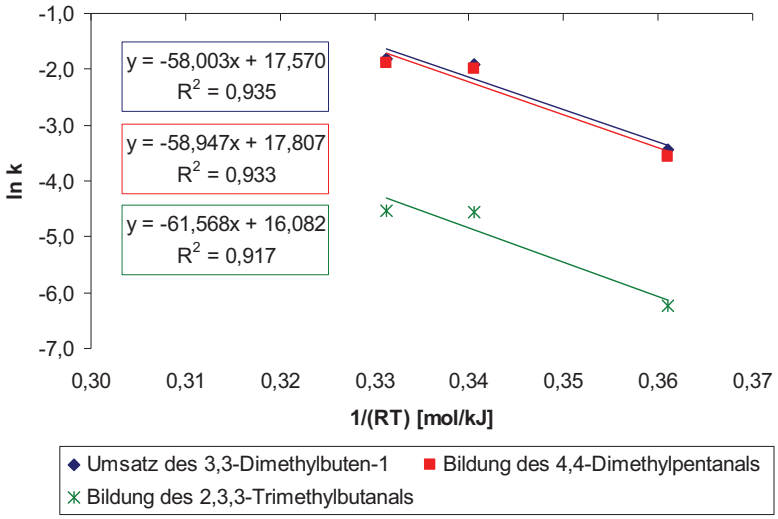


Abbildung 7-8. Arrheniusplot des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan (OG).

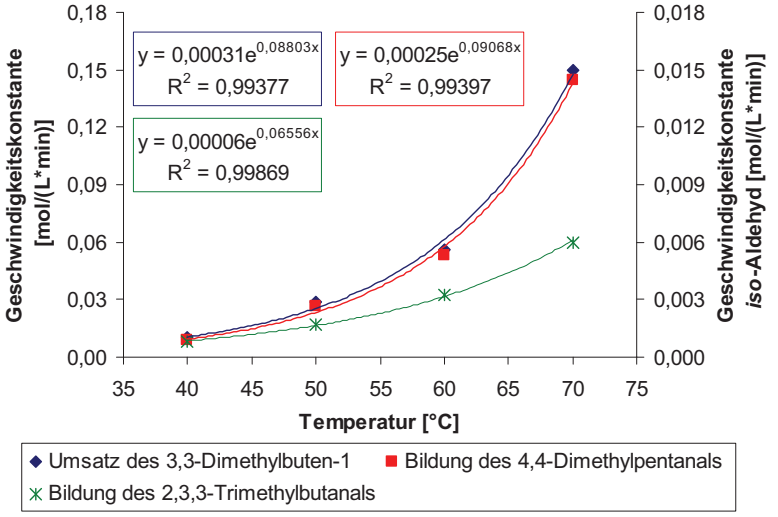


Abbildung 7-9. Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des 3,3-Dimethylbuten-1 in Abhängigkeit von der Temperatur in Cyclohexan (EM).

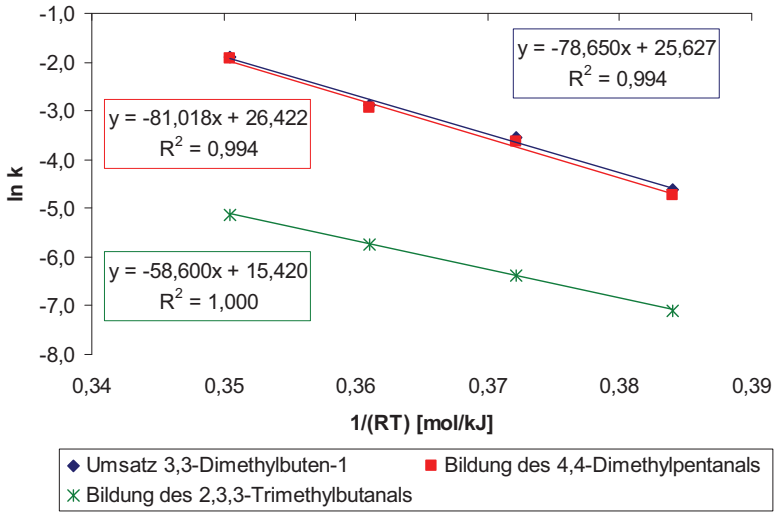


Abbildung 7-10. Arrheniusplot des 3,3-Dimethylbuten-1 in Cyclohexan (EM).

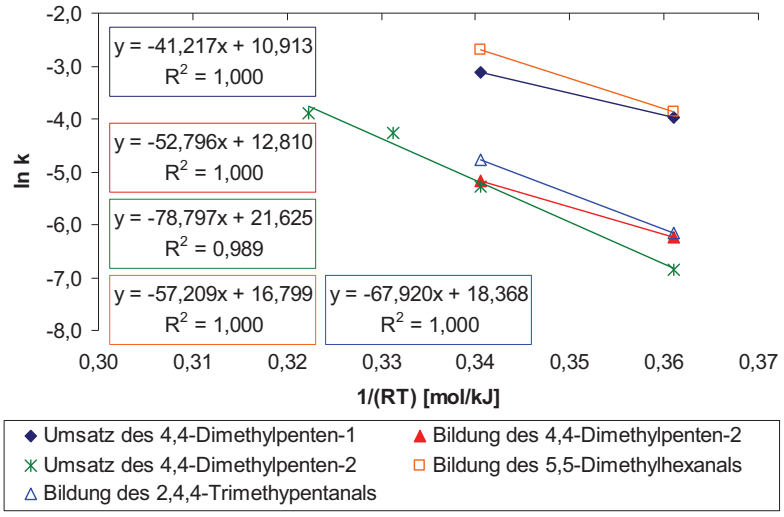


Abbildung 7-11. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Cyclohexan (OG).

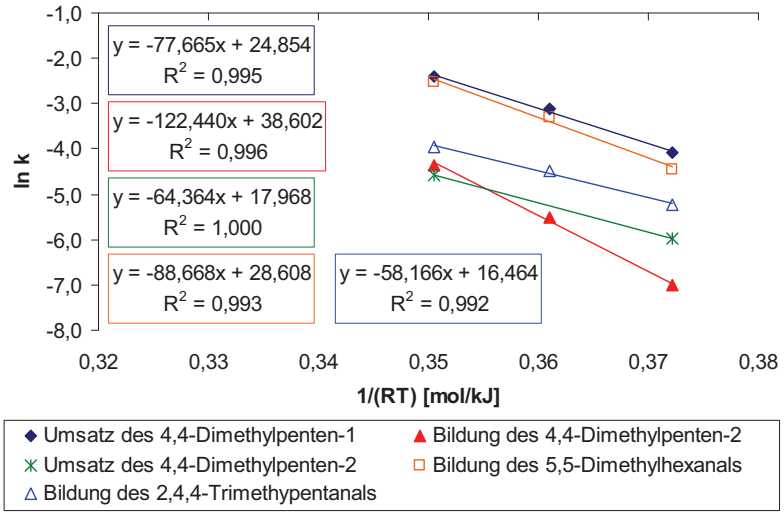


Abbildung 7-12. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des 4,4-Dimethylpentens in Cyclohexan (EM).

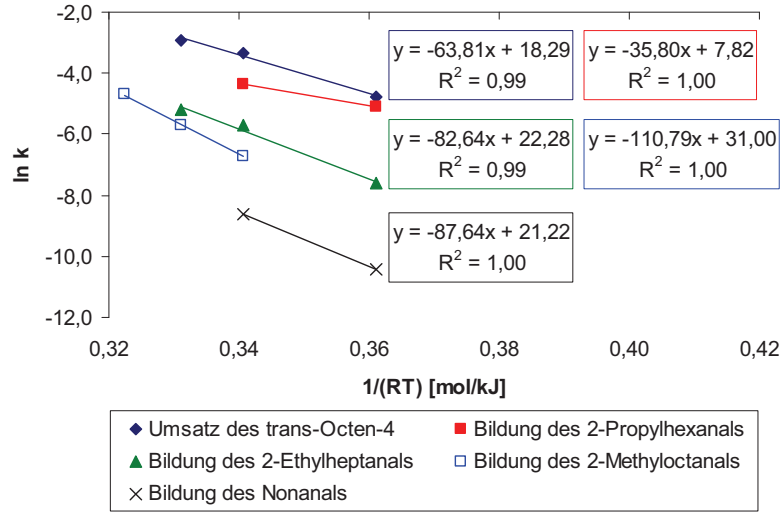


Abbildung 7-13. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (OG).

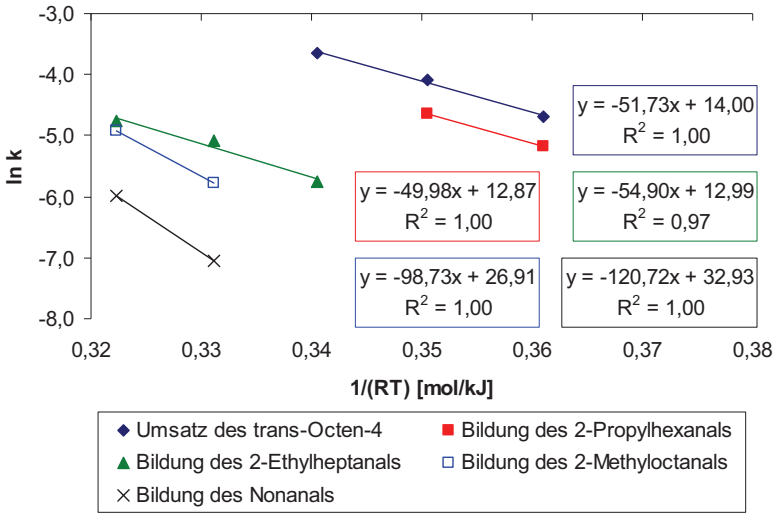


Abbildung 7-14. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (EM, Edukt: *trans*-Octen-4).

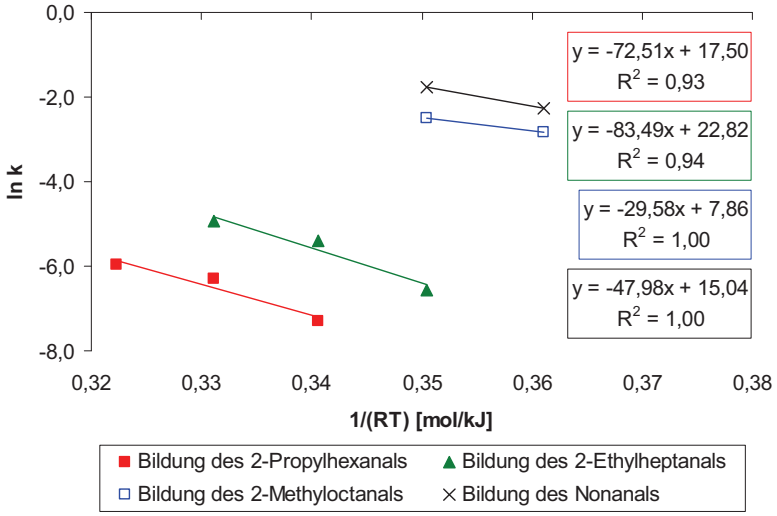


Abbildung 7-15. Arrheniusplot der Isomere und Aldehyde des Octens in Cyclohexan (EM, Edukt: Octen-1).

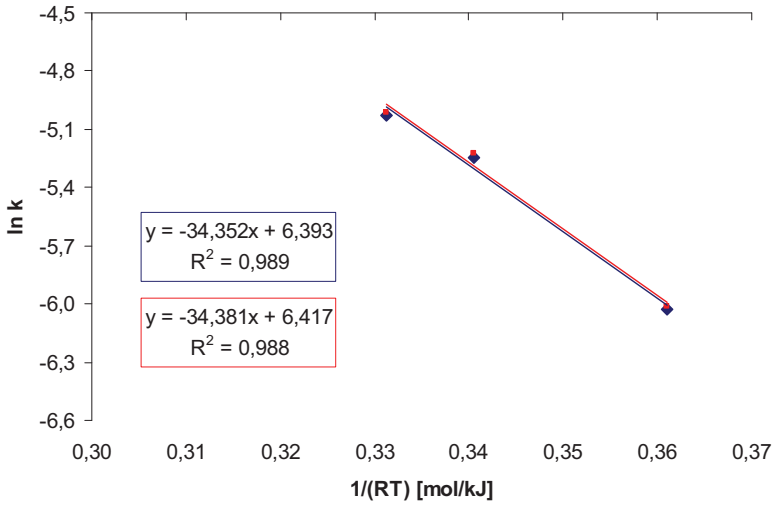


Abbildung 7-16. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan (OG).

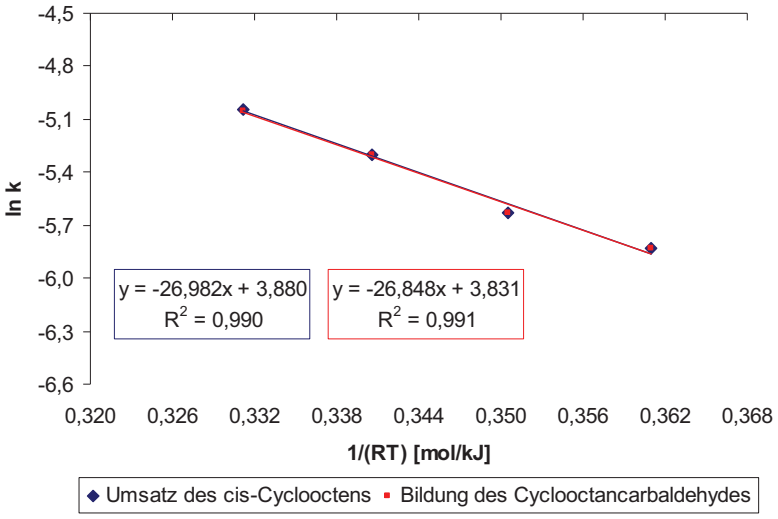


Abbildung 7-17. Arrheniusplot des *cis*-Cyclooctens in Cyclohexan (EM).

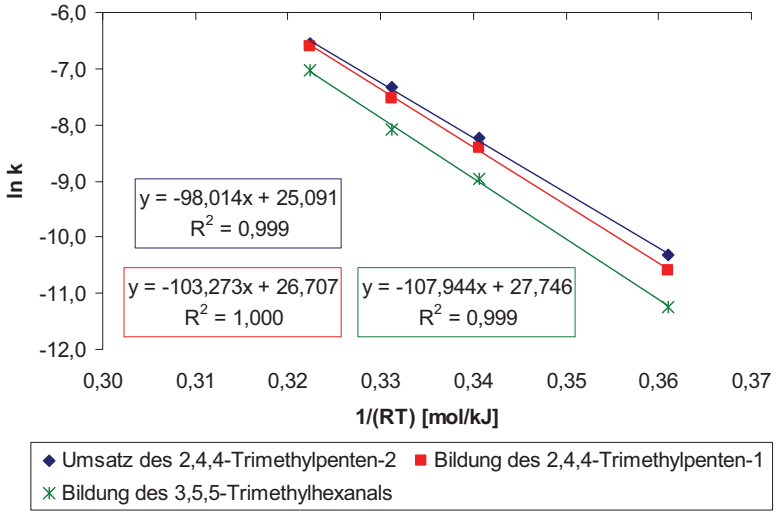


Abbildung 7-18. Arrheniusplot des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan (OG).

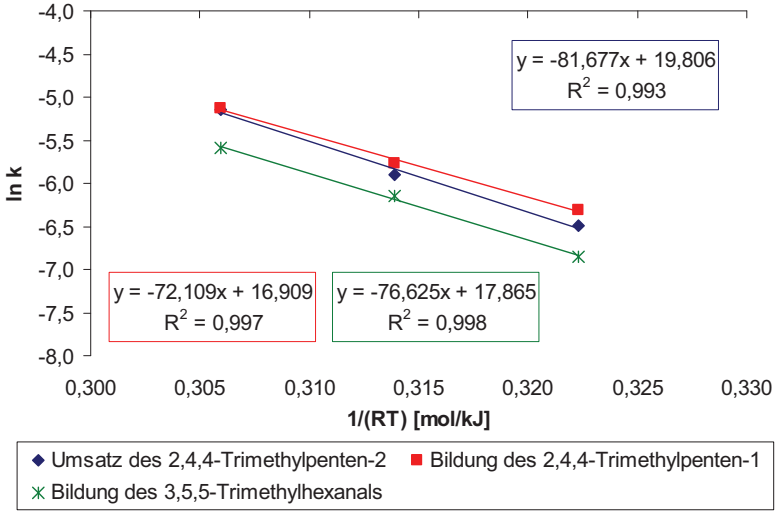


Abbildung 7-19. Arrheniusplot des 2,4,4-Trimethylpenten-2 in Cyclohexan (EM).

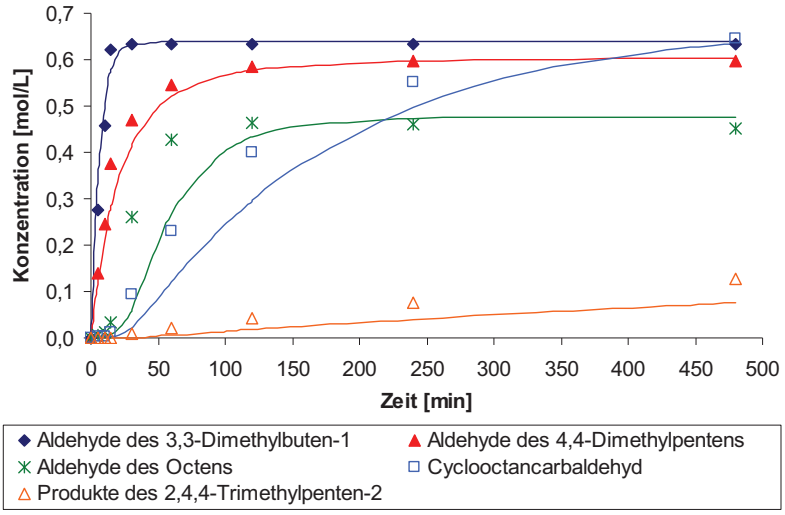


Abbildung 7-20. Anpassung der ermittelten Messwerte für die Produktbildung bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation).

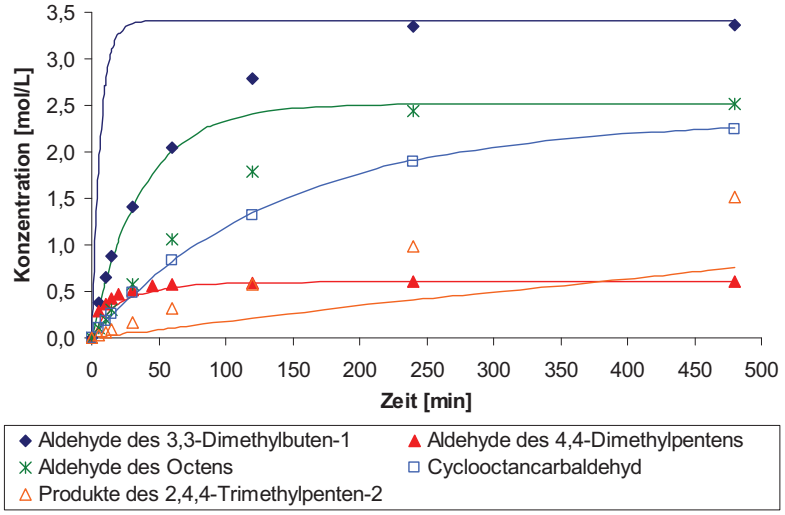


Abbildung 7-21. Vergleich der Ergebnisse der Einzelmessungen mit den simulierten Produktbildungskurven bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation).

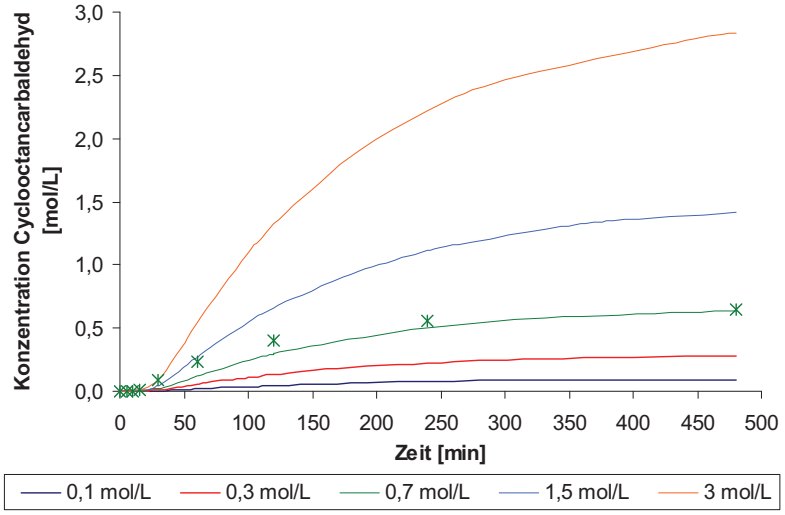


Abbildung 7-22. Simulation der Cyclooctancarbaldehydbildung im Gemisch bei unterschiedlichen Startkonzentrationen bei 100 °C in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation).

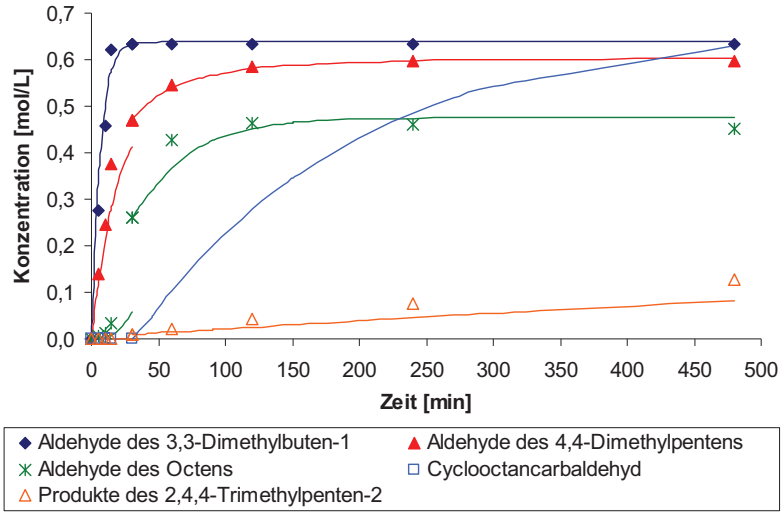


Abbildung 7-23. Konzentrationsverläufe der Produktbildung für die Simulation der zeitversetzten Zugabe des *cis*-Cyclooctens zum Olefingemisch in Diphyl (Punkte: Messwerte; Linien: Simulation).

7.3 Einführung in die Modellierungssoftware Presto Kinetics®

Mit dem Programm Presto Kinetics® können die ermittelten Messdaten an ein vorgegebenes Modell angepasst werden. Nach der Festlegung der Reaktionsbedingungen sowie der an der Reaktion bzw. den Reaktionen teilnehmenden Spezies kann die Eingabe des vermuteten Modells auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Die erste besteht in der Eingabe der einzelnen Reaktionsschritte über eine Maske. Das Programm wandelt diese Informationen dann anschließend im Hintergrund in ein Differentialgleichungssystem um. Ebenso kann das Differentialgleichungssystem von Hand erstellt und dementsprechend weiter modifiziert sowie ergänzt werden. Dazu stehen eine Reihe unterschiedlicher Funktionen zur Verfügung, die bei der Erstellung des Differentialgleichungssystems verwendet werden können.

Für die Ermittlung der zuvor definierten Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten, Aktivierungsenergien, Stoßzahlen oder sonstiger Faktoren können drei verschiedene Funktionen zum Einsatz kommen. Bei der "Parameter Estimation" werden die vorgegebenen Werte durch ein iteratives Verfahren angepasst. Als zweites kann eine "Boxsearch" durchgeführt werden. Dabei erfolgt eine Anpassung innerhalb vorgegebener Grenzen. Die dritte Möglichkeit stellt das "Simulated Annealing" dar, wobei es sich um eine stochastische Suche innerhalb der vorgegebenen Grenzen nach einem möglichst geringen Rest handelt.

7.4 Fehlerbetrachtung der Autoklaven- und GC-Messungen

Zur Bestimmung des Fehlers der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der kinetischen Untersuchungen in Diphyl als Lösungsmittel wurden die Messungen zum Einfluss des Synthesegasdruckes wiederholt. In Tabelle 7-4 sind der Mittelwert, die Standardabweichung s und die Vertrauensintervalle VI für eine statistische Sicherheit von 68,3 % und 95 % für die Geschwindigkeitskonstanten des Umsatzes des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde bei einer Rhodiumkonzentration von 50 ppm aufgeführt.[140] Die Vertrauensintervalle wurden dabei unter Verwendung des Studentfaktors t nach folgender Gleichung berechnet:

$$VI = \pm\left(t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \right) \qquad \text{(Gl. 7-4)}$$

Tabelle 7-4. Fehlerbetrachtung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde in Diphyl (c_{Rh} = 50 ppm).

k	**Reaktionsschritt**				
[1/min]	Umsatz	Ausbeute			
	trans-Octen-4	2-Propylhexanal	2-Ethylheptanal	2-Methyloctanal	Nonanal
Messung 1	0,04262	0,00179	0,00173	0,00335	0,00182
Messung 2	0,04908	0,00181	0,00193	0,00386	0,00191
Mittelwert	0,04585	0,00180	0,00183	0,00361	0,00187
Standard-abweichung	0,00323	0,00001	0,00010	0,00026	0,00005
VI (68,3 %)[1]	0,00420	0,00001	0,00013	0,00033	0,00006
VI (95 %)[2]	0,02903	0,00009	0,00090	0,00229	0,00040

[1] t (n=2) = 1,84. [2] t (n=2) = 12,71.

Die Ergebnisse für ein Vertrauensintervall von 68,3 % belegen die hohe Reproduzierbarkeit der durchgeführten Untersuchungen.

Die Ergebnisse zur Berechnung des Fehlers der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-konstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde in Cyclohexan sind in Tabelle 7-5 zusammengefasst. Die Untersuchungen erfolgten unter den in Tabelle 4-1 aufgeführten Standardbedingungen. Infolge der Wechselwirkung von Isomerisierung und Hydroformylierung resultieren für dieses Olefin teilweise relativ große Fehler. Für das 3,3-Dimethylbuten-1 und das 4,4-Dimethylpenten-1 resultieren vergleichbare Fehler. Das *cis*-Cycloocten und das 2,4,4-Trimethylpenten-2 weisen höhere Reproduzierbar-keiten auf.

Tabelle 7-5. Fehlerbetrachtung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Umsatz des *trans*-Octen-4 und die Bildung der entsprechenden Aldehyde in Cyclohexan.

k	**Reaktionsschritt**				
[1/min]	Umsatz	Ausbeute			
	trans-Octen-4	2-Propylhexanal	2-Ethylheptanal	2-Methyloctanal	Nonanal
Messung 1	0,04839	0,00830	0,00641	0,00915	0,00457
Messung 2	0,03794	0,01217	0,00877	0,00872	0,00323
Messung 3	0,06018	0,01055	0,00714	0,00785	0,00296
Messung 4	0,05313	0,01004	0,00767	0,00880	0,00411
Mittelwert	0,04991	0,01027	0,00750	0,00863	0,00372
Standard-abweichung	0,00808	0,00138	0,00086	0,00048	0,00065
VI (68,3 %)[1]	0,00485	0,00083	0,00052	0,00029	0,00039
VI (95 %)[2]	0,01285	0,00219	0,00137	0,00076	0,00103

[1] t (n=4) = 1,20. [2] t (n=4) = 3,18.

Zur Bestimmung des Fehlers der GC wurde das 2,4,4-Trimethylpenten-2 fünfmal untersucht. Die in Tabelle 7-6 aufgeführten Ergebnisse bestätigen die hohe Reproduzierbarkeit dieser Auswertemethode.

Tabelle 7-6. Fehlerbetrachtung der GC-Messungen am Beispiel des 2,4,4-Trimethylpenten-2.

	Peakfläche [mV·min]			
	2,4,4-Trimethyl-penten-1	2,4,4-Trimethyl-penten-2	2,4,4-Trimethyl-pentan	Gesamtpeak-fläche
Messung 1	40,3	24199,7	18,2	24258,2
Messung 2	41,2	24191,2	18,1	24250,5
Messung 3	41,0	24362,4	18,1	24421,5
Messung 4	41,9	24416,2	17,7	24475,8
Messung 5	42,5	24464,8	18,2	24525,5
Mittelwert	41,4	24326,9	18,1	24386,3
Standard-abweichung	0,8	112,1	0,2	112,7
VI (68,3 %)[1]	0,4	57,7	0,1	57,9
VI (95 %)[2]	0,9	139,4	0,2	140,1

[1] t (n=5) = 1,15. [2] t (n=5) = 2,78.

7.5 Liste verwendeter Chemikalien

Tabelle 7-7. Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Bemerkung
Rhodium(I)-dicarbonyl-acetylacetonat	Strem Chemicals	99 % CAS 14874-82-9
Tris-(2,4-di-*tert*-butylphenyl)-phosphit	Strem Chemicals	98 % CAS 31570-04-4
Diphyl	Bayer, Lanxess	25 % Biphenyl 75 % Diphenylether CAS 8004-13-5
Cyclohexan	Riedel-de Haën	> 99,5 % CAS 110-82-7
Toluol	Riedel-de Haën	≥ 99,7 % CAS 108-88-3
3,3-Dimethylbuten-1	Sigma-Aldrich	95 % CAS 558-37-2
4,4-Dimethylpenten-1	Sigma-Aldrich	99 % CAS 762-62-9
trans-Octen-4	Sigma-Aldrich	technisch, ≥ 90 % CAS 14850-23-8
Octen-1	Sigma-Aldrich	98 % CAS 111-66-0
cis-Cycloocten	Sigma-Aldrich	95 % CAS 931-87-3
2,4,4-Trimethylpenten-2	Sigma-Aldrich	99 % CAS 107-40-4
Synthesegas	Air Liquide	H_2: CAS 4368-28-9 CO: CAS 82063-46-5
Stickstoff 5.0	Linde	CAS 93037-13-9
Argon 5.0	Linde	CAS 7440-37-1
Aceton	AQura	CAS 67-64-1
Tetrahydrofuran (THF)	AQura	CAS 109-99-9

7.6 Liste verwendeter Geräte

Tabelle 7-8. Geräteliste.

Gerät / Bezeichnung	Firma	Bemerkung
Autoklavenbatterie 5500 Compact Micro Reactors	Parr Instrument Company	
APA (**A**utomatische **P**robenahme an **A**utoklaven)	Celisca Center for Life Science Automation	
CO-Detektiergerät BP8314070	Dräger Safety AG & Co. KGaA	
Glovebox Labmaster 130	M. Braun Inertgas-Systeme GmbH	
Analysenwaage Sartorius CP324S	Sartorius AG	
Laborwaage Sartorius LA6200	Sartorius AG	
GC7 HP6890N	Hewlett Packard	Säule: Petrocol DH150 (Supelco) Länge: 150 m; ø: 0,25 mm Trägergas: H_2
GC/MS mit MSD-Detektor HP6890 und HP5973	Hewlett Packard	Säule: HP-5MS (Agilent) Länge: 30 m; ø: 0,25 mm Trägergas: He
Autoklav 4560 Mini Bench Top Reactors	Parr Instrument Company	
Controller Parr 4843	Parr Instrument Company	
Drucksensor und Massedurchflussdetektor P-502C und F-201CV	Bronkhorst/Mättig	
Laborwaage SI-603A	Denver Instrument	
Analysenwaage Kern 770	Kern & Sohn GmbH	
GC5 6890N	Agilent Technologies	Säule: HP-5 (Agilent) Länge: 30 m; ø: 0,32 mm Trägergas: Ar

8 Literaturverzeichnis

[1] H.-W. Bohnen and B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 1.

[2] R. Ugo (Hrsg.: W. Keim), *Catalysis by Metal Complexes – Catalysis in C1 Chemistry*, D. Reidel Publishing Co., **1983**, 135ff.

[3] P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver, *Catalysis by Metal Complexes – Rhodium Catalyzed Hydroforymlation*, Kluwer Academic Publishers, **2000**, 1ff.

[4] C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner and H.-W. Bohnen (Hrsg.: B. Cornils and W. A. Herrmann), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds – A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, Wiley-VCH, **2002**, *2nd Ed.*, 31ff.

[5] K.-D. Wiese and D. Obst (Hrsg.: M. Beller), *Topics in Organometallic Chemistry – Catalytic Carbonylation Reactions*, Springer, **2006**, 1ff.

[6] G. Protzmann and K.-D. Wiese, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **2001**, *117*, 235.

[7] H. Bahrmann and H. Bach, *Ullmann´s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **1991**, *Vol. A 18*, *5th Ed.*, 321.

[8] R. V. Chaudhari, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2008**, *11*, 820.

[9] C. Botteghi, S. Paganelli, A. Schionato and M. Marchetti, *Chirality* **1991**, *3*, 355.

[10] H. H. Storch, N. Golumbic and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley-VCH, **1951**, 441ff.

[11] H. H. Storch, *Adv. Catal.* **1948**, *1*, 115.

[12] B. Cornils, W. A. Herrmann and M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2144.

[13] I. Wender, S. Metlin, S. Ergun, H. W. Sternberg and H. Greenfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5401.

[14] P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 223.

[15] M. Beller and J. G. E. Krauter, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 31.

[16] Y. T. Vigranenko and M. G. Katsnel'son, *Russ. J. Appl. Chem.* **1998**, *71*, 1779.

[17] B.-L. He, J.-T. Sun, H. Li and J.-J. Sang, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1989**, *26*, 417.

[18] A. Trunschke, H. Ewald, H. Miessner, A. Fukuoka, M. Ichikawa and H.-C. Böttcher, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, *29*, 503.

[19] R. S. Dickson, T. De Simone, E. M. Campi and W. R. Jackson, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 187.

[20] L. Markó (Hrsg.: R. Ugo), *Aspects of Homogeneous Catalysis: A Series of Advances*, D. Reidel Publishing Co., **1974**, *Vol. 2*, 1ff.

[21] L. Alvila, T. A. Pakkanen, T. T. Pakkanen and O. Kruse, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 325.

[22] E. A. V. Brewster, *Chem. Eng. (New York)* **1976**, *83*, 90.

[23] Union Carbide Corporation (E. Billig, A. G. Abatjoglou and D. R. Bryant), US 4668651 (**1987**).

[24] Union Carbide Corporation (E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, R. E. Murray and J. M. Maher), US 4717775 (**1988**).

[25] Union Carbide Corporation (E. Billig, A. G. Abatjoglou and D. R. Bryant), US 4885401 (**1989**).

[26] www.kitco.com/charts/rhodium.html, **2009**.

[27] www.metalbulletin.com/prices, **2009**.

[28] R. V. Chaudhari and B. M. Bhanage (Hrsg.: B. Cornils and W. A. Herrmann), *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis – Concepts and Applications*, Wiley-VCH, **1998**, 283ff.

[29] R. M. Deshpande, P. Purwanto, H. Delmas and R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3927.

[30] T. Borrmann, H. W. Roesky and U. Ritter, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *153*, 31.

[31] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann and H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *97*, 65.

[32] E. Paetzold, G. Oehme, C. Fischer and M. Frank, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 95.

[33] J. T. Sillivan, J. Sadula, B. E. Hanson and R. J. Rosso, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 213.

[34] Z. Xia and B. Fell, *J.Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 140.

[35] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis – Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, **2004**, 139ff.

[36] M. Haumann and A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474.

[37] J. A. Díaz-Aunón, M. C. Román-Martínez and C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *170*, 81.

[38] J. Feldman and O. Milton, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 213.

[39] M. C. Román-Martínez, J. A. Díaz-Aunón, C. Salinas-Martínez de Lecea and H. Alper, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 177.

[40] U. J. Jáuregui-Haza, E. Pardillo-Fontdevila, P. Kalck, A. M. Wilhelm and H. Delmas, *Catal. Today* **2003**, *79-80*, 409.

[41] H. L. Pelt, N. A. De Munck, R. P. J. Verburg, J. J. J. J. Brockhus and J. J. F. Scholten, *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 371.

[42] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann and P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695.

[43] H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3408.

[44] A. Behr, D. Obst and C. Schulte, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 904.

[45] D. Selent, D. Hess, K.-D. Wiese, D. Röttger, C. Kunze and A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1696.

[46] D. Selent, K.-D. Wiese and A. Börner, *Chemical Industries* **2005**, *104 (Catalysis of Organic Reactions)*, 459.

[47] D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger and A. Börner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1639.

[48] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 336.

[49] C. Vogl, E. Paetzold, C. Fischer and U. Kragl, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *232*, 41.

[50] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning and C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17.

[51] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2072.

[52] F. Ungváry, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2087.

[53] C. Müller, M. G. Nijkamp and D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4011.

[54] R. F. Heck and D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.

[55] G. Wilkinson, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 5055.

[56] R. M. Deshpande and R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996.

[57] G. Kiss, E. J. Mozeleski, K. C. Nadler, E. VanDriessche and C. DeRoover, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *138*, 155.

[58] B. Heil, L. Markó and G. Bor, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3418.

[59] A. M. Trzeciak and J. J. Ziólkowski, *J. Mol. Catal.* **1983**, *19*, 41.

[60] T. Jongsma, G. Challa and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *421*, 121.

[61] J. Andrieu, J.-M. Camus, C. Balan and R. Poli, *Eur.J. Inorg. Chem.* **2006**, 62.

[62] C. Dwyer, H. Assumption, J. Coetzee, C. Crause, L. Damoense and M. Kirk, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 653.

[63] B. Moasser, W. Gladfelter and D. C. Roe, *Organometallics* **1995**, *14*, 3832.

[64] S. S. C. Chuang, M. A. Brundage and M. W. Balakos, *Appl. Catal., A* **1997**, *151*, 333.

[65] J. Zhang, M. Poliakoff and M. W. George, *Organometallics* **2003**, *22*, 1612.

[66] P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek and P. W. N. M. van Leeuwen (Hrsg.: B. Heaton), *Mechanisms in Homogeneous Catalysis – A Spectroscopic Approach*, Wiley-VCH, **2005**, 1ff.

[67] P. C. J. Kamer, A. van Rooy, G. C. Schoemaker and P. W. N. M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2409.

[68] C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli and F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 849.

[69] J. P. Grima, F. Choplin and G, Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 221.

[70] T. Matsubara, N. Koga, Y. Ding, D. G. Musaev and K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1065.

[71] C. R. Landis and J. Uddin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, *5*, 729.

[72] W. Chew, E. Widjaja and M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1982.

[73] E. Widjaja, C. Li and M. Garland, *Organometallics* **2002**, *21*, 1991.

[74] Y. V. Gankin, L. S. Genender and D. M. Rudkovskii, *J. Appl. Chem. (USSR: transl. from Russian)* **1967**, *40*, 1956.

[75] M. Garland and P. Pino, *Organometallics* **1991**, *10*, 1693.

[76] B. Heil and L. Markó, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2209.

[77] D. Evans, G. Yagupsky and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 2660.

[78] C. K. Brown and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1970**, 2753.

[79] A. Hershman, K. K. Robinson, J. H. Craddock and J. F. Roth, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1969**, *8*, 372.

[80] W. Strohmeier and M. Michel, *Z. Phys. Chem.* **1981**, *124*, 23.

[81] S. S. Divekar, R. M. Deshpande and R. V. Chaudhari, *Catal. Lett.* **1993**, *21*, 191.

[82] O. R. Hughes and J. D. Unruh, *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 71.

[83] P. W. N. M. van Leeuwen and C. F. Roobeek, *J. Mol. Catal.* **1985**, *31*, 345.

[84] B. R. James, D. Mahajan, S. J. Rettig and G. M. Williams, *Organometallics* **1983**, *2*, 1452.

[85] A. Castellanos-Páez, S. Castillón and C. Claver, *Organometallics* **1998**, *17*, 2543.

[86] W. Chen, Y. Xu and S. Liao, *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 285.

[87] L. A. van der Veen, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.

[88] J.-K. Jeon, Y.-K. Park and J. M. Kim, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 174.

[89] J. I. van der Vlugt, J. M. J. Paulusse, E. J. Zijp, J. A. Tijmensen, A. M. Mills, A. L. Spek, C. Claver and D. Vogt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4193.

[90] J. I. van der Vlugt, R. Sablong, P. C. M. M. Magusin, A. M. Mills, A. L. Spek and D. Vogt, *Organometallics* **2004**, *23*, 3177.

[91] A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup and E. J. Mozeleski, *Adv. Chem. Ser.* **1992**, *230*, 395.

[92] C. P. Casey, E. L. Paulsen, E. W. Beuttenmueller, B. R. Proft, L. M. Petrovich, B. A. Matter and D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11817.

[93] L. A. van der Veen, P. H. Keeven, G. C. Schoemaker, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Lutz and A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 872.

[94] A. van Rooy, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, N. Veldman and A. L. Spek, *Organometallics* **1996**, *15*, 835.

[95] A. M. Trzeciak and J. J. Ziólkowski, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 15.

[96] A. M. Trzeciak and J. J. Ziólkowski, *J. Catal.* **1988**, *48*, 319.

[97] P. W. N. M. van Leeuwen and C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *258*, 343.

[98] A. van Rooy, J. N. H. de Bruijn, K. F. Roobeek, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 69.

[99] R. Crous, M. Datt, D. Foster, L. Bennie, C. Steenkamp, J. Huyser, L. Kirsten, G. Steyl and A. Roodt, *Dalton Trans.* **2005**, 1108.

[100] E. V. Slivinskii, N. A. Markova, A. T. Teleshev, G. A. Korneeva, O. L. Butkova, A. V. Shishin, N. V. Kolesnichenko, S. M. Loktev and E. E. Nifant'ev, *B. Acad. Sci. USSR Ch+* **1990**, *12*, 2712.

[101] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer, F. van den Aardweg and P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1096.

[102] A. van Rooy, E. N. Orij, P. C. J. Kamer and P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 34.

[103] P. C. Kamer, J. N. H. Reek and P. W. N. M. van Leeuwen (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen and C. Claver), *Catalysis by Metal Complexes - Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, **2000**, 35ff.

[104] D. Selent, W. Baumann, R. Kempe, A. Spannenberg, D. Röttger, K.-D. Wiese and A. Börner, *Organometallics* **2003**, *22*, 4265.

[105] P. Laurent, N. Le Bris and H. des Abbayes, *Trends Organomet. Chem.* **2002**, *4*, 131.

[106] C. Kunze, D. Selent, I. Neda, M. Freytag, P. G. Jones, R. Schmutzler, W. Baumann and A. Börner, *ZAAC* **2002**, *628*, 779.

[107] S. Steyer, C. Jeunesse, D. Matt, R. Welter and M. Wesolek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4264.

[108] M. P. Magee, H.-Q. Li, O. Morgan and W. H. Hersh, *Dalton Trans.* **2003**, 387.

[109] R. Jackstell, H. Klein, M. Beller, K.-D. Wiese and D. Röttger, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 3871.

[110] J. Andrieu, J.-M. Camus, P. Richard, R. Poli, L. Gonsalvi, F. Vizza and M. Peruzzini, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 51.

[111] G. Mora, S. van Zutphen, C. Thoumazet, X. F. Le Goff, L. Ricard, H. Grutzmacher and P. Le Floch, *Organometallics* **2006**, *25*, 5528.

[112] M. Poyatos, P. Uriz, J. A. Mata, C. Claver, E. Fernandez and E. Peris, *Organometallics* **2003**, *22*, 440.

[113] W. Gao, R. L. Robinson and K. A. M. Gasem, *J. Chem. Eng. Data* **2001**, *46*, 609.

[114] U. J. Jáuregui-Haza, E. J. Pardillo-Fontdevila, A. M. Wilhelm and H. Delmas, *Lat. Am. Appl. Res.* **2004**, *34*, 71.

[115] R. M. Deshpande and R. V. Chaudhari, *J. Catal.* **1989**, *115*, 326.

[116] R. M. Deshpande, B. M. Bhanage, S. S. Divekar and R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1993**, *78*, L37.

[117] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande and R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 247.

[118] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken and A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley VCH, **2008**, 371f.

[119] F. G. Helfferich, *Comprehensive Chemical Kinetics – Kinetics of Multistep Reactions*, Elsevier Science & Technology, **2004**, *2nd Ed.*, 7ff.

[120] M. Baerns, H. Hofmann and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, **2004**, *3rd Ed.*, 33ff.

[121] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, **1998**, *3rd Ed.*, 11ff.

[122] E. Müller-Erlwein, *Chemische Reaktionstechnik*, Teubner Verlag, **2007**, *2nd Ed.*, 17ff.

[123] M. Biselli, U. Kragl and C. Wandrey (Hrsg.: K. Drauz and H. Waldmann), *Enzyme Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, **2002**, *2nd Ed.*, 185ff.

[124] P. Kandanarachchi, A. Guo, D. Dmytro and Z. Petrovic, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**, *79*, 1221.

[125] V. I. Kurkin, V. V. Sakulin, A. K. Kobyakov, Y. V. Slivinskii, M. Y. Basner, R. A. Aronovich, G. A. Korneyeva and S. M. Loktev, *Pet. Chem.* **1994**, *34*, 393.

[126] V. S. Nair, S. P. Mathew and R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *143*, 99.

[127] D. G. Blackmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4302.

[128] M. Sparta, K. J. Børve and V. R. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8487.

[129] R. S. Karinen, M. S. Lylykangas and O. I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1011.

[130] B. Heil and L. Markó, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2238.

[131] R. Della Pergola, L. Garlaschelli, S. Martinengo and A. Repossi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 265.

[132] M. Mitkova, K. Kurtev, S. Ganev and R. Taube, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *96*, 111.

[133] P. J. Baricelli, E. Lujano, M. Modrono, A. C. Marrero, Y. M. García, A. Fuentes and R. A. Sánchez-Delgado, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3782.

[134] Persönliche Mitteilung von Dr. D. Hess, *Evonik Oxeno GmbH*.

[135] R. Bratsch, *Diplomarbeit: Einfluss der Temperatur auf die Isomerisierung bei der Hydroformlierung von Alkenen*, **2009**.

[136] www.cit-wulkow.de

[137] www.priscochem.com/diphyl.htm

[138] www.merck-chemicals.de

[139] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway and D. T. L. Jones (Hrsg.: N. Brenner, J. E. Callen and M. D. Weiss), *Gas Chromatography*, Academic Press, **1962**, 231ff.

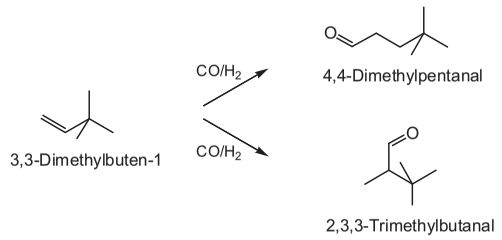
[140] L. Papula, *Mathematische Formelsammlung*, Vieweg, **2002**, *7th Ed.*, 292.

Eidesstattliche Erklärung

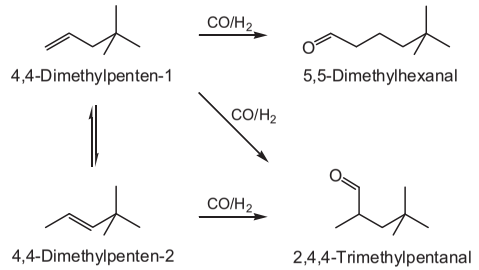
Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig ohne fremde Hilfe und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe. Den verwendeten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 06.04.2010

Edukt	**Lösungsmittel**	
	Diphyl	Cyclohexan
3,3-Dimethylbuten-1		
Einzelmessung (EM)	S. 30	
Vgl. EM und OG	S. 37	S. 68
Olefingemisch (OG)	S. 48; 60; 62; 63	S. 77; 84; 86

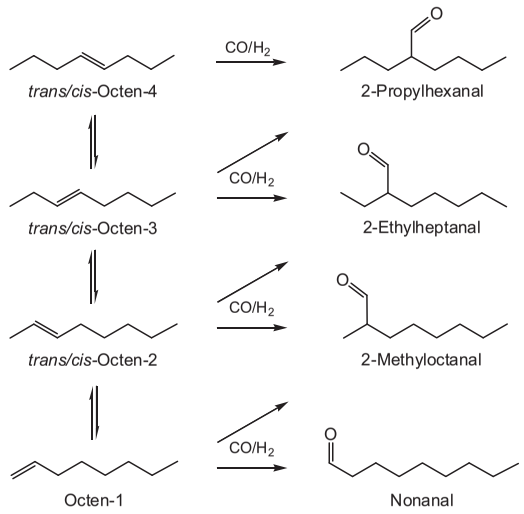
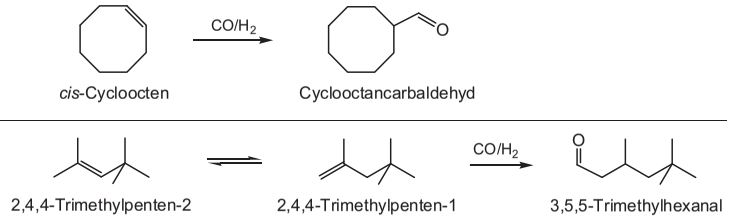


4,4-Dimethylpenten-1		
Einzelmessung (EM)	S. 30	
Vgl. EM und OG	S. 38	S. 69
Olefingemisch (OG)	S. 50; 60; 62; 63	S. 79; 84; 86



***trans*-Octen-4**		
Einzelmessung (EM)	S. 31	
Vgl. EM und OG	S. 41	S. 71
Olefingemisch (OG)	S. 53; 60; 62; 63	S. 80; 84; 86

***cis*-Cycloocten**		
Einzelmessung (EM)	S. 34	
Vgl. EM und OG	S. 44	S. 73
Olefingemisch (OG)	S. 56; 61; 63; 65	S. 82; 85; 86



2,4,4-Trimethylpenten-2		
Einzelmessung (EM)	S. 35	
Vgl. EM und OG	S. 45	S. 75
Olefingemisch (OG)	S. 58; 61; 63; 65	S. 83; 85; 86