

**Optimierung von Bedingungen  
einer nanofiltrationsmembrangestützten  
Katalysatorabtrennung**

**Dissertation**

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

Vorgelegt von

Christoph Stelt

Rostock, 25.06.2012



Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2008 bis Oktober 2011 am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock unter der Anleitung von Prof. Dr. Udo Kragl.

**Gutachter:**

1. Gutachter

Prof. Dr. Udo Kragl

Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter

Prof. Dr. Robert Franke

Evonik Industries AG

**Datum der Einreichung:** 02.07.2012

**Datum der Verteidigung:** 16.04.2013



## Danksagung

Mein größter Dank gilt Prof. Dr. Udo Kragl für die Vergabe und Betreuung dieses interessanten Themas sowie für die aufschlussreichen Diskussionen, vielfältigen Ideen und Anregungen.

Bei Dr. Pätzold bedanke ich mich für die Hilfestellung bei Problemen und für die geduldige Unterstützung meiner Arbeit sowie für die Beantwortung zahlreicher wissenschaftlicher Fragen.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Kathleen Grabow, die durch ihr stetes Engagement, ihre fachlichen Ratschläge und ihren persönlichen Beistand einen großen Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Die vielen interessanten Diskussionen mit ihr haben mir stets einen anderen Blick auf meine Arbeit und neue Ideen ermöglicht.

Der gesamten Arbeitsgruppe der technischen Chemie möchte ich für die freundliche Aufnahme danken. Insbesondere danke ich meiner Laborkollegin und meinen Laborkollegen, Dipl.-Chem. Marion Marquardt, Dipl.-Chem. Robert Bratsch und Thorsten Hecht für die tolle Arbeitsatmosphäre, die gemeinsamen Momente über den Laboralltag hinaus und ihre Unterstützung.

Ein weiterer Dank gilt Dr. Robert Franke, Dr. Andrea Christiansen, Dr. Dieter Hess und der gesamten Belegschaft der Abteilung Forschung und Entwicklung der Evonik Oxeno GmbH für die fachliche Unterstützung und die Möglichkeit der Autoklavenmessungen. Ein besonderer Dank geht an Rolf Gläsemann, Christian Reuter und Theresa Wübbelt für ihre praktische Unterstützung.

Bei Dr. Ulrike Schümann und im Besonderen bei Dipl. Chem. Silvia Berndt bedanke ich mich für die Möglichkeit der ICP-Messungen.

Dipl. Chem. Sven Hansen danke ich für die Unterstützung bei den quantenchemischen Berechnungen.

Schließlich möchte ich meiner liebsten Dana, meiner ganzen Familie und meinen Freunden danken, durch deren Unterstützung und Nachgiebigkeit das Gelingen dieser Arbeit ermöglicht wurde.



## Kurzfassung

Zur Vergrößerung des Molekulargewichtes von Liganden wurde durch Verwendung von 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester (THOPA) eine neue Synthese entwickelt. Durch eine Umesterung von THOPA und einer Phosphitsynthese wurden THOPA-Phosphitderivate hergestellt. Diese Liganden wurden hinsichtlich einer Verbesserung der Rückhalteleistung für einen homogen gelösten Rhodiumkatalysator in einem Hydroformylierungsprozess mit Nanofiltration getestet und reaktionskinetisch charakterisiert. Die Einflüsse der Parameter Molmassenvergrößerung, Filtrationsbedingung, Komplexbildung und Membrantyp auf den Rückhalt wurden untersucht. Eine Rezyklierung der molmassenvergrößerten Rhodiumkomplexe wurde getestet. Durch die Ergebnisse wurde ein Modell zur Beschreibung des Rückhaltes in Abhängigkeit zu den untersuchten Parametern entwickelt.

## Abstract

A novel concept for a molecular weight enlargement of ligands on the basis of 3(3-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionicacid-methylester (THOPA) was developed. A set of THOPA-phosphite derivatives was made through transesterification and a phosphite synthesis. Those ligands were kinetically characterized and tested in reference to a rejection increase for a homogeneous rhodium catalyst in a hydroformylation process followed by a filtration step. The influence of the parameters molecular weight enlargement, filtration condition, complex formation and membrane type in relationship to the rejection was determined. The results lead to a model which describes the rejection in dependence to the investigated parameters.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Hydroformylierung</b> .....	<b>7</b>
2.1.	Hydroformylierung allgemein.....	7
2.2.	Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung.....	8
2.3.	Phosphitliganden in der Hydroformylierung.....	10
2.4.	Möglichkeiten für Katalysatorverluste und Desaktivierungen.....	11
2.4.1.	Katalysator-desaktivierung.....	12
2.4.2.	Katalysatorverlust.....	13
2.5.	Industrielle Hydroformylierung.....	14
2.5.1.	LPO Prozess.....	15
2.5.2.	Ruhrchemie / Rhône Poulenc Prozess.....	15
2.5.3.	Hydroformylierungsprozess der Evonik Oxeno GmbH.....	16
<b>3.</b>	<b>Membranverfahren</b> .....	<b>17</b>
3.1.	Kenngößen und Definitionen.....	18
3.2.	Organophile Nanofiltration.....	21
3.3.	Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Nanofiltration.....	23
3.3.1.	Druck.....	23
3.3.2.	Temperatur.....	24
3.3.3.	Konzentration und osmotischer Druck.....	24
3.3.4.	Polarität.....	25
3.3.5.	Betriebsdauer.....	25
<b>4.</b>	<b>Molmassenvergrößerte Liganden</b> .....	<b>26</b>
4.1.	Synthese von Molmassenvergrößerten Liganden auf Basis von THOPA.....	28
<b>5.</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>31</b>
5.1.	Hydroformylierung.....	31
5.2.	Membranfiltration.....	35
<b>6.</b>	<b>Berechnung</b> .....	<b>39</b>

<b>7.</b>	<b>Auswertung</b> .....	<b>42</b>
	7.1. Hydroformylierung .....	42
	7.1.1. Gasverbrauchsmessungen.....	44
	7.1.2. Mehrfachautoklavenmessungen .....	47
	7.2. Nanofiltration .....	49
	7.2.1. Einfluss der Filtrationsbedingungen.....	49
	7.2.2. Einfluss der Membran.....	57
	7.2.3. Einfluss der Komplexstabilität .....	60
	7.2.3.1. Hydroformylierung .....	62
	7.2.3.2. Membranfiltration.....	65
	7.3. Rezyklierungsversuche .....	68
<b>8.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b> .....	<b>78</b>
<b>9.</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>86</b>
<b>10.</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>88</b>
<b>11.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>xiii</b>
	11.1. Materialien und Methoden.....	xiii
	11.2. Umkristallisation von 3(3- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl) -propansäuremethylester.....	xiii
	11.3. Umesterung von 3(3- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl) -propansäuremethylester.....	xiv
	11.4. Synthese von molmassenvergrößerten THOPA-Ester-Phosphiten.....	xv
	11.5. Kupplungsreaktion zum Bis-THOPA .....	xviii
	11.6. Synthese des Bis-THOPA-Phosphits .....	xviii
	11.7. Durchführung der Hydroformylierung von 1-Octen .....	xix
	11.8. Durchführung der Membranfiltration.....	xx
	11.9. Liste verwendeter Chemikalien .....	xxi
<b>12.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>xxiii</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: <i>Rhodiumpreisentwicklung</i> .....	2
Abbildung 2: <i>Gewinnverlust in Abhängigkeit zum Rhodium und Ligandverlust</i> .....	3
Abbildung 3: <i>allgemeines Hydroformylierungsschema</i> .....	7
Abbildung 4: <i>Aktivitätsabstufung der Nebengruppenmetalle für die Hydroformylierung</i> .....	8
Abbildung 5: <i>A: Rhodiumkatalysator, B: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Alkanox 240)</i> . 8	
Abbildung 6: <i>Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsreaktion [47]</i> .....	9
Abbildung 7: <i>Bildung des Rhodiumkomplexes aus dem Precursor</i> .....	10
Abbildung 8: <i>Mechanismus der Katalysatoraktivierung und -desaktivierung [7]</i> .....	13
Abbildung 9: <i>Übersicht der druckgetriebenen Membranverfahren [13]</i> .....	18
Abbildung 10: <i>Schema des Filtrationsprozesses</i> .....	19
Abbildung 11: <i>StarMem<sup>TM</sup> Membranpolymere P84 und Matrimid 5218</i> .....	23
Abbildung 12: <i>Molmassenvergrößerungsschema für THOPA</i> .....	27
Abbildung 13: <i>Rektionsschema der Umesterung und THOPA-Phosphitsynthese</i> .....	28
Abbildung 14: <i>Reaktionsschema der Bis-THOPA-Phosphitsynthese</i> .....	29
Abbildung 15: <i>Schema der Dead-End-Filtration</i> .....	30
Abbildung 16: <i>Reaktionsschema der Umsetzung von 1-Okten</i> .....	32
Abbildung 17: <i>Mehrfachautoklavensystem mit automatischer Probennahme der Evonik Oxeno GmbH</i> .....	34
Abbildung 18: <i>Berghof-Zelle mit gekoppeltem Autoklaven</i> .....	35
Abbildung 19: <i>Einflussparameter für den Ligand-Metallkomplexrückhalt</i> .....	38
Abbildung 20: <i>Geometrieoptimierung verschiedener Liganden</i> .....	39
Abbildung 21: <i>PCM-Berechnung von Octyl-THOPA-Phos. in Lösungsumgebung (Toluol)</i> .....	40
Abbildung 22: <i>Umsatz- gegen Zeitverlauf für Gasverbrauchsmessungen</i> .....	44
Abbildung 23: <i>Umsatz gegen Zeitverlauf für verschiedene Rhodiumkonzentrationen</i> .....	45
Abbildung 24: <i>Geschwindigkeitskonstanten gegen Rhodiumkonzentration</i> .....	46

Abbildung 25: Umsatz- gegen Zeitverlauf der Mehrfachautoklavenmessungen.....	47
Abbildung 26: Berghof-Zelle für Filtrationsversuche mit Stickstoff .....	50
Abbildung 27: Rhodium-Rückhalt gegen Zeitverlauf für die Versuchsreihen mit Stickstoff....	52
Abbildung 28: Versuchsaufbau für die Synthesegasmessungen .....	53
Abbildung 29: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Versuchsreihen mit Synthesegas .....	54
Abbildung 30: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für den Liganden Bis-THOPA- Phosphit.....	56
Abbildung 31: Rhodium-Rückhalte gegen die Molmasse für die Versuchsreihen mit Synthesegas .....	57
Abbildung 32: Permeabilität der Membranen im Vergleich .....	58
Abbildung 33: Rhodium-Rückhalt gegen Zeitverlauf für die Versuchsreihen mit der Membran S350.....	60
Abbildung 34: Schema des Komplexbildungsgleichgewichtes.....	61
Abbildung 35: Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität in Abhängigkeit zum Alkanox- Rhodiumverhältnis.....	63
Abbildung 36: Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität in Abhängigkeit zum 3,5,5- Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit-Rhodiumverhältnis.....	63
Abbildung 37: Umsatz- gegen Zeitverlauf für unterschiedliche Alkanox- zu Rhodiumverhältnisse.....	64
Abbildung 38: Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Alkanox- zu Rhodiumverhältnisse.....	65
Abbildung 39: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch in Abhängigkeit zur Ligandkonzentration.....	66
Abbildung 40: Rhodiumrückhalt gegen Alkanoxkonzentration .....	67
Abbildung 41: Rhodiumrückhalt gegen 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit- Konzentration.....	68
Abbildung 42: Versuchsaufbau für die Rezyklierungsversuche.....	70

Abbildung 43: Umsatz- gegen Zeitverlauf für die Rezyklierung mit der Membran S350.....	72
Abbildung 44: ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Rezyklierung mit der Membran S350.....	72
Abbildung 45: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran S350.....	73
Abbildung 46: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden Alkanox.....	74
Abbildung 47: Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran aaa StarMem™ 240 und dem Liganden 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit.....	75
Abbildung 48: Umsatz- gegen Zeitverlauf für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240aa und dem Liganden 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit.....	76
Abbildung 49: Einflussparameter für den Ligand-Metallkomplexrückhalt .....	78
Abbildung 50: Vergleich der Rhodiumrückhalte in einer Synthesegasatmosphäre (Rechtecke) und einer Stickstoffatmosphäre (Rauten) .....	79
Abbildung 51: Vergleich der Rhodium-Rückhalte für Mono- und Bidentat-THOPA-Liganden.....	80
Abbildung 52: Vergleich der Rhodiumrückhalte für die Membranen StarMem™ 240 (Rechtecke) und S350 (Rauten) .....	81
Abbildung 53: Einfluss der Ligandkonzentration auf den Rückhalt.....	82
Abbildung 54: erweitertes Cluster- und Komplexbildungsschema in Abhängigkeit zur Ligandkonzentration .....	83
Abbildung 55: Vergleich des mittleren Rhodium-Rückhaltes gegen die Anzahl der Filtrationszyklen .....	84
Abbildung 56: Prinzip der Dead-End- und Cross-Flow-Filtration.....	85

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> <i>Prozessparameter der Herstellung von Butanal [4]</i> .....	3
<b>Tabelle 2:</b> <i>Molmassen der getesteten Liganden</i> .....	30
<b>Tabelle 3:</b> <i>Versuchsbedingungen der Hydroformylierung</i> .....	31
<b>Tabelle 4:</b> <i>Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung</i> .....	42
<b>Tabelle 5:</b> <i>Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität für die Versuche mit Monophosphiten</i> .....	42
<b>Tabelle 6:</b> <i>Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität für die Versuche mit dem Bis-THOPA-Phosphit</i> .....	43
<b>Tabelle 7:</b> <i>Geschwindigkeitskonstanten der Gasverbrauchsmessungen</i> .....	44
<b>Tabelle 8:</b> <i>Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zur Rhodiumkonzentration</i> .....	46
<b>Tabelle 9:</b> <i>Reaktionsbedingungen der Mehrfachautoklavenmessungen</i> .....	47
<b>Tabelle 10:</b> <i>Geschwindigkeitskonstanten der Mehrfachautoklavenmessungen im Vergleich zu den Gasverbrauchsmessungen</i> .....	48
<b>Tabelle 11:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Versuchsreihen mit Stickstoff und Synthesegas</i> .....	51
<b>Tabelle 12:</b> <i>Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit Stickstoff</i> .....	51
<b>Tabelle 13:</b> <i>Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit Synthesegas</i> .....	54
<b>Tabelle 14:</b> <i>Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit dem Liganden Bis-THOPA-Phosphit</i> .....	56
<b>Tabelle 15:</b> <i>Ligandübersicht für die Membran S350 Versuchsreihen</i> .....	59
<b>Tabelle 16:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Versuchsreihen mit der Membran S350</i> .....	59
<b>Tabelle 17:</b> <i>Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit der Membran S350</i> .....	59
<b>Tabelle 18:</b> <i>Reaktionsbedingungen der Versuche zur Bestimmung des Einflusses des Komplexgleichgewichtes</i> .....	62
<b>Tabelle 19:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die die Versuche der Komplexbildungsabhängigkeit zum Rückhalt</i> .....	66

<b>Tabelle 20:</b> <i>allgemeine Reaktionsbedingungen für die Rezyklierungsversuche</i> .....	69
<b>Tabelle 21:</b> <i>Reaktionsbedingungen der Rezyklierung mit der Membran S350</i> .....	71
<b>Tabelle 22:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran S350</i> .....	73
<b>Tabelle 23:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden Alkanox</i> .....	74
<b>Tabelle 24:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit</i> .....	75
<b>Tabelle 25:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Versuche mit unterschiedlicher Gasüberlagerung</i> .....	79
<b>Tabelle 26:</b> <i>Vergleich der Rhodiumrückhalte in einer Synthesegasatmosphäre und einer Stickstoffatmosphäre</i> .....	80
<b>Tabelle 27:</b> <i>Vergleich der Membran StarMem™ 240 und S350</i> .....	81
<b>Tabelle 28:</b> <i>Vergleich der Rhodiumrückhalte für die Membranen StarMem™ 240 und S350</i>	82
<b>Tabelle 29:</b> <i>Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240</i> .....	84
<b>Tabelle 30:</b> <i>Vergleich der Vor- und Nachteile der Dead-End- und Cross-Flow-Filtration</i> .....	85
<b>Tabelle 31:</b> <i>verwendete Chemikalien</i> .....	xxii

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\delta_M$	Membrandicke
$\eta$	dynamische Viskosität
$\Pi$	osmotischer Druck
$\rho$	Dichte
$\theta$	Volumenaustausch
$\Delta$	Differenz
a	Jahr
A	Fläche
A	Ausbeute
$B_0$	hydraulischer Parameter
c	Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
h	Stunde
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
$J_v$	Volumenfluss
$J_M$	Massenfluss
k	Geschwindigkeitskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
konst	konstant
L	Ligand
LPO	Low Pressure Oxo

m	Masse
M	molare Masse
min	Minute
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
n	Stoffmenge
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom
p	Druck
P	Permeabilität
Phos.	Phosphit
POSS	Polyhedralen oligomere Sisesquioxane
ppm	Gewichtseinheit parts per million
R	Rückhalt
R	ideale Gaskonstante
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc
Rh	Rhodium
Rkt.	Reaktion
S	Selektivität
SAP	Supported Aqueous Phase
SILP	Supported Ionicliquid Phase
t	Zeit
T	Temperatur
Temp.	Temperatur
<i>tert</i> -	Tertiär-
THOPA	3(3- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester
TMP	Transmembrandruck

TOF	Turnover Frequency
TTN	Total Turnover Number
U	Umsatzgrad
UCC	Union Carbide Company
v	Reaktionsgeschwindigkeit
V	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
Vers.	Versuch
w	Konzentration
x	Konzentration

## 1. Einleitung

In der chemischen Industrie ist die Katalyse einer der bedeutendsten Prozesse. Es wird davon ausgegangen dass zurzeit etwa 85 bis 90% aller technischen Anlagen mit einem Katalysator betrieben werden [1]. Neben der Erzeugung von Bulk-Chemikalien wie z.B. Ammoniak, Essigsäure oder  $\alpha$ -Olefinen (SHOP-Prozess) spielt die Katalyse auch eine wichtige Rolle in anderen Bereichen wie z.B. der Autoindustrie. Die Effizienzsteigerung und die Innovationskraft der chemischen Industrie basiert zum größten Teil über das 20. und 21. Jahrhundert auf den Entwicklungen im Bereich der Katalyse [1].

Die chemische Katalyse wird im Allgemeinen in die heterogene und homogene Katalyse unterteilt. Im Bereich der heterogenen Katalyse liegen die Edukte und der Katalysator in zwei verschiedenen Phasen vor. Die Edukte befinden sich in einer flüssigen oder gasförmigen Phase und der Katalysator liegt als Feststoff vor [2]. Ein allgemeiner Vorteil der heterogenen Katalyse ist die thermische Stabilität der Katalysatoren sowie eine einfache Abtrennbarkeit durch mechanische Grundoperationen wie z.B. die Filtration. Durch den mehrphasigen Charakter der heterogenen Katalyse können Reaktionen stark von Stoff- und Wärmetransportphänomenen abhängen. Ein weiteres Problem ist, dass konventionelle heterogene Katalysatoren oft uneinheitliche Oberflächen bzw. geringe Konzentrationen katalytisch aktiver Zentren aufweisen. Dies führt zu Problemen in der Charakterisierung und dem Erhalt der Reproduzierbarkeit im Umgang mit heterogenen Katalysatoren. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse ist zusätzlich die Substratanpassung nur begrenzt möglich und die Selektivität der Katalyse kann geringer sein.

In der homogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Edukte in einer Phase vor. Wärme- und Stofftransporte sind bei geeigneter Reaktortechnik weniger limitierend im Vergleich zu heterogenen Prozessen. Die Substratselektivität und Aktivität kann durch Variation des Komplexmetalls und der Liganden gesteuert bzw. eingestellt werden. Da der gesamte Metallkomplex an der Reaktion teilnimmt, zeichnen sich homogen katalysierte Prozesse durch eine höhere Atomeffizienz aus. Im Vergleich zur heterogenen Katalyse stellt jedoch die Abtrennung und Rezyklierung der eingesetzten Metallkomplexe ein großes Problem dar. Diese wesentliche Voraussetzung für die Verwendung von homogenen Katalysatoren liegt in den hohen Kosten der Metallkomplexe [3]. Die eingesetzten Edelmetalle und hochentwickelten Liganden müssen ohne Aktivitätsverlust mehrfach wieder einsetzbar sein.

## 1. Einleitung

Die Hydroformylierung mit einer globalen Jahresproduktion von 10 Millionen Tonnen pro Jahr (2008) [4] stellt einen wichtigen homogenkatalytischen Prozess dar. An diesem Beispiel kann am verwendeten Rhodium als Zentralmetall und den phosphororganischen Liganden gezeigt werden, dass für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ein Erhalt der Aktivität und die mehrmalige Rezyklierung des homogenen Katalysators von entscheidender Bedeutung ist. Rhodium mit einer Jahresproduktion von 23,5 Tonnen [5] ist mit seiner geringen Fördermenge und der großen Nachfrage durch die Automobilindustrie und Schmuckindustrie starken Preisschwankungen und insgesamt hohen Preisen unterworfen. Im Jahr 1998 betrug der Rhodumpreis pro Feinunze (rund 31,1 Gramm) 575 \$ und stieg im Jahr 2008 auf einen Wert von 6457 \$ [5]. Ausgelöst durch die Wirtschaftskrise in den Jahren 2009 und 2010 fiel der Rhodumpreis aufgrund der geringeren Nachfrage der Automobilindustrie. Durch die Erholung der weltweiten Wirtschaft ist im Jahr 2011 ein Wiederanstieg des Rhodumpreises zu beobachten.

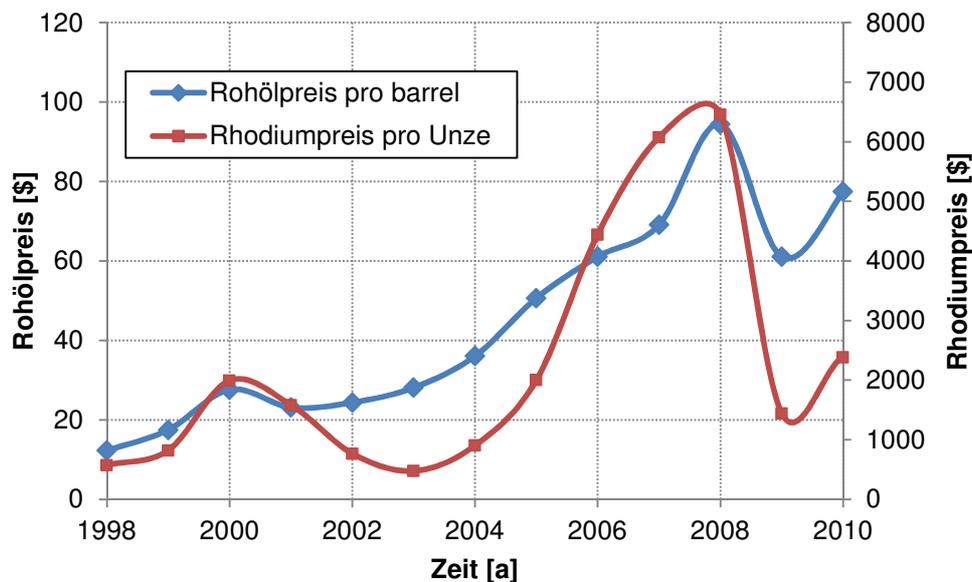


Abbildung 1: Rhodumpreisentwicklung

Am Beispiel eines Herstellungsprozesses von Butanal (Tabelle 1.) zeigt sich, dass bereits bei geringen Verlusten von Metall und Ligand die Gewinnspanne deutlich erniedrigt wird. Bei einem Gewinn von 1000 €/t Butanal ist je nach Preis ab einem Rhodiumverlust von fünf bis 15 % der Prozess unwirtschaftlich. Die Kosten für den Liganden schwanken im Vergleich zum Metall weniger stark, tragen aber bei einem Verlust auch einen großen Teil zur Gewinnerniedrigung bei.

Verschiedene Ansätze wurden zum Erhalt des Metallkomplexes und zur Rezyklierung entwickelt. Thermische Verfahren unter Verwendung hoch siedender Lösungsmittel oder der

## 1. Einleitung

Einsatz von wenig bzw. nicht mischbarer Lösungsmittel bieten eine Möglichkeit zur Lösung dieses Problems. Weitere Downstream-Verfahren sind die Heterogenisierung des Katalysators und die Filtration des Metallkomplexes [6].

Produktion Butanal	Reaktorvolumen	Rhodiumkonzentration	Beispielligand	Ligand zu Rhodium
400000 t/a	400 m <sup>3</sup>	150 mg/kg	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate	20 / 1

Tabelle 1: Prozessparameter der Herstellung von Butanal [4]

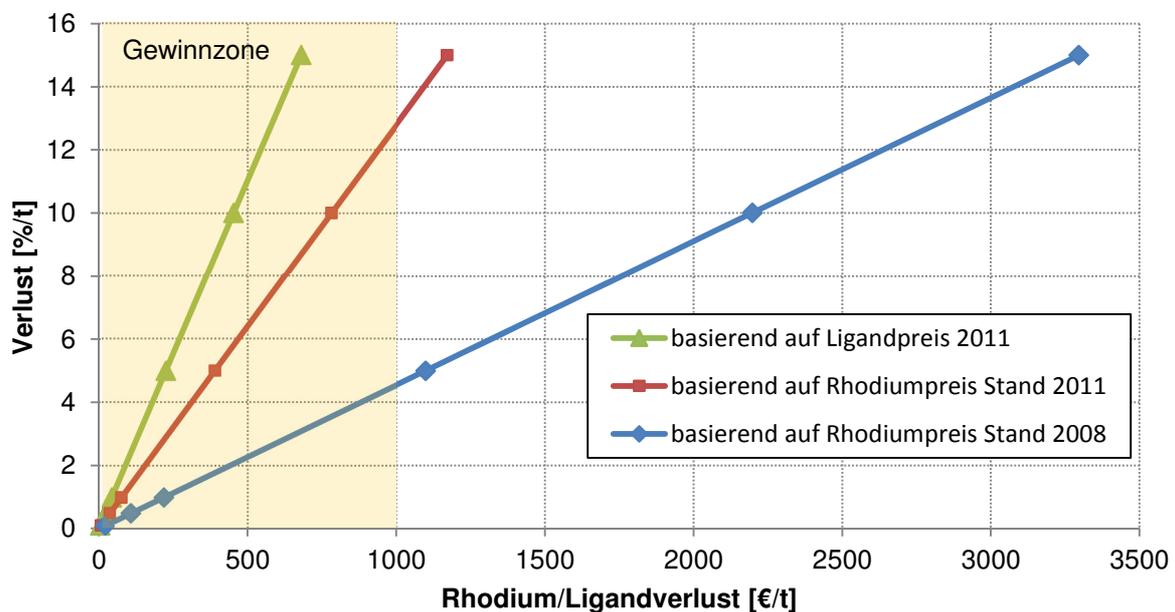


Abbildung 2: Gewinnverlust in Abhängigkeit zum Rhodium und Ligandverlust

Eine thermische bzw. destillative Abtrennung der Reaktionsprodukte vom Metallkomplex mit hoch siedenden Lösungsmitteln setzt thermostabile Katalysatoren voraus. Bei höher siedenden Produkten können die Bedingungen einer Destillation zu einer Zerstörung des Metallkomplexes führen [7]. Clusterbildungen des Metalls und die Hydrolyse bzw. Oxidation von Liganden können durch thermische Aufarbeitungsprozesse begünstigt werden. Eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Problems bietet die Mehrphasenkatalyse. Durch die Entwicklung von wasserlöslichen Phosphinliganden für die Hydroformylierung befinden sich in einem solchen Prozess der Katalysator in der wässrigen Phase und die Produkte in der organischen Phase. Eine einfache Phasenseparation der wässrigen und organischen Phase ermöglicht die Rezyklierung des Katalysators und die Abtrennung der Produkte aus der organischen Phase über eine Destillation. Im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess

## 1. Einleitung

(RCH/RP-Prozess) wird dieses Prinzip der zweiphasigen Katalyse angewendet. Als Ligand wird ein Natriumsalz des Triphenylphosphintrisulfonats eingesetzt [8]. Dieser Hydroformylierungsprozess findet hauptsächlich Anwendung in der Umsetzung von Propen und Buten. Das Hauptproblem liegt in der geringeren Wasserlöslichkeit von Olefinen mit größerer Kohlenstoffkettellänge weswegen der RCH/RP-Prozess auf Alkene mit fünf oder weniger Kohlenstoffatomen beschränkt ist [9]. Weiterhin ist die Grenzflächen zwischen der katalysatorhaltigen wässrigen Phase und der Olefinphase relativ klein, so dass es in Abhängigkeit zum verwendeten Rührer zu Stofftransportlimitierungen während der Reaktion kommen kann.

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung des Downstream-Problems ist die Heterogenisierung des Metallkomplexes auf festen Trägern [10]. Dies ermöglicht die Abtrennung des erzeugten heterogenen Katalysators durch mechanische Grundoperationen. Die Immobilisierung des Katalysators erfolgt meist auf anorganischen Trägern wie z.B. Silika oder Silikaaluminium. Durch die Heterogenisierung können jedoch analog zur heterogenen Katalyse Stoff- und Wärmetransportprobleme auftreten und die Verfügbarkeit freier Koordinationszentren kann am Metallkomplex reduziert werden. Bei immobilisierten Katalysatoren besteht weiterhin häufig das Problem, dass das Metall in das Lösungsmittel „ausblutet“ bzw. ausgewaschen wird (Leaching). Die Immobilisierung des Katalysators im Zusammenhang mit einer flüssigen bzw. wässrigen Phase auf einem Träger ist eine weitere Möglichkeit der Heterogenisierung von Metallkatalysatoren. Diese Supported Liquid Phase (SLP), Supported Aqueous Phase (SAP) und Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Katalysatoren zeigen positive Eigenschaften der zweiphasigen Katalyse und der guten Abtrennbarkeit der heterogenisierten Katalysatoren [11,12]. Problematisch sind bei diesen Anwendungen das Katalysatorleaching, die Desaktivierung der Katalysatoren und die Kosten für Trägermaterialien.

Ein vielversprechender Ansatz für die Lösung des Downstream-Problems stellt die Membrantechnik dar. Die Produkte, das Lösungsmittel und der Katalysator werden mit dieser Technologie durch eine Filtration aufgrund unterschiedlicher Größe voneinander getrennt [13]. Diese Trennung erfolgte auf molekularer Ebene. In der Biokatalyse ist die Filtration für die Rezyklierung des Enzyms eine etablierte Technologie. In Enzym-Membran-Reaktoren werden Enzyme als Biokatalysator aus dem Produktstrom über eine Ultrafiltration abgetrennt und der Reaktion wieder zugeführt [14,15]. Dieses Verfahren wird z.B. konkret für die Abtrennung einer Acylase in einem Enzym-Membran-Reaktor in einem Verfahren der Evonik Industries AG zur Gewinnung von reinem L-Methionin eingesetzt. Im Gegensatz zur Biokatalyse ist die Anwendung der Katalysatorfiltration in der homogenen Katalyse keine weit verbreitete Technologie. Obwohl die Vorteile bzw. die Anwendung einer

## 1. Einleitung

Filtration die positiven Eigenschaften des homogenen Katalysators aufrechterhält, bestehen verschiedene Probleme in der Optimierung der Filtrationsleistung. Der Erhalt der Aktivität und Selektivität des Katalysators bei geringer thermischer Belastung und die Vermeidung von Massentransferlimitierungen sind die Vorteile eines Filtrationsprozesses. Weiterhin sprechen für die Filtration ein niedriger Energieverbrauch [16] und die Möglichkeit eines kontinuierlichen Prozesses. Die Probleme der Filtration liegen in der Verfügbarkeit geeigneter Membranen und in dem Optimierungsbedarf der Filtrationsbedingungen und der Katalysatorsysteme.

Der Einsatz einer Filtration zur Abtrennung des Katalysators wurde bereits an verschiedenen Beispielen untersucht [17, 18, 19, 20, 21]. In Arbeiten von *Nair et al.* [22] konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl geeigneter Membranen und Filtrationsbedingungen hohe Rückhalte für die untersuchten Systeme erzielt werden konnten. Die eingesetzten Membranen gehören zu den organophilen Nanofiltrationsmembranen. Der Unterschied zu Nanofiltrationsmembranen im wässrigen Bereich besteht in der Lösungsmittelstabilität dieser Membran. Ihre Trenngrenze liegt im Größenbereich der homogenen Katalysatoren. Die Trenngrenze dieser Membranen wird über den Molecular Weight Cut-Off (MWCO) beschrieben, ab welchem die Moleküle zu 90 % zurückgehalten werden [23]. Da die Entwicklung im Bereich der organophilen Nanofiltrationsmembranen bzw. der Charakterisierung dieser Membranen nicht abgeschlossen ist, stimmt der theoretische MWCO der Membran nicht in jedem Fall mit dem erwarteten Filtrationsergebnis überein [24]. Übersichten über die Entwicklung organophiler Nanofiltrationsverfahren wurden von *Kragl* [25], *Bhanushali* [26] und *Vankelecom* [27] veröffentlicht.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Filtrationsergebnisses besteht unabhängig von der Membran in der Molmassenvergrößerung der eingesetzten Katalysatoren. Durch die Molmassenvergrößerung wird der molekulare Größenunterschied zwischen den Produkten und dem Katalysator erhöht. In diesem Zusammenhang wurden verschiedene Methoden zur Vergrößerung der Metallkomplexe entwickelt. Beispiele für die Verknüpfung von Metallkomplex und löslichen Trägern finden sich in ersten Arbeiten von 1971 bzw. 1975 [28, 29]. Der Einsatz von molekular-vergrößerten Katalysatoren in einem kontinuierlich arbeitenden Membranreaktor wurde zuerst von *Wandrey, Dreisbach* und *Kragl* untersucht [30, 31]. Hierbei wurde ein löslicher Katalysator verwendet, welcher über einen Polymer-Support vergrößert wurde. Analog zu den Polymer-vergrößerten Katalysatoren wurde die Verwendung von Dendrimeren als löslicher Support beginnend durch *Vögtle* [32] als erfolgreiche Molmassenvergrößerungsmethode demonstriert. Diese Arbeiten wurden erfolgreich durch *Reetz, Kragl* und *Van Koten* [33, 34, 35] weitergeführt, weisen jedoch trotz anfänglich hoher Rückhalte auf ein Leachingproblem mit dieser Art von vergrößerten

## *1. Einleitung*

Katalysatoren hin. Generell zeigen Polymer- und Dendrimer-vergrößerte Katalysatoren neben dem Problem des Leachings inkonsistente Eigenschaften in Bezug auf ihre dreidimensionale Form. Durch Veränderungen in ihrer räumlichen Struktur können diese Art von Liganden durch Membranen leichter permeieren [36, 37]. Dementsprechend sind neue Konzepte für eine Molmassenvergrößerung notwendig. Neuere Arbeiten zeigen, dass z.B. auf Basis von polyhedralen oligomeren Sisesquioxanliganden (POSS-Liganden) Metallkomplexe erzeugt werden können, welche sehr hohe Rückhalte in Filtrationsexperimenten aufweisen [38]. Die Untersuchung von Möglichkeiten zur Vergrößerung von homogenen Katalysatoren stellt im Hinblick auf Stabilität und Rückhalt der erzeugten Metallkomplexe ein interessantes Forschungsfeld dar.

## 2. Hydroformylierung

### 2.1. Hydroformylierung allgemein

Als Oxo-Synthese bzw. Hydroformylierung wird die Umsetzung eines Alkens mit Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) an einem homogenen gelösten Übergangsmetallkomplex zu einem Aldehyd bezeichnet. Die Oxo-Synthese zur Herstellung von Aldehyden wurde 1938 von Otto Roelen entdeckt und 1952 patentiert [39]. Mit einer Jahresproduktion von 10 Millionen Tonnen pro Jahr [4] ist die Oxo-Synthese neben dem Ziegler-Natta-Verfahren einer der bedeutendsten homogen-katalytischen Prozesse der Welt. Die Produkte der Hydroformylierung und Folgeprodukte wie z.B. durch Hydrierung gewonnene Alkohole werden in der Kunststoffindustrie, der Pharmaindustrie, der Waschmittelindustrie und für die Pestizidherstellung genutzt. Der Name Hydroformylierung ist darauf zurückzuführen, dass formal ein Wasserstoffatom und eine Formylgruppe an eine endständige oder innerständige Doppelbindung addiert werden. Hierbei können verzweigte (iso-Aldehyde) und unverzweigte (n-Aldehyde) Aldehyde entstehen.

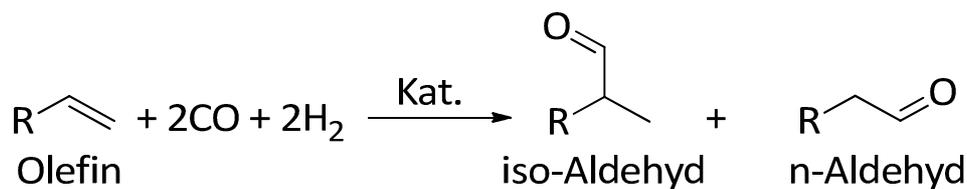


Abbildung 3: allgemeines Hydroformylierungsschema

Die Bildung der verzweigten und unverzweigten Aldehyde ergibt sich aus dem sterischen Anspruch des Übergangsmetallkomplexes und dem sterischen Anspruch des Olefins [40] sowie aufgrund elektronischer Effekte. Je nach Verwendungszweck der Produkte können linear oder verzweigte Aldehyde bevorzugt werden. Hydrierungsprodukte des Alkens zum Alkan und des Aldehyds zum Alkohol stellen die Nebenprodukte der Hydroformylierung dar. Des Weiteren kann die Aldolkondensation als Nebenreaktion auftreten.

Der Hydroformylierungskatalysator besteht aus einem Zentralatom und um das Metallzentrum koordinativ gebundene Liganden. Als Übergangsmetalle können die Elemente der 8. und 9. Nebengruppe verwendet werden. Für nicht Ligand-modifizierte Katalysatoren liegt eine Abstufung der Aktivität vor [6]. Neuere Ergebnisse weisen am Beispiel von Iridium darauf hin, dass durch die Wahl geeigneter Liganden die Aktivität der verschiedenen Übergangsmetalle gesteigert werden kann [41, 42]. Rhodium zeigt jedoch allgemein die

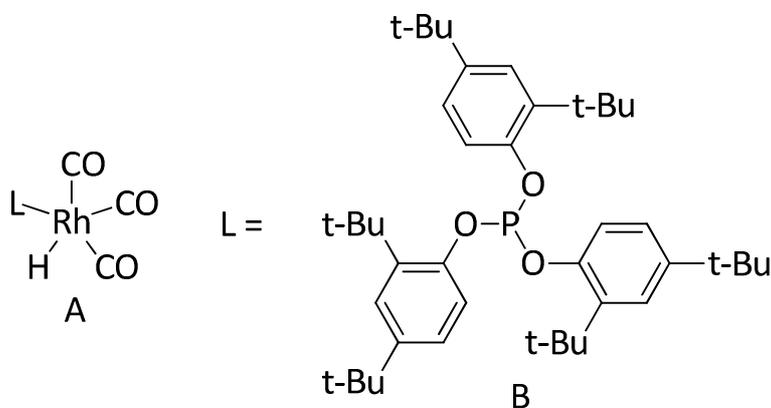
## 2. Hydroformylierung

höchste katalytische Aktivität und findet demzufolge die meiste Anwendung in industriellen Prozessen [43].



**Abbildung 4:** Aktivitätsabstufung der Nebengruppenmetalle für die Hydroformylierung

Die einfachste Form eines Hydroformylierungskatalysators stellt eine Koordinierung des Metallzentrums mit Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid dar. Als Liganden zur Modifizierung des Katalysators können Phosphan- und Phosphitspezies verwendet werden [44]. Die Regioselektivität der Bildung des Aldehyds und die Aktivität des Metallkomplexes kann über die Ligandmodifizierung verbessert werden [45]. Neben dem sterischen Anspruch der Liganden können diese elektronenziehende bzw. -schiebende Eigenschaften aufweisen, welche Einfluss auf die Regioselektivität und Aktivität haben. Ein Beispiel für einen elektronenziehenden Monophosphitliganden ist der Ligand Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (Alkanox 240), welcher als Benchmark-Ligand in den Hydroformylierungsversuchen verwendet wurde.

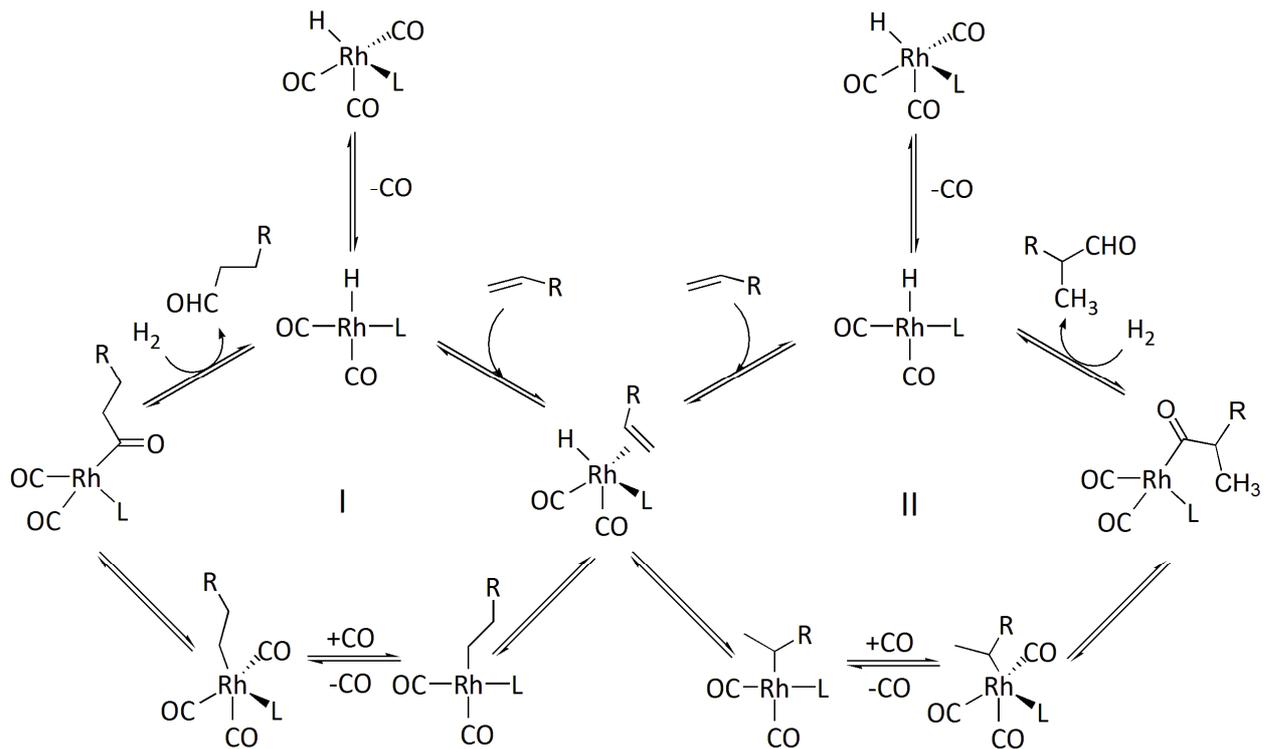


**Abbildung 5:** A: Rhodiumkatalysator, B: Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (Alkanox 240)

### 2.2. Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung

Die Hydroformylierung ist eine der am besten untersuchten industriell angewendeten Reaktionen [46]. Am Beispiel eines monoligandmodifizierten Rhodiummetallkomplexes mit einem großen Phosphitliganden ist in der Abbildung 6 ein angenommener Mechanismus für die Hydroformylierung dargestellt [47]. Die typischen Reaktionsbedingungen für eine Hydroformylierung sind Synthesegasdrücke von 10 - 30 bar und von 70 - 100 °C [41].

## 2. Hydroformylierung



**Abbildung 6:** Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierungsreaktion [47]

Die Reaktion verläuft in verschiedenen Elementarschritten, bei denen der Katalysatorkomplex zwischen Elektronenkonfigurationen mit 18 und 16 Elektronen wechselt. Aus dem Prä-Katalysator wird über die Dissoziation eines Kohlenmonoxidliganden die elektronisch ungesättigte aktive Spezies mit 16 Elektronen gebildet. Durch die Koordinierung eines Olefins entsteht ein  $\pi$ -Komplex, der sich durch die Übertragung eines Wasserstoffs zu einem  $\sigma$ -Alkylkomplex umlagert. Je nach sterischem Anspruch des Liganden sowie des Substrates bildet sich der lineare oder verzweigte  $\sigma$ -Alkylkomplex. Nach der Addition von Kohlenstoffmonoxid erfolgt die Insertion des CO in die Kohlenstoff-Metallbindung zum Acylkomplex. Durch die oxidative Addition von Wasserstoff entsteht ein sechsfachkoordinierter Rhodiumkomplex. Durch eine reduktive Eliminierung des gebildeten verzweigten oder unverzweigten Aldehyds wird der aktive Katalysatorkomplex zurückgebildet und der Katalysatorzyklus kann von neuem beginnen.

Die Bildung des Prä-Katalysators erfolgt aus einem Katalysatorprecursor. Ein möglicher Katalysatorprecursor ist das Rhodiumacetylacetonatodicarbonyl ( $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ) [47]. Der Precursor reagiert mit Synthesegas und Liganden zum Prä-Katalysator bzw. zur aktiven Spezies. Die Bildung des Katalysatorkomplexes aus  $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$  ist in der Abbildung 7 dargestellt.

## 2. Hydroformylierung

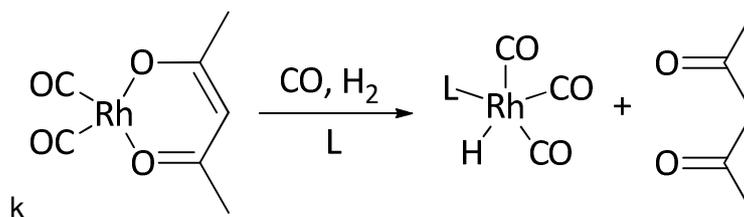


Abbildung 7: Bildung des Rhodiumkomplexes aus dem Precursor

### 2.3. Phosphitliganden in der Hydroformylierung

Die Verwendung von Phosphiten als Liganden in der Hydroformylierung im Vergleich zu Phosphinen hat verschiedene Vorteile. Durch die erhöhte  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft dieser Liganden und der daraus resultierenden besseren CO-Dissoziation unter der stärkeren Alken-Assoziation wird die Aktivität von Hydroformylierungskatalysatoren gesteigert [48]. Die Synthese von Phosphitliganden ist generell einfacher als die Synthese von Phosphinen. Sie sind weniger empfindlich gegenüber Schwefelverbindungen und Oxidationsmitteln.

Im Gegensatz zu Phosphinen können Phosphite über Hydrolyse, Alkoholyse und Michaelis-Arbuzov-Umlagerungen abgebaut werden. Auch die Reaktion mit im Produkt gebildeten Aldehyden stellt über einen säurekatalysierten Abbau einen Verlustweg des Liganden dar [48]. Da das Produkt dieser Abbaureaktion acidisch ist, verläuft diese Reaktion autokatalytisch. Die Hydrolyse und Alkoholyse der Phosphite wird ebenfalls über Säuren katalysiert. Eine Möglichkeit zur Unterdrückung dieser Nebenreaktionen bietet die Zugabe von basischen Zusatzstoffen [49].

Phosphite können in Mono- und Diphosphite bzw. Diphosphonite unterteilt werden. Monophosphite wurden erstmals von *Pruett* und *Smith* [50] beschrieben. Sie zeigen in ihren Arbeiten, dass die Selektivität in Richtung des linearen Aldehyds mit steigendem elektronenziehendem Charakter der Liganden erhöht wird. Ein sterischer Anspruch wird zwar als ausschlaggebend für die Selektivität in der Hydroformylierung angesehen, jedoch kann durch die elektronische Situation am Metallzentrum die Selektivität beeinflusst werden. In den achtziger-Jahren wurde von *van Leeuwen* und *Roobek* gezeigt, dass sterisch anspruchsvollen Phosphitliganden entgegen der Erwartung hohe Umsatzfrequenzen in der Hydroformylierung aufweisen. Durch Untersuchungen mittels in situ IR- und NMR-Messungen konnte gezeigt werden, dass diese Art der Liganden lediglich einfach an das Metallzentrum gebunden vorliegen [51, 52]. In der Hydroformylierung von 1-Alkenen [53, 54] bzw. 1-Octen konnte die Aktivitätssteigerung besonders aufgezeigt werden. In den Versuchen wurden Umsatzfrequenzen (turnover frequency, TOF) von bis zu  $161000 \text{ h}^{-1}$

## 2. Hydroformylierung

erreicht, jedoch liegt die Selektivität zum endständigen Produkt nur in einem moderaten Bereich.

Allgemein zeigen Monophosphitliganden und im besonderen sterisch anspruchsvolle Monophosphitliganden hohe Umsatzraten im Vergleich zu Phosphinliganden, weisen jedoch im Gegensatz dazu ggf. nur eine moderate Selektivität auf. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Selektivität wurde durch die Entwicklung von Diphosphitliganden durch *Bryant et al* [55, 56]. aufgezeigt. Durch ihre Arbeit und die darauf folgenden Patente von UCC, wurden auf dem Bereich dieser Liganden neue Forschungen durch Industrie und Wissenschaft durchgeführt. Durch den Wechsel von sterisch anspruchsvollen Monophosphitliganden zu Bisphenol-verknüpften Diphosphiten konnte die Selektivität zum linearen Aldehyd deutlich erhöht werden [57, 58, 59]. Die Umsatzraten für Diphosphite sind niedriger als für Monophosphite aber im Vergleich zu Triphenylphosphin immer noch verhältnismäßig hoch. In Abhängigkeit von der Struktur der Diphosphite konnten zum Teil Selektivitäten größer 95% nachgewiesen werden. Für die Selektivität der Diphosphite ist zusätzlich zum sterischen Anspruch der bite-angle der Liganden sowie die Länge der Verbrückung ausschlaggebend [60, 61, 62]. Im Gegensatz zu Monophosphiten zeigen Diphosphite geringe Umsatzraten für interne Alkene. Dies kann über den Chelateffekt der Diphosphite erklärt werden, da eine monodentate Koordination des Liganden am Metall durch diese Eigenschaft verhindert wird. Ein Nachteil der Diphosphite ist die zum Teil aufwendigere Synthese dieser Liganden im Vergleich zu den Phosphiten [48].

### 2.4. Möglichkeiten für Katalysatorverluste und Desaktivierungen

Wie im Kapitel Einleitung beschrieben, ist der Erhalt des Rhodiumkomplexes ein entscheidender Punkt für die Wirtschaftlichkeit von Rhodium-basierten Anwendungen. Katalysatorverluste können über mehrere Wege entstehen. Verlustquellen sind z.B. eine Ausschleusung des Katalysators über einen Produktstrom (Rhodium-leaching), Ablagerungen des Rhodiums an Metallwandungen oder ein Ausbluten des Rhodiums aus dem Katalysatorsystem (Rhodium-bleed). Weiterhin können Prozessparameter die Verwendungsdauer eines Katalysators beeinflussen.

## 2. Hydroformylierung

### 2.4.1. Katalysatordeaktivierung

Für den Erhalt der Aktivität bzw. die Optimierung der Aktivität des Katalysators sind verschiedene Faktoren von Bedeutung. Für den Hydroformylierungsprozess sind die Reinheit des Eduktes und des Synthesegases sowie die Stabilität des Liganden entscheidend.

Am Beispiel der Reaktion mit Olefinen kann gezeigt werden, dass eine Verunreinigung des Eduktes mit einem Dien zu einer Desaktivierung des Katalysators führen kann [63]. Die Desaktivierung erfolgt über die zweifache Koordination der Metallzentren am Dien. Untersuchungen zeigen, dass diese Rhodiumspezies für die Hydroformylierung inaktiv ist [64]. Weitere Verunreinigungen des Eduktes mit Schwefelverbindungen und Wasser können auch zu einem Katalysatorverlust führen. Eine geeignete Vorbehandlung bzw. Analytik des Eduktes kann zum Ausschließen dieser Verlustquelle führen.

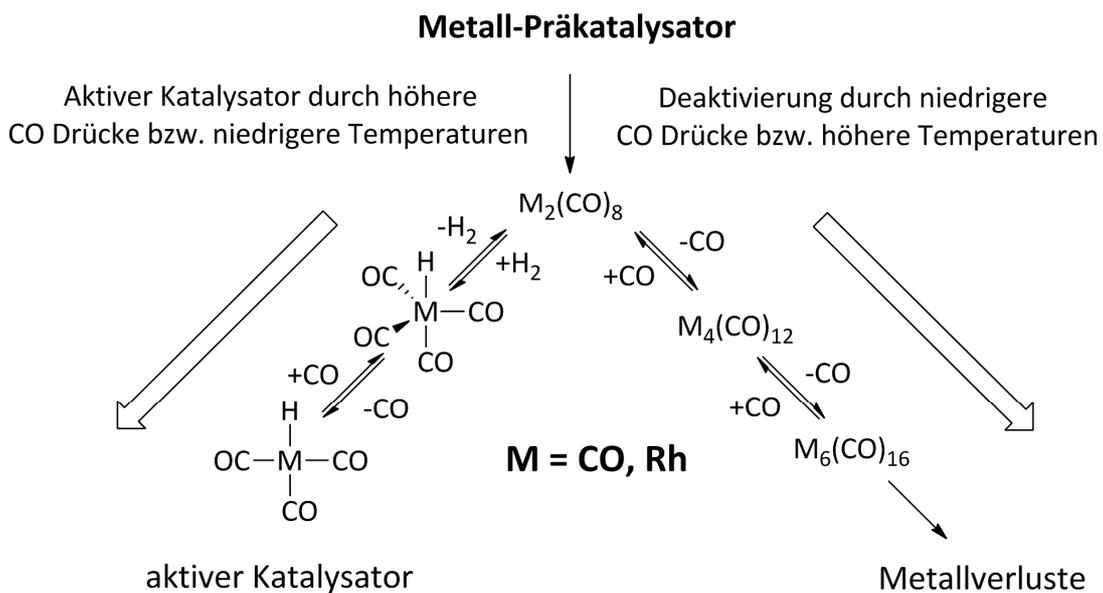
Eine weitere direkte Ursache für die Katalysatordeaktivierung ist der Eintrag von Sauerstoff. Dieser kann über das Synthesegas, Undichtigkeiten in der Anlage oder Peroxide bzw. gelöstem Sauerstoff im Edukt in das Hydroformylierungssystem gelangen. Ein Ligandabbau über eine Oxidation des Phosphits oder des Aldehyds wären denkbare Folgen. Phosphorliganden sind in gewisser Abstufung aufgrund der Oxophilie des Phosphors gegenüber Sauerstoff empfindlich. Der Abbau der Phosphorliganden zur Phosphatspezies führt in der Regel zu einem Verlust der Aktivität des Katalysators. Eine anaerobe Betriebs- bzw. Arbeitsweise und eine hohe Reinheit des Synthesegases können den Einfluss dieser Fehlerquelle minimieren.

Die in der Hydroformylierung verwendeten Liganden besitzen in der Regel eine begrenzte thermische Stabilität. Spaltungen von Phosphor-Kohlenstoffbindungen können bei hohen Reaktionstemperaturen beobachtet werden [65]. Durch milde Reaktionsbedingungen kann jedoch die thermische Stabilität des Liganden gewährleistet werden. Weitere beobachtbare Abbaureaktionen der Phosphorliganden sind wie bereits beschrieben die Hydrolyse und Alkoholyse der Liganden und die Reaktion mit gebildeten Aldehyden. Zusätzlich kann eine durch den Rhodiumkomplex katalysierte Hydrogenolyse der P-O-Bindung auftreten [48]. Eine Spaltung von C-H-Bindungen kann über eine Orthometallierung im Sinne einer oxidativen Addition des Rhodiums bei Arylphosphiten stattfinden.

## 2. Hydroformylierung

### 2.4.2. Katalysatorverlust

Ein direkter Verlustweg für den Katalysator stellt die Bildung von größeren Metallclustern dar. Am Beispiel der unmodifizierten Rhodiumkatalyse ist dieser Effekt deutlich beobachtbar. Ein Dirhodium-Oktacarbonyl-Komplex ist in seiner aktiven Form sehr instabil gegenüber hohen Temperaturen und niedrigen Kohlenmonoxid drücken [66]. Unter niedrigen Temperaturen und niedrigen Kohlenmonoxid drücken bzw. Kohlenmonoxid drücken neigen die Rhodium(Carbonyl)-Komplexe zur Clusterbildung oder zu einer Ablagerung an metallischen Wandungen [67]. Da die Clusterbildung ab einer  $Rh_6$ -Clustergröße irreversibel verläuft und zu einem metallischen Ausfällen des Rhodiums führt, geht dem System aufgrund der Schwerlöslichkeit der Cluster und ihrer Inaktivität für die Hydroformylierung der Rhodiumkatalysator verloren. Bedingungen welche zu einer Begünstigung der Clusterbildung führen, sind in der Regel unter destillativen Einflüssen gegeben (hohe Temperatur / niedrige Synthesegasdrücke). In der Abbildung 8 sind unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen mögliche Abbau- und Aufbauwege des Rhodiumkatalysators dargestellt [7].



**Abbildung 8:** Mechanismus der Katalysatoraktivierung und -desaktivierung [7]

Ausgehend von einem Dirhodiumsalz bzw. einem Katalysatorprecursor wird unter hohen Synthesegasdrücken und niedriger Temperatur der Prä-Katalysator gebildet. Über die Dissoziation eines CO-Liganden erfolgt die Bildung der aktiven Spezies.

Im Falle niedriger CO-Drücke und hohen Temperaturen können sich ausgehend von dem Dirhodiumsalz über eine Dissoziation von CO-Liganden Rhodiumcluster bilden. Während der Clusterbildung werden die freien Koordinationsstellen an denen die Carbonyl-Liganden

## 2. Hydroformylierung

gebunden waren durch andere Rhodiumeinheiten besetzt. Mit steigendem Clusterbildungsgrad erhöht sich die Wechselwirkung der Rhodiumatome untereinander. Durch hohe Temperaturen und Rhodiumkonzentrationen wird die Clusterbildung weiterhin begünstigt.

Eine Ansatzmöglichkeit zur Minderung der Clusterbildungstendenz ermöglicht die Ligandmodifizierung des Rhodiumkomplexes. Ohne die Modifizierung des Komplexes durch Liganden kann die Clusterbildung erst bei Synthesegasdrücken von 200 bar unterbunden werden. Ligandmodifizierte Katalysatoren können anstelle dessen bereits bei 50 bar Synthesegasdruck stabilisiert werden. Niedrige Rhodiumkonzentration, ausreichender Ligandüberschuss und niedrige Temperaturen sowie hohe Synthesegasdrücke können als Katalysator stabilisierende Bedingungen betrachtet werden. Destillative Bedingungen können in der Regel zu größeren Katalysatorverlusten führen [7].

### 2.5. Industrielle Hydroformylierung

Die erste Generation von Hydroformylierungskatalysatoren basierte auf Kobalt-Carbonylkomplexen ohne Phosphinliganden [8]. Diese Verfahren arbeiten bei Temperaturen von 150 °C bis 180 °C und Drücken zwischen 200 und 450 bar. Eingesetzt wird die Kobaltkatalyse für kurz- und langkettige Olefine und zeigt selbst für interne Alkene hohe Ausbeuten an linearen Aldehyden. Erste Versuche mit Rhodium-basierten Katalysatoren deuteten auf langsame Reaktionen hin. Als Ursache wurde die Formierung der Rhodiumhydridspezies angesehen, da hierfür hohe Wasserstoffdrücke benötigt werden [68]. Eine frühe kommerzielle Anwendung von phosphorligandfreien Rhodiumkatalysatoren erfolgte durch Mitsubishi im Jahr 1970 [44]. Die ersten kinetischen Untersuchungen für Rhodium-Carbonylkomplexe wurden in den frühen sechziger Jahren durchgeführt. Durch die Einführung von Rhodium-Phosphororganyl-Komplexen durch Wilkinson Ende der sechziger konnten Rhodium-basierte Verfahren mit hohen Umsätzen bei deutlich mildereren Reaktionsbedingungen ermöglicht werden [69, 70]. Durch die Einsparungen bezüglich der Prozesskosten in Folge der niedrigeren Reaktionsdrücke, ist der Einsatz der teureren Rhodiumkomplexe rechtfertigbar. Während Alkylphosphine die Liganden der Wahl für Kobalt-basierte Prozesse sind, zeigten die Arbeiten von Wilkinson, dass Arylphosphine in der Hydroformylierung mit Rhodium hohe Umsatzraten erzeugen. Rhodium-phosphinkatalysierte Reaktionen können bei Temperaturen zwischen 25 °C und 120 °C sowie Drücken im Bereich 1 bar bis 50 bar durchgeführt werden und führen zu einem besseren Verhältnis von linearen und verzweigten Aldehyden zu Gunsten der linearen Hydroformylierungsprodukte.

## 2. Hydroformylierung

### 2.5.1. LPO Prozess

Die Einführung der industriellen rhodiumkatalysierten Hydroformylierung erfolgte 1974, 1976 und 1978 mit dem Low-Pressure-Oxo-Process (LPO) [7, 71] durch Celanese, die Union Carbide Corporation (UCC) und die Mitsubishi Chemical Corporation. Diese Prozesse nutzten alle Triphenylphosphan als Ligand. Im Vergleich zu den auf Kobalt basierenden Verfahren arbeiten diese Rhodium-phosphinkatalysierten Verfahren der zweiten Generation [43] bei deutlich geringeren Drücken zwischen 10 und 60 bar, woraus sich der allgemeine Prozessname Low-Pressure-Oxo-Process (LPO) ableitet.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator thermisch von den Reaktionsprodukten abgetrennt wird und anschließend dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt wird. Da eine thermische Abtrennung eine Belastung bezüglich Zerfallsreaktionen für den Katalysator sowie für die Produkte darstellt, ist diese Art der Auftrennung auf kurzketzige bzw. niedrig siedende Produkte begrenzt. Während des Prozesses wird aus dem Reaktor ein Flüssigstrom entnommen. Über eine Phasentrennung werden aus dem Flüssigstrom die gasförmigen Komponenten entfernt und in den Reaktor zurückgeführt. Anschließend wird über einen Flash-Verdampfer nicht umgesetztes Edukt über Kopf abgezogen und wiederverwertet. Die Aufarbeitung der Produkt-Katalysator-Lösung erfolgt über eine rektifikative Destillation. Der Kopfstrom der Rektifikationskolonne besteht aus den hergestellten Aldehyden. In einer zweiten Rektifikationskolonne wird bei ca. 0,5 bar ein katalysatorhaltiges Kondensat gewonnen, welches dem Reaktor zugeführt wird [7]. Aufgrund der begrenzten thermischen Belastbarkeit der allgemein verwendeten Rhodiumphosphinkomplexe ist das Verfahren bis zu einer Olefinkettenlänge von 8 C-Atomen einsetzbar.

### 2.5.2. Ruhrchemie / Rhône Poulenc Prozess

Das Prinzip des Rhône Poulenc Prozess beruht auf einer Zweiphasenkatalyse [8, 72]. Im Jahr 1984 konnte ein Hydroformylierungsprozess in Betrieb genommen werden, welcher durch die Entwicklung von wasserlöslichen Phosphinliganden ermöglicht wurde. Der Prozess basiert auf der Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten durch die Erzeugung zweier praktisch nicht miteinander mischbaren flüssigen Phasen, die durch eine Phasenseparation voneinander getrennt werden können. Die zwei Phasen bestehen aus einer katalysatorhaltigen wässrigen Phase und einer organischen Phase in der das Edukt sowie das Produkt enthalten sind. Die Reaktion findet an der Phasengrenzschicht statt [73]. Hierbei ist die Löslichkeit der Olefine in der wässrigen Grenzschicht limitierend, da mit

## 2. Hydroformylierung

zunehmender Kettenlänge die Löslichkeit der Olefine in der Grenzschicht sinkt. Ab einer Kettenlänge von C<sub>6</sub> ist eine Wirtschaftlichkeit des Prozesses nicht mehr gegeben. Die Trennung des Katalysators und der Reaktionsprodukte erfolgt in einem Phasenabscheider. Nicht umgesetzte gasförmige Bestandteile werden über den Kopf abgeführt und der Reaktion erneut zur Verfügung gestellt. Die wässrige Katalysatorlösung wird über einen Wärmetauscher zur Prozessdampferzeugung in den Reaktor zurückgeführt. Über die gewonnene Prozesswärme kann nach einer Abtrennung des Eduktes über eine Stripkolonne die organische Phase rektifiziert werden.

### 2.5.3. Hydroformylierungsprozess der Evonik Oxeno GmbH

Die Evonik-GmbH setzt zur Herstellung von Aldehyden und Folgeprodukten den C<sub>4</sub>-Strom eines Steamcrackers ein. Produkte wie der Weichmacheralkohol Isononanol oder der Tensidalkohol Tridecanol werden aus der Hydroformylierung und anschließenden Hydrierung von Di-n-Buten und Tri-n-Buten gewonnen. Di-n-Buten und Tri-n-Buten stellen Strukturisomergemische dar, welche aus der Oligomerisierung des so genannten Raffinat III von 1-Buten und 2-Buten gewonnen werden. Die Oligomerisationsprodukte sind hauptsächlich ein C<sub>8</sub> (85%) und C<sub>12</sub> (13%) Schnitt, wobei die entstanden Alkene unterschiedliche Verzweigungen und Lagen der Doppelbindung aufweisen. Di-n-Buten besteht beispielsweise zu 15% aus Oktenen, zu 60% aus Methylheptenen und zu 25% aus Dimethylhexenen. Bei einer Reaktionstemperatur von 150-180 °C und einem Synthesegasdruck von 200 - 300 bar erfolgt die kobaltkatalysierte Hydroformylierung des Di-n-Butens. Der Kobaltkatalysator ist während des Verfahrens nicht durch Liganden modifiziert. Das Tri-n-Buten wird bei 150 °C und 260 bar durch einen Ligand-modifizierten Rhodiumkatalysator umgesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind bezüglich eines hohen Umsatzes gewählt worden, um eine ausreichende Umsetzung von innenständigen Doppelbindungen gewährleisten zu können [7]. Die Abtrennung der Produkte der rhodiumkatalysierten Tri-n-Butenumsetzung vom Katalysator erfolgt über einen Dünnschichtverdampfer. Aufgrund der hohen Temperaturen und der niedrigen Synthesegasdrücke sind bei der thermischen Aufarbeitung Katalysatorverluste über Rhodiumcluster und Ligandzerstörungen beobachtbar [74]. Aufgrund dessen wird für höher siedende Produkte eine Abtrennung des Katalysators über eine Nanofiltration vorgenommen. Dieses Verfahren wird kontinuierlich verbessert.

### 3. Membranverfahren

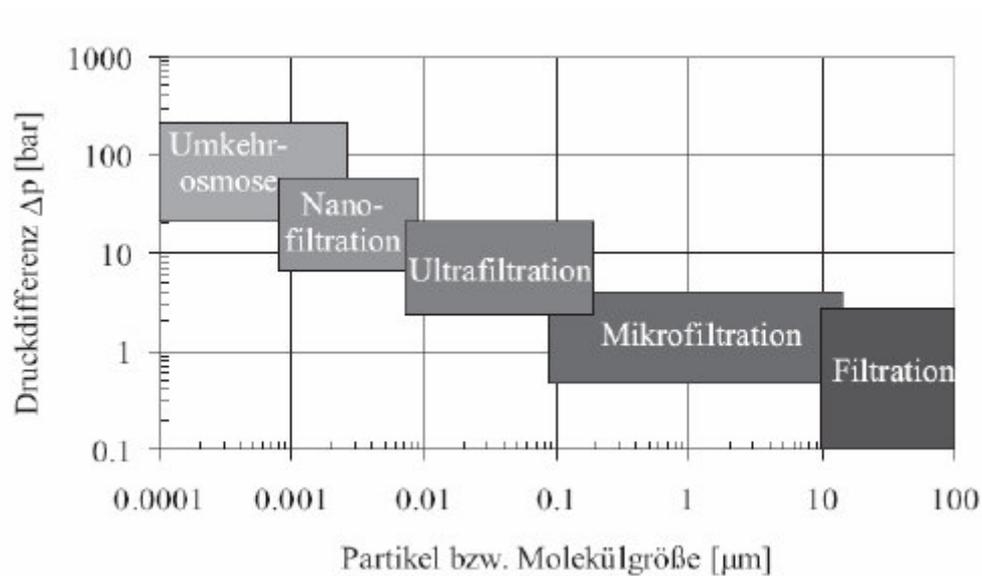
Die Abtrennung von homogenen Katalysatoren ermöglicht neben der Wiederverwendung und dem Erhalt der Aktivität des Metallkomplexes eine Erhöhung der maximalen Umsatzzahl (Total Turnover Number TTN) [75]. Die Entkopplung von Reaktion und Downstreamverfahren bzw. die Trennung von Reaktionsprodukten und Katalysator erhöht die Verweilzeit des Metallkomplexes im Reaktionssystem und somit die TTN. Ein weiterer Vorteil von Membranverfahren ist für kontinuierliche Prozesse die Möglichkeit der Optimierung der Selektivität der Reaktion. Die Steuerung der Verweilzeit des Katalysators im System ermöglicht die Vermeidung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten.

Für die Abtrennung von Katalysatoren eignen sich entsprechend dem Metall-Ligand-System verschiedene Membrantypen. Je nach Anwendung werden poröse oder dichte Membranen eingesetzt (Abbildung 9). Als poröse Membranen werden hierbei alle Membranen bezeichnet, welche mikroskopische Poren aufweisen und einen konvektiven Fluss durch die Membranen aufweisen. Zu den porösen Membranverfahren werden die Micro- und Ultrafiltration gezählt [13]. Dichte Membranen zeichnen sich durch einen diffusiven Transport der permeierenden Stoffe durch die Membran aus. Dichte Membranen finden ihren Einsatz in der Nanofiltration und der Umkehrosmose. Die beschriebenen Verfahren werden zu den druckgetriebenen Membranverfahren gezählt, da die Treibkraft der Filtration auf einer Druckdifferenz auf beiden Seiten der Membran beruht. Membranen stellen selektive, flächige Barrieren dar, die aufgrund ihrer Eigenschaften Stofftrennungen ermöglichen. In den Membranverfahren wird diese Stofftrennungseigenschaft ausgenutzt, da Komponenten eines Fluids oder Gases durch die Membran transportiert werden können oder von dieser teilweise oder vollständig zurückgehalten werden. Somit ist es je nach verwendeter Membran möglich Mikropartikel ( $< 10 \mu\text{m}$ ) bzw. einwertige Ionen ( $0,0001 - 0,001 \mu\text{m}$ ) zu trennen [76]. Weitere Membranprozesse wie die Dialyse und Elektrophorese zählen nicht zu den druckgetriebenen Membranverfahren. Die Triebkraft dieser Prozesse beruht auf einem Konzentrationsgradienten bzw. auf einem äußeren elektrischen Feld.

In der Literatur sind verschiedene Beispiele für die Verwendung von Membranverfahren für die Abtrennung von homogenen Katalysatoren beschrieben. Eine breite Übersicht ist im Kapitel *Membrane Reactors in Homogeneous Catalysis* des Buches *Applied Homogeneous Catalysis with Organo-Metallic Compounds* durch Kragl und Dreisbach zusammengestellt worden [25]. Die Beispiele zeigen, dass neben wässrigen biokatalytischen Reaktionen viele Membranreaktorsysteme mit nichtwässrigen Medien arbeiten. Dies setzt lösungsmittelstabile Membranen in den Anwendungen voraus. Die Stabilität gegenüber den organischen Lösungsmitteln wird entscheidend über die chemische Zusammensetzung der Membran-

### 3. Membranverfahren

bildenden Stoffe gesteuert. Im Bereich der Nanofiltration werden solche Membranen als organophile Nanofiltrationsmembranen bezeichnet.



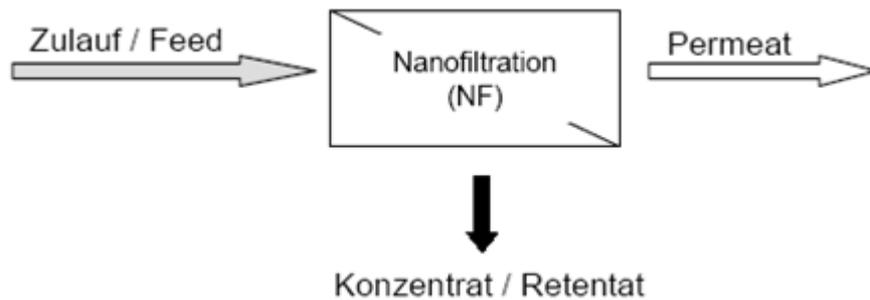
**Abbildung 9:** Übersicht der druckgetriebenen Membranverfahren [13]

Die Membranverfahren bieten im Bereich der Downstreamprozesse allgemein eine Alternative zu klassischen Aufarbeitungsmethoden, wie z.B. der Destillation, Absorption und Extraktion. Neben den bereits genannten Vorteilen der Membrananwendungen, unterliegen die zu trennenden Komponenten meist geringen thermischen Beanspruchungen und können somit schonend abgetrennt werden. Ein weiterer Vorteil der Membranverfahren ist, dass sie wie z.B. im Bereich der Azeotropaufarbeitung überhaupt Trennungsmöglichkeiten bieten. Insbesondere für thermische instabile Komponenten kann die Verwendung einer organophilen Nanofiltration gegenüber einer Destillation in Betracht gezogen werden.

#### 3.1. Kenngrößen und Definitionen

Allgemein versteht man unter einem Membranprozess bzw. einer Filtration die Zuführung eines Fluids oder Gases (Feed) zu einer Membran und deren teilweisen Transport durch die Membran (Abbildung 10). Der transportierte Anteil des Feeds wird als Permeat bezeichnet. Alle zurückgehaltenen Komponenten bilden das Retentat und können in kontinuierlichen Filtrationsprozessen zurückgeführt werden.

### 3. Membranverfahren



**Abbildung 10:** Schema des Filtrationsprozesses

Wichtige Kenngrößen eines Filtrationsprozesses sind die Selektivität der Membran sowie das Leistungs- und Rückhaltevermögen. Die Selektivität beschreibt die Eigenschaft der Membran zwischen zwei Feedkomponenten zu unterscheiden. Bei der Verwendung einer geeigneten Membran kann je nach Selektivität über den Membranprozess die zu trennende Komponente entsprechend aus dem Retentat oder dem Permeat gewonnen werden. Die Selektivität ist allgemein durch die Formel 1 dargestellt

$$S_{ij} = \frac{w_{iP}/w_{jP}}{w_{iF}/w_{jF}} \quad (1)$$

Ein weiteres Maß für die Trennschärfe einer Membran ist ihr Rückhaltevermögen. Zusätzlich zur Selektivität ermöglicht ein hoher Rückhalt (Formel 2) die Abtrennung von Feedbestandteilen vom Permeat. Bei ungenügend hohen Rückhalteraten bzw. einer niedrigen Selektivität müssen Filtrationsprozesse mehrstufig betrieben werden. Da mehrstufige Prozesse im Vergleich zu anderen Alternativen eher unwirtschaftlich sein können, hat das Rückhaltevermögen bzw. die Selektivität eine entscheidende Bedeutung für die Filtration.

$$R_i = \frac{w_{iF} - w_{iP}}{w_{iF}} \quad (2)$$

Die Leistungsfähigkeit einer Membran beschreibt den erzielbaren Permeatfluss (J) unter bestimmten Betriebsbedingungen. Der Permeatfluss ergibt sich aus dem Permeatstrom bezogen auf die Membranfläche. Da für eine hohe Raumzeitausbeute möglichst eine minimale Verweilzeit im Filtrationsteil nötig ist, wird ein hoher Permeatstrom für die Membrananwendung angestrebt.

### 3. Membranverfahren

Der Permeatstrom wird durch konvektive und diffusive Transportanteile bestimmt. Der konvektive Transport erfolgt hierbei durch Membranporen. Der diffusive Anteil des Transportes durch die Membran erfolgt durch die Sorption der Komponenten in das Membranpolymer. Die Transporteigenschaften und die Selektivität der Membran werden durch deren Aufbau und die Wechselwirkung zwischen Membranpolymer und permeierender Komponente bestimmt.

Im Gegensatz zur Selektivität und zur Rückhalteleistung der Membran kann die Leistungsfähigkeit bzw. der Permeatstrom durch eine Vergrößerung der Membranfläche verbessert werden. Zusätzlich zum Permeatfluss wird die Permeabilität ( $P$ ) als Maß für die Leistungsfähigkeit verwendet werden. Die Permeabilität wird über den Permeatfluss gegen den Transmembrandruck und die Membranfläche beschrieben und eignet sich aufgrund der Miteinbeziehung dieser Faktoren besser zum Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Membranen.

$$J_{Permeat} = \frac{\Delta m_{Permeat}}{\Delta t \times A_{Membran}} \quad (3)$$

$$P_{Permeat} = \frac{J_{Permeat}}{\Delta p_{TMP} \times A_{Membran}} \quad (4)$$

Zur idealisierten Beschreibung der Transportvorgänge in einer Membran werden je nach poröser oder dichter Membran das Porenmodell oder das Lösungs-Diffusionsmodell verwendet. In realen Membransystemen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass beide Transportmechanismen nebeneinander vorliegen.

### 3. Membranverfahren

#### 3.2. Organophile Nanofiltration

Eine weitere Einteilungsmöglichkeit der Membranverfahren neben ihrer Triebkraft ist die Einteilung nach der Trenngrenze der Membran. Die Nanofiltration wird aufgrund ihrer Trenneigenschaft zwischen der Ultrafiltration und der Umkehrosmose eingeordnet. Die untere Trenngrenze der Nanofiltration wird im Allgemeinen ab einer Molekülgröße von einem Nanometer bzw. einer Molmasse von 200 g/mol festgelegt [13]. Aufgrund der Trenngrenze der Nanofiltrationsmembranen eignen sich diese auch bereits zur Abtrennung von kleinen organischen bzw. metallorganischen Verbindungen. Die Membranen sind zwischen den dichten und porösen Membranen einzuordnen. Im Vergleich zur Umkehrosmose zeigt die Nanofiltration eine größere Trenngrenze, besitzt jedoch aufgrund höherer Permeabilitäten bei niedrigeren Druckdifferenzen Vorteile gegenüber der Umkehrosmose [13]. Insbesondere ist im Vergleich die Energieersparnis ein entscheidender Faktor für die Wahl von Nanofiltrationsmembranen.

Die Trenneigenschaften von Nanofiltrationsmembranen werden über den Molecular-Weight-Cut-Off (MWCO) beschrieben. Der MWCO definiert, ab welcher effektiven Molmasse ein Molekül von einer Membran zurückgehalten werden kann. In Abhängigkeit vom Hersteller wird der MWCO für einen 90 % bzw. 98 % Rückhalt angegeben. Dieser Wert kann jedoch nur als grober Richtwert angesehen werden, da der reale Rückhalt von Nanofiltrationsmembranen von verschiedenen Parametern wie z.B. dem Lösungsmiteleinfluss oder der Molekülgeometrie abhängt [77, 78]. Daher wird der Rückhalt einer Nanofiltrationsmembran immer in Bezug auf das Filtrationssystem bestimmt werden.

Die Nanofiltration ist im Bereich der Wasserbehandlung der Textil-, der Nahrungs- und Papierindustrie, sowie allgemein in der chemischen Industrie und der Deponiewasserbehandlung ein etabliertes Downstreamingverfahren [3]. Der Einsatz der Nanofiltration in der Prozesswasser- und Deponiewasserbehandlung leitet sich aus der selektiven Trenneigenschaft von einwertigen und mehrwertigen Ionen ab. Da mehrwertige Ionen nicht durch eine Nanofiltrationsmembran transportiert werden, eignet sich dieses Filtrationsverfahren besonders zur Abtrennung von Schwermetallionen. Organophile Nanofiltrationsmembranen müssen im Vergleich zu etablierten Membranen in wässrigen Systemen eine Stabilität gegenüber organischen Lösungsmitteln aufweisen. Aus diesem Grund ist die Anzahl der verwendbaren Membranmaterialien beschränkt.

### 3. Membranverfahren

Zur Herstellung von Nanofiltrationsmembranen werden synthetische, organische oder modifizierte anorganische Membranpolymere verwendet. Die Lösemittelbeständigkeit der organischen Polymere wird durch chemische beständige Polymerbestandteile gewährleistet. Zu den Membranpolymeren zählen unter anderem Polyamidimide, Polyimide, Polyimid-Polyurethane, Polysiloxane und Methacrylate [79].

Als Nanofiltrationsmembranen werden integral asymmetrische Membranen und Kompositmembranen verwendet. Der Aufbau beider Membrantypen ermöglicht eine gute Selektivität bzw. einen hohen Rückhalt durch eine dünne aktive Trennschicht bei einer möglichst kleinen Flussabnahme. Eine mechanische Stabilisierung erfolgt durch eine poröse Stützschiicht. Neben einer thermischen und mechanischen Stabilität sind die intrinsischen Eigenschaften einer Membran für deren Eigenschaften von Bedeutung. Hydrophile bzw. polare Membranpolymere transportieren z.B. bevorzugt polare Lösungsmittel [80]. Ein direkter Rückschluss auf die Polarität der Membran aufgrund des verwendeten Membranpolymers ist jedoch in der Regel nicht direkt möglich, da zur Verbesserung der Membranleistung z.T. Füllstoffe zur Herstellung der Membranen verwendet werden. Diese können das Quellungsverhalten bzw. die Lösungsmittelwechselwirkung der Membran entscheidend verändern.

Ein oft beschriebener Nanofiltrationsmembrantyp stellen die StarMem-Membranen dar. Die Membranen STARMem<sup>TM</sup> 122 und 240 bestehen aus dem Polyimid P84 bzw. einem Gemisch aus P84 und Matrimid 5218 und aus einem Stützflies aus Polyethylenterephthalat (PET) [81]. Die temperaturkritische Komponente stellt das Stützflies mit einer Glasübergangstemperatur von 74 °C dar. Die Glasübergangstemperatur des Polyimids P84 liegt bei 315 °C. Neben einer hohen chemischen Beständigkeit des P84 zeigt sich eine geringere Hydrophilie des Polymers im Vergleich mit anderen Polymeren wie zum Beispiel Polyvinylalkoholen. Jedoch können Quellungseffekte aufgrund von Wechselwirkung von polaren organischen Lösungsmitteln mit den Imidgruppen des Polymers beobachtet werden. In der Literatur ist die STARMem<sup>TM</sup> 122 als hydrophob bezeichnet [81]. In der Abbildung 11 sind das Polyimid P84 und das Matrimid 5218 dargestellt.

### 3. Membranverfahren

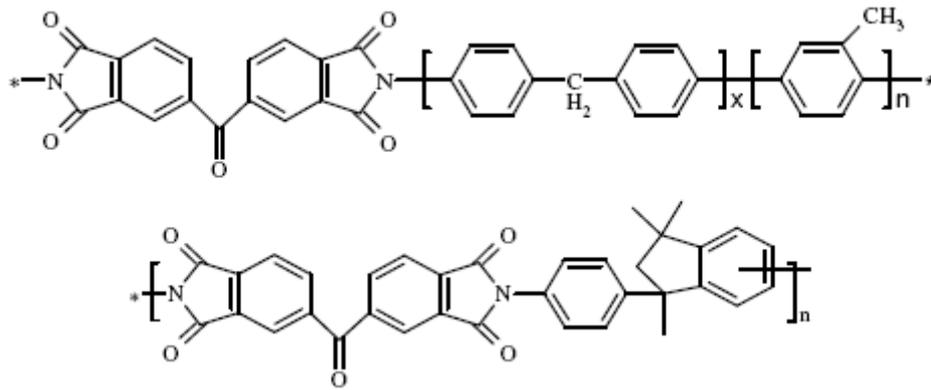


Abbildung 11: StarMem™ Membranpolymere P84 und Matrimid 5218

#### 3.3. Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Nanofiltration

Die Trenneigenschaft und die Leistungsfähigkeit einer Nanofiltration werden entscheidend durch die Bedingungen des Prozesses beeinflusst. Die Parameter Druck, Temperatur, Konzentration, Polarität, osmotischer Druck und die Betriebsdauer haben den größten Einfluss. Durch eine Variation dieser Einflussgrößen können die Selektivität, der Rückhalt und der Permeatfluss verändert bzw. verbessert werden.

##### 3.3.1. Druck

Aus der angenommenen Transportgleichung des Spiegler-Kedem-Modells (Formel 5) [82] für Nanofiltrationsprozesse kann gezeigt werden, dass eine Erhöhung des Druckes eine Flusszunahme bewirkt.

$$J_i = \underbrace{\frac{c_{i,M} D_{i,M} \tilde{V}_i}{RT \delta_M}}_{\text{diffusiv}} (\Delta p - \Delta \Pi) + \underbrace{\frac{c_{i,M} B_0}{\eta \delta_M}}_{\text{konvektiv}} \Delta p \quad (5)$$

Ein weiteres Modell zur Betrachtung des Transportes in organophilen nanoporösen Membranen wurde von *White et al.* vorgeschlagen [83]. Über die Messung von Konzentrationen, Transmembrandrücken, Temperaturen und molaren Volumina wurden die Flüsse durch die Membran über einen Vorfaktor charakterisiert. Das Sorptions- und

### 3. Membranverfahren

Diffusionsverhalten der Feedkomponenten sowie die Membrandicke wurden in dem Vorfaktor berücksichtigt. Für ein System aus C7 bis C22 Olefinen kann über das Modell gute Vorhersagen getroffen werden.

Unabhängig von der Flussteigerung durch eine Druckerhöhung beobachteten *Whu et al.*, dass mit zunehmender Zeit der Permeatfluss sinkt [84]. *Whu et al.* zeigen auf, dass je offener eine Membran gestaltet ist, die Differenz zwischen Anfangs- und Endfluss größer wird. Eine Ursache für diese Beobachtung könnte eine Kompaktierung der Membran sein. Unter Druckeinfluss verengen sich die Nanofiltrationsporen, was zu einer Abnahme des Permeatflusses führen kann. *Bhanushali et al.* bestätigen diese Aussage [85], geben jedoch zu bedenken, dass bei Drücken ab 60 bar dieser Zusammenhang nicht mehr linear sein könnte.

#### 3.3.2. Temperatur

Die Filtrationstemperatur steht im Zusammenhang mit der Leistungsfähigkeit der Filtration. Durch eine Erhöhung der Temperatur wird in der Regel der Diffusionskoeffizient erhöht und die Viskosität des Feeds erniedrigt. Dies führt zu einem höheren Permeatfluss durch eine Verbesserung des diffusiven und konvektiven Transports durch die Membran. Bei der Angabe der Permeabilität einer Membran ist dementsprechend die Temperatur der zur Bestimmung durchgeführten Filtration wichtig. Eine Temperaturerhöhung zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit führt jedoch nur in den Grenzen der Temperaturstabilität der Membran zu einem höheren Fluss. Oberhalb der Temperatur in der das Membranpolymer stabil ist, kann das Membranpolymer irreversibel verändert werden und der Fluss bzw. der Rückhalt der Membran kann sich verringern.

#### 3.3.3. Konzentration und osmotischer Druck

Die Akkumulation von Feed- bzw. Retentatkomponenten vor der Membran kann einen Permeatfluss mindernden Effekt hervorrufen. Eine erhöhte Konzentration auf der Feedseite der Membran führt aufgrund des unterschiedlichen chemischen Potentials auf beiden Seiten der Membran zu einem diffusiven Rücktransport aus dem Permeat. Aufgrund des höheren konvektiven Antransports zur Membran kann jedoch kein Konzentrationsausgleich erreicht werden. Die Konzentrationserhöhung kann zu einem Abfall des Transmembranendruckgefälles über die Erhöhung des osmotischen Druckes führen und den Rückhalt der Membran negativ beeinflussen [86]. Absorptionseffekte bzw. ein Fouling der

### 3. Membranverfahren

Feedkomponenten auf der Membranoberfläche können weiterhin zu einem Blockieren der Filtrationskanäle führen. Dies kann eine Abnahme des Permeatflusses hervorrufen. Die Akkumulation von Feedkomponenten über der Membran wird als Konzentrationspolarisation bezeichnet. Durch ein turbulentes Strömungsprofil soll in nicht Deckschicht gesteuerten Filtrationsprozessen der Effekt der Konzentrationspolarisation minimiert werden. In Dead-End-Filtrationen ist der Effekt der Konzentrationspolarisation häufiger zu beobachten als für Cross-Flow-Filtrationen. Durch die Einstellung hoher Überströmungsgeschwindigkeiten, hoher Umdrehungszahlen für den Rührer und geeignete Rührergeometrien können turbulente Strömung in beiden Filtrationsarten erzeugt werden.

#### 3.3.4. Polarität

Der Rückhalt und der Permeatfluss eines Filtrationsprozesses können durch die Wechselwirkung von Membran und Feedkomponente durch die Polarität beeinflusst werden. *Machado et al.* und *Bhanushali et al.* zeigen, dass bei ähnlicher Polarität von Membran und transportierter Komponente der beobachtbare Permeatfluss höher ist [87, 88]. Für unpolare Membranen ergibt sich mit abnehmendem Permeatfluss folgende Reihe: Alkane > Ketone > Alkohole > Wasser. Für den Fluss kann sich dabei ein Unterschied von Faktor zehn ergeben. Der Rückhalt bzw. die Selektivität kann aufgrund des unterschiedlichen Diffusionsverhaltens durch die Membran beeinflusst werden. *David et al.* konnten am Beispiel von Oberflächenmodifizierten Nanofiltrationsmembranen zeigen, dass in ihren Versuchen durch das Verhältnis der Polarität der Feedkomponenten zur Membranpolarität die Selektivität des Rückhaltes beeinflusst werden kann [89]. Durch die Oberflächenmodifikation konnte der Rückhalt für unpolare organische Moleküle gegenüber polaren größeren organischen Feedkomponenten verbessert werden. In Zusammenhang mit der Polarität der Membran kann sich dem zufolge ein direkter Einfluss auf den Rückhalt der Nanofiltration ergeben.

#### 3.3.5. Betriebsdauer

Mit zunehmender Betriebsdauer sinkt der Permeatfluss auf einen konstanten Endwert. Über den Membranbetrieb erfolgt eine Verengung der Nanofiltrationsporen über die Zeit. Es ist jedoch möglich, dass dieser Prozess reversibel ist, da sich bei einem Neustart der Filtration zunächst wieder höhere Permeatflüsse einstellen [90]. Zur Minderung der zeitlichen

Kompaktierung kann der Druck reduziert werden, wodurch sich die Membran wieder entspannen kann.

## 4. Molmassenvergrößerte Liganden

Neben den Einflussgrößen des Filtrationsprozesses, kann die Leistungsfähigkeit der Nanofiltration über die Art der Membran bzw. über die Struktur und Größe der Feedkomponenten gesteuert werden. Für den Einsatz der Nanofiltration in der homogenen Katalyse ist die Zielstellung eines Membranverfahrens die Abtrennung des Ligand-Katalysatorsystems von den Reaktionsprodukten und ggf. deren Rezyklierung.

Die Membran als semipermeable Trennschicht kann in Bezug auf ein bestehendes Ligand-Katalysator-System optimiert werden. In der Regel kann dies über „engere“ Membranen erreicht werden. Dies kann jedoch zu einer niedrigen Flussleistung führen und somit die Prozesseigenschaften negativ beeinflussen. Alternativ können Liganden unter Erhalt ihrer Reaktivität hinsichtlich eines erhöhten sterischen Anspruches modifiziert werden. Dieser Lösungsansatz bietet den Vorteil, dass in der Anwendung solcher molmassenvergrößerter Liganden verhältnismäßig offene Membranen verwendet werden könnten. Im Kapitel Einleitung sind mehrere Beispiele für erfolgreich getestete molmassenvergrößerte Ligand-Katalysatorsysteme in Nanofiltrationsversuchen beschrieben.

Eine Molmassenvergrößerung von Liganden wird in der Regel über die Verknüpfung des Liganden mit einem löslichen, großen und sterisch anspruchsvollen Molekül (Support) erreicht. Als Ligandsupport eignen sich generell verzweigte Moleküle, Dendrimere, Dendronen, lösliche bzw. hochverzweigte Polymere und dendronenartige Polymere [27]. Im Vergleich zeigt sich, dass jeder Support seine Vor- bzw. Nachteile aufweist. Generell unterscheiden sich die verschiedenen Systeme in Aufwand zur Synthese des Supports und in der Einheitlichkeit ihrer Struktur. Einfache Polymere sind zum Beispiel leicht synthetisierbar, können aber aufgrund ihrer räumlichen Struktur schlechte Rückhalte aufweisen. Lineare Polymere können sich während eines Filtrationsprozesses entknäulen und somit die Membranporen leichter passieren.

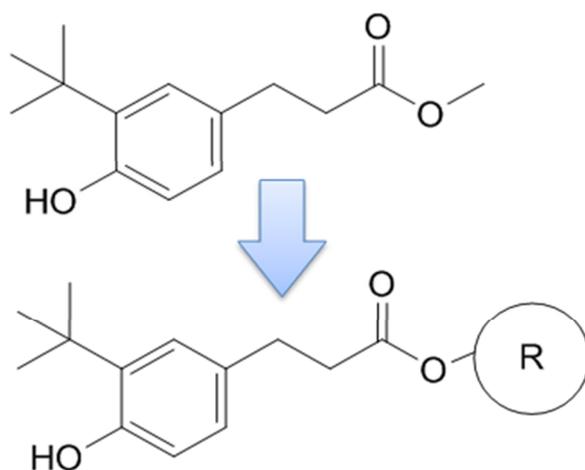
Hochverzweigte Polymere weisen diesen Nachteil nicht auf, sind jedoch in der Regel polydispers und weisen eine große Verteilung ihrer funktionellen Gruppen über das Makromolekül auf. Dendrimere und Dendronen sind im Gegensatz zu Polymeren hochverzweigte Strukturen mit einem einheitlichen und definierten Aufbau. Die Synthese dieser Supportklassen ist im Vergleich zu den Polymeren jedoch schwieriger und teurer. Ein weiterer Nachteil von Dendrimern bzw. Dendronen ist der Effekt der Rückfaltung dieser Strukturen. Durch die Rückfaltung können ähnliche Probleme in Bezug auf den Rückhalt wie

#### 4. Molmassenvergrößerte Liganden

für lineare Polymere entstehen. Ein genereller Nachteil der beschriebenen Support-Systeme ist ggf. ein Verlust an Stabilität der vergrößerten Liganden.

Für Prozesse mit hohen Reaktionstemperaturen kann angenommen werden, dass unter langfristiger thermischer Belastung diese Art der Liganden zu Abbaureaktionen neigen. Insbesondere für kostenintensive Liganden stellt dies ein großes Problem dar. Weiterhin kann durch die Molmassenvergrößerung mit großen Supports die Reaktivität des Katalysators herabgesetzt werden. Das Ziel der Molmassenvergrößerung von Liganden ist die Herstellung von Liganden welche günstig und einfach synthetisierbar sind, einfach modifizierbar sind, gute Rückhalte aufweisen, die Stabilität des Katalysatorsystems nicht erniedrigen und die Reaktivität erhalten.

Eine Möglichkeit zur Synthese solcher Liganden für den Einsatz in der Hydroformylierung bietet die Derivatisierung von 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester (THOPA). Die Methylesterfunktion des THOPA's kann über eine selektive Umesterung [91, 92, 93] mit sterisch anspruchsvollen Alkoholen einfach zur Molmassenvergrößerung genutzt werden. Verzweigte aliphatische Alkohole zur Derivatisierung sind allgemein als Folgeprodukte aus Hydroformylierungsprozessen zugänglich und können durch weitere funktionelle Gruppen im Molekül hinsichtlich ihrer Polarität modifiziert werden. Die Hydroxyphenylgruppe des THOPA's kann zur Umsetzung zum Monophosphitliganden genutzt werden.



**Abbildung 12:** Molmassenvergrößerungsschema für THOPA

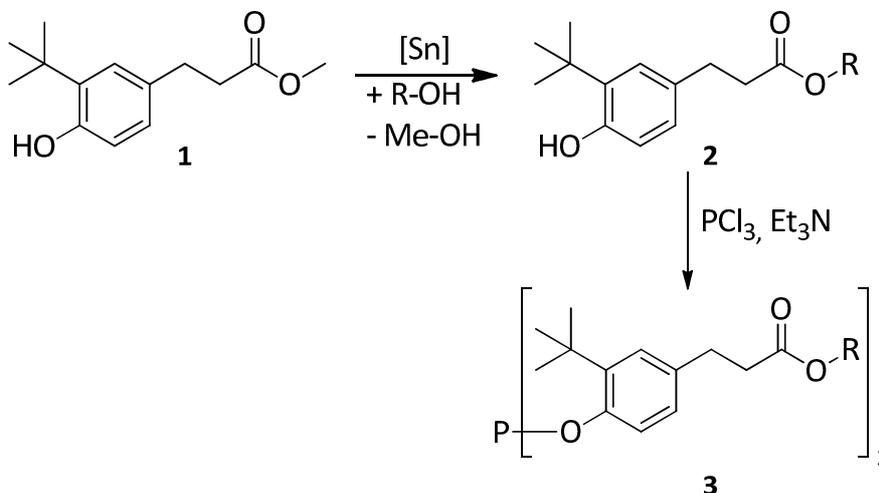
Durch die Variabilität der Synthese, die Möglichkeit gezielt die Größe des Supports festzulegen, die Einfachheit der Modifikation und den inerten Charakter des Supports für die Phosphitsynthese bietet diese Synthesestrategie mehrere Vorteile. Ein Nachteil der Derivate

## 4. Molmassenvergrößerte Liganden

des THOPA's ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Estergruppe der Liganden in Gegenwart von Säure oder Basen. Die bei der Hydroformylierung möglichen Nebenprodukte wie Alkohole oder Carbonsäuren können den Liganden abbauen. Durch eine wasserfreie Reaktionsführung und durch eine geeignete Verweilzeit der Reaktion können diese Abbaumechanismen jedoch minimiert werden.

### 4.1. Synthese von Molmassenvergrößerten Liganden auf Basis von THOPA

Die Synthese der molmassenvergrößerten THOPA-Liganden (Abbildung 13) erfolgt im ersten Schritt über die Umesterung des (3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester (1) mit einem aliphatischen Alkohol. Der hierzu verwendete Dioctylzinnoxid Katalysator weist neben einem vollständigen Umsatz eine hohe Produktselektivität auf. Umsetzung mit Brönstedsäuren und Lewisbasen zeigen im Gegensatz dazu Nebenprodukte oder niedrige Umsätze auf. Im zweiten Schritt wird das Umesterungsprodukt (2) mit Et<sub>3</sub>N und PCl<sub>3</sub> zum molmassenvergrößerten THOPA-Phosphit (3) umgesetzt. Die synthetisierten Liganden wurden über <sup>1</sup>H-NMR, <sup>31</sup>P-NMR, eine Elementaranalyse und ESI-TOF vollständig charakterisiert.



**Abbildung 13:** Reaktionsschema der Umesterung und THOPA-Phosphitsynthese

Neben den molmassenvergrößerten Monophosphitliganden wurden für die Hydroformylierungs- und Filtrationsversuche zusätzlich Bisphosphitliganden synthetisiert (Abbildung 14). Ausgehend von zwei Äquivalenten THOPA (1) erfolgt die Kupplung durch die Umsetzung mit FeCl<sub>3</sub> und Chlorperbenzoesäure [94]. Die Umesterung des Kupplungsproduktes (2) kann analog zur Synthese der molmassenvergrößerten Mono-

#### 4. Molmassenvergrößerte Liganden

THOPA-Derivate durchgeführt werden. Im Anschluss an die Umesterung erfolgt die Umsetzung des Umesterungsproduktes (3) zum Bisphosphit (4) mit 2 Äquivalenten 2,2'-Biphenol und 1-Methyl-2-Pyrrolidon. Die synthetisierten Bisphosphite wurden über  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ , eine Elementaranalyse und ESI-TOF vollständig charakterisiert.

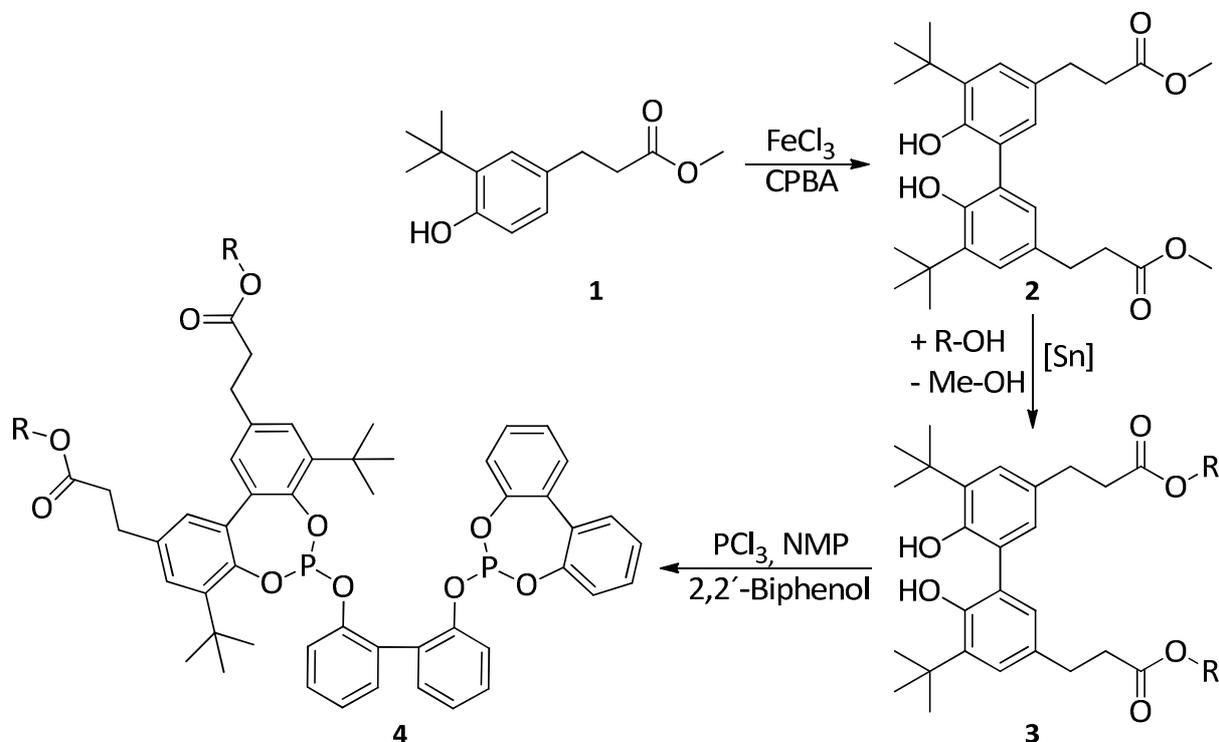


Abbildung 14: Reaktionsschema der Bis-THOPA-Phosphitsynthese

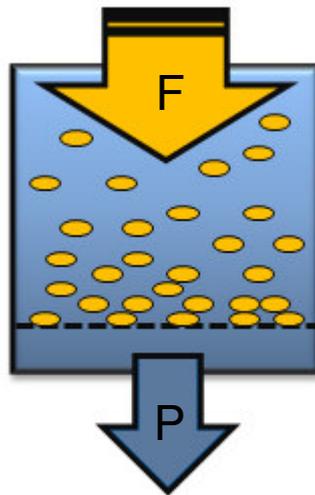
Für die Umesterung von THOPA wurden die Alkohole 1-Oktanol, 3,5,5 Trimethyl-Hexanol und 2- Propyl-Heptanol verwendet. Die synthetisierten THOPA-Monophosphite wurden mit dem zur Umesterung verwendeten Alkohol als Präfix bezeichnet. Durch die Molmassenvergrößerung wurde im Vergleich zum Liganden Alkanox zum Teil eine zweifache Vergrößerung der Molmasse erreicht. Die Testung der Ligand-Rhodiumkomplexe erfolgt im Filtrationsversuch in einem Dead-End-Filtrationsaufbau. Als Nanofiltrationsmembranen werden organische Membranen mit einem MWCO von 350 bzw. 400 g/mol verwendet (StarMem<sup>TM</sup> 240, S350).

#### 4. Molmassenvergrößerte Liganden

Ligand	Molmasse
Alkanox	<b>648 g/mol</b>
THOPA-Phosphit	<b>737 g/mol</b>
Octyl-THOPA-Phosphit	<b>1031 g/mol</b>
3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit	<b>1074 g/mol</b>
2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit	<b>1116 g/mol</b>
Bis-THOPA-Phosphit	<b>899 g/mol</b>

**Tabelle 2:** Molmassen der getesteten Liganden

Die Dead-End- bzw. statische Filtration wird in vielen Bereichen wie z.B. in der Pharma- und Lebensmittelindustrie für die Sterilfiltration eingesetzt [95]. Der Produktfeed strömt in der statischen Filtration senkrecht durch die Membran.



**Abbildung 15:** Schema der Dead-End-Filtration

Dies kann zur Bildung eines Filterkuchens führen. Für deckschichtgetriebene Filtrationen ist dies ein erwünschter Effekt, kann aber in der Nanofiltration zu Konzentrationspolarisationseffekten oder Adsorptionen der Feedkomponenten auf der Membran führen. Durch eine geeignete Durchmischung der Filtrationslösung wird die Konzentrationspolarisation in der Regel minimiert. Im Laboreinsatz eignet sich die Dead-End-Filtration besonders durch ihre einfache Anwendbarkeit.

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Hydroformylierung

Die synthetisierten Phosphitliganden werden in der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung getestet. Als Substrat wird 1-Okten verwendet, welches in einer 12-stündigen Reaktion in Toluol in einem Autoklaven zu einem linearen und verzweigten Aldehyd sowie Hydrierprodukten umgesetzt wird. Als Referenzligand wird das Monophosphit Tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphit (Alkanox) verwendet. Die allgemeinen Reaktionsbedingungen der Hydroformylierung sind in der Tabelle 3 gegeben.

Rh-Konzentration	Rhodium- zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Rkt.-Zeit
<b>40 ppm</b>	<b>1:10</b>	<b>50 bar (konst.)</b>	<b>100 °C</b>	<b>12 h</b>

**Tabelle 3:** *Versuchsbedingungen der Hydroformylierung*

Die Versuchsreihen werden bezüglich Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität ausgewertet. Dies erfolgt mittels einer gaschromatographischen Bestimmung der Komponenten (1-Okten, n/iso-Aldehyd und Nebenprodukte) im Reaktionsgemisch. Neben der Erstellung der Lösungen für die Nanofiltrationsversuche ermöglicht die Auswertung der Hydroformylierungsversuche einen Vergleich des Ligandeneinflusses auf die Umsetzung des Testsubstrates. Der Umsatz des 1-Oktens, die Aldehyd-Ausbeute und die n-Selektivität werden nach den Formeln (6, 7 und 8) berechnet.

$$U_{Okt} = \frac{x_{Okt}(t = 0) - x_{Okt}(t)}{x_{Okt}(t = 0)} \quad (6)$$

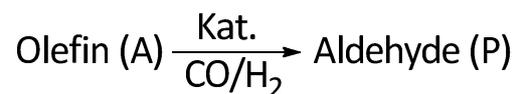
$$A_{Aldehyd} = \frac{\sum x_{Aldehyd}}{x_{Okt}(t = 0)} \quad (7)$$

$$S_{Nonanal} = \frac{x_{Nonanal}}{\sum x_{Aldehyd}} \quad (8)$$

## 5. Experimenteller Teil

Zusätzlich zur gaschromatographischen Auswertung des Reaktionsgemisches nach Beendigung der Reaktion wurde während der Hydroformylierung der Synthesegasverbrauch mittels eines Volumendurchflusssensors aufgezeichnet. Dies ermöglicht den Vergleich der einzelnen Ligand-Rhodiumkatalysatoren hinsichtlich ihrer Reaktionsgeschwindigkeit. Die aus den Gasverbrauchsmessungen gewonnenen Ergebnisse bieten jedoch nur einen qualitativen Vergleich der einzelnen Reaktionen. Unterschiede in der Gaslöslichkeit von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit vom verwendeten Lösungsmittel und die Temperaturabhängigkeit des Systems limitieren eine quantitative Auswertung [96]. Ein Vergleich der Liganden in Bezug auf ihren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch untereinander bei gleichen Bedingungen möglich.

Die Reaktion des 1-Oktens mit dem Rhodiumkatalysator und dem Synthesegas wird als Reaktion pseudo erster Ordnung angesehen. Die Konzentration des Wasserstoffs und des Kohlenstoffmonoxids liegen im starken Überschuss vor und bleibt während der Reaktion annähernd konstant. Der Katalysator wird während der Reaktion nicht verbraucht. Es wird folgendes Reaktionsschema angenommen:



**Abbildung 16:** Reaktionsschema der Umsetzung von 1-Okten

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich nach dem Zeitgesetz für Reaktionen erster Ordnung (Formel 9).

$$v_0 = \frac{d[A]}{[A]} = -k' \cdot dt \quad (9)$$

Nach der Integration der Formel 9 und unter Verwendung der umgestellten Formel 6 zur Berechnung des Umsatzes erhält man die Formel 13 für die Geschwindigkeit der Reaktion.

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -k' \int_0^t dt \quad (10)$$

## 5. Experimenteller Teil

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -k' \cdot t \quad (11)$$

$$1 - U = \frac{[A]_t}{[A]_0} \quad (12)$$

$$-\ln[1 - U] = k' \cdot t \quad (13)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante durch die Formel 13 ist auf Reaktionen mit keinen bzw. einem geringen Anteil an Nebenprodukten beschränkt. Dies trifft für die untersuchte Reaktion zu.

Die Umrechnung des gemessenen Volumendurchflusses in eine Stoffmengenänderung pro Zeit erfolgt nach Formel 14.

$$V_{Syn,t} = \sum_0^t (V_t \cdot t) \quad (14)$$

Der Volumendurchfluss wird als Normvolumenfluss angegeben. Daraus ergibt sich, dass der Druck für die Flussmessung 1,01325 bar beträgt und eine Temperatur von 273 K angenommen wird. Der Messintervall für den Volumenfluss beträgt eine Sekunde. Nach dem idealen Gasgesetz ergibt sich für die für die zeitliche Änderung der Stoffmenge an Synthesegas die Formel 15.

$$\dot{n}_{Syn} = \frac{p_{Norm} \cdot \dot{V}_{Syn}}{R \cdot T_{Norm}} \quad (15)$$

Zwischen der Stoffmenge an verbrauchtem Synthesegas wird folgende Abhängigkeit (Formel 16) zur Stoffmenge an verbrauchtem 1-Okten und gebildeten Aldehyden angenommen:

## 5. Experimenteller Teil

$$\frac{1}{2} \dot{n}_{Syn} = \frac{1}{\dot{n}_{Okt}} = \dot{n}_{Aldehyde} \quad (16)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit errechnet sich anhand des Synthesegasverbrauchs nach Formel 17.

$$-\ln[1 - U] = -\ln \left\{ \frac{\left[ n_{Okt,0} - \left( \frac{1}{2} n_{Syn,t} \right) \right]}{n_{Okt,0}} \right\} = k' \cdot t \quad (17)$$

Eine weitere Untersuchung der Reaktionskinetik erfolgte durch die Vermessung der Hydroformylierungsreaktionen in Autoklaven mit automatischer Probennahme. Dies ermöglicht den zeitlich abhängigen Verlauf der Reaktionen über die gaschromatographische Untersuchung mehrerer Proben zu bestimmen. Unter der Annahme das die Ionisationswärme der einzelnen Komponenten in den Proben im Flammenionisationsdetektor annähernd gleich ist [97], ermöglicht diese kinetische Untersuchung neben der qualitativen eine quantitative Auswertung. Mit Hilfe der Formel 13 wird aus diesen Versuchen die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  berechnet. Die errechneten Geschwindigkeitskonstanten aus den Gasverbrauchsmessungen werden mit den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten aus den Mehrfachautoklavenmessungen mit automatischer Probennahme verglichen. Dies ermöglicht eine Einschätzung der Genauigkeit der  $k'$ -Werte aus den Gasverbrauchsmessungen bzw. einen Vergleich beider Methoden.



**Abbildung 17:** Mehrfachautoklavensystem mit automatischer Probennahme der Evonik Oxeno GmbH

## 5. Experimenteller Teil

### 5.2. Membranfiltration

Im Anschluss an die Hydroformylierung werden die Lösungen in eine Dead-End-Filtrationszelle der Firma Berghof überführt und filtriert. Ziel der Versuche ist die Bestimmung der Rückhalte der in Lösung befindlichen Rhodiumspezies und des Liganden-Rhodiumkomplexes. Weiterhin wird die Flussleistung der verwendeten Membran unter konstanten Filtrationsbedingungen ermittelt. Als Testmembran werden die Membran StarMem™ 240 und S350 der Firma Evonik MET Ltd. verwendet. Die Trenngrenzen der Membranen StarMem™ 240 und S350 (Molecular Weight Cut-Off, MWCO) werden vom Hersteller mit 90 prozentigem Rückhalt ab 400 g/mol bzw. 350 g/mol angegeben.

Der Filtrationsdruck (Transmembrandruck, TMP) während der Versuche beträgt 20 bar und wird über eine Gasphase über der Lösung aufgebaut. Hierzu wurde in den Versuchsreihen Stickstoff und Synthesegas als „Druckgas“ verwendet. Der Permeatfluss aus der Filtrationszelle bzw. die Permeatmasse über die Zeit wird über eine Waage bestimmt und über eine Schnittstelle auf einem Computer mittels Labview der Firma National Instruments aufgezeichnet. Um das Gesamtvolumen in der Filtrationszelle von 56 ml konstant zu halten bzw. eine starke Aufkonzentrierung des Liganden und der Rhodiumspezies zu verhindern, wird während der Versuche Lösungsmittel in die Zelle diskontinuierlich nachgeführt. Hierzu wird das wasser- und sauerstofffreie Lösungsmittel Toluol nach 20 ml Filtrationsvolumen in die Zelle nachgefüllt.



**Abbildung 18:** Berghof-Zelle mit gekoppeltem Autoklaven

## 5. Experimenteller Teil

Aus den Testlösungen werden zu Beginn und zum Ende der Versuche Proben aus dem Feed und während der Versuche aus dem Permeat entnommen. Die Bestimmung der Rhodiumkonzentrationen dieser Proben erfolgt über ICP-OES. Auf Basis der gewonnenen analytischen Ergebnisse wird der Rhodiumkonzentrationsverlauf nach der Formel 18 prozentual bilanziert und mit dem Endwert der Messung verglichen. Aus der Bilanzierung der Konzentrationsverläufe wird der Rückhalt der Rhodiumspezies errechnet.

$$m_{Rh,Feed,t_i} = m_{Rh,Feed,t_{i-1}} - (w_{Rh,Permeat,t_i} \cdot \dot{V}_{Permeat} \cdot \Delta t) \quad (18)$$

Zur Verwendung einer Membran in einem Versuche wird diese Membran konditioniert. Die Membran wird über 24 Stunden in Toluol eingelegt um die Sorption des Lösungsmittels in die Membran zu gewährleisten. Anschließend erfolgt eine Konditionierung der Membran bei 20 bar TMP bis ein konstanter Permeatfluss erreicht wird. Wie *E. Gibbins et al.* [98] zeigen konnte sind reproduzierbare Ergebnisse in Membranabtrennungen bezüglich eines konstanten Flusses erst nach einer geeigneten Konditionierung möglich. Effekte die eine einheitliche Membranleistung beeinflussen können, sind zum einen Quellung des Membranpolymers und zum anderen der Kompaktierungsgrad der Membran. Um eine Vergleichbarkeit unter den Versuchen nach einem Wechsel der Membran gewährleisten zu können, wurden die Konditionierungsbedingungen bei allen Membranen gleich gewählt. Hierzu wurden die Membranen über 24 Stunden in Toluol eingelegt um die Sorption des Lösungsmittels in die Membran zu gewährleisten. Anschließend erfolgt eine Konditionierung der Membran bei 20 bar bis ein konstanter Permeatfluss erreicht wird.

Die Membran befindet sich nach der Konditionierung und während der Standzeiten zwischen den Versuchen konstant in einem Lösungsmittelmilieu, um eine Austrocknung der Membran zu verhindern. Die abgeschlossene Konditionierung ermöglicht anschließend einen konstanten Betrieb. Die Standzeiten zwischen den Versuch haben jedoch gezeigt dass eine Quellung und folglich eine leichte reversible Kompaktierung nicht auszuschließen sind. Auswirkungen dieser Effekte sind insbesondere für die StarMem™ 240 in der Anfahrphase der Filtrationsversuche zu erkennen.

## 5. Experimenteller Teil

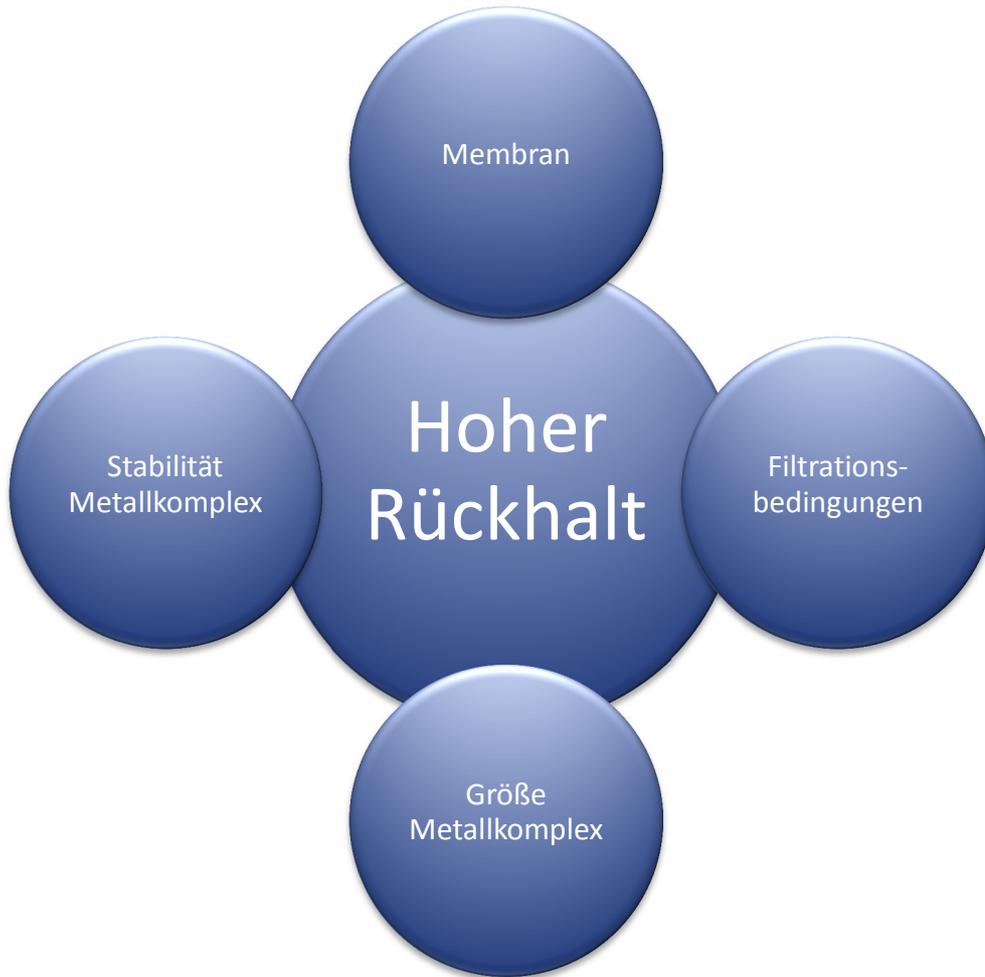
Der Rückhalt des Metallkomplexes wird über verschiedene Parameter beeinflusst (Abbildung 19). Die größte Bedeutung haben hierbei die Membran, die Filtrationsbedingungen, die Stabilität bzw. Bildung und Größe des Metall-Ligandkomplexes. Die Membran steuert den Rückhalt hauptsächlich über den MWCO und zum Teil über ihr Sorptionsverhalten. Diese Eigenschaften sind intrinsisch durch das Membranpolymer bzw. das Membranmaterial gegeben.

Die Filtrationsbedingungen wie z.B. der Filtrationsdruck beeinflussen über die direkten Parameter der Filtration den Rückhalt. Durch einen angelegten Filtrationsdruck wird zum Beispiel die Membran zu einem reversiblen und irreversiblen Anteil gestaucht. Dies führt zu einer Veränderung der Filtrationseigenschaften der Membran bezüglich des Rückhaltes und des Membranflusses. In der Regel kann durch höhere Filtrationsdrücke der Rückhalt verbessert werden. Der Permeatfluss der Membran wird durch die Druckerhöhung ebenfalls verbessert kann aber bei zu hohen Drücken durch den Verlust der Membranintegrität stark absinken.

Zusätzlich können die Filtrationsbedingungen einen Einfluss auf die Form bzw. Stabilität der zu filtrierenden Spezies haben. Am Beispiel des Rhodium-Hydroformylierungskatalysators zeigt sich, dass durch die Wahl der Gasatmosphäre während der Filtration die Clusterbildung des Rhodiums zum Teil gesteuert werden kann [7]. Bei der Wahl der Filtrationsbedingungen müssen dem entsprechend solche möglichen Effekte zusätzlich berücksichtigt werden.

Die Stabilität bzw. des Metall-Ligandkomplexes wird neben den Filtrationsbedingungen auch über die Komplexbildungskonstante bestimmt. Eine Molmassenvergrößerung der Liganden zeigt nur bedingte Verbesserungen des Rückhaltes bei einer ungenügenden Bildung der Metall-Ligandspezies. Aus diesem Grund muss die Ligandkomplexbildung durch einen Überschuss an Ligand im Verhältnis zum Metall gewährleistet sein.

Die Größe des Metall-Ligandkomplexes ist bei konstanten Filtrationsbedingungen, einer geeigneten Membran und einer hohen Komplexstabilität ein weiteres entscheidendes Kriterium für einen hohen Rückhalt. Wie bereits beschrieben, wird die Molmassenvergrößerung genutzt um den Rückhalt des Komplexes zu optimieren.

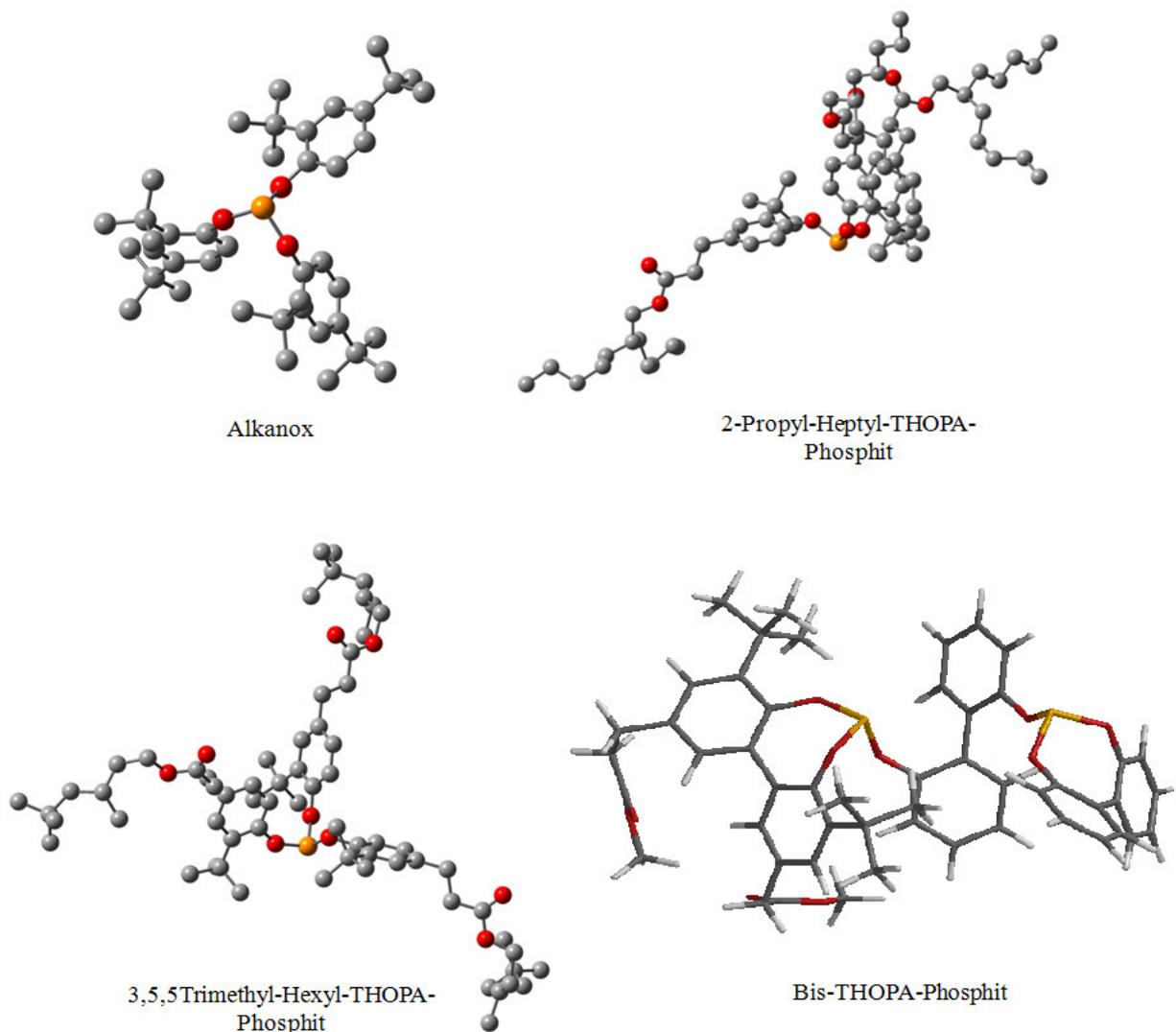


**Abbildung 19:** Einflussparameter für den Ligand-Metallkomplexrückhalt

Aus den Ergebnissen der Rhodiumrückhaltversuche ergeben sich Rückschlüsse auf die Rückhaltverbesserung durch die Variation der verschiedenen untersuchten Parameter ( $N_2$  vs.  $CO/H_2$  Überlagerung, Membranwahl, Ligandgröße und Ligand- zu Rhodiumverhältnis). Hierbei muss berücksichtigt werden, dass sich allgemein der Rückhalt bei konstanten Versuchsbedingungen (Membran, Transmembrandruck und Komponentenmatrix) aus dem Verhältnis von Ligand-koodinierten und aktiven bzw. inaktiven unkoordinierten Rhodiumspezies sowie Rhodiumclustern (entstehen unter Abwesenheit einer Synthesegasatmosphäre) zusammensetzt. Der aktive Ligand-Rhodiumkomplex ist die Spezies, welche selektiv die Hydroformylierung katalysiert. Daher sind die Bildung, der Erhalt und die Rückhaltung dieser Rhodiumspezies wichtig. Das Ziel der Versuche liegt daher in der Bestimmung der optimalen Parameter für die Bildung und den Erhalt des aktiven Ligand-Rhodiumkomplexes sowie in der Validierung des Einflusses der entsprechenden molmassenvergrößerten Liganden auf den Rückhalt.

## 6. Berechnung

Neben dem reinen Molmassengrößenausschluss ist für hohe Rückhalte in der Nanofiltration die räumliche Struktur der Komponenten von entscheidender Bedeutung. Da analytische Untersuchungen von Ligandstrukturen ggf. nur intermediäre Strukturen aufzeigen, ist die quantenmechanische Berechnung eine Möglichkeit eine Vorstellung der räumlichen Struktur der Liganden zu erzeugen. Dies kann eine Abschätzung der Einflüsse der Molmassenvergrößerung der Liganden auf die Filtration durch ihre räumliche Struktur oder die Reaktivität bzw. Selektivität über den Tolmanwinkel ermöglichen.



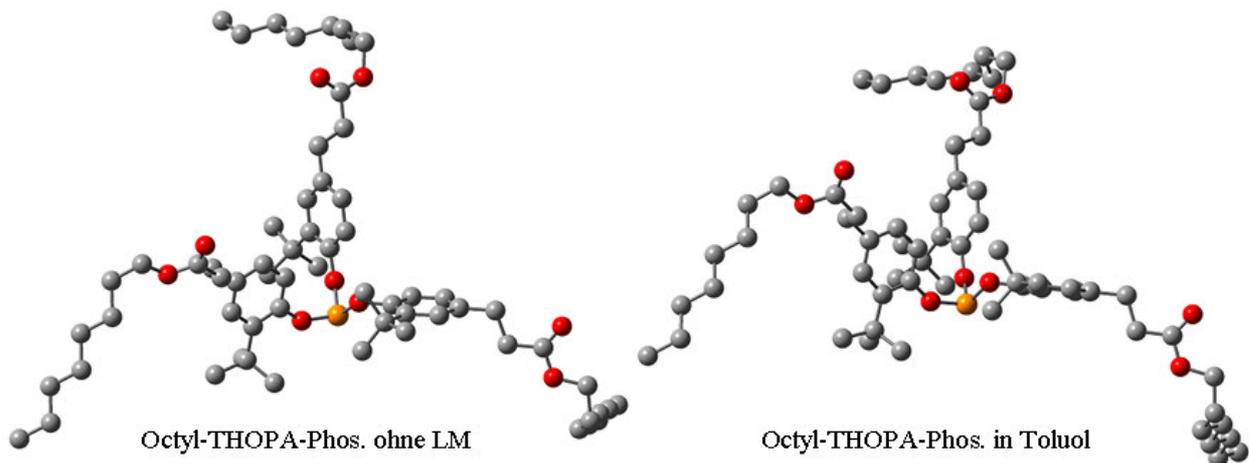
**Abbildung 20:** Geometrieoptimierung verschiedener Liganden

Zur Bestimmung des sterischen Anspruchs einiger Liganden wurden mit der Hartree-Fock Methode mit dem Basissatz 6-31+g(d) quantenchemische Rechnungen durchgeführt. In der

## 6. Berechnung

Abbildung 20 sind die Liganden Alkanox, 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit, 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit und Bis-THOPA-Phosphit dargestellt. Die Monophosphitliganden auf Basis der THOPA-Ester weisen eine halbkugelförmige Geometrie auf und besitzen demzufolge eine definierte dreidimensionale Struktur. Da die Hartree-Fock-Methode auf den Annahmen basieren, dass die Geometrie Moleküle bei null Kelvin und im Vakuum berechnet wurde [99], ist eine Aussage über die Struktur der Liganden im Reaktionssystem nur bedingt möglich. Eine Verknäulung der Liganden bzw. eine generelle Änderung der Struktur unter Temperatur- und Druckeinfluss kann nicht ausgeschlossen werden. Weiterhin ist es möglich, dass die berechneten Geometrien lokale Minima darstellen. Aufgrund der Komplexität der Liganden und der sich z.B. durch Rotation um die P-O-Bindung ergebenden verschiedenen Symmetrien, dient die Berechnung als unterstützende Untersuchung zum Einfluss der Molmassenvergrößerung. Unabhängig von diesen Einschränkungen zeigen die THOPA-Ester 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA und 2-Propyl-Heptyl-THOPA aufgrund des verzweigten Charakters der Ester-Alkohole einen erhöhten sterischen Anspruch. Dies zeigt sich auch in den erhöhten Rückhalten dieser Liganden in den Filtrationsversuchen.

Zur Einschätzung des Lösungsmiteleinflusses auf die Struktur der Liganden wurde mit der PCM-Methode eine Toluol-Lösungsumgebung simuliert. In der Abbildung 21 ist diese Berechnung am Beispiel von Octyl-THOPA-Phosphit dargestellt.



**Abbildung 21:** PCM-Berechnung von Octyl-THOPA-Phos. in Lösungsumgebung (Toluol)

Für den Liganden in der Lösungsumgebung sind mit dieser Berechnung keine Stauchungen oder Knäulungen erkennbar. Da sich die Liganden jedoch in einem dynamischen Wechselwirkungsfeld im realen System befinden, kann nicht eindeutig aus dieser Rechnung auf die Struktur der Liganden in Lösung geschlossen werden. Die

## 6. Berechnung

räumliche Deformierbarkeit kann neben den Einflüssen des Reaktionssystems auch während der Filtration einen negativen Einfluss für den Rückhalt aufweisen. Molekulardynamische Rechnungen zeigen [100], dass ein Molekül während der Permeation durch eine Membranpore gestaucht werden kann. In Abhängigkeit zur räumlichen Starrheit der Feedmoleküle kann der berechnete Effekt erklären, dass bei einer ähnlichen Molmasse von Liganden unterschiedliche Rückhalte beobachtet werden können. Die Limitierung dieser Berechnung besteht in der Annahme von Poren in Nanofiltrationsmembranen und deren konstanter Größe. Da der Transport durch Nanofiltrationsmembranen zum Teil diffusionsbasiert und zum Teil durch einen konvektiven Transport beschrieben werden kann, muss diese Rechnung für jedes Membransystem angepasst werden und ein Nachweis der Poren in den Membranen muss erfolgen. Diese Berechnung verdeutlicht jedoch zusätzlich dass eine reine Betrachtung der Molmasse der Liganden keine eindeutige Vorhersage des Rückhaltes für homogene Katalysatoren ermöglicht. Dies zeigt, dass die Kombination aus molekulardynamischen und quantenchemischen Berechnungen einen Ansatzpunkt zum Verständnis des Zusammenhangs von Struktur und Rückhalt bietet.

## 7. Auswertung

### 7.1. Hydroformylierung

Die synthetisierten Monophosphitliganden und der Vergleichsligand Alkanox zeigen bei den gewählten Reaktionsbedingungen bezüglich Umsatz und n-Selektivität keine signifikanten Unterschiede. Der Umsatz an 1-Okten ist für alle Monophosphitliganden größer 99%. Die n-Selektivität liegt im Minimum bei 49% (THOPA-Phosphit) und beträgt maximal 54% (Alkanox). Das Bis-THOPA-Phosphit weist bei Umsätzen von > 99% eine n-Selektivitäten von rund 75% (Ligand zu Rhodium/10:1) bzw. von rund 69% (Ligand zu Rhodium/4:1) auf. Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Hydroformylierung für die Monophosphite und die Bis-THOPA-Phosphit-Versuche sind in der Tabelle 6 dargestellt.

Rh-Konzentration	Rhodium zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Rkt.-Zeit
<b>40 ppm</b>	<b>1:10/1:4</b>	<b>50 bar (konst.)</b>	<b>100 °C</b>	<b>12 h</b>

**Tabelle 4:** Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung

Ligand	Umsatz [%]	Aldehyd-Ausbeute [%]	n-Selektivität [%]
<i>Alkanox</i>	<b>99,3</b>	<b>98</b>	<b>54</b>
<i>THOPA-Phosphit</i>	<b>99,3</b>	<b>98</b>	<b>49</b>
<i>Octyl-THOPA-Phosphit</i>	<b>99,4</b>	<b>98</b>	<b>52</b>
<i>3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit</i>	<b>99,4</b>	<b>98</b>	<b>54</b>
<i>2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit</i>	<b>99,3</b>	<b>98</b>	<b>53</b>

**Tabelle 5:** Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität für die Versuche mit Monophosphiten

## 7. Auswertung

Ligand	Bis-THOPA-Phosphit 10:1 (L:Rh)		Bis-THOPA-Phosphit 5:1 (L:Rh)	
Umsatz [%]	<b>99,2</b>	<b>99,</b>	<b>99,4</b>	<b>99,4</b>
Aldehyd-Ausbeute [%]	<b>98,5</b>	<b>98,2</b>	<b>98,4</b>	<b>98,5</b>
n-Selektivität [%]	<b>74,4</b>	<b>75,7</b>	<b>66,3</b>	<b>71,8</b>

**Tabelle 6:** Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und n-Selektivität für die Versuche mit dem Bis-THOPA-Phosphit

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass durch die Modifizierung der Liganden bei den gewählten Versuchsbedingungen keine signifikanten Änderungen in Bezug auf den Umsatz auftreten. Weiterhin bewegt sich die n-Selektivität in einem Bereich um 50%. Die maximale Abweichung beträgt rund 5%. Somit wird angenommen, dass die vorgenommenen Änderungen der Struktur in der Ligandperipherie keinen signifikanten Einfluss auf die n-Selektivität aufweisen. Der Vergleich mit der analog zu behandelnden Struktur des Alkanox stützt diese Überlegung, da die Versuchsergebnisse der THOPA-Derivatliganden in Bezug auf Umsatz und n-Selektivität ähnliche Ergebnisse zeigen.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Mono-THOPA-Phosphit-Liganden mit den Bis-THOPA-Phosphit-Liganden sind in Bezug auf Umsatz und Ausbeute keine Unterschiede zu erkennen. Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen Mono- und Bis-THOPA-Phosphit-Liganden sind in der n-Selektivität erkennbar. Insbesondere für ein Ligand- zu Rhodium-Verhältnis von 10:1 erhöht sich die n-Selektivität um rund 25%. Dies kann durch die verringerte Koordinationssphäre am Rhodium erklärt werden, welche durch den sterisch anspruchsvolleren Liganden bzw. die zweifache Koordination am Rhodium hervorgerufen wird. Die durch den Chelat-Effekt des Bis-THOPA-Phosphits erhöhte n-Selektivität unterscheidet generell die Selektivitätseigenschaften von Mono- und Bidentatliganden. Der Unterschied in der n-Selektivität zwischen den Ligand- zu Rhodiumverhältnissen von 10:1 und 5:1 kann über einen unterschiedlich hohen Koordinierungsgrad des Liganden am Rhodium erklärt werden. In diesem Zusammenhang kann auch eine Monokoordination des Bidentatliganden am Rhodium für die niedrige n-Selektivität diskutiert werden.

## 7. Auswertung

### 7.1.1. Gasverbrauchsmessungen

Aus der Bestimmung des Gasverbrauchs der untersuchten Hydroformylierungsreaktionen wird für die Liganden Alkanox, 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und Bis-THOPA-Phosphit die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt. Aus den Umsatzkurven ist ersichtlich, dass der Bidentatligand Bis-THOPA-Phosphit langsamer reagiert als die Monodentatliganden.

Diese Beobachtung ist wie die erhöhte  $n$ -Selektivität durch den Chelat-Effekt des Bis-THOPA-Phosphits zu betrachten.

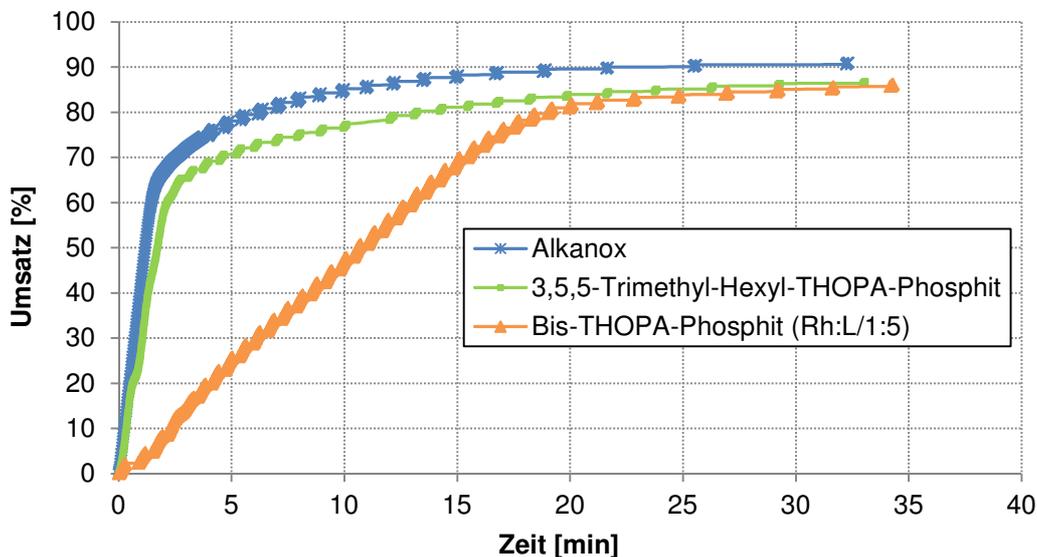


Abbildung 22: Umsatz- gegen Zeitverlauf für Gasverbrauchsmessungen

Aus den Umsatzkurven wurden im Bereich von 0% bis 30% Umsatz die Geschwindigkeitskonstante  $k$  durch den Anstieg der Kurven bestimmt. Aus den Ergebnissen (Tabelle 7) ist erkennbar, dass die Reaktion mit der Rhodium-Alkanox-Katalysatorspezies 1,5 fach bzw. 8,5 fach schneller abläuft als die Reaktion mit den Liganden 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und Bis-THOPA-Phosphit.

Ligand	$k'$ [1/min]
Alkanox	<b>0,47</b>
3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit	<b>0,33</b>
Bis-THOPA-Phosphit	<b>0,06</b>

Tabelle 7: Geschwindigkeitskonstanten der Gasverbrauchsmessungen

## 7. Auswertung

Die höhere Reaktionsgeschwindigkeit des Liganden Alkanox im Vergleich zum 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit kann auf die Molmassenvergrößerung des THOPA-Derivats zurückzuführen sein.

Da ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen mit Alkanox und dem THOPA-Phosphit nicht untersucht wurde, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die THOPA-Phosphite und ihre Derivate generell langsamer reagieren als eine Rhodium-Alkanox-Katalysatorspezies. Der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in Bezug auf die rund zweifach größere Molmasse des 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit im Vergleich zur Molmasse von Alkanox verhältnismäßig gering. Die 8,5 fach geringere Reaktionsgeschwindigkeit des Bidentatliganden Bis-THOPA-Phosphit weist bei einer rund anderthalbfach vergrößerten Molmasse des Liganden im Vergleich zu Alkanox eine deutlichere Verlangsamung der Reaktion auf. Die aufgrund des Chelat-Effektes verringerte Koordinationssphäre am Rhodium zeigt einen deutlich stärkeren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit als die Molmassenvergrößerung. In diesem Zusammenhang könnte untersucht werden, ob zwischen dem Tolman-Winkel und dem Grad der Koordination eine direkte Korrelation zur Geschwindigkeitskonstante  $k$  besteht.

Um die Genauigkeit der Gasverbrauchsmessungen einschätzen zu können bzw. die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu bestimmen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Rhodiumkonzentrationen bei gleichem Ligand- zu Rhodiumverhältnis durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden analog zu den vorangegangenen Versuchen gewählt.

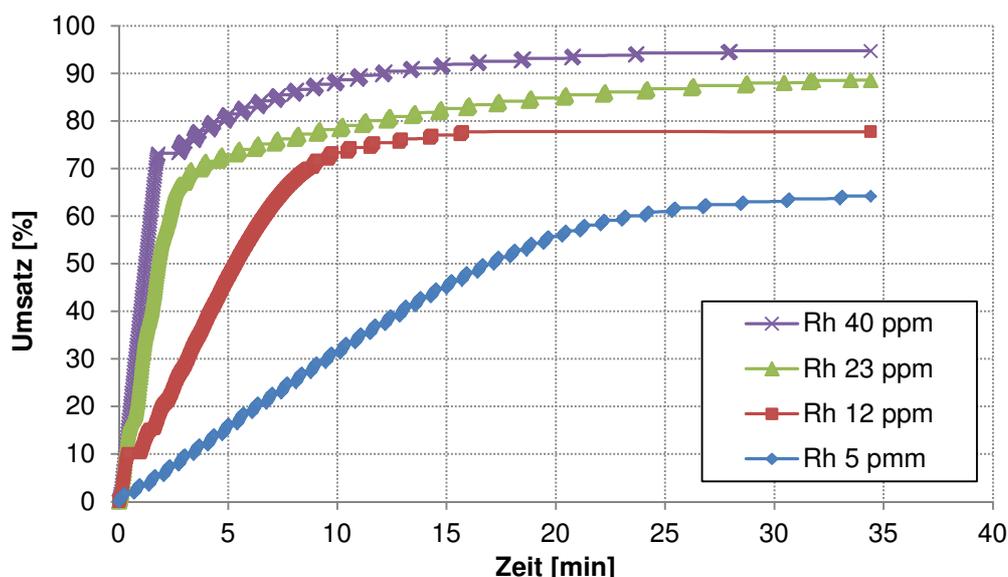


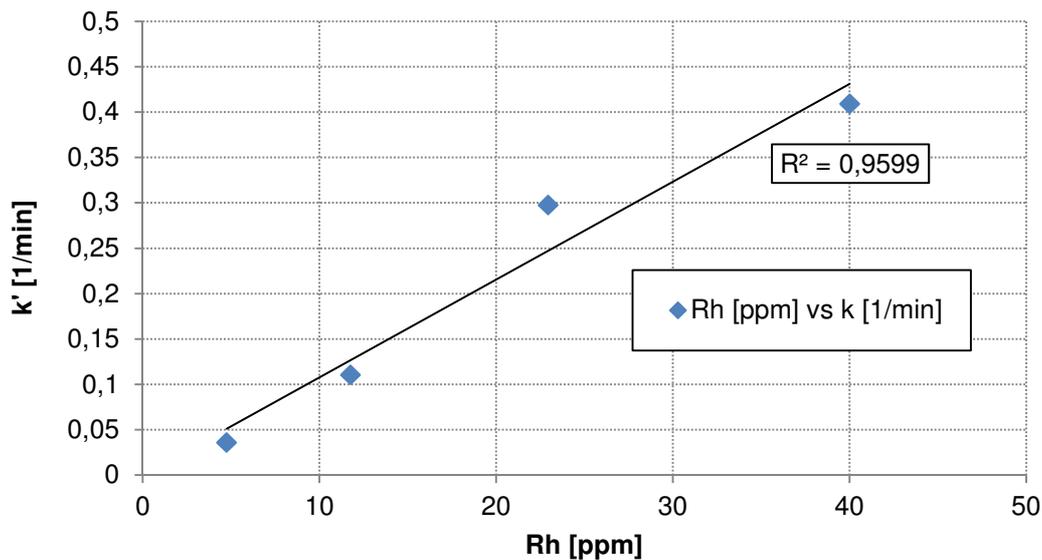
Abbildung 23: Umsatz gegen Zeitverlauf für verschiedene Rhodiumkonzentrationen

## 7. Auswertung

Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  sind in der Tabelle 8 gegeben. Die Auftragung der Rhodiumkonzentration gegen  $k'$  zeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und der Konzentration an Katalysator besteht. Aufgrund der hohen Genauigkeit der Regressionsgerade wird angenommen, dass die Gasverbrauchsmessungen die untersuchten Reaktionsverläufe gut abbilden.

Rhodiumkonzentration	Ligand (L:Rh/10:1)	$k'$ [1/min]
5 ppm	Alkanox	0,04
12 ppm	Alkanox	0,1
23 ppm	Alkanox	0,3
40 ppm	Alkanox	0,4

**Tabelle 8:** Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit zur Rhodiumkonzentration



**Abbildung 24:** Geschwindigkeitskonstanten gegen Rhodiumkonzentration

Aus der logarithmischen Auftragung der Rhodiumkonzentration gegen die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  wurde die Reaktionsordnung durch die Regression der Messpunkte ermittelt. Die bestimmte Reaktionsordnung von 1,2 bestätigt im Rahmen der Genauigkeit der Messung die Annahme der Reaktion pseudo erster Ordnung als kinetisches Modell für die untersuchte Reaktion.

## 7. Auswertung

### 7.1.2. Mehrfachautoklavenmessungen

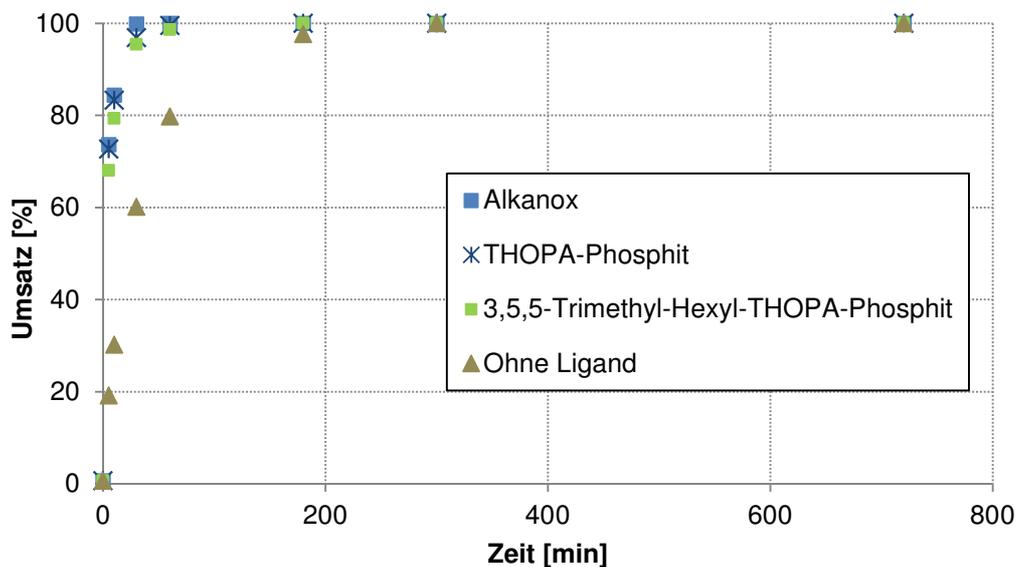
Die Mehrfachautoklavenmessungen wurden mit den Liganden Alkanox, THOPA-Phosphit, 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und ohne Ligand durchgeführt. Die Versuchsdurchführung ohne Ligand ermöglicht eine generelle Einschätzung der Verbesserung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Liganden.

Die getesteten Liganden werden analog zu den Gasverbrauchsmessungen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit verglichen. Die Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 9 gegeben.

Rh-Konzentration	Rhodium- zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Probennahme [min]
40 ppm	1:10	50 bar (konst.)	100 °C	0/5/10/30/60/ 180/300/720

**Tabelle 9:** Reaktionsbedingungen der Mehrfachautoklavenmessungen

Die aus den gaschromatographischen Auswertungen der Proben erhaltenen Umsatzkurven sind in der Abbildung 25 dargestellt. Aus den Umsatzkurven lassen sich in den Versuchen mit den Mehrfachautoklaven keine signifikanten Unterschiede im Einfluss auf das Reaktionsverhalten durch die Liganden Alkanox, 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und THOPA-Phosphit beobachten. Im Vergleich zu den Gasverbrauchsmessungen zeigt sich, dass der gewählte Probennahmeintervall den Anfang der Reaktion ungenügend abbildet.



**Abbildung 25:** Umsatz- gegen Zeitverlauf der Mehrfachautoklavenmessungen

## 7. Auswertung

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden für die Mehrfachautoklavenmessungen in einem Umsatzbereich von 0% bis 80% für die Liganden Alkanox, 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und THOPA-Phosphit bestimmt. Die Reaktionen ohne Liganden wurden in einem Umsatzbereich von 0% bis 30% ausgewertet. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  sind in der Tabelle 10 aufgelistet. Der Vergleich mit den Gasverbrauchsmessungen unter Verwendung derselben Messpunkte zeigt analoge Ergebnisse für die Liganden Alkanox und 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit für beide Messverfahren.

Messmethode	Ligand	$k'$ [1/min]
Mehrfachautoklav	Alkanox	<b>0,2</b>
Mehrfachautoklav	THOPA-Phosphit	<b>0,19</b>
Mehrfachautoklav	3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit	<b>0,2</b>
Mehrfachautoklav	ohne Ligand	<b>0,03</b>
Gasverbrauch <sup>[a]</sup>	Alkanox	<b>0,2</b>
Gasverbrauch <sup>[a]</sup>	3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit	<b>0,16</b>
Gasverbrauch <sup>[a]</sup>	Bis-THOPA-Phosphit	<b>0,06</b>

**Tabelle 10:** *Geschwindigkeitskonstanten der Mehrfachautoklavenmessungen im Vergleich zu den Gasverbrauchsmessungen, ([a] Messpunkte nach 0, 5 und 10 min)*

Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten in der Tabelle 10 zeigen, dass im Vergleich die Gasverbrauchsmessungen im Rahmen ihrer Limitierungen bessere Ergebnisse zeigen. Aufgrund des Messintervalls der Mehrfachautoklavenmessungen eignet sich dieser Versuchsaufbau nicht zur Verfolgung der schnellen Reaktionen mit den Liganden Alkanox, 3,5,5-Trimethyl-THOPA-Phosphit und THOPA-Phosphit. Aufgrund der technischen Einschränkung einer automatischen Probennahme wie z.B. dem Spülen der Probenschleife, der Injektion von Proben in Probenbehälter und die Latenzzeit von Probenventilen, ist eine schnelle Aufeinanderfolge von Proben begrenzt. Die Gasverbrauchskurven zeigen, dass bereits nach ca. einer Minute rund 40 % des Gesamtumsatzes für die Reaktionen mit den Monophosphiten erreicht wird. Dementsprechend wird der qualitative Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der Gasverbrauchsmessungen als Richtgröße zur Unterscheidung des Ligandeneinflusses bevorzugt verwendet.

### 7.2. Nanofiltration

Die Charakterisierung der molmassenvergrößerten Liganden in Bezug auf ihre verbesserten Eigenschaften für den Rückhalt erfolgte unter Einbeziehung der Einflussfaktoren der Nanofiltration (Abbildung 19). Neben der unterschiedlichen Größe der Liganden wurden die Einflüsse der Membran, der Stabilität des Metallkomplexes und der Einfluss der Filtrationsbedingungen durch eine Variation dieser Parameter untersucht. Der Einfluss der Membran wurde durch die Testung von zwei Membranen mit annähernd gleichem MWCO und unterschiedlicher Membranpolymerzusammensetzung betrachtet. Die Stabilität des Metallkomplexes bzw. die Komplexbildung wurde durch die Variation des Ligand- zu Rhodiumverhältnis bestimmt. Die Wahl der Gasüberlagerung zur Druckerzeugung ermöglicht Rückschlüsse auf die Bildung von Rhodiumclustern und deren Einfluss auf den Rückhalt. In diesem Zusammenhang wurden Versuche mit Stickstoff und Synthesegas als druckerzeugende Gasphase durchgeführt. In allen Versuchen wurde der Transmembrandruck, die Filtrationstemperatur und das Filtrationsvolumen konstant gehalten.

#### 7.2.1. Einfluss der Filtrationsbedingungen

Zur Evaluierung des Einflusses der Filtrationsbedingungen wurden verschiedene Versuchsreihen mit Ligand-Rhodiumkomplexen durchgeführt. Als Liganden wurden Alkanox und das THOPA-Phosphit bzw. die THOPA-Phosphitderivate verwendet. In den ersten Versuchen wurde Stickstoff zur Erzeugung des Filtrationsdrucks verwendet. Diese Versuche erfolgten mit der Membran StarMem™ 240 und wurden für alle Liganden-Rhodiumsysteme doppelt durchgeführt. Diese Versuche wurden mit einer Versuchsreihe in der Synthesegas zur Druckerzeugung verwendet wurde verglichen. Hintergrund dieses Vergleiches ist die Annahme, dass bei fehlender Synthesegasüberlagerung während der Filtration die Rhodiumspezies zu einer Clusterbildung neigen. Dies hätte zur Folge, dass die ermittelten Rhodiumrückhalte zum Teil von Clustern bestimmt wären. Da Rhodiumcluster sehr hohe Molmassen aufweisen und dadurch gut zurückgehalten werden, aber gleichzeitig für die Hydroformylierung inaktiv sind, kann über eine reine N<sub>2</sub>-Versuchsreihe ggf. keine eindeutige Aussage über die Verbesserung des Rückhaltes mit molmassenvergrößerten Liganden getroffen werden.

## 7. Auswertung

Die Versuche mit einer Stickstoffatmosphäre zur Druckerzeugung erfolgten in der Filtrationszelle der Firma Berghof. Als Gasreservoir wurde eine Stickstoff-Druckgasflasche verwendet, welche an die Berghof-Zelle angeschlossen wird. Die Filtrationsversuche wurden mit Hydroformylierungslösungen durchgeführt welche über vorher sekurierte Schlenkgefäße aus dem Autoklaven in die Berghof-Zelle überführt wurden. Während der Überführung befanden sich die Hydroformylierungslösungen unter einer Synthesegasatmosphäre.



**Abbildung 26:** Berghof-Zelle für Filtrationsversuche mit Stickstoff

In den Tabellen 11 und 12 und der Abbildung 27 sind die Ergebnisse für den Rhodiumrückhalt sowie die Bedingungen der Filtrationsversuche für die Variation der Gasüberlagerung zusammengefasst.

## 7. Auswertung

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	<b>20 bar</b>	<b>56 ml</b>	<b>4 h</b>	<b>5/30/60/120/180/240</b>

**Tabelle 11:** Bedingungen der Filtration für die Versuchsreihen mit Stickstoff und Synthesegas

Liganden	Alkanox	THOPA-Phosphit	Octyl-THOPA-Phosphit	3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit	2 Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit
Molmasse [g/mol]	<b>648</b>	<b>736,9</b>	<b>1031,4</b>	<b>1073,5</b>	<b>1115,5</b>
mittlerer Rückhalt [%]	<b>93,6</b>	<b>94,3</b>	<b>98,1</b>	<b>97,9</b>	<b>96,7</b>
mittlerer gesamt. Volumenaustausch	<b>15,5</b>	<b>16,2</b>	<b>16,5</b>	<b>13,3</b>	<b>13,4</b>
mittlerer gesamt. Rhodium Verlust [%]	<b>67,2</b>	<b>65,7</b>	<b>31,6</b>	<b>35,9</b>	<b>40,3</b>

**Tabelle 12:** Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit Stickstoff

Der mittlere gesamte Volumenaustausch  $\Theta$  errechnet sich nach Formel 19.

$$\Theta = \frac{(V_{Permeat} + V_{Proben})}{V_{\text{Lösungsvol. Filtration}}} \quad (19)$$

Allgemein kann festgestellt werden, dass in allen Versuchen Rhodium-Rückhalte größer 90% bestimmt wurden. Weiterhin zeigt sich, dass mit zunehmender Molmasse der Rückhalt für die Ligand-Rhodiumspezies steigt. Somit kann angenommen werden, dass die Modifizierung in der Peripherie der Liganden ggf. einen rückhalterhöhenden Einfluss hat. Die Maximalwerte für den Rhodium-Rückhalt wurden mit den Liganden 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit und Octyl-THOPA-Phosphit mit rund 98% erreicht.

## 7. Auswertung

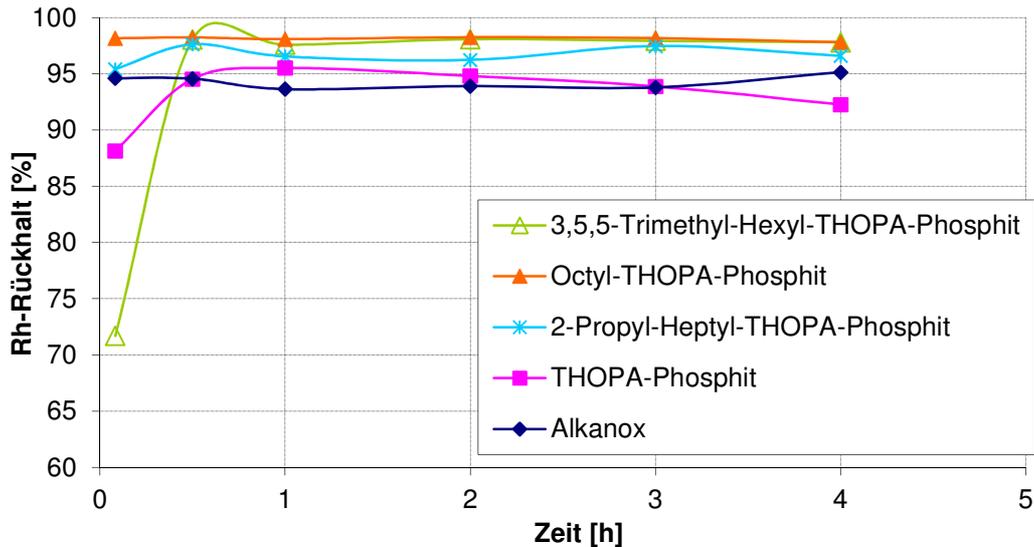


Abbildung 27: Rhodium-Rückhalt gegen Zeitverlauf für die Versuchsreihen mit Stickstoff

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass in allen Versuchen ein verhältnismäßig hoher Rhodiumverlust nachgewiesen werden konnte (Tabelle 12). Für den maximal ermittelten Rückhalt mit dem Liganden Octyl-Thopaphosphit von 98,7% wurde ein Verlust von 20% Rhodium nach 15 fachen Zellvolumenaustausch bestimmt. Dieses Ergebnis führt zu der Frage ob ein Filtrationsprozess im Allgemeinen einstufig oder mehrstufig in der technischen Anwendung zu gestalten ist. Einstufige Prozesse würden auf den Ergebnissen basierend einen höheren Rückhalt für die Ligand-Rhodiumspezies erfordern. Im Falle eines zwei- oder mehrstufigen Filtrationsprozess muss hingegen die Wirtschaftlichkeit des Prozesses aufgrund des erhöhten Energieverbrauches erhalten bleiben.

Um allgemein die Rückhaltergebnisse für die Stickstoffversuchsreihe bewerten zu können, muss berücksichtigt werden, dass die Filtration unter einer Stickstoffatmosphäre einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Rhodiumspezies haben kann. Wie im Kapitel Katalysatorverlust beschrieben neigen die Rhodiumkatalysatoren unter Abwesenheit einer Synthesegasüberlagerung zur Clusterbildung. Dementsprechend muss die Möglichkeit betrachtet werden, dass durch die Bedingungen der Filtration größere Rhodiumcluster entstehen können. Diese Cluster können eine Rückhaltverbesserung hervorrufen, sind aber für eine erneute katalytische Hydroformylierung zum Teil inaktiv.

Andererseits zeigen die Ergebnisse, dass durch den ligandabhängigen Rückhaltstrend die Ergebnisse auch entkoppelt von der Clusterbildung betrachtet werden können. Hierzu wird angenommen, dass Rhodiumcluster nicht ligandassoziiert vorliegen. Somit kann ein steigender Rückhalt auf größere Cluster oder Ligandkomplexe zurückgeführt werden. Weiterhin wäre in diesem Zusammenhang zu untersuchen, ob der Ligand einer

## 7. Auswertung

Clusterbildung auch ohne Synthesegasüberlagerung entgegenwirken kann und somit ein gewisser Lagerungsschutz durch den Liganden in der Lösung gegeben ist.

Der Einfluss der Synthesegasüberlagerung bzw. Clusterbildung auf den Rückhalt der Rhodiumspezies wird in einem abgeänderten Versuchsaufbau untersucht. Die Hydroformylierungslösung wird im Unterschied zu den Versuchen mit Stickstoff nicht über ein Schlenkgefäß in die Zelle überführt, sondern der Autoklav wird direkt mit der Berghof-Zelle verknüpft (Abbildung 28). Durch die Kopplung kann über eine Fluss- bzw. Druckregelung des Autoklaven der Synthesegasdruck für die Filtration erzeugt und eingestellt werden. Entgegen den Versuchen mit Stickstoff soll eine Clusterbildung verhindert bzw. minimiert werden.

Die Bedingungen der Filtrationsversuche werden analog zu den Stickstoffversuchen gewählt um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Im Unterschied zu den Versuchen mit Stickstoff konnte die Membran nicht vor den jeweiligen Versuchen rekonditioniert werden. Die Gasversorgung für die Druckerzeugung in der Zelle verläuft über das Steigrohr im Autoklaven. Somit kann ein Druckaufbau nicht entkoppelt von der Überführung der Lösung aus dem Autoklaven in die Zelle durchgeführt werden. Dies hat zur Folge, dass insbesondere zu Beginn der Versuche eine lagerungsbedingte Quellung der Membran zu erhöhten Rhodiumverlusten führt.

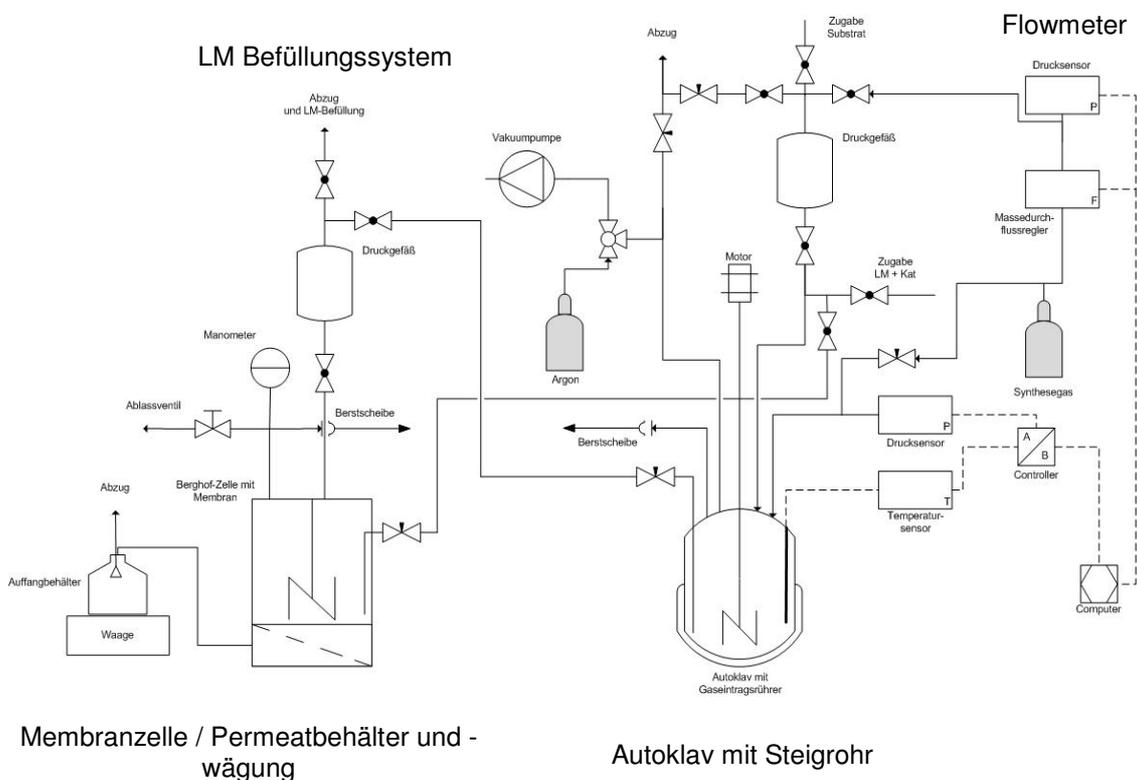
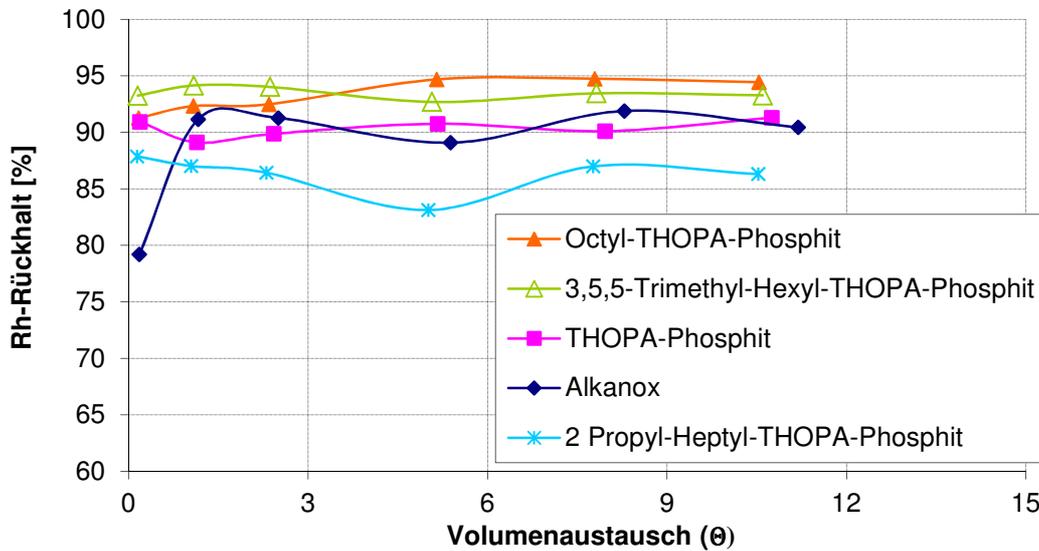


Abbildung 28: Versuchsaufbau für die Synthesegasmessungen

## 7. Auswertung

In den Abbildungen 29 und der Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Filtrationsversuche dargestellt.



**Abbildung 29:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Versuchsreihen mit Synthesegas

Liganden	Alkanox	THOPA-Phosphit	Octyl-THOPA-Phosphit	3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit	2 Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit
Molmasse [g/mol]	<b>648</b>	<b>736,9</b>	<b>1031,4</b>	<b>1073,5</b>	<b>1115,5</b>
mittlerer Rückhalt [%]	<b>88,3</b>	<b>90,6</b>	<b>93,3</b>	<b>93,4</b>	<b>87</b>
mittlerer gesamt. Volumenaustausch	<b>11,2</b>	<b>10,8</b>	<b>10,5</b>	<b>10,6</b>	<b>10,5</b>
mittlerer gesamt. Rhodium Verlust [%]	<b>77,2</b>	<b>68,7</b>	<b>61,1</b>	<b>53,3</b>	<b>82,5</b>

**Tabelle 13:** Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit Synthesegas

Im Vergleich zu der Testreihe mit einer Stickstoffüberlagerung wird deutlich, dass alle Rückhalte der Ligand-Rhodiumkomplexe kleiner sind. Weiterhin zeigt sich, dass der Ligand 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit in beiden Versuchsreihen schlechtere Ergebnisse aufzeigt als erwartet wurde.

Die Rückhaltergebnisse für das 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit können über eine Verzahnung der Ligandmoleküle erklärt werden [86]. *Livingston et al.* konnten in Nanofiltrationsversuchen mit der StarMem™ Membran zeigen, dass große Tri-Alkylamine in einem Dead-End-Filtrationsaufbau im Vergleich zu Tri-Alkylamin mit kurzen Alkylresten

## 7. Auswertung

niedrige Rückhalte aufweisen können. Diesen Effekt begründeten sie mit einer Verzahnung der einzelnen Tri-Alkylamin-Moleküle und einem resultierenden Membranfouling (Ablagerung auf der Membranoberfläche). Aufgrund der hohen Konzentration der großen Tri-Alkylamin-Moleküle auf der Oberfläche und des erhöhten chemischen Potentials zwischen Feed- und Permeatseite der Membran erklärten *Livingston et al.* die abweichende Tendenz im Rückhalt der untersuchten Tri-Alkylamin-Moleküle. Ein analoger Effekt kann die Messergebnisse für das 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit erklären. In zukünftigen Cross-Flow-Versuchen muss jedoch untersucht werden, ob dieser Ligand bessere Ergebnisse für den Rückhalt erzielt. *Livingston et al.* konnten nachweisen, dass die von ihnen beschriebenen Effekte nicht in Crossflow-Experimenten auftreten und die Größenkorrelation der Tri-Alkylamine in Bezug auf ihren Rückhalt stimmen. Dem entsprechend sollten für das 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit analoge Ergebnisse erzielbar sein.

Die höchsten Rhodiumverluste sind zu Beginn der Versuche beobachtbar. Da angenommen wird, dass die Quellung der Membran zu keinem signifikanten Selektivitätsverlust führt, kann angenommen werden, dass die nicht zurückgehaltenen Rhodiumspezies in einem größenbezogenen Grenzbereich der Trennung liegen. Es wird vermutet, dass diese Rhodiumspezies den aktiven unkoordinierten Rhodiumkomplex bzw. kleine Rhodiumcluster darstellen. Dementsprechend stehen die hohen Verluste durch die Membranquellung auch mit dem Komplexbildungsgleichgewicht in Zusammenhang.

Allgemein könnten die niedrigeren Rückhaltewerte für die Versuchsreihe mit Synthesegasüberlagerung über das Schema der Clusterbildung [7] und ein Komplexbildungsgleichgewicht erklärt werden. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen mit Stickstoff wird angenommen, dass im Filtrationsfeed keine größeren Rhodiumcluster vorhanden sind. Kleinere nicht ligandassoziierte Rhodiumcluster sowie unkoordinierte aktive Rhodiumkomplexe würde aufgrund ihrer geringen Molmasse schlecht zurückgehalten werden. Dem entsprechend zeigt sich in den höheren Rhodiumverlusten das molmassenselektive Trennvermögen bzw. die Trenngrenze der Membran. In-situ-Infrarotmessungen während der Filtration müssten jedoch durchgeführt werden, um diese Betrachtungen zu unterstützen.

Generell zeigt sich, dass in beiden Versuchsreihen ein Molmassengrößen-abhängiger Trend für den Rhodiumkomplexrückhalt beobachtet werden kann. Mit Ausnahme des 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit-Rhodiumkomplexes zeigen die größten Ligand-Rhodiumkomplexe den höchsten Rückhalt. Die Vergrößerung der Molmasse um den Faktor 1,65 im Vergleich der Liganden Alkanox und 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit führt zu einer Verbesserung des Rhodiumrückhaltes von 5%. Da die Zunahme des Rhodiumrückhaltes eher einem logarithmischen Verlauf in Abhängigkeit zur Molmassen entspricht, kann eine

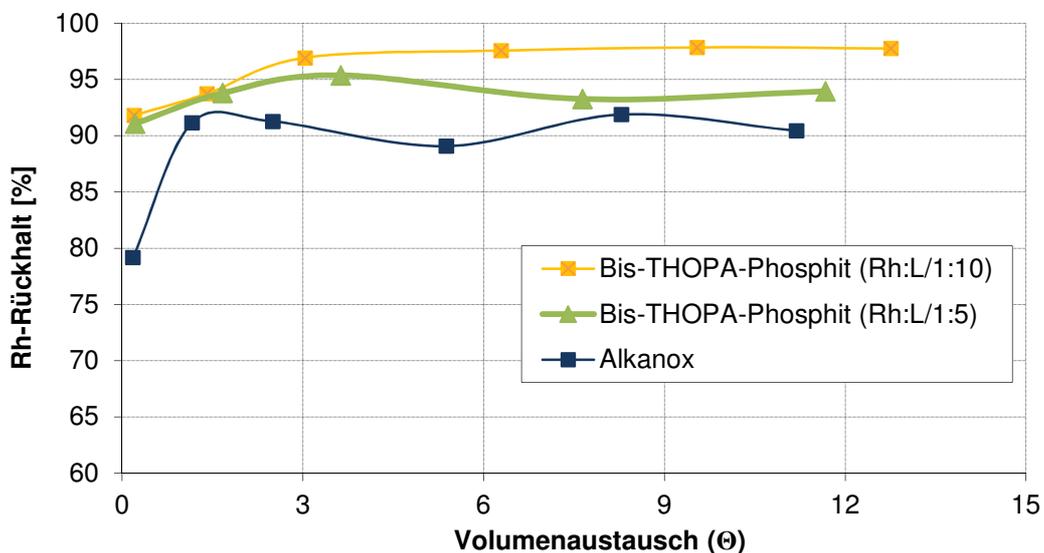
## 7. Auswertung

Zunahme des Rückhaltes von 5% im Bereich von größer 90% des Rhodiumrückhaltes als deutliche Steigerung gewertet werden.

Zusätzlich zu den Monophosphit-Rhodiumkomplexen wurde in den Synthesegasversuchsreihen das Bis-THOPA-Phosphit als Ligand getestet. Die Ergebnisse der Versuche zur Bestimmung des Rhodiumkomplexrückhaltes sind in der Tabelle 14 und der Abbildung 30 dargestellt.

Liganden	Bis-THOPA-Phosphit (Rh:L/1:5)	Bis-THOPA-Phosphit (Rh:L/1:10)
Molmasse [g/mol]	<b>899</b>	<b>899</b>
mittlerer Rückhalt [%]	<b>94</b>	<b>98</b>
mittlerer gesamt. Volumenaustausch	<b>11,7</b>	<b>12,8</b>
mittlerer gesamt. Rhodium Verlust [%]	<b>46,9</b>	<b>35,4</b>

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit dem Liganden Bis-THOPA-Phosphit



**Abbildung 30:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für den Liganden Bis-THOPA-Phosphit

In den Versuchen wurde ein durchschnittlicher Rückhalt von rund 98% bzw. rund 94% für den Rhodium-Komplex bestimmt. In der Abbildung 31 zeigt der Vergleich der Mono- und Bis-THOPA-Liganden, dass der Bidentat-Ligand trotz mittlerer Molmasse in den Versuchen mit der StarMem™ 240 die höchsten Rückhalte aufweist.

## 7. Auswertung

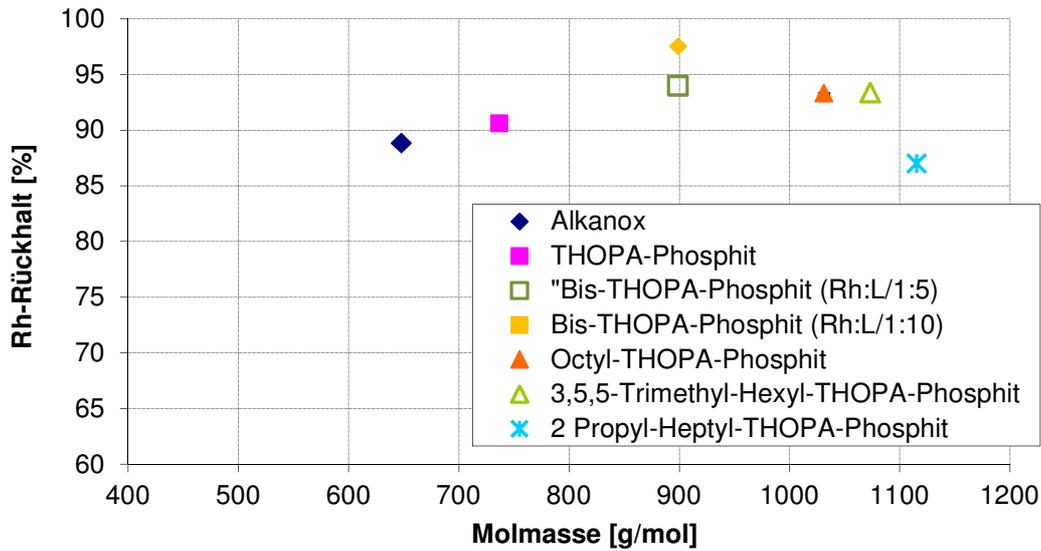


Abbildung 31: Rhodium-Rückhalte gegen die Molmasse für die Versuchsreihen mit Synthesegas

Aus der Betrachtung des MWCOs der Membran kann dieser Effekt nicht erklärt werden. Die Ergebnisse deuten auf eine Abhängigkeit des Rückhaltes vom Ligand-Komplex-Gleichgewicht hin. Anhand dieser Ergebnisse kann für das Bis-THOPA-Phosphit die zweifache Koordination des Liganden am Rhodium als Erklärung für den erhöhten Rückhalt und der daraus resultierenden stärkeren Komplexstabilität aufgezeigt werden. Der hohe Rhodiumrückhalt basiert auf der Gleichgewichtslage zwischen ligandfreiem und ligandassoziiertem Rhodiumkomplex. Der Chelat-Effekt des Bidentatliganden verbessert dementsprechend das Komplexgleichgewicht in Richtung des ligandassoziierten Rhodiumkomplexes. Die Unterschiede im Rückhalt für die Ligand- zu Rhodiumverhältnisse von 10:1 und 5:1 werden ausschließlich über den höheren Ligandanteil erklärt.

### 7.2.2. Einfluss der Membran

In den Versuchsreihen des Membranvergleichs StarMem™ 240 und S350 soll das Filtrationsverhalten der auf Polydimethylsiloxan basierenden Membran S350 evaluiert werden. Die Membran S350 bietet sich als Alternative zur StarMem™ 240 Membran aus verschiedenen Gründen an. Der MWCO der Membran S350 ist mit 350 g/mol geringfügig kleiner im Vergleich zur StarMem™ 240 (400 g/mol). Ein weiterer Vorteil der Membran S350 liegt in den höheren Flussraten bzw. Permeabilitäten, welche für das untersuchte System

## 7. Auswertung

bestimmt wurden. Zusätzlich zeigt sich diese Membran als quellungsresistenter, wodurch zu Beginn einer Filtration weniger quellungsbedingte Rhodiumverluste zu erwarten sind.

Für die Versuche mit der Membran S350 wurde eine Membrancharge verwendet. Die Testung mit verschiedenen Membranchargen wurde nicht durchgeführt. Aufgrund der Entwicklung dieser Membran kann nicht gewährleistet werden, dass mehrere Membranchargen gleiche Ergebnisse erzielen. Jedoch ermöglichen die unterschiedlichen Eigenschaften der Membran S350 zur Membran StarMem™ 240 allgemein eine Einschätzung des Einflusses der Membran auf das Filtrationsergebnis.

Die Abbildung 32 zeigt die Permeabilität beider Membran für reines Toluol im Vergleich. Für die Membran StarMem™ 240 ist in den ersten zwei Stunden eine quellungsbedingte Einfahrphase erkennbar. Im Vergleich dazu liegt die Permeabilität der Membran S350 ab einer Stunde auf einem konstanten Niveau.

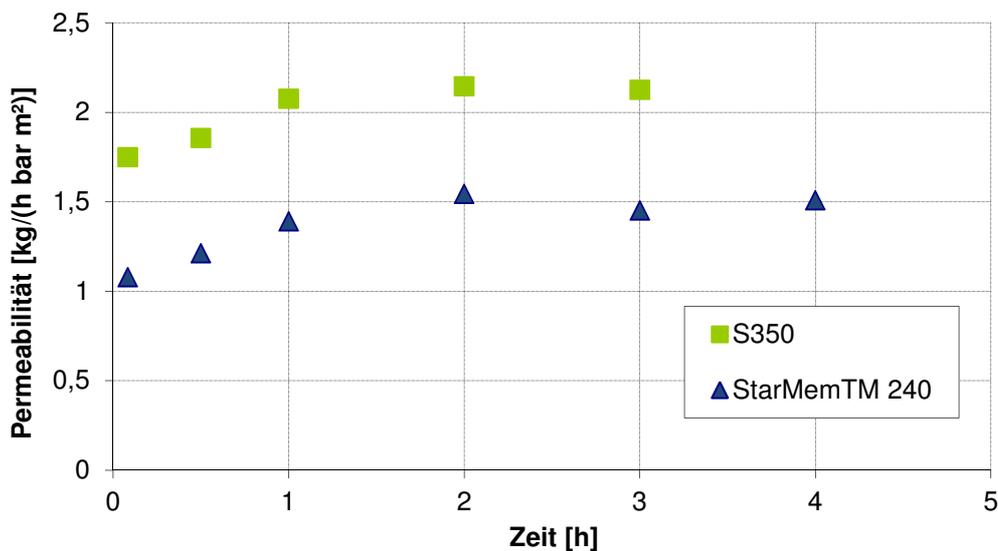


Abbildung 32: Permeabilität der Membranen im Vergleich

Es wird angenommen, dass diese Unterschiede auf die intrinsischen Eigenschaften der Membrantypen S350 (PDMS-Membran) und StarMem 240 (Polyimid-Membran) zurückzuführen sind.

Für die Versuchsreihen mit der Membran S350 wurden die in Tabelle 15 dargestellten Liganden getestet.

## 7. Auswertung

Liganden	Alkanox	Octyl-THOPA-Phosphit	2-Propylheptyl-THOPA-Phosphit	Bis-THOPA-Phosphit (Rh:L/ 1:5)
Molmasse [g/mol]	<b>648</b>	<b>1031,4</b>	<b>1115,5</b>	<b>898,92</b>

**Tabelle 15:** Ligandübersicht für die Membran S350 Versuchsreihen

Die Ergebnisse der Filtrationsversuche zeigen für alle getesteten Ligand-Rhodiumsysteme insgesamt höhere Rückhalte im Vergleich zu den Versuchen mit der StarMem™ 240 (Tabelle 17 und Abbildung 33). Dieser Effekt kann ggf. über den leicht geringeren MWCO der Membran erklärt werden. Weiterhin wird vermutet, dass aufgrund des unterschiedlichen Grundpolymers der Membranen verschiedene Löslichkeiten der einzelnen Feedkomponenten in der Membran gegeben sind. Dies kann zusätzlich einen entscheidenden Einfluss auf die Rückhalteleistung der Membran haben [89].

Für die Liganden Alkanox, Octyl-THOPA-Phosphit und Bis-THOPA-Phosphit entsprechen die Ergebnisse für den Rhodiumrückhalt der erwarteten Reihenfolge. Der zu Anfang der Filtration höhere Rückhalt gegenüber den Versuchen mit der StarMem™ 240 Membran wird über den geringeren MWCO der Membran bzw. geringere Quellungeffekte erklärt.

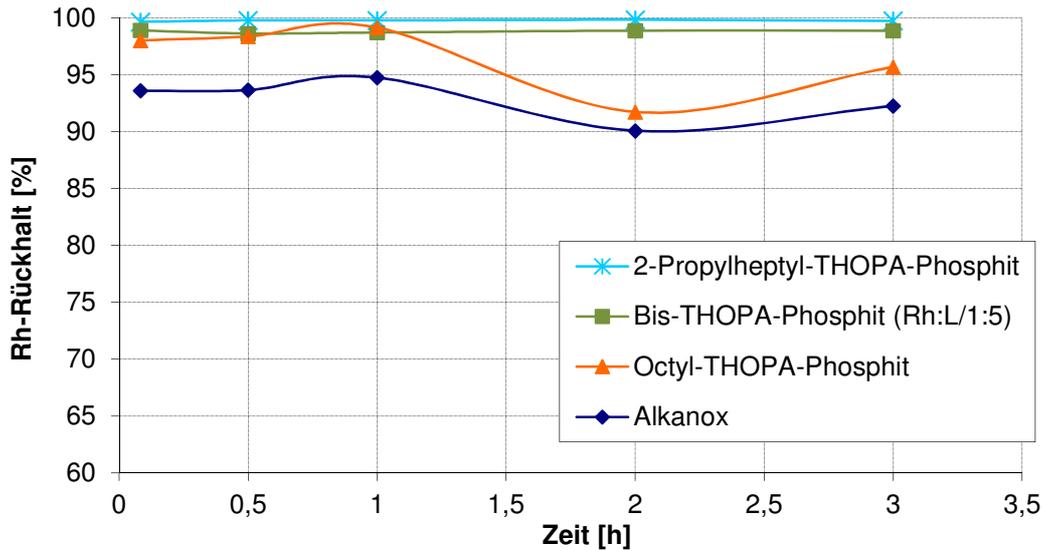
Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
<b>S350</b>	<b>20 bar</b>	<b>56 ml</b>	<b>3 h</b>	<b>5/30/60/120/180</b>

**Tabelle 16:** Bedingungen der Filtration für die Versuchsreihen mit der Membran S350

Liganden	Alkanox	Octyl-THOPA-Phosphit	2-Propylheptyl-THOPA-Phosphit	Bis-THOPA-Phosphit (Rh:L/1:5)
mittlerer Rückhalt [%]	<b>94</b>	<b>96,3</b>	<b>98,8</b>	<b>98,8</b>
mittlerer gesamt. Volumenaustausch	<b>11,3</b>	<b>14,4</b>	<b>14,5</b>	<b>11,9</b>
mittlerer gesamt. Rhodium Verlust [%]	<b>67,0</b>	<b>57,7</b>	<b>19,7</b>	<b>15,0</b>

**Tabelle 17:** Ergebnisse der Filtration für die Versuchsreihen mit der Membran S350

## 7. Auswertung



**Abbildung 33:** Rhodium-Rückhalt gegen Zeitverlauf für die Versuchsreihen mit der Membran S350

Der Rhodiumrückhalt für die Versuche mit 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit wurde mit rund 99% höher bestimmt als in den Versuchen mit der StarMem™ 240 Membran. Es wird angenommen, dass aufgrund einer schlechteren Löslichkeit der Ligand-Rhodiumkomplexe in der Membran der Foulingeffekt (basierend auf Livingston et al. [86]) des 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit-Liganden sich nicht negativ auf den Rückhalt auswirkt. Um diese Überlegung zu stützen sind weitere Versuche notwendig um das Zusammenspiel der Löslichkeiten und Wechselwirkungen der einzelnen Membranfeedkomponenten zu untersuchen. Insgesamt zeigt die Membran S350 bessere Ergebnisse für die untersuchten Ligand-Rhodiumsysteme. Da die Membran S350 einen Prototyp darstellt, müssen Versuche mit einer kommerziell erhältlichen Variante dieser Membran zeigen, ob die Versuchsergebnisse reproduziert werden können.

### 7.2.3. Einfluss der Komplexstabilität

Zur Abschätzung des Einflusses des Ligand- zu Rhodiumverhältnisses in Bezug auf die Hydroformylierung und den Rhodiumrückhalt wurden Versuche mit dem Liganden Alkanox und 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit durchgeführt. Hierbei wurde angenommen, dass die n-Selektivität und der Rückhalt über den Grad der Clusterbildung und das Ligand-Komplexgleichgewicht beeinflusst werden kann.

Allgemein kann das Komplexbildungsgleichgewicht über eine assoziative Koordinierung des Liganden an das Zentralmetall beschrieben werden. Die Anzahl der koordinierten Liganden

## 7. Auswertung

ist hierbei von der chemischen Zusammensetzung und Größe der Liganden abhängig. Für eine hydroformylierungsaktive Rhodiumkatalysatorspezies kann das Komplexbgleichgewicht nach dem Schema in Abbildung 34 formuliert werden.



**Abbildung 34:** Schema des Komplexbildungsgleichgewichtes

Unter der Annahme, dass die Kohlenstoffmonoxidkonzentration aufgrund des hohen Reaktionsdruckes während der Reaktion annähernd konstant bleibt, kann die Gleichgewichtskonstante durch die Formel 20 beschrieben werden.

$$K = \frac{[\text{RhH}(\text{CO})_{y-x}\text{L}_x]}{[\text{RhH}(\text{CO})_y][\text{L}_x]} \quad (20)$$

Bei steigender Ligandkonzentration erhöht sich dementsprechend der Anteil an ligandkoordinierter Rhodiumkomplexspezies. Die maximale Anzahl an koordinierenden Liganden am Rhodium richtet sich nach sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden und der Größe bzw. elektronischen Eigenschaften des Zentralmetalls.

Generell ist eine Vorhersage des Komplexbgleichgewichts für ein gegebenes System nur bedingt möglich. Neben des Einflusses der Liganden und des Zentralmetalls sind die Temperatur des Systems, das Lösungsmittel, das Substrat und im speziellen für die Hydroformylierung der Synthesegasdruck weitere Faktoren welche das Komplexbgleichgewicht beeinflussen. Dies führt im Allgemeinen zu einer schlechten Vergleichbarkeit bekannter Systeme mit neuen Systemen. Am Beispiel der Hydroformylierung werden aus diesem Grund in der Literatur generell das verwendete Ligand- zu Rhodiumverhältnis angegeben aber wenige Aussagen über die Abhängigkeit dieser Faktoren zueinander getroffen [101].

Hinweise zum Verhältnis von ligandkoordinierten und unkomplexierten Rhodiumspezies liefern Versuche von *Leeuwen* und *Roobeck*. Sie untersuchten den Einfluss eines stark elektronenziehenden Mono-Alkylphosphitliganden (Tris(2,2,2-Trifluoroethyl)Phosphit) auf die n-Selektivität in der Hydroformylierung von 1-Hexen [51]. Ihre Untersuchungen zeigen, dass bei hohen Ligand- zu Rhodiumverhältnissen die n-Selektivität steigt. Die Ursache für ihre

## 7. Auswertung

Beobachtung liegt im Komplexgleichgewicht der von ihnen betrachteten Reaktion. Bei niedrigen Ligandkonzentrationen erfolgt ein partieller Austausch der Phosphitliganden durch Carbonyle. Der daraus resultierende größere Anteil an nicht ligandmodifizierter Rhodiumspezies reagiert unselektiver. Bei hohen Ligandkonzentrationen liegt dementsprechend der selektivere Phosphitkomplex vor. *Trzeciak* und *Ziolkowski* verweisen in diesem Zusammenhang auf einen Effekt, dass bei sehr hohen Phosphitligandkonzentrationen eine  $RhHL_4$ -Spezies entstehen kann [102, 103] welche für die Hydroformylierung inaktiv ist. Als Ursache hierfür kann die starke  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaft der Phosphitliganden angesehen werden, welche eine Koordination von Carbonyl-Liganden unterdrückt. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu Untersuchungen mit hohen  $PPh_3$ -Ligandkonzentrationen, da die resultierende vollständig koordinierte  $RhH(PPh_3)_4$ -Spezies weiterhin sehr langsame Umsätze ermöglicht. Dieser Effekt kann ebenfalls über die unterschiedlichen  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor Eigenschaften beider Ligandklassen erklärt werden.

Für die betrachteten Liganden Alkanox und 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden keine Voraussage möglich ob diese Liganden auch zu  $RhHL_4$ -Spezies bei hohen Phosphitreaktionen reagieren. Basierend auf den Ergebnissen von *Leeuwen* und *Roobek* wird davon ausgegangen, dass höhere Konzentrationen der Liganden die n-Selektivität verbessern. Es wird weiter vermutet, dass der größere Anteil an Ligand koordinierter Rhodiumspezies bzw. die Beeinflussung des Komplexgleichgewichtes den Rückhalt verbessert. Der Anteil am Rhodiumverlust durch kleine  $RhH(CO)_3$  während der Filtration würde durch hohe Ligandkonzentrationen minimiert.

### 7.2.3.1. Hydroformylierung

Zu Beginn der Versuchsreihen wurde der Einfluss des Ligand- zu Rhodiumverhältnisses auf die n-Selektivität der Reaktion untersucht. In der Tabelle 18 und der Abbildung 35 sind die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse der Hydroformylierung mit dem Liganden Alkanox dargestellt. Als Substrat wurde 1-Okten verwendet.

Rh-Konzentration	Rhodium zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Rkt.-Zeit
40 ppm	1:1,15 / 1:5 / 1:10 / 1:20 / 1:50	50 bar (konst.)	100 °C	12 h

**Tabelle 18:** Reaktionsbedingungen der Versuche zur Bestimmung des Einflusses des Komplexgleichgewichtes

## 7. Auswertung

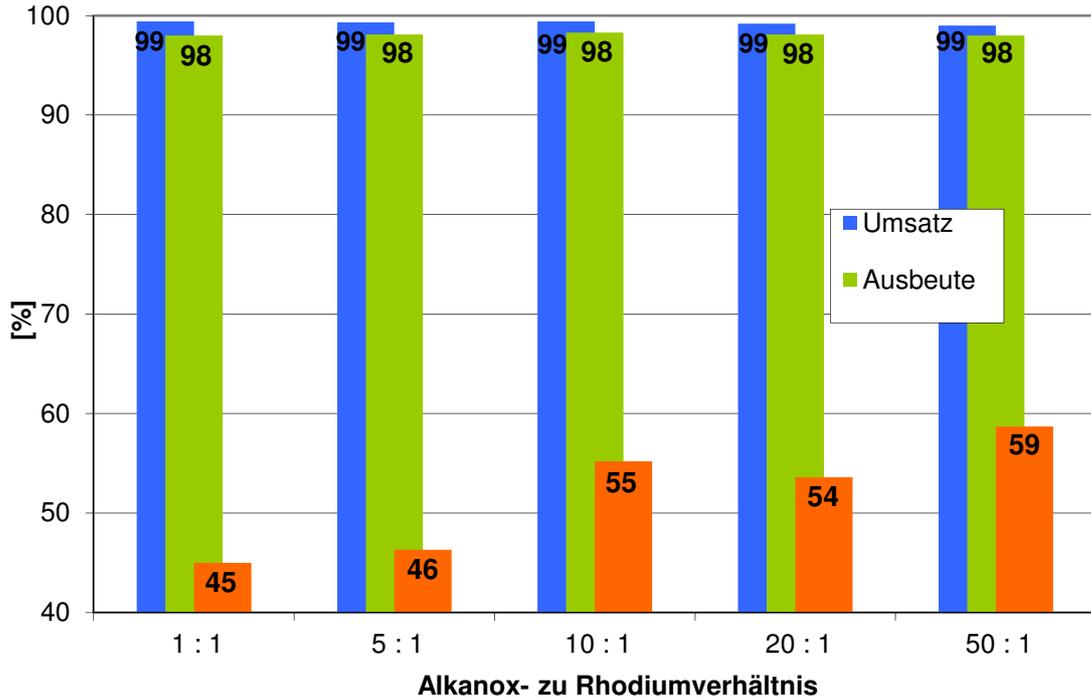


Abbildung 35: Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und *n*-Selektivität in Abhängigkeit zum Alkanox-Rhodiumverhältnis

Die Ergebnisse für die Versuche mit 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit sind in der Abbildung 36 dargestellt.

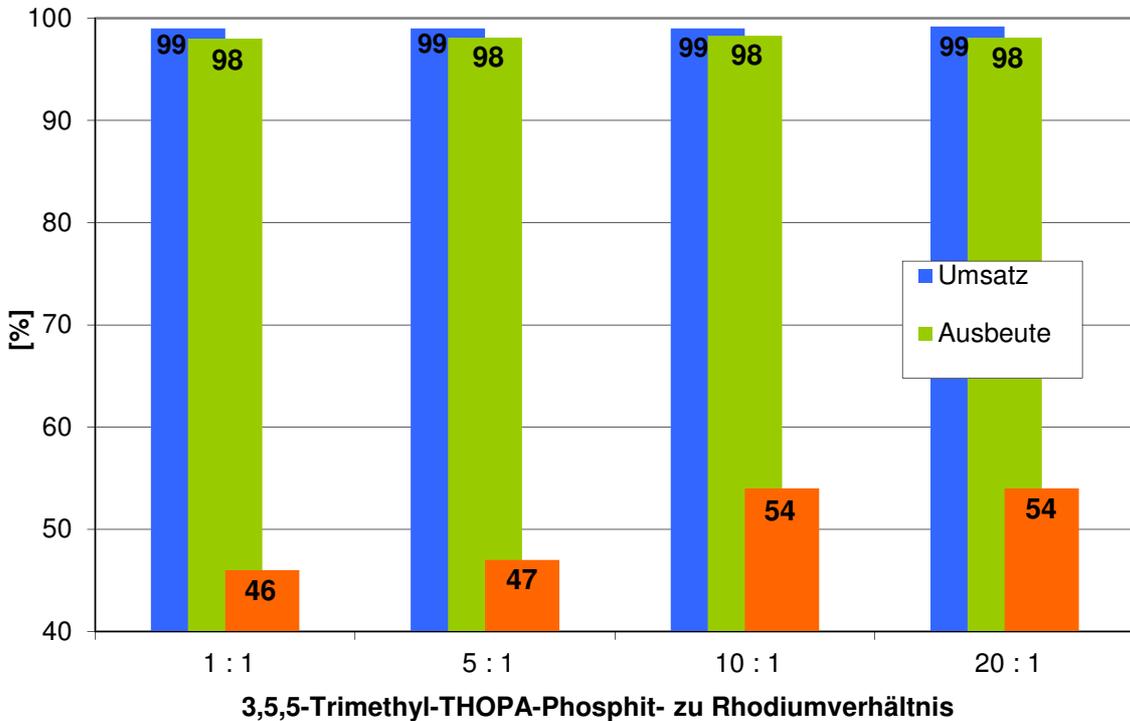


Abbildung 36: Umsatz, Aldehyd-Ausbeute und *n*-Selektivität in Abhängigkeit zum 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit-Rhodiumverhältnis

## 7. Auswertung

Umsatz und Aldehyd-Ausbeute zeigen in beiden Versuchsreihen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit vom Ligand- zu Rhodiumverhältnis. Die Unterschiede in der n-Selektivität mit zunehmender Ligandkonzentration können durch einen größeren Anteil an ligandmodifizierten Rhodiumkomplexen erklärt werden. Der Ligand steuert durch die Verringerung der Koordinationssphäre die n-Selektivität hin zu einem linearen Produkt. Für das Ligand- zu Rhodiumverhältnis von 50:1 für die Versuchsreihe mit Alkanox kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund des hohen Überschusses an Ligand das Komplexeleichgewicht stark auf der Seite des Ligand-Rhodiumkomplexes liegt. Mit abnehmender Ligandmenge sinkt die n-Selektivität.

Bezugnehmend auf die Ergebnisse von *Leeuwen* und *Roobeck* zeigen die untersuchten Reaktionen einen anlogenen Trend. Die Bildung von  $\text{RhH}(\text{CO})_{4-x}\text{L}_x$ -Spezies wie sie von *Trzeciak* und *Ziolkowski* beschrieben werden, kann über die Geschwindigkeit der Reaktion beobachtet werden. Der Vergleich der aus dem Gasverbrauch bestimmten Umsatzkurven und Geschwindigkeitskonstanten von zwei verschiedenen Alkanox- zu Rhodiumverhältnissen zeigt eine Verlangsamung der Reaktion bei höheren Ligandkonzentrationen (Abbildung 37).

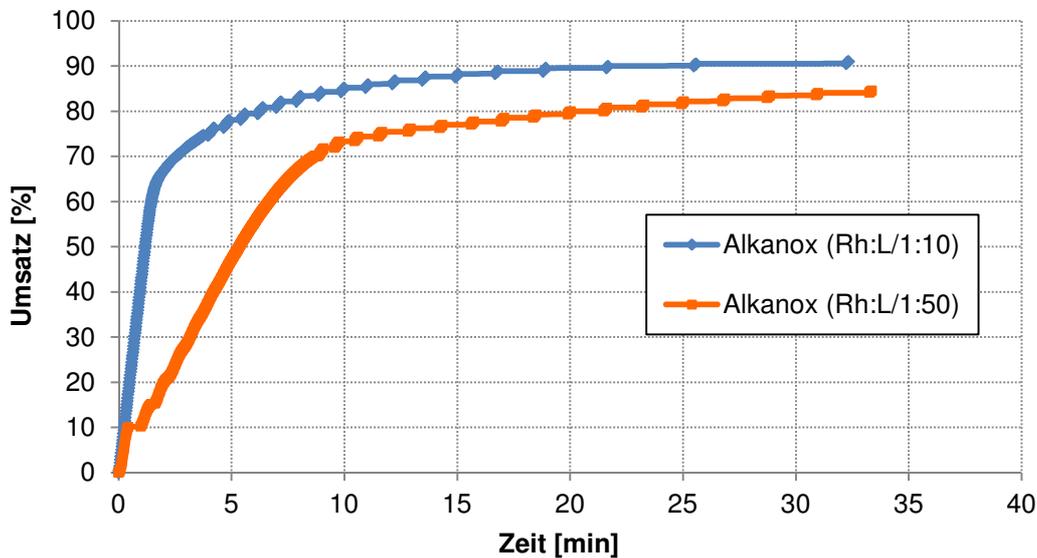
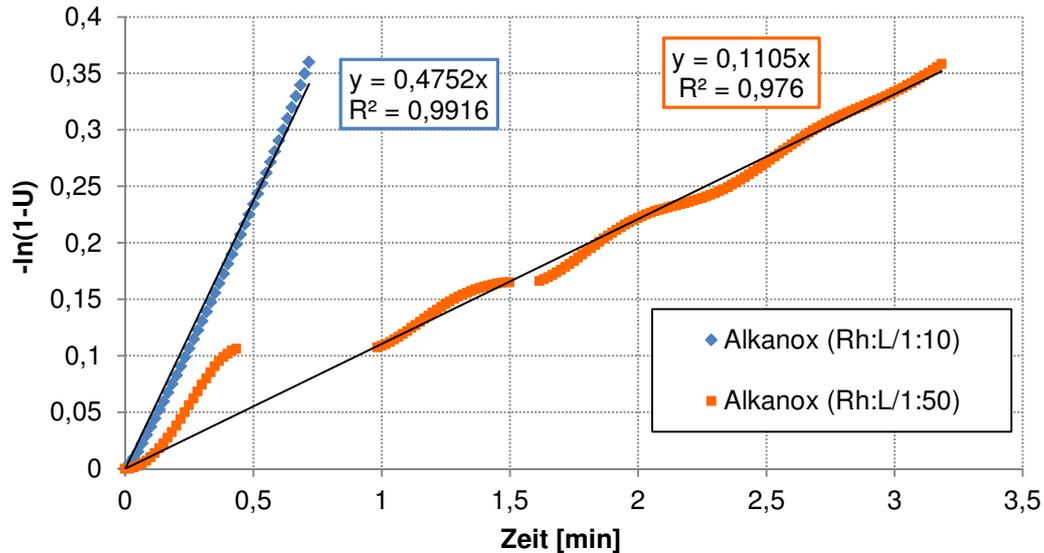


Abbildung 37: Umsatz- gegen Zeitverlauf für unterschiedliche Alkanox- zu Rhodiumverhältnisse

## 7. Auswertung



**Abbildung 38:** Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Alkanox- zu Rhodiumverhältnisse

Die rund vierfach langsamere Reaktion mit einem Alkanox- zu Rhodiumverhältnis von 50:1 entspricht in ihrer Geschwindigkeitskonstante  $k$  dem Versuch mit einer Rhodiumkonzentration von rund 10 ppm (Rh:L/1:10). Die gesteigerte n-Selektivität und die geringere Geschwindigkeit der Reaktion kann auf einen größeren Anteil an Ligand im Rhodiumkomplex zurückgeführt werden. Die direkte Bildung der hydroformylierungs-inaktiven  $\text{RhHL}_4$ -Spezies kann jedoch nicht bewiesen werden, da bereits analog zu den Bidentatliganden eine mehrfache Koordination der Monodentatliganden am Rhodium die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt. Die Verlangsamung der Reaktion kann durch die verringerte Koordinationssphäre für das Substrat am Rhodiumkomplex erklärt werden.

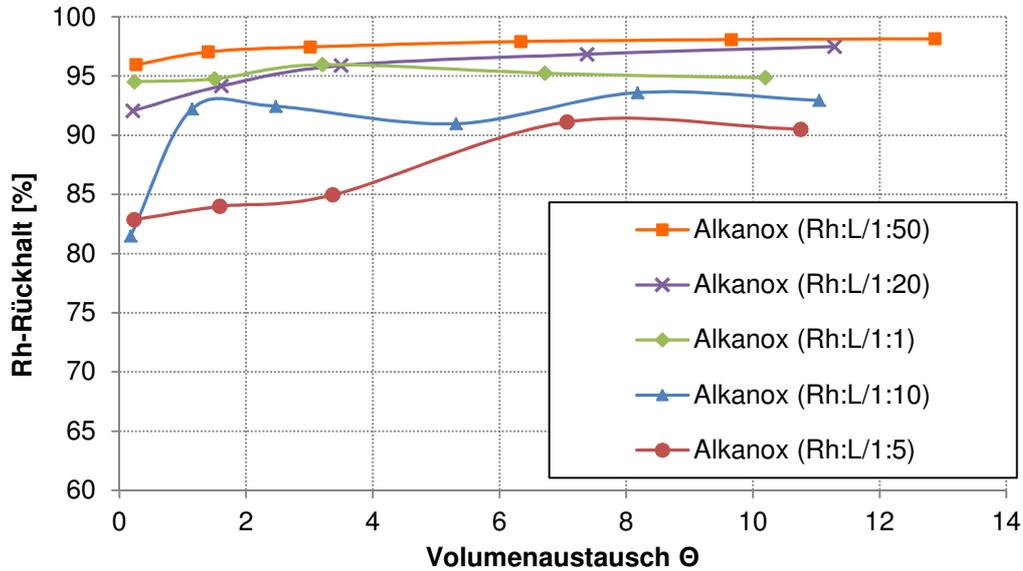
### 7.2.3.2. Membranfiltration

Im Anschluss an die Hydroformylierung wurden die Lösungen der Versuchsreihen für Alkanox und das 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit filtriert. Aus der Abbildung 39 ist am Beispiel der Alkanoxversuchsreihe ersichtlich, dass ein Ligand- zu Rhodiumverhältnis abhängiger Trend für den Rückhalt beobachtet werden kann. Es wird angenommen, dass wie für die Hydroformylierung beschrieben, ein Zusammenhang zum Ligand-Komplexgleichgewichten besteht.

## 7. Auswertung

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	20 bar	56 ml	3 h	5/30/60/120/180

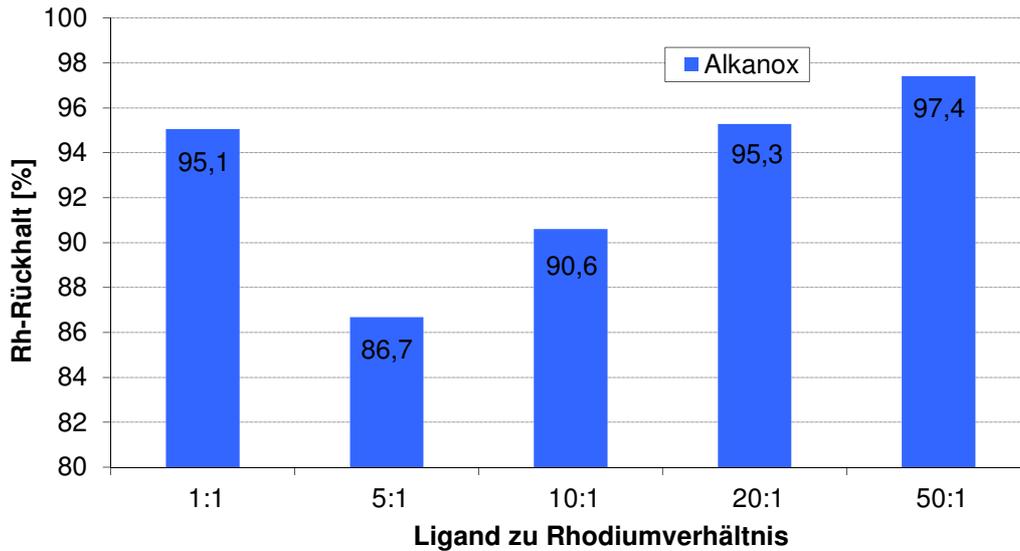
**Tabelle 19:** Bedingungen der Filtration für die die Versuche der Komplexbildungsabhängigkeit zum Rückhalt



**Abbildung 39:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch in Abhängigkeit zur Ligandkonzentration

In den Abbildungen 40 und 41 sind die Rhodiumkomplexrückhalte für die Versuchsreihen mit Alkanox und das 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit dargestellt. Die hohen Rhodiumrückhalte für die Versuchsreihen 20:1 und 50:1 (L:Rh) für den Alkanox-Rhodiumkomplex werden über einen erhöhten Anteil an ligandmodifizierter Spezies erklärt. Da ein Alkanox-Rhodium-Komplex deutlich über dem MWCO der StarMem™ 240 Membran liegt, sollte dieser mit hohen Rückhalteraten im Membranfeed verbleiben. Die Rückhalteergebnisse für die Versuchsreihen 1:1 und 5:1 (L:Rh) können analog zu den in der Hydroformylierung angenommen Gleichgewichtseffekten erklärt werden.

## 7. Auswertung

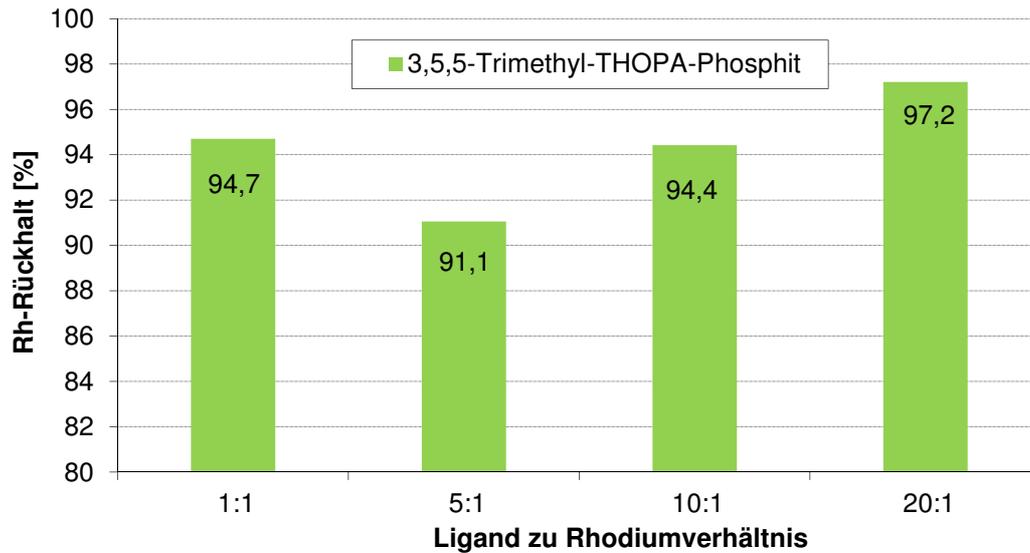


**Abbildung 40:** Rhodiumrückhalt gegen Alkanoxkonzentration

In der Alkanoxversuchsreihe 1:1 (L:Rh) wird ein hoher Anteil an großen Rhodiumclustern im Membranfeed vermutet. Diese Cluster können aufgrund ihrer Größe die Membran nicht passieren, verbleiben im Retentat und erklären den hohen Rhodiumrückhalt im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen. Diese Vermutung wird weiterhin durch die geringen Anfangsverluste in den Membranfiltrationen gestützt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen zur Bestimmung des Einflusses der Filtrationsbedingungen legen nahe, dass zu Beginn einer Filtration bedingt durch Quellungen der Membran und eine ungenügende Ligandmodifizierung der Rhodiumkomplexe, kleinere Rhodiumspezies durch die Membran permeieren. Sind aufgrund der Bildung von großen Clustern keine kleinen Rhodiumspezies vorhanden, sind die Verluste zu Beginn einer Filtration geringer. Die Versuchsreihe 5:1 (L:Rh) weist mit rund 87% den schlechtesten Rhodiumrückhalt auf. Legt man eine Gleichgewichtskonkurrenz für die Rhodiumspezies von Clusterbildung und Ligandassoziation zugrunde, kann der Rückhalt in diesem Versuch erklärt werden.

Ein sich ausbildendes Verhältnis von kleinen Rhodiumclustern und einem geringeren Anteil an Ligand-Rhodiumspezies erklärt die vergleichsweise hohen Verluste an Rhodium über die Filtrationsdauer. Der Anstieg des Rückhaltes zum Ende der Versuchsreihe kann über Zunahme des Anteils an Ligand-Rhodiumkomplexen und ggf. großen Rhodiumclustern erklärt werden. Kleinere Rhodiumspezies würden aus dem System permeieren.

## 7. Auswertung



**Abbildung 41:** Rhodiumrückhalt gegen 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit-Konzentration

Die Ergebnisse für den Rhodiumkomplexrückhalt mit dem Liganden 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit zeigen zur Alkanoxversuchsreihe einen analogen Anstieg des Rückhalts mit dem Ligand- zu Rhodiumverhältnis. Die insgesamt höheren Rückhalte erklären sich über die größere Molmasse des 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit. Der Rhodiumkomplexrückhalt von rund 95 % für ein Verhältnis von 1:1 (L:Rh) wird ebenfalls über einen hohen Anteil an großen Rhodiumclustern im Membranfeed erklärt. Der Vergleich der Versuchsergebnisse beider Ligandtestreihen für das Ligand- zu Rhodiumverhältnis von rund 1:1 zeigt, dass für diese niedrige Ligandkonzentration die Rhodiumclusterbildung ggf. unabhängig vom Liganden ist. Weitere Untersuchungen der Clusterbildung in diesem Ligandkonzentrationsbereich sind jedoch notwendig um diese These zu stützen.

### 7.3. Rezyklierungsversuche

Die Molmassenvergrößerung der Liganden bzw. des Ligand-Rhodiumkomplexes und der daraus resultierenden Rückhalterhöhung für den aktiven Katalysator soll in Zusammenhang mit einer Filtration eine mehrfache Verwendung des Katalysators ermöglichen. Aufgrund dessen werden die Versuchsanlage und zwei Rhodium-Ligandsysteme in Rezyklierungsversuchsreihen getestet.

Ziel der Versuche ist es den Dead-End-Filtrationsaufbau um eine Möglichkeit zur Rezyklierung der Filtrationslösung zu erweitern. Die Versuche mit einer Stickstoffatmosphäre zur Filtrationsdruckerzeugung zeigen, dass neben hohen Rückhalten während der Filtration

## 7. Auswertung

die aktive Spezies durch Clusterbildung abgebaut wird. Aus diesem Grund wurden die Rezyklierungsversuche mit einer Synthesegasatmosphäre zur Druckerzeugung durchgeführt. Der Versuchsaufbau der Berghofzelle mit gekoppeltem Autoklaven (Abbildung 42) wurde hierfür um eine Retentatrückführung erweitert. Dies ermöglicht es, im Anschluss an eine Filtration die Lösung in der Berghof-Zelle unter einer Synthesegasatmosphäre in den Autoklaven zu Überführen und in mehreren Filtrations- und Hydroformylierungszyklen zu testen.

Die Retentatrückführung wird durch ein Steigrohr mit Ventil in der Berghof-Zelle und der Verbindung mit dem Autoklaven ermöglicht. Für die Rückführung der Filtrationslösung wird in der Berghof-Zelle ein Synthesegasdruck aufgebaut. Bei geschlossenem Permeatventil kann anschließend die Filtrationslösung in den drucklosen Autoklaven überführt werden. Durch die Bilanzierung des Permeatvolumens wird im Anschluss an die Rezyklierung eine definierte Menge Lösungsmittel in den Autoklaven nachdosiert, um die molaren Verhältnisse der Hydroformylierungsversuche konstant zu halten.

Die Bedingungen der Hydroformylierungsversuche wurden analog zu den vorangegangenen Versuchsreihen gewählt. Dies ermöglicht einen Vergleich der Versuche. Die Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 20 dargestellt.

Rh-Konzentration	Rhodium- zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Substrat zu Lösungsmittelverhältnis
<b>40 ppm</b>	<b>1:10/1:20</b>	<b>50 bar (konst.)</b>	<b>100 °C</b>	<b>1:2,5</b>

**Tabelle 20:** *allgemeine Reaktionsbedingungen für die Rezyklierungsversuche*

## 7. Auswertung

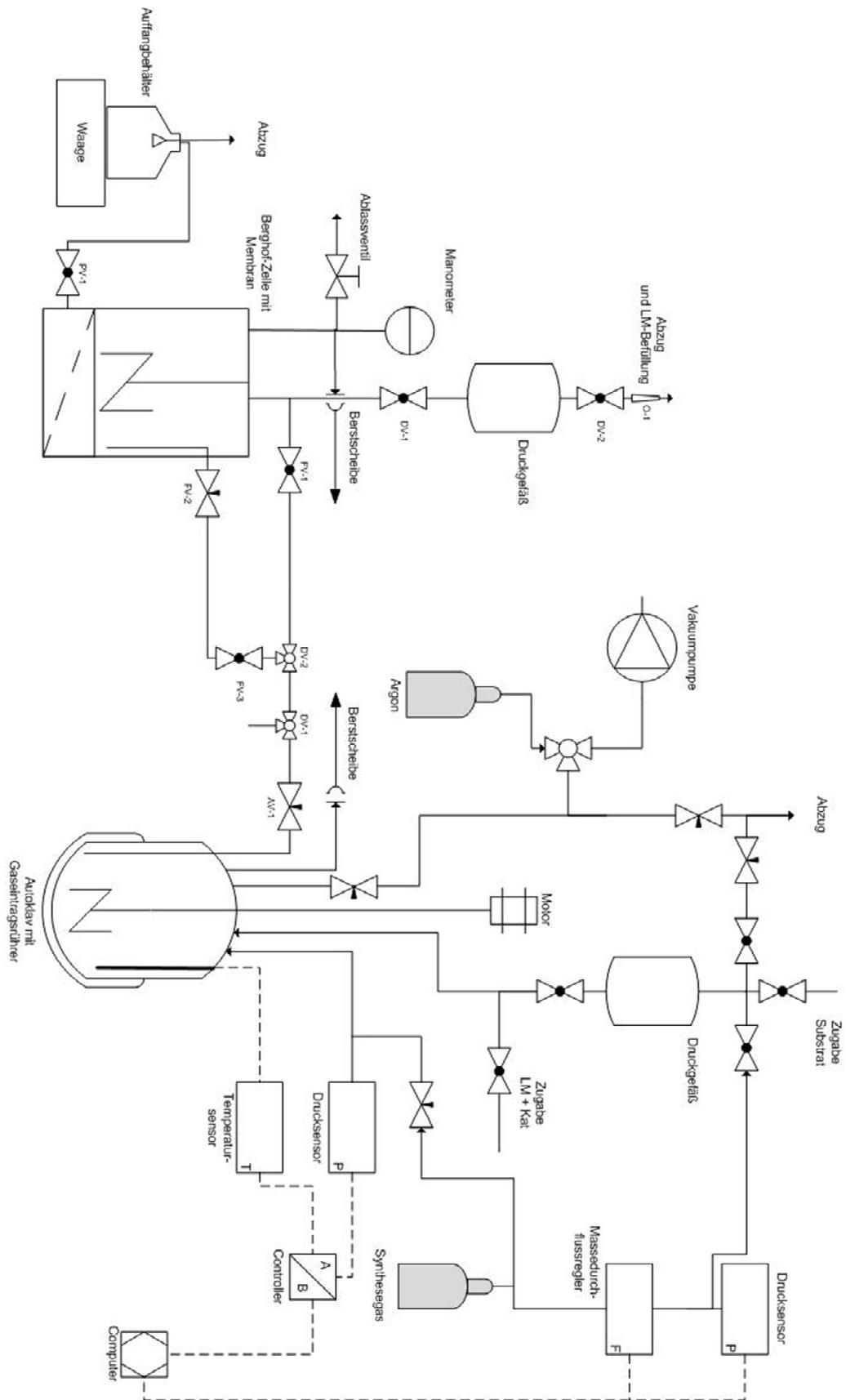


Abbildung 42: Versuchsaufbau für die Rezyklierungsversuche

## 7. Auswertung

Die erste Versuchsreihe wurde mit dem Liganden Alkanox durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Rezyklierung zu untersuchen. Für die Filtration wurde in der ersten Versuchsreihe die Membran S350 verwendet, um einen möglichst geringen Verlust an Rhodium in den einzelnen Filtrationsschritten zu gewährleisten. In den folgenden Versuchen wurde die Membran StarMem™ 240 verwendet, da die Membran S350 über die getestete Charge hinaus keine stabilen Ergebnisse zeigt.

Die Hydroformylierungsreaktionen wurden für die einzelnen Rezyklierungsschritte bezüglich n-Selektivität, Umsatz und Aldehyd-Ausbeute ausgewertet. Durch die Abnahme der Rhodiumkonzentration sinken über die Filtrationsschritte in allen Versuchen der Umsatz und die Aldehyd-Ausbeute im Verhältnis zur Rhodiumkonzentration. Die n-Selektivität nimmt mit zunehmender Rezyklierung zu. Dies wird über den Verlust von Ligand-unmodifizierten Rhodiumspezies und der daraus folgenden Zunahme des Ligand- zu Rhodiumverhältnis erklärt.

In Abbildung 43 ist der Gasverbrauch der Hydroformylierungen eines Versuchs mit dem Liganden Alkanox und der Membran S350 dargestellt. Aus dem Gasverbrauch ist erkennbar, dass die zweite Hydroformylierung eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit aufweist als die erste Reaktion. Der Rhodiumverlust von 14 ppm durch die Filtration (26 ppm Ausgangskonzentration für die 2. Reaktion) führt zu einer Verringerung des Umsatzes mit der Zeit. Durch die Abnahme der Rhodiumkonzentration veränderte sich das Substrat- zu Rhodiumverhältnis im zweiten Reaktionszyklus von 5000:1 auf 8000:1. In Tabelle 21 sind die Versuchsbedingungen für die Hydroformylierung dargestellt.

Rh-Konzentration	Rhodium zu Ligandverhältnis	Synthesegasdruck	Rkt.-Temp.	Rkt.-Zeit
<b>40/26 ppm</b>	<b>1:10</b>	<b>50 bar (konst.)</b>	<b>100 °C</b>	<b>12 h</b>

**Tabelle 21:** Reaktionsbedingungen der Rezyklierung mit der Membran S350

## 7. Auswertung

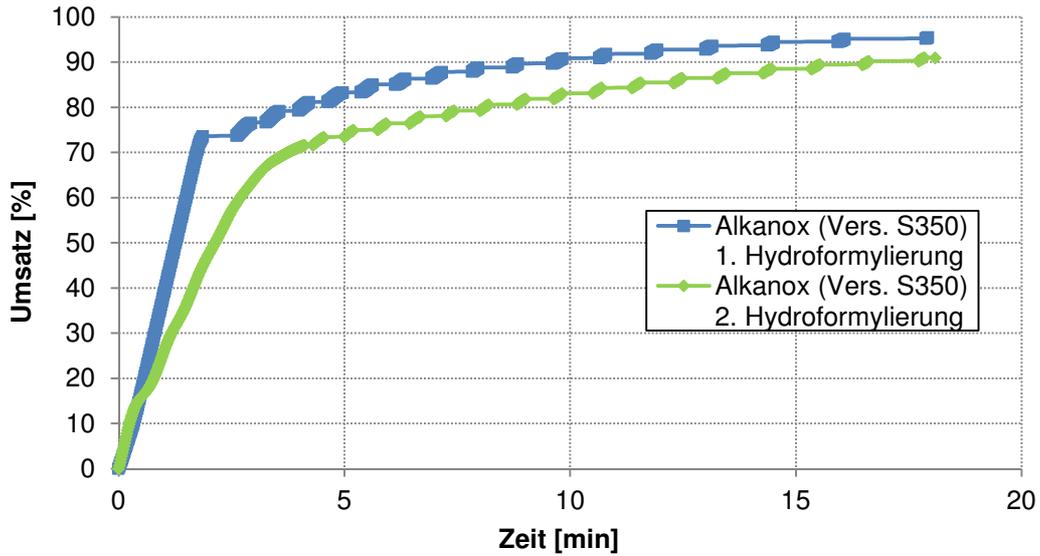


Abbildung 43: Umsatz- gegen Zeitverlauf für die Rezyklierung mit der Membran S350

Der Vergleich der aus dem Gasverbrauch ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  zeigt, dass die erste Hydroformylierung rund 1,3-fach schneller verläuft. In Abbildung 44 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

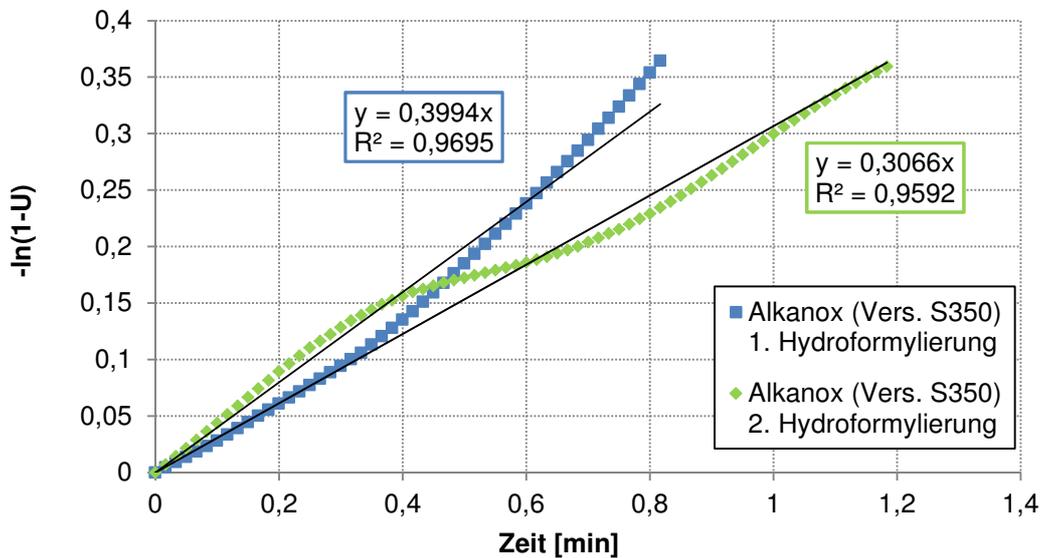


Abbildung 44: ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Rezyklierung mit der Membran S350

Der Vergleich der Geschwindigkeitskonstante der zweiten Hydroformylierung mit den Ergebnissen der Messung zur Abhängigkeit von  $k'$  gegen die Rhodiumkonzentration zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante in Bezug auf die Rhodiumkonzentration größer ist als

## 7. Auswertung

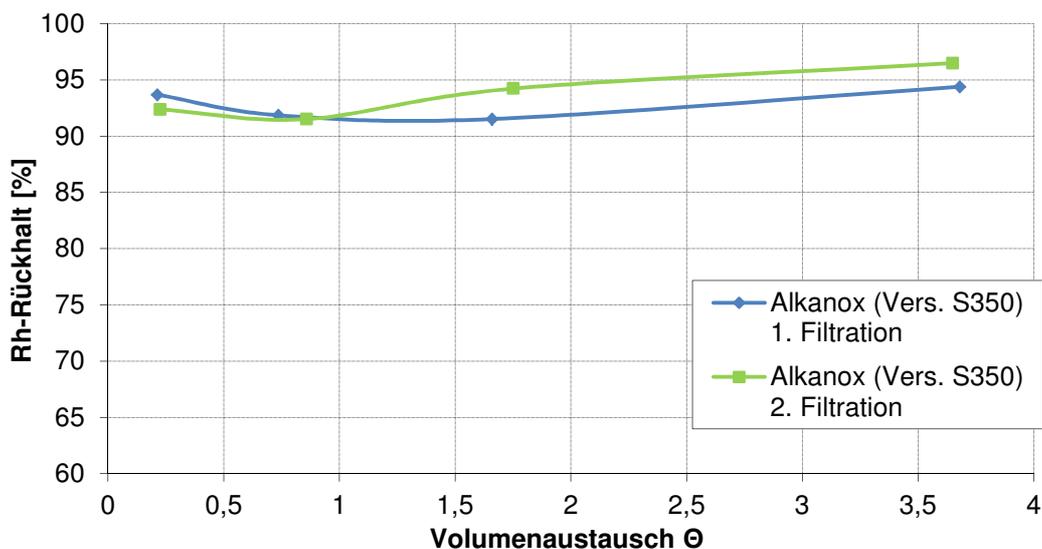
erwartet. Dies deutet auf ein größeres Ligand zu Rhodiumverhältnis hin, wobei nicht von einem geschwindigkeitshemmenden Effekt durch eine Überkoordination ausgegangen wird. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Koordination der Phosphitliganden ist ggf. durch das Komplexgleichgewicht bei einem Ligand- zu Rhodiumverhältnis von 10:1 nicht maximal ausgeprägt. Das gesteigerte Ligand- zu Rhodiumverhältnis als Ursache der gesteigerten n-Selektivität in Abhängigkeit zur Rezyklierungsanzahl wird durch die Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten bestätigt.

Aus dem Gasverbrauch der Reaktion kann zusätzlich aufgezeigt werden, dass der Hauptumsatz der Reaktion nach 10 Minuten erfolgt. Aufgrund dessen wurde für die weiteren Rezyklierungsversuchsreihen die Reaktionszeit auf 45 Minuten verkürzt, um eine Optimierung des Versuchsablaufs zu erzielen.

Die Filtrationsergebnisse für die Versuchsreihe mit der Membran S350 sind in der Abbildung 45 dargestellt. Für die Filtration der Reaktionslösungen wurde die Filtrationszeit im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchen verkürzt, um einen zu hohen Verlust an Rhodium durch die Filtration zu vermeiden.

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
S350	20 bar	56 ml	1 h	5/15/30/60

**Tabelle 22:** Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran S350



**Abbildung 45:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran S350

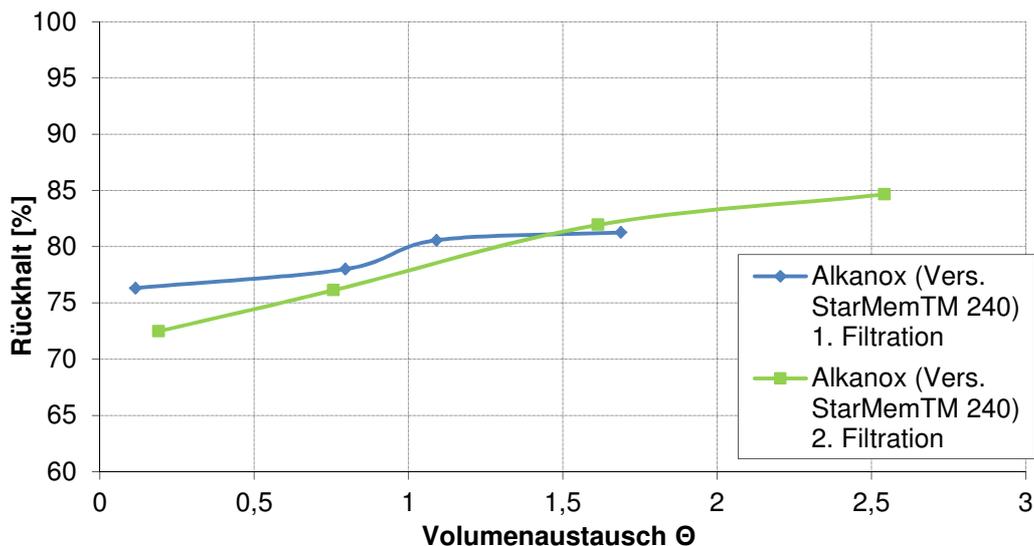
## 7. Auswertung

In beiden Filtrationsdurchläufen konnten kontinuierlich hohe Rhodiumrückhalte mit rund 93% bestimmt werden. Der gesteigerte Rückhalt im zweiten Filtrationsdurchlauf ergibt sich aus dem gesteigerten Ligand- zu Rhodiumverhältnis. Zu Beginn der Filtrationen sind keine großen Rhodiumspeziesverluste durch eine Membranquellung zu beobachten. Der Permeatfluss ist in beiden Filtrationsdurchläufen annähernd konstant. Die konstante Membranleistung weist auf keine Veränderung der Membran zwischen den Filtrationen hin.

In den Versuchsreihen zur Rezyklierung des Rhodiumkatalysators mit der Membran StarMem™ 240 wurden für die Filtrationen niedrigere Rückhalte beobachtet. In der Abbildung 46 ist der Rhodiumrückhalt gegen den Volumenaustausch dargestellt. Für beide Filtrationen wurde im Mittel ein Rückhalt von rund 79% bestimmt. Der Vergleich beider Rezyklierungsversuche mit den Membranen StarMem™ 240 und S350 weist einen Unterschied von 14% im Rückhalt auf. Quellungsbedingte Effekte der Membran und der niedrigere MWCO der Membran StarMem™ 240 führen zu den höheren Rhodiumverlusten.

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	20 bar	56 ml	1 h	5/15/30/60

**Tabelle 23:** Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden Alkanox



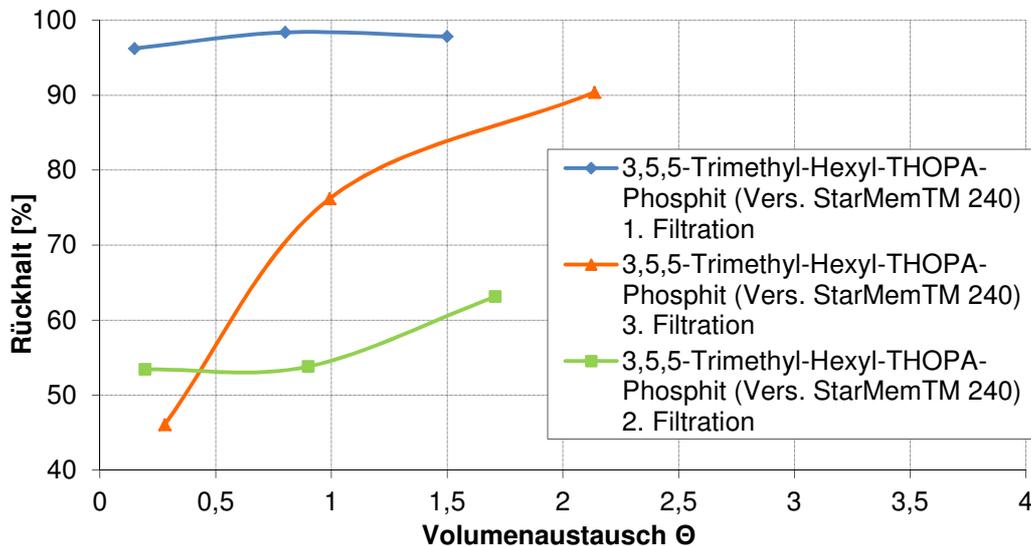
**Abbildung 46:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden Alkanox

## 7. Auswertung

Für die zweite Filtration wurde ein erhöhter Permeatfluss bestimmt und die Rückhalterhöhung ist entgegen der Erwartung niedriger im Vergleich zur ersten Filtration. Diese Ergebnisse deuten auf eine Veränderung der Membranleistung zwischen den beiden Filtrationsversuchen hin. Um diesen Effekt weiter untersuchen zu können wurde eine Versuchsreihe mit dem Liganden 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit mit einem Ligand- zu Rhodiumverhältnis von 20:1 durchgeführt. Durch die Variation dieser Versuchsparameter sollten Effekte des Umsatzes (geringerer Anteil an Aldehyden im Membranfeed) und der geringen Molmasse des Alkanox-Rhodiumkomplexes ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit zeigen (Abbildung 47), dass die erste Filtration einen hohen Rückhalt von rund 97% aufweist. In der zweiten und dritten Filtration wurden mit rund 57% (zweite Filtration) und 71% (dritte Filtration) sehr niedrige Rückhalte bestimmt.

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	20 bar	56 ml	1 h	5/30/60

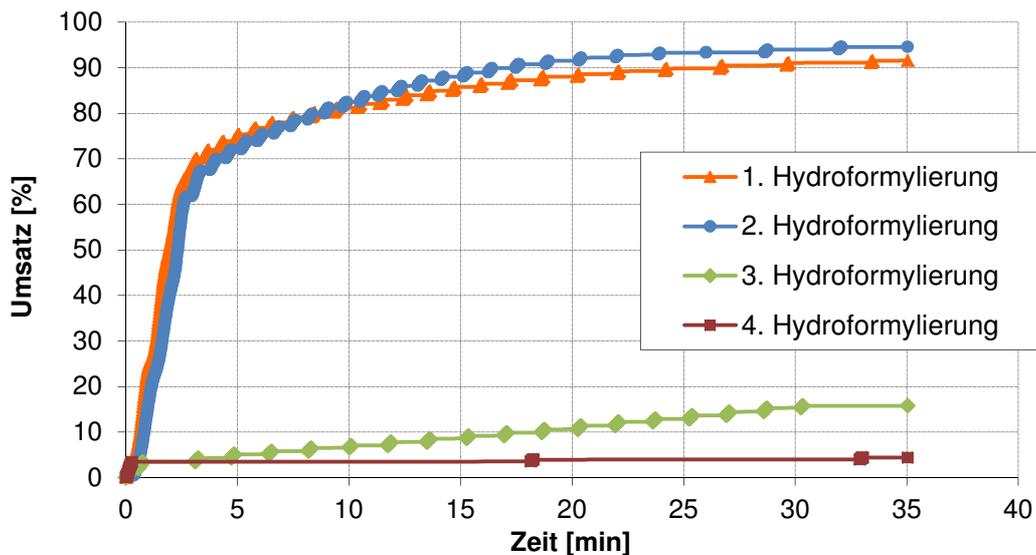
**Tabelle 24:** Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit



**Abbildung 47:** Rhodium-Rückhalt gegen Volumenaustausch für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit

## 7. Auswertung

Mit zunehmendem Grad der Rezyklierung steigt der Permeatfluss. Aufgrund des geringeren Umsatzes zwischen den Filtrationswiederholungen wäre ein quellungsbedingter Zusammenhang mit den Aldehyden als Reaktionsprodukte der Hydroformylierung denkbar. Da im Vergleich der ersten und zweiten Filtration die vorrangegangenen Hydroformylierung jeweils einen Umsatz von rund 99% bzw. 98% aufweisen, wird dieser Effekt nicht als ausschlaggebend angesehen.



**Abbildung 48:** Umsatz- gegen Zeitverlauf für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240 und dem Liganden 3,5,5 Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit

Der Unterschied im Rückhalt von 40% zwischen der ersten und zweiten Filtration deutet mit der Permeatflusszunahme auf eine Veränderung der Membranleistung hin. Weitere Versuchsreihen mit dem Liganden Alkanox und Ligand- zu Rhodiumverhältnissen größer 10:1 zeigen, dass ab einer mehrmaligen Filtration die Membranleistung irreversibel abnimmt. Allgemein ist ab der zweiten bzw. dritten Filtration ein starker Einbruch des Rückhalts bei erhöhtem Permeatfluss zu beobachten. Eine Penetration der Membran wird ausgeschlossen, da aus der mechanischen Zerstörung der Membran deutlich höhere Permeatflüsse und ein Rückhalt gegen null tendierend folgen würden. Es wird angenommen, dass die Veränderungen an der Membran durch das Prinzip der Rückführung des Retentats in den Autoklaven hervorgerufen werden.

Beim Überführen der Filtrationslösung in den Autoklaven wird das Permeatventil (PV-1) geschlossen da ansonsten ein Verlust der Lösung über das Permeat zu beobachten ist. Der feedseitige Druck in der Berghof-Zelle wird über den Druckausgleich mit dem Autoklaven

## 7. Auswertung

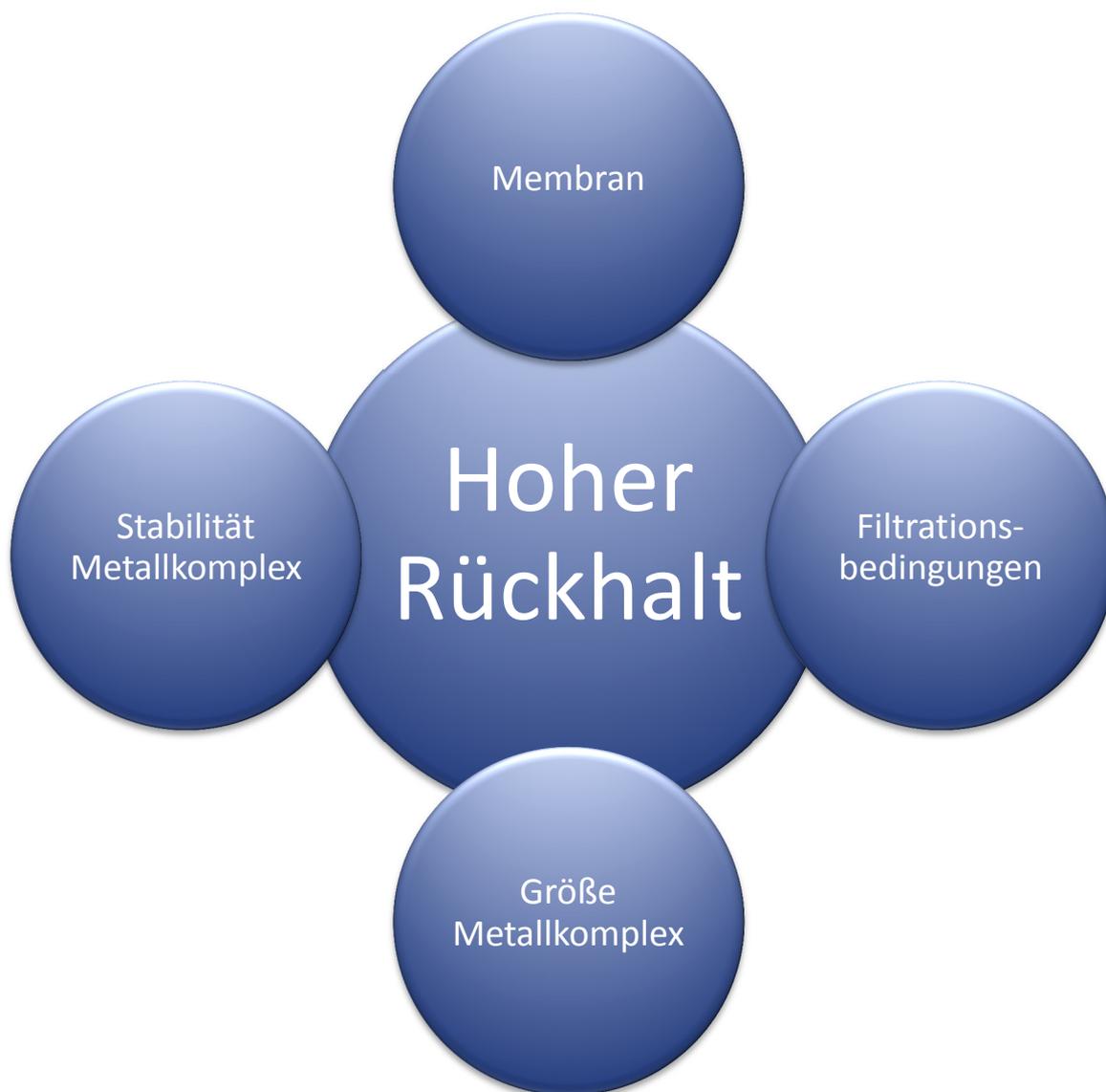
während der Retentatrückführung reduziert. Zu Beginn der Retentatrückführung befinden sich die Permeat- und Retentatseite in einem Druckgleichgewicht welches sich in Richtung eines höheren permeatseitigen Druckes ändert. Durch den rückwirkenden Druck kann die Membranstützschrift durch eine Migration in Richtung der aktiven Trennschicht diese mechanisch verändern. In der Regel verändert diese Kompaktierung die Eigenschaften der Membran irreversibel. Dieser Effekt verstärkt sich mit einer zunehmenden Anzahl an Rezyklierungen. Dies erklärt die Beobachtung, dass zum Teil zwei Filtrationen mit einer Membran durchgeführt werden konnten jedoch mindestens ab der dritten Filtration die Membranleistung stark abnimmt.

Ein weiterer auftretender Effekt während der Retentatrückführung ist die Aufkonzentrierung von Feedpartikel, welche ein Membranfouling hervorrufen können. Durch Rührerabrieb können über die Hydroformylierungslösung Teflonpartikel in die Berghof-Zelle gelangen. Bei einer einmaligen Filtration und einer guten Durchmischung des Membranfeeds ist der Effekt des Membranfoulings durch die Teflonpartikel vernachlässigbar. Nach der Retentatrückführung verbleibt ein geringer Anteil der Lösung als Totvolumen in der Berghof-Zelle. Somit soll ein Austrocknen der Membran zwischen den Filtrationsversuchen verhindert werden und die Aufrechterhaltung der Synthesegasatmosphäre in der Filtrationszelle ermöglicht werden. Bei mehrmaliger Verwendung der Membran in den Rezyklierungsversuchen können die Abriebpartikel im Totvolumen des Membranfeeds eine Veränderung der Membran erzeugen. Durch den Wechsel von Druckbetrieb und drucklosem Betrieb der Filtrationszelle kann dieser Effekt ggf. verstärkt werden. Das Totvolumen des Retentats in der Berghof-Zelle ist zusätzlich zu gering um eine Rührwirkung im Retentatrückstand zu erzielen. Dies begünstigt das Absetzen der Abriebpartikel auf der Membranoberfläche und die ggf. daraus folgenden Einflüsse auf die Membraneigenschaften.

Der Versuchsaufbau zur Testung der Rezyklierung eignet sich entsprechend den beobachteten Effekten nur bedingt. Die mehrfache Rezyklierung aus einem Dead-End-Filtrationssystem unter Aufrechterhaltung der Synthesegasatmosphäre ist nur bedingt reproduzierbar. Der beschriebene Versuchsaufbau könnte durch den Einsatz von Pumpen zur Retentatrückführung und zur Spülung der Berghof-Zelle optimiert werden. Aufgrund des Einsatzes von Pumpen wäre ein druckloser Betrieb während der Rezyklierung möglich bzw. das Retentattotvolumen könnte mit inertem Lösungsmittel gespült werden. Generell ist ein Cross-Flow-Filtrationssystem zur Rezyklierung geeigneter, da Foulingeffekte minimiert werden und die Membran unter konstanten Bedingungen betrieben wird.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Basierend auf dem Konzept der Molmassenvergrößerung wurden für die Katalysatorfiltration ausgehend von dem 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester Mono- und Diphosphitliganden synthetisiert und getestet. In den Filtrationsversuchen wurde der Einfluss der Filtrationsbedingungen, der Einfluss der Membran, das Komplexbildungsgleichgewicht und der Zusammenhang zwischen der Molmasse der Ligand-Rhodiumkomplexe und dem Rhodiumkomplexrückhalt untersucht.



**Abbildung 49:** Einflussparameter für den Ligand-Metallkomplexrückhalt

Die Vergrößerung der Molmasse der Liganden und der daraus resultierenden Vergrößerung des Ligand-Metallkomplexes führt zu einem verbesserten Rückhalt des Katalysators. Im

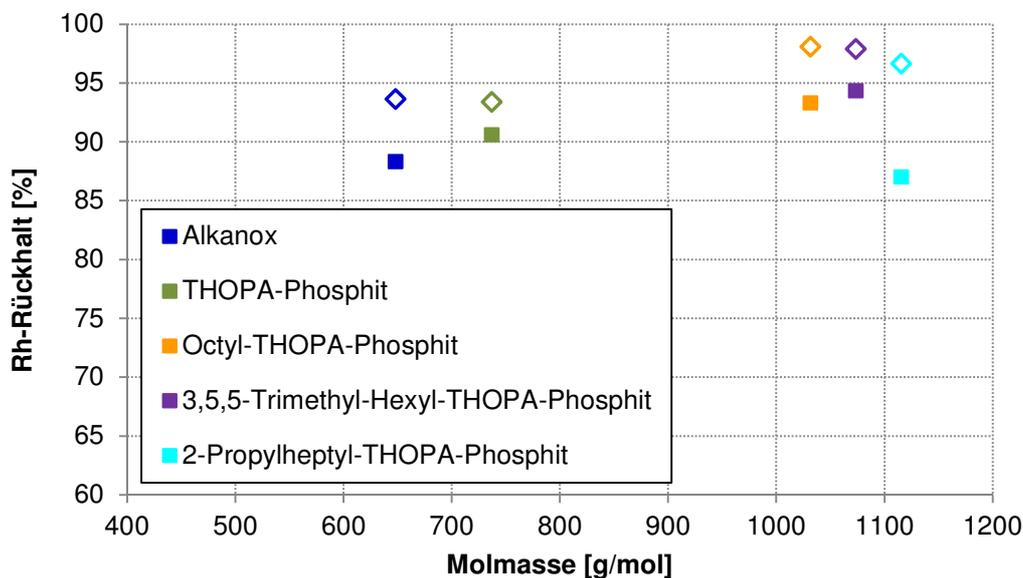
## 8. Diskussion der Ergebnisse

Vergleich zum Testligand-Rhodiumsystem mit Alkanox konnte eine maximale Steigerung des Rückhaltes unter optimierten Bedingungen von 88% auf 99,8% erreicht werden. Der Rückhalttrend in Abhängigkeit zu den Filtrationsbedingungen und zur Molmasse der verwendeten Liganden ist in der Abbildung 50 dargestellt. Die Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 25 gegeben.

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	20 bar	56 ml	4 h	5/30/60/120/180/240

**Tabelle 25:** Bedingungen der Filtration für die Versuche mit unterschiedlicher Gasüberlagerung

Mit Ausnahme des Liganden 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit steigt der Rückhalt mit der Molmasse der Liganden. Der schlechte Rückhalt des 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit-Rhodiumkomplexes wird über eine Verknäulung der Katalysatorkomplexe im Dead-End-filtrationsversuch [86] erklärt.



**Abbildung 50:** Vergleich der Rhodiumrückhalte in einer Synthesegasatmosphäre (Rechtecke) und einer Stickstoffatmosphäre (Rauten)

Liganden	Alkanox	THOPA-Phosphit	Octyl-THOPA-Phosphit	3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit	2 Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit
----------	---------	----------------	----------------------	--------------------------------------	--------------------------------

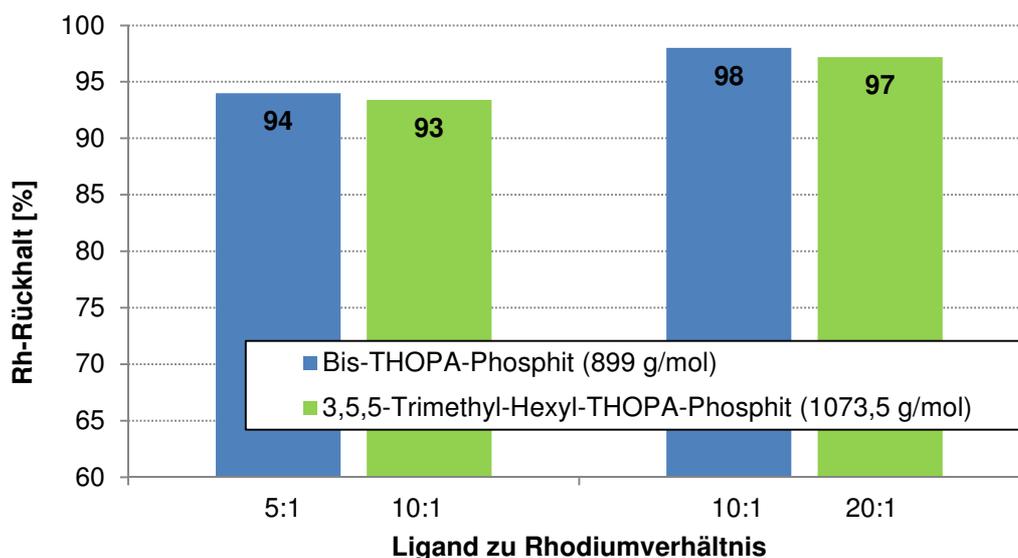
## 8. Diskussion der Ergebnisse

Molmasse [g/mol]	<b>648</b>	<b>736,9</b>	<b>1031,4</b>	<b>1073,5</b>	<b>1115,5</b>
mittlerer Rückhalt [%] Stickstoffatmosphäre	<b>93,6</b>	<b>94,3</b>	<b>98,1</b>	<b>97,9</b>	<b>96,7</b>
mittlerer Rückhalt [%] Synthesegasatmosphäre	<b>88,3</b>	<b>90,6</b>	<b>93,3</b>	<b>93,4</b>	<b>87</b>

**Tabelle 26:** Vergleich der Rhodiumrückhalte in einer Synthesegasatmosphäre und einer Stickstoffatmosphäre

Die Rückhalte der Rhodiumspezies in den Filtrationsversuchen mit einer Stickstoffatmosphäre sind höher als die Rückhalte der Versuchsreihe mit einer Synthesegasatmosphäre. Der größere Anteil an Rhodiumclustern im Membranfeed in der Stickstoffversuchsreihe erklärt diese Beobachtung. Die Rhodiumcluster sind ab einer Größe von sechs Rhodiumatomen im Cluster nicht reversibel in eine hydroformylierungsaktive Form überführbar. Aus diesem Grund ist eine Filtration mit einer Stickstoffatmosphäre nicht geeignet. Die hohen Rückhalte ermöglichen eine gute Rückgewinnung der Rhodiumspezies, erfordern jedoch im Anschluss an die Filtration eine Aufarbeitung des Retentats. Für eine Rezyklierung der Ligand-Rhodiumkomplexe sollte daher die Filtration unter einer Synthesegasatmosphäre durchgeführt werden.

Der Vergleich der monodentaten und bidentaten THOPA-Liganden zeigt, dass der Chelat-Effekt der Bis-THOPA-Liganden einen rückhaltsteigernden Effekt hat. Der Rückhalt der Bidentatligand-Rhodiumkomplexe ist größer im Vergleich zu den Monophosphiten (Abbildung 51). Bei gleicher stöchiometrischer Anzahl an Phosphorligandatomen zeigen die Bisphosphite gleiche Rückhalte wie das auf die Molmasse bezogen rund 20% größere 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit.



**Abbildung 51:** Vergleich der Rhodium-Rückhalte für Mono- und Bidentat-THOPA-Liganden

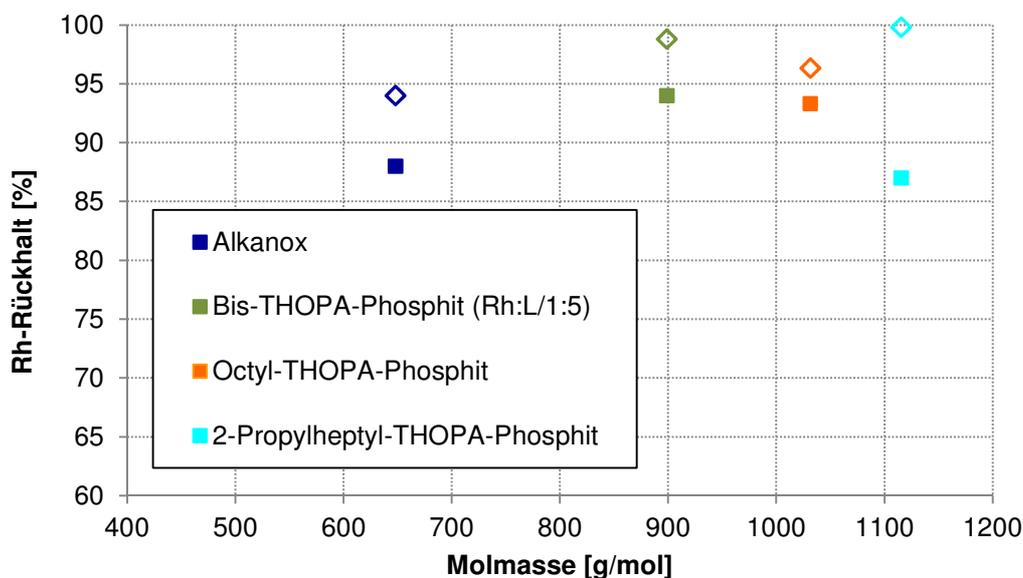
## 8. Diskussion der Ergebnisse

Bei Versuchen mit unterschiedlichen Membranen konnte der Zusammenhang des Rückhaltes in Bezug auf den Molecular Weight Cut-Off der Membran und der Zusammensetzung des Membranpolymers untersucht werden. Die getesteten Membranen (Tabelle 27) zeigen unterschiedliche Leistung im Rückhalt und im Permeatfluss.

Membran	MWCO	Membranpolymer	Membrantyp
StarMem™ 240	400 g/mol	Polyimid/ Polyethylenterephthalat	Kompositmembran
S350	350 g/mol	Polydimethylsiloxan	Asymetrische Membran

**Tabelle 27:** Vergleich der Membran StarMem™ 240 und S350

Allgemein wurden in den Versuchsreihen mit der Membran S350 höhere Rhodiumkomplexrückhalte und größere Permeatflüsse bestimmt. Die Abbildung 52 zeigt den Rhodiumkomplexrückhalt in Abhängigkeit zur Molmasse der verwendeten Liganden und zur eingesetzten Membran.



**Abbildung 52:** Vergleich der Rhodiumrückhalte für die Membranen StarMem™ 240 (Rechtecke) und S350 (Rauten)

## 8. Diskussion der Ergebnisse

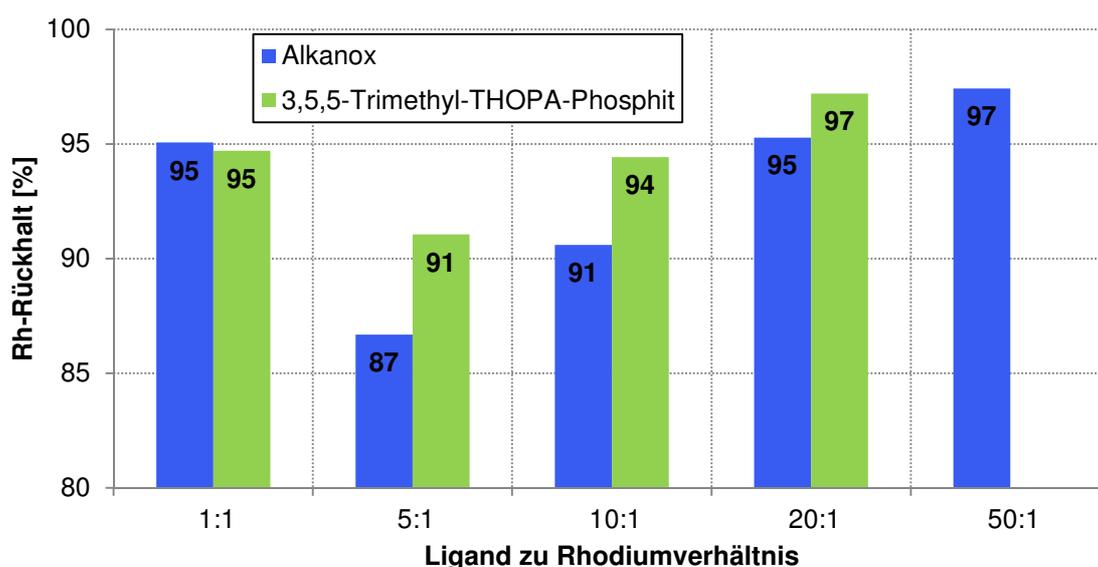
Liganden	Alkanox	Bis-THOPA-Phosphit (Rh:L/1:5)	Octyl-THOPA- Phosphit	2 Propyl-Heptyl- THOPA-Phosphit
Molmasse [g/mol]	<b>648</b>	<b>898,92</b>	<b>1031,4</b>	<b>1115,5</b>
mittlerer Rückhalt [%] StarMem™ 240	<b>88,3</b>	<b>94</b>	<b>93,3</b>	<b>87</b>
mittlerer Rückhalt [%] S350	<b>94</b>	<b>98,8</b>	<b>96,3</b>	<b>99,8</b>

**Tabelle 28:** Vergleich der Rhodiumrückhalte für die Membranen StarMem™ 240 und S350

Neben dem Einfluss des MWCO auf den Rückhalt zeigt das Beispiel des Ligand-Rhodiumkomplexes mit dem 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit, dass die Löslichkeit der Membranfeedkomponenten einen Einfluss auf den Rückhalt hat. Es wird angenommen das aufgrund des unterschiedlichen Membranpolymers der Membran S350 die Löslichkeit des 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphits kleiner ist als im Polymer der StarMem™ 240. Aufgrund dessen zeigt die Verknäulung der Ligand-Rhodiumkomplexe keinen Einfluss auf den Rückhalt.

Da die Membran S350 eine Entwicklungsmembran darstellt, müssen weitere Versuche mit einem kommerziellen Produkt durchgeführt werden, um die Ergebnisse der Versuchsreihen zu bestätigen.

Neben den Filtrationsbedingungen und der Membran ist die Komplexbildung des Ligand-Rhodiumkomplexes ausschlaggebend für den Katalysatorrückhalt.



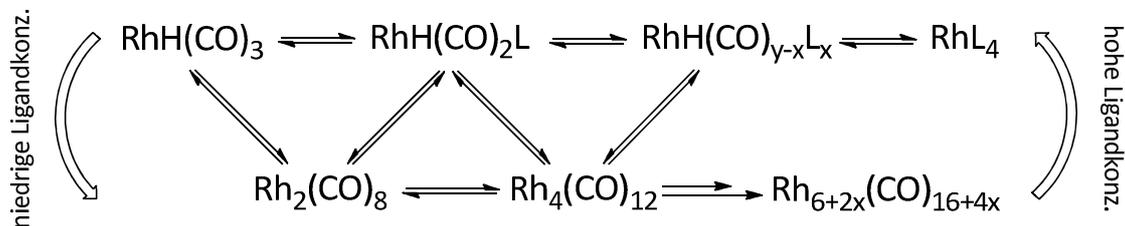
**Abbildung 53:** Einfluss der Ligandkonzentration auf den Rückhalt

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Versuche mit variierenden Ligand- zu Rhodiumverhältnissen zeigen, dass mit steigender Ligandkonzentration der Rückhalt erhöht wird. In Abbildung 53 sind Rhodiumrückhalte für Ligandkomplexe mit Alkanox und dem 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit im Verhältnis zur Ligandmenge dargestellt.

Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit zum Ligand- zu Rhodiumverhältnis zeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  mit steigender Ligandkonzentration abnimmt. Dieser Effekt wurde für den Alkanox- Rhodiumkomplex für Ligand- zu Rhodiumverhältnisse von 10:1 und 50:1 bestimmt. Weitere Versuche müssen zeigen, in welchem Ligandkonzentrationsbereich ein Optimum zwischen der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und der Rückhalterhöhung liegt.

Die Betrachtung des Ligand- zu Rhodiumverhältnis ermöglicht eine Erweiterung des Verständnisses der Bildung der Spezies im Membranfeed. Zusätzlich zur Clusterbildungstendenz unter niedrigen Kohlenstoffmonoxid drücken und hohen Temperaturen zeigt die Ligandkonzentration einen Einfluss auf die Aktivität und Form der katalytischen Spezies. Größere Ligandkonzentrationen sind notwendig, um im Membranfeed eine aktive und gut rückhaltbare Rhodiumspezies zu erzeugen (Abbildung 54).



**Abbildung 54:** erweitertes Cluster- und Komplexbildungsschema in Abhängigkeit zur Ligandkonzentration

Optimale Filtrationsbedingungen sind demzufolge eine Synthesegasatmosphäre während der Filtration und eine genügend große Ligandkonzentration um für die Filtration einen einfach oder zweifachkoordinierten Ligand-Rhodiumkomplex zu bilden. *Garland et al.* konnten in In-situ-Infrarotmessungen [104] zeigen, dass sich während der Hydroformylierung die an der Reaktion teilnehmenden Spezies gut charakterisieren lassen.

Die Rezyklierung des Rhodiumkatalysators wurde in einem Dead-End-Filtrationssystem untersucht. Die Überführung der Filtrationslösung aus dem Filtrations- in den Reaktionsteil unter Inertbedingungen wurde durch eine Kopplung von Filtrationszelle und Autoklav ermöglicht. Die mehrfache Rezyklierung soll zur Untersuchung der Stabilität der Ligand-Rhodiumspezies genutzt werden. Der Einsatz von molmassenvergrößerten Liganden zur

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Verbesserung des Rückhaltes setzt die zu untersuchende Stabilität voraus. Bei gleichbleibend hohem Rückhalt und dem Erhalt der Aktivität kann über die Rezyklierungsversuche unabhängig von *In-situ*-Analysemethoden der Ligand-Rhodium-Komplex untersucht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass aufgrund des Prinzips der Rückführung des Retentats maximal eine Rezyklierungen mit anschließender Filtration durchgeführt werden kann. Durch die Drucküberführung in den Autoklaven wird die Membran mechanisch verändert. Aufgrund dessen sinkt die Membranleistung mit zunehmenden Filtrationszyklen.

In Abbildung 55 sind die mittleren Rückhalte für zwei Versuchsreihen mit den Liganden Alkanox und 3,5,5-Trimethyl-Hexyl-THOPA-Phosphit gegen die Filtrationsanzahl dargestellt.

Membran	Transmembrandruck	Lösungsvolumen in der Filtrationszelle	Versuchsdauer	Probenintervall [min]
StarMem™ 240	20 bar	56 ml	1 h	5/30/60

Tabelle 29:., Bedingungen der Filtration für die Rezyklierung mit der Membran StarMem™ 240

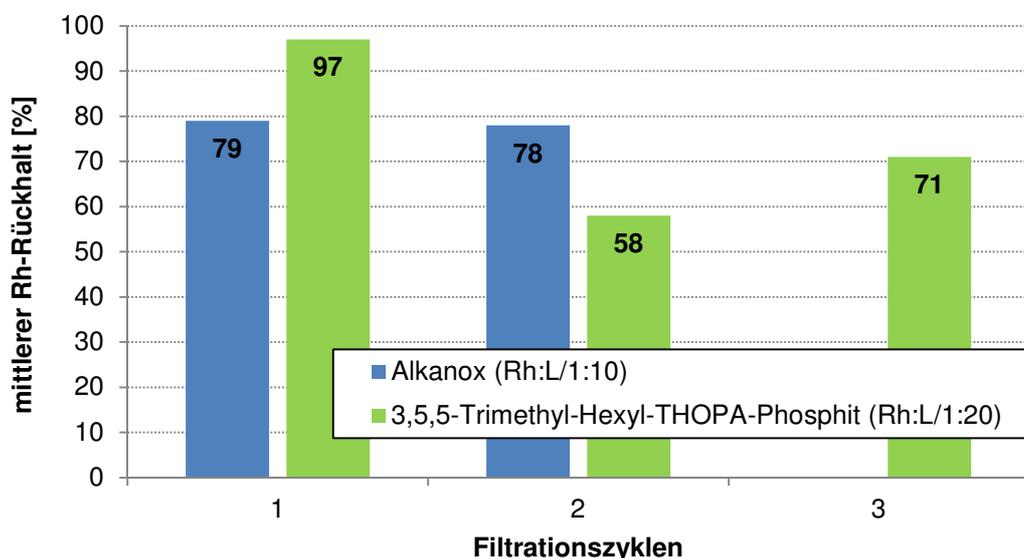
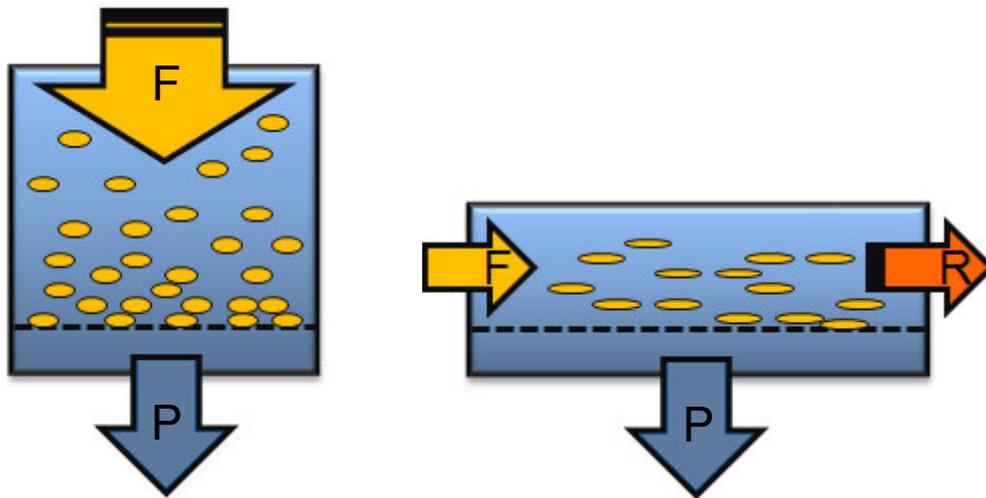


Abbildung 55: Vergleich des mittleren Rhodium-Rückhaltes gegen die Anzahl der Filtrationszyklen

Die Versuchsreihen zeigen, dass eine reproduzierbare mehrfache Filtration mit dem Anlagenaufbau nicht möglich ist. Aus diesem Grund kann keine Aussage über die Stabilität der Ligand-Rhodiumkomplexe getroffen werden.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Generell zeigt sich, dass die Dead-End-Filtration als Labormethode für einmalige Filtrationsversuche geeignet ist. Gegenüber einer Crossflow-Filtrationsanlage besitzt sie verschiedene Vor- und Nachteile (Abbildung 56).



**Abbildung 56:** Prinzip der Dead-End- und Cross-Flow-Filtration

Verfahren	Dead-End-Filtration	Cross-Flow-Filtration
	- einfache Handhabung	- kontinuierlicher Filtrationsbetrieb
Vorteile	- gute Modifizierbarkeit - kostengünstig	- stationäre Filtrationsbedingungen - geringer Einfluss von Membranfouling
Nachteile	- Batchbetrieb - höherer Einfluss von Membranfouling	- schwierige Handhabung - schlechte Modifizierbarkeit

**Tabelle 30:** Vergleich der Vor- und Nachteile der Dead-End- und Cross-Flow-Filtration

Eine Veränderung des Versuchsaufbaus kann für zukünftige Versuche genutzt werden, um die Rezyklierbarkeit der betrachteten Rhodiumkatalysatoren zu untersuchen. Aufgrund der Vorteile für einen kontinuierlich betriebenen Membranreaktor, bietet sich für weitere Versuche ein Cross-Flow-Verfahren an.

## 9. Ausblick

Die Entwicklung von molmassenvergrößerten Liganden zur Verbesserung des Rückhaltes von homogenen Katalysatoren in Filtrationsdownstreamingverfahren stellt ein interessantes Forschungsfeld dar. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können zu einem besseren Verständnis dieses Forschungsgebietes beitragen, weisen jedoch auf weitere Fragen in diesem Zusammenhang hin.

Die verwendeten THOPA-Derivaten stellen in Bezug auf die ausgewählten Alkohole zur Umesterung des 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester eine begrenzte Auswahl an möglichen Ausgangsstoffen zur Phosphitsynthese dar. Neben der reinen Molmassenvergrößerung können die räumliche Struktur und die Polarität der Liganden einen entscheidenden Einfluss auf den Rückhalt des Katalysatorkomplexes haben. Aromatische Alkohole oder dreidimensionale Strukturen bieten einen weiteren interessanten Ansatzpunkt zur Verbesserung des Rückhaltes im Zusammenhang mit der Molmassenvergrößerung der Liganden. Die Einführung von polaren Gruppen in der Peripherie der Liganden kann zusätzlich durch das Lösungsverhalten der Feedmoleküle in der Membran eine Rückhaltsteigerung erzeugen. Der Vergleich der Membranen StarMem™ 240 und S350 zeigt, dass für den Liganden 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit die Löslichkeit aufgrund einer unterschiedlichen Polarität der Membranen einen Einfluss auf den Rückhalt haben kann. Liganden mit entgegengesätzlicher Polarität zur Membran könnten dementsprechend für den Komplex hohe Rückhalte aufweisen. Auch die weitere Modifikation der Bis-THOPA-Phosphite bietet ein interessantes Forschungsfeld.

In den Nanofiltrationsversuchen konnte der Einfluss der Filtrationsbedingungen, der Membran und des Komplexbildungsgleichgewichtes gezeigt werden. Zusätzliche Versuche wie z.B. die Testung weiterer Membranen können das Verständnis des Filtrationsvorgangs in Bezug auf den homogenen Katalysator vertiefen. Analog zur Beeinflussung der Polarität der Liganden, könnte eine Nanofiltrationsmembran durch Füllstoffe oder über das Membranpolymer in ihrer Polarität modifiziert werden. Dies könnte zu rückhaltsspezifischen Anwendungen führen, welche über die Liganden und die Membran unabhängig vom MWCO gesteuert werden.

Die Beeinflussung der Filtrationsbedingungen kann für das Beispiel des Rhodium-Hydroformylierungskatalysators ausgenutzt werden, um eine gezielte Bildung von Rhodiumclustern hervorzurufen. Eine Verwendung von reversibel rückführbaren Rhodiumclustern kann zur Rückhaltsteigerung eingesetzt werden. Ein solcher Effekt könnte durch eine gezielte Überlagerung mit Stickstoff während der Filtration hervorgerufen werden.

## 9. Ausblick

Die reproduzierbaren Bedingungen zur Erzeugung solche Rhodiumcluster müssten durch vertiefende Untersuchungen betrachtet werden.

Das Komplexbildungsgleichgewicht zeigt eine deutliche Abhängigkeit zum Rhodiumrückhalt. Da die Erhöhung der Ligandkonzentration ggf. einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, ist eine höheres Ligand- zu Rhodiumverhältnis in einem Membranreaktor ggf. ungünstig. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass in Zusammenhang mit hohen Permeatflüssen und guten Rückhalten große Rhodiumverluste über die Zeit entstehen können. Daher bietet sich eine mehrfache Filtration an. Der Einfluss des Ligand- zu Rhodiumverhältnisses könnte für Folgefiltrationsstufen nach der ersten Filtration ausgenutzt werden. Da die Rhodiumkonzentration im Permeat zur Feedkonzentration gering ist, würde die Erhöhung des Ligand- zu Rhodiumverhältnis in den Folgefiltrationsstufen und die anschließende Rezyklierung einen geringeren Einfluss auf die Gesamtligandmenge des Prozesses haben. Durch eine geeignete Prozessführung könnte über diese Ligandnachspeisung ggf. der Ligandabbau während der Reaktion ausgeglichen werden und ein konstantes Ligandkonzentrationsniveau aufrechterhalten werden.

Die Arbeiten von *Priske et al.* [105] zeigen, dass in einem kontinuierlich betriebenen Cross-Flow-Membranreaktor Rückhalte für den Alkanox-Rhodiumkomplex größer 95% erreicht werden können. Im Vergleich zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zeigt sich, dass die durch die Dead-End-Filtrationsversuche ermittelten Rückhalteraten ggf. in Cross-Flow-Experimenten größer sind. Aufgrund der Limitierung der Rezyklierung in dem getesteten Versuchsaufbau und den Ergebnissen von *Priske et al.* empfiehlt es sich daher, die untersuchten Liganden und Einflüsse auf die Filtration auf einen Cross-Flow-Versuchsaufbau zu übertragen.

## 10. Zusammenfassung

Auf Basis des 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester wurden durch eine Umesterungsreaktion mit gesättigten aliphatischen Alkoholen verschiedene THOPA-Derivate erzeugt. Durch eine anschließende Phosphitsynthese wurden molmassenvergrößerte THOPA-Liganden erhalten. Neben den Monophosphitliganden wurde ein Bis-THOPA-Bidentatligand synthetisiert. Mit Hilfe von Gasverbrauchsmessungen und Mehrfachautoklavenmessungen mit automatischer Probennahme wurde die Reaktionskinetik im Vergleich zu einem Alkanox-Rhodiumkomplex bestimmt. Die THOPA-Liganden zeigen eine geringe Abnahme der Geschwindigkeitskonstante in Zusammenhang mit der Molmassenvergrößerung. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit eignet sich für die getesteten Reaktionsbedingungen die Methode der Bestimmung des Gasverbrauchs besser als eine mehrfache Probennahme. Für den Umsatz, die Aldehyd-Ausbeute und die *n*-Selektivität wurden keine signifikanten Unterschiede für die Monophosphite festgestellt. Der Bis-THOPA-Phosphit-Rhodiumkomplex erzeugt aufgrund des Chelat-Effektes des Liganden eine höhere *n*-Selektivität.

Die Rückhalteversuche wurden mit einer Dead-End-Filtrationszelle durchgeführt. Es wurde neben der Molmassenvergrößerung der Liganden der Einfluss der Filtrationsbedingungen, der Komplexbildung und der Membran auf den Rückhalt der Ligand-Rhodiumkomplexe untersucht. Die Molmassenvergrößerung führt mit steigender Molmasse der Liganden zu einer Erhöhung des Rückhalts. Die Testung der Filtrationsbedingungen zeigt, dass bei einer fehlenden Synthesegasatmosphäre Rhodiumcluster gebildet werden. Ein Erhalt der aktiven Katalysatorspezies ist daher nur mit Synthesegas zur Filtrationsdruckerzeugung möglich. Die Beeinflussung der Bildung des Ligand-Rhodiumkomplexes durch höhere Ligandkonzentrationen bzw. durch den Chelat-Effekt des Bidentatliganden führt zu verbesserten Rückhalten. Die Testung der Membranen weist neben dem Einfluss des MWCO's auf den Rückhalt auf einen Zusammenhang des Rückhaltes mit der chemischen Zusammensetzung der Membran hin. Der höchste Ligand-Rhodiumkomplexrückhalt wurde bei optimalen Filtrationsbedingungen für den Liganden 2-Propyl-Heptyl-THOPA-Phosphit mit 99,8% bestimmt.

Die Rezyklierung des Katalysators wurde in einem modifizierten Versuchsaufbau mit einer Dead-End-Filtrationszelle untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die batchweise Rezyklierung keine reproduzierbaren Ergebnisse ermöglicht. Ein Cross-Flow-Filtrationsversuchsaufbau könnte basierend auf den Beobachtungen für die Rezyklierung mit einer Dead-End-Filtration besser Ergebnisse erzielen.

## 11. Anhang

### 11.1. Materialien und Methoden

Die verwendeten Chemikalien wurden von Strem, Acros, TCI Europe nv oder der Evonik Oxeno GmbH erhalten. Alle Reaktionen und Versuche wurden in einer Argonatmosphäre unter Verwendung von Standardschlenk-Techniken durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden in HPLC-Qualität verwendet und unter einer Argonatmosphäre gelagert. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker AV 400 Kernresonanzspektrometer. Die Elementaranalysen wurden mit dem Microanalysator TruSpec CHNS der Firma Leco gemessen. Die gaschromatographischen Messungen zur Verfolgung des Umsatz, der Aldehyd-Ausbeute und der n-Selektivität erfolgte über eine Trennung der Komponenten auf einer PONA-Säule und ihre Detektierung mittels eines Flammenionisationsdetektors. Die Ermittlung der Rhodiumkonzentrationen in den Permeat- und Feedproben wurden mit einem ICP-OES-Spektrometer der Firma Thermo durchgeführt.

### 11.2. Umkristallisation von 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester

In einem 1 l Kolben werden 120 g THOPA in 528 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung werden bei 3 °C 360 ml H<sub>2</sub>O in 0,5 h (60 ml alle 5 min) gegeben. Nach Abkühlen der Lösung bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Dieser Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das resultierende Produkt wird in *tert*-Butylmethylether gelöst (0,525 ml MTBE pro 1 g THOPA). Die resultierende Lösung wird gerührt und bei 40 °C in einen Kolben mit Hexan überführt (1 ml MTBE/THOPA auf 9,5 ml Hexan). Anschließend wird die Lösung bei 7 °C für 6 Stunden in einem Kryostaten gerührt. Der entstandene Niederschlag wird filtriert und unter Vakuum getrocknet. Aus der mehrfachen Umkristallisation resultieren weiße Kristalle mit einer Ausbeute von 63%.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7,08 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H, arom. CH), 6,89 (2d, *J* = 2,2 Hz, *J* = 2,2 Hz, 1H, arom. CH), 6,59 (d, *J* = 7,98 Hz, 1H, arom. CH), 4,91 (br, 1H, OH), 3,69 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2,89 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2,61 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,40 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

## 11. Anhang

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,4 (C=O), 153,3, 136,7, 132,9 (arom. C), 127,8, 127,1, 117,2 (arom. CH), 52,3 ( $\text{OCH}_3$ ), 36,9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 35,2, 31,2 ( $\text{CH}_2$ ) 30,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ : C 71,16, H 8,53; gefunden: C 71,00, H 8,40.

MS-EI (70 eV): 236 [ $\text{M}^+$ ], 221 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]

### 11.3. Umesterung von 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester

In einem 50 ml Kolben werden der 3(3-*tert*-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester (21,3 mmol) und der gewünschte Alkohol (42,7 mmol) gelöst. Nach der Zugabe von Dioctylzinnoxid (213  $\mu\text{mol}$ ) wird die Lösung unter Vakuum (150 / 210 mbar) und bei 110 °C für 24 Stunden zur Reaktion gebracht. Im Anschluss wird aus dem Produkt über eine Vakuumdestillation der überschüssige Alkohol abgetrennt. Der Rückstand der Destillation wird in 30 ml Diethylether gelöst und über Kieselgel filtriert. Im Anschluss wird die Diethyletherphase abdestilliert. Das Produkt wird aus der Kieselgelphase mit Diethylether ausgewaschen und das Lösungsmittel wird von der organischen Phase abdestilliert.

#### *3(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-octylester*

THOPA (5 g) in 1-Oktanol (5,56 g) und Dioctylzinnoxid (77 mg) bei 110 °C/150 mbar für 17 h resultiert in einem farblosem Öl (6,5 g, 91,8 %).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,08 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,89 (2d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,59 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, arom. CH), 4,96 (s, 1H, OH), 4,07 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,88 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,62-2,57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,66-1,56 (m, 2H  $\text{CH}_2$ ), 1,40 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,34-1,20 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0,91-0,87(m, 3H)

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,1 (C=O), 153,3, 136,7, 132,9 (arom. C), 127,3, 127,1, 117,2 (arom. CH), 65,4 ( $\text{OCH}_2$ ), 35,2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37,1, 32,5, 31,2, 29,9, 29,3, 26,6, 23,3 ( $\text{CH}_2$ ) 30,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 14,1( $\text{CH}_3$ )

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$ : C 75,40 H 10,24; gefunden: C 75,86, H 10,09

MS-EI (70 eV): 334 [ $\text{M}^+$ ], 319 [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ]

## 11. Anhang

### *3(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-3,5,5-trimethyl-hexylester*

THOPA (2,5 g) in 3,5,5-Trimethyl-1-hexanol (3,05 g) und Dioctylzinnoxid (38 mg) bei 110 °C / 210 mbar für 17 h resultiert in einem farblosem Öl (3,4 g, 92,0%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,08 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,90 (2d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,59 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, arom. CH), 4,89 (s, 1H, OH), 4,10 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,88 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,62-2,57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,40 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0,89 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,68-0,76 (m, 7H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,0 (C=O), 153,3, 136,7, 133,0 (arom. C), 127,8, 127,1, 117,2 (arom. CH), 63,8 ( $\text{OCH}_2$ ), 51,6, 38,5, 37,1, 31,2 ( $\text{CH}_2$ ), 35,2, 31,8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30,6, 30,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26,8 (CH), 23,3 ( $\text{CH}_3$ )

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$ : C 75,82 H 10,41; gefunden: C 75,75, H 10,33

MS-EI (70 eV): 348  $[\text{M}^+]$ , 333  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$

### *3(3-tert-Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-2-propyl-heptylester*

THOPA (2,5 g) in 2-Propyl-1-heptanol (3,35 g) und Dioctylzinnoxid (38 mg) bei 110°C / 150 mbar für 21 h resultiert in einem farblosem Öl (3,7 g, 96,5%).

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,08 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,90 (2d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,59 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, arom. CH), 4,89 (s, 1H, OH), 3,98 (d,  $J = 5,8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,88 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,63-2,58 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,63 (br, 1H, CH), 1,40 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,27 (br, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 0,89 (t,  $J = 6,9$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,2 (C=O), 153,3, 136,7, 133,0 (arom. C), 127,7, 127,1, 117,2 (arom. CH), 68,0 ( $\text{OCH}_2$ ), 37,1, 34,2, 32,8, 31,9, 31,2, 27,0, 23,3, 20,5, ( $\text{CH}_2$ ), 35,2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37,7 (CH), 15,1, 14,7 ( $\text{CH}_3$ ),

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{O}_3$ : C 76,2 H 10,56; gefunden: C 76,72, H 10,40

MS-EI (70 eV): 362  $[\text{M}^+]$ , 347  $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$

#### 11.4. Synthese von molmassenvergrößerten THOPA-Ester-Phosphiten

## 11. Anhang

Der entsprechende THOPA-Ester (1,8 mmol) wird mit Triethylamin (1,8 mmol) in einem Schlenkgefäß in 8 ml Toluol gelöst. In einem weiteren Schlenkgefäß wird 0,6 mmol  $\text{PCl}_3$  in 8 ml Toluol vorgelegt. Bei 0 °C wird die THOPA-Esterlösung langsam zu der  $\text{PCl}_3$ -Lösung hinzu getropft. Das Gemisch wird 1 h bei 0 °C zur Reaktion gebracht und anschließend für 224 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss an die Reaktion wird der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und das resultierende Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Heptan/Essigsäureethylester 5/1) aufgereinigt.

### *Tris-(3(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester)-phosphit*

Ausbeute 52%

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,2 (2 d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz 1H, arom. CH), 7,15 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,92 (2d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 3,68 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 2,89 (t,  $J = 8,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,60 (t,  $J = 8,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,1 (C=O), 150,6 (d,  $J = 4,2$  Hz, arom. C), 140,6, 135,8 (arom. C), 128,2, 127,1 (arom. CH), 120,1 (d,  $J = 18,4$  Hz arom. CH), 52,3 ( $\text{OCH}_3$ ), 36,6 ( $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ ), 35,4, 31,2 ( $\text{CH}_2$ ) 30,7 ( $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ )

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 130,8

HRMS berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{58}\text{O}_9\text{P}$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] 737,3813; gefunden 737,38129

### *Tris-(3(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-octylester)-phosphit*

Ausbeute 56%

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,24 (2d,  $J = 2,1$  Hz,  $J = 2,1$  Hz 1H, arom. CH), 7,15 (d,  $J = 2,2$  Hz, 1H, arom. CH), 6,92 (2d,  $J = 2,2$  Hz,  $J = 2,2$  Hz 1H, arom. CH), 4,06 (t,  $J = 6,8$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,89 (t,  $J = 7,4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,62-2,56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,63-1,56 (m, 2H  $\text{CH}_2$ ), 1,35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,29-1,26 (br, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0,90-0,86 (m, 3H)

## 11. Anhang

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,0 (C=O), 150,7, 140,5, 135,9 (arom. C), 128,2, 127,1 (arom. CH), 120,1 (d,  $J$  = 18,7 Hz arom. CH), 65,3 ( $\text{OCH}_2$ ), 35,4 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 36,8, 32,5, 31,3, 29,9, 29,3, 26,6, 23,3 ( $\text{CH}_2$ ), 30,7 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 14,8 ( $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 130,9

HRMS berechnet für  $\text{C}_{63}\text{H}_{100}\text{O}_9\text{P}$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] 1031,70995; gefunden 1031,71113

*Tris-(3(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-3,5,5-trimethyl-hexylester)-phosphit*

Ausbeute 57%

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,24 (2d,  $J$  = 2,1 Hz,  $J$  = 2,1 Hz 1H, arom. CH), 7,15 (d,  $J$  = 2,2 Hz, 1H, arom. CH), 6,92 (d,  $J$  = 2,2 Hz,  $J$  = 2,2 Hz, 1H, arom. CH), 4,10 (t,  $J$  = 6,6 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,88 (t,  $J$  = 8,3 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,61-2,57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,34 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0,88 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,68-0,76 (m, 7H, CH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,0 (C=O), 159,4, 140,5, 136,0 (arom. C), 128,3, 127,1, 120,4 (arom. CH), 63,8 ( $\text{OCH}_2$ ), 51,6, 36,9, 35,4, 31,3 ( $\text{CH}_2$ ), 38,5, 31,8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 30,7, 30,6 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 26,9 (CH), 23,3 ( $\text{CH}_3$ )

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 130,8

HRMS berechnet für  $\text{C}_{66}\text{H}_{106}\text{O}_9\text{P}$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] 1073,7569; gefunden 1073,75753

*Tris-(3(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäure-2-propyl-heptylester)-phosphit*

Ausbeute 49%

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7,23 (2d,  $J$  = 2,1 Hz,  $J$  = 2,1 Hz 1H, arom. CH), 7,15 (d,  $J$  = 2,2 Hz, 1H, arom. CH), 6,92 (2d,  $J$  = 2,3 Hz,  $J$  = 2,3 Hz 1H, arom. CH), 3,98 (d,  $J$  = 5,8 Hz, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2,89 (t,  $J$  = 7,4 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,62-2,57 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,63 (br, 1H CH), 1,35 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1,27 (br, 12 H,  $\text{CH}_2$ ), 0,90-0,86 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ )

$^{13}\text{C}$  NMR (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 174,0 (C=O), 153,7, 150,5, 136,0 (arom. C), 128,1, 127,1, 120,0 (arom. CH), 68,0 ( $\text{OCH}_2$ ), 36,8, 34,3, 32,8, 32,3, 31,9, 27,1, 23,3, 20,6 ( $\text{CH}_2$ ), 35,5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 37,8 (CH), 15,1, 14,8 ( $\text{CH}_3$ )

## 11. Anhang

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 130,8

HRMS berechnet für  $\text{C}_{69}\text{H}_{112}\text{O}_9\text{P}$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] 1115,80385; gefunden 1115,80402

### 11.5. Kupplungsreaktion zum Bis-THOPA

THOPA (0,02 mol) und  $\text{FeCl}_3$  werden in einem Schlenkkolben in 100 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Bei 0 °C wird zu dieser Lösung 0,02 mol 3-Chlorbenzoesäure hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird 1 h gerührt. Anschließend erfolgt die Überführung in 200 ml Wasser. Die wässrige Phase wird mit Dichlormethan extrahiert, die organische Phase wird abgetrennt und mit einer  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach erneuter Phasentrennung werden die vereinigten organischen Extrakte über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Heptan/Essigsäureethylester 5/1) vorgereinigt. Das überschüssige THOPA wird über eine Kugelrohrdestillation bei 150 °C und  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar abgetrennt.

Ausbeute 47%

### 11.6. Synthese des Bis-THOPA-Phosphits

In einem Schlenkgefäß werden 3,5 mmol Biphenol und 5 ml  $\text{PCl}_3$  vorgelegt. Zu dieser Reaktionsmischung werden 0,1 mmol 1-Methyl-2-pyrrolidon gegeben und die Lösung für 10 min auf 70 °C erhitzt. Nach Abschluss der Reaktion werden alle leichtflüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches im Vakuum entfernt und 20 ml Toluol zum resultierenden Rohprodukt gegeben. Das Toluol wird mittels Vakuum abkondensiert und das Hauptprodukt für 1 h im Vakuum getrocknet. Anschließend wird das Hauptprodukt in 25 ml THF aufgenommen und zu dieser Lösung tropfenweise eine Lösung von 1,51 mmol Bis-THOPA und 7,17 mmol  $\text{Et}_3\text{N}$  in 25 ml THF gegeben. Nach 3 h Rühren bei -10 °C und Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Im Anschluss wird der Niederschlag von der Reaktionslösung abfiltriert und mit THF gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert.

Ausbeute 79%

$^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 144,9, 137,6

HRMS berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{O}_{10}\text{P}_2$  [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ] 898,3108; gefunden 899,3114

### 11.7. Durchführung der Hydroformylierung von 1-Octen

Die Hydroformylierungsreaktionen wurden in einem Stahl-Autoklaven der Firma Parr Instrument Company durchgeführt. Der Autoklav ist mit einem Temperatur- und Drucksensor, einer Druckvorlage und einem mechanischen Gaseintragsrührer ausgestattet. Zur Probennahme und zur Überführung der Hydroformylierungslösung in die Berghof-Filtrationszelle wurde im Autoklav ein Steigrohr mit Nadelventil angebracht. Zur Konstanthaltung des Druckes und zur Reaktionsverfolgung erfolgt die Zudosierung des Synthesegases während der Reaktion über einen Drucksensor und ein Masseflusssteuergerät der Firma Bronkhorst.

Vor Inbetriebnahme des Autoklaven wird dieser, nach einem Zusammenbau, einem Drucktest unterzogen. Als Prüfdruck wird der spätere Versuchsdruck gewählt. Der Drucktest erfolgt zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Synthesegas. Nach den Drucktests wird der Autoklav abwechselnd durch ein Vakuum entgast und mit Argon gespült. Nach dem Beenden des Sekuriervorganges befindet sich der Autoklav unter einer Argonschutzgasatmosphäre.

Über einen Befüllstutzen und eine Kanüle kann anschließend das Ligand- und Rhodiumprecursorlösungsmittelgemisch in den Reaktor unter Schutzgas überführt werden. Das Edukt wird in die Druckvorlage gefüllt welche zuvor auf Druckbeständigkeit geprüft und sekuriert wurde. Nach dem Befüllen des Autoklaven und der Druckvorlagen wird der Autoklav unter Rühren auf Betriebstemperatur erwärmt. Die Druckvorlage und der Autoklav werden anschließend bis zum Reaktionsdruck mit Synthesegas aufgedrückt. Die Zugabe des Eduktes bei Reaktionsbedingungen erfolgt über Druckvorlage. Der Reaktionsdruck wird mittels der Bronkhorst-Anlage während der Reaktion konstant gehalten und aufgezeichnet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Autoklav abgekühlt und eine Probe wird über das Steigrohr entnommen.

### 11.8. Durchführung der Membranfiltration

Vor dem Beginn des Versuches wird die Membran entsprechend den Herstellervorgaben vorbereitet bzw. konditioniert und es wird eine Feedprobe aus dem Autoklaven entnommen. Im Anschluss an die Konditionierung wird die feuchte Membran in die Berghof-Filtrationszelle eingebaut und das System wird mit Stickstoff gespült.

Über die Verbindung zum Autoklaven wird die Hydroformylierungslösung (56 ml) bei voreingestellten Filtrationsdruck und unter Rühren (Regelung über Bronkhorst-Anlage) in die Filtrationszelle überführt. Bei Erreichen des Filtrationsdrucks bzw. dem Beginn eines Permeatflusses wird der zeitliche Verlauf der Filtration protokolliert und es werden in definierten Intervallen Permeatproben entnommen. Während der Filtration wird über die Lösungsmitteldosiereinheit nach einer Permeatmenge von 20 ml (ggf. abzüglich des Feedprobenvolumens) die gleiche Menge an neuem Lösungsmittel nachdosiert.

Nach Beendigung der Filtration wird bei einmaligen Filtrationsversuchen der Filtrationsdruck abgelassen, das Retentatvolumen auf 56 ml aufgefüllt und eine Probe aus dem Retentat entnommen. Für mehrmalige Filtrationsversuche wird das Permeatventil geschlossen, das Retentatvolumen auf 56 ml aufgefüllt und das Retentat wird über ein Steigrohr in der Filtrationszelle in den drucklosen Autoklaven überführt. Eine Retentat- bzw. Feedprobe wird im Anschluss an eine erneute Hydroformylierung aus dem Autoklaven entnommen.

## 11. Anhang

### 11.9. Liste verwendeter Chemikalien

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Bemerkung</b>
Rhodium(I)-dicarbonyl-acetylacetonat	Strem Chemicals	99% CAS 14874-82-9
Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenyl)-phosphit	Strem Chemicals	98% CAS 31570-04-4
3(3- <i>tert</i> -Butyl-4-hydroxyphenyl)-propansäuremethylester	UFC Corporation	LOT-Nr.: 7346007
1-Oktanol	Acros Organics	99% CAS 111-87-5
3,5,5 Trimethyl-hexanol	TCI Europe nv	85% CAS 3452-97-9
2- Propyl-heptanol	Evonik Oxeno GmbH	CAS 10042-59-8
Toluol	Riedel-de Haën	≥99,7% CAS 108-88-3
n-Hexan	Acros Organics	>99% CAS 110-54-3
<i>tert</i> -Butyl-methylether	Acros Organics	99% CAS 1634-04-4
Biphenol	Acros Organics	99% CAS 1806-29-7
1-Methyl-2-pyrrolidinon	Acros Organics	99,5% CAS 872-50-4
Triethylamine	Acros Organics	99,7% CAS 121-44-8
Phosphor-Trichlorid	Acros Organics	99% CAS 7719-12-2

## 11. Anhang

Chemikalie	Hersteller	Bemerkung
3-Chlorbenzoesäure	Acros Organics	99% CAS 535-80-8
Natriumsulfat	Acros Organics	CAS 7727-73-3
Natriumhydrogencarbonat	Acros Organics	99% CAS 144-55-8
Dichlormethan	Acros Organics	CAS 75-09-2
Tetrahydrofuran	Acros Organics	99,6% CAS 109-99-9
Eisen(III)-chlorid	Acros Organics	98% CAS 7705-08-0
1-Okten	Acros Organics	>99% CAS 111-66-0
Synthesegas	Air Liquide	H <sub>2</sub> 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

**Tabelle 31:** verwendete Chemikalien

## 12. Literaturverzeichnis

- [1] Dittmeyer, R.; Keim, W.: *Chemische Technik, Prozesse und Produkte*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006
- [2] Ertl, G.; Knözinger, H.: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2008
- [3] Ohlrogge, K.; Ebert, K.: *Membranen, Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006
- [4] Franke, R.: *Privatmitteilung*, 2010
- [5] <http://www.kitco.com>
- [6] Cornils, B.; Hermann, W.: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds – A Comprehensive Handbook in Three Volumes*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2002
- [7] Wiese, K.; Obst, D.: *Hydroformylation*. In: Beller, M. (Herausgeber): *Catalytic Carbonylation reactions* Topics in Organometallic Chemistry, Kapitel 1. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2006
- [8] Cornils, B.; Hermann, W.: *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis – Concepts and Applications*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 1998
- [9] Horváth, I.; Kastrup, R.; Oswald, A.; Mozeleski, E.: *High-pressure NMR studies of the water soluble rhodium hydroformylation system*, *Catalysis Letters* 1989 Volume 2, 2, 85-90
- [10] Bianchini, C.; Barbaro, P.; Dal Santo, V.; Gobetto, R.; Meli, A.; Oberhauser, W.; Psaro, R.; Vizza, F.: *Immobilization of optically active rhodium-diphosphine complexes on porous silica via hydrogen bonding*, *Advanced Synthesis & Catalysis* 2001, 343, 41-45
- [11] Arhancet, J.; Davis, M.; Merola, J.; Hanson, B.: *Hydroformylation by supported aqueous-phase catalysis: a new class of heterogeneous catalysts*, *Nature* 1989, 339, 454-455
- [12] Mehnert, C.; Cook, R.; Dispenziere, N.; Afeworki, M.: *Supported Hionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis*, *Journal of the American Chemical Society* 2002, 124 (44), 12932-12933

## 12. Literaturverzeichnis

- [13] Rautenbach, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2007
- [14] Kragl, U.; Wandrey, C.: *Enzymatic Two-Step Synthesis of N-Acetyl-neuraminic Acid in the Enzyme Membrane Reactor*, *Angewandte Chemie* 1991, 103 (7), 854-855
- [15] Kragl, U.; Gygax, D.; Ghisalba, O.; Wandrey, C.: *Enzyme Membrane Reactors*. In: Godfrey, T.; West, S. (Herausgeber): *Industrial Enzymology - Application of Enzymes in Industry 2<sup>nd</sup> Edition*, 1996, Macmillan, London, 271-283
- [16] Schäfer, A.; Fane, A.; Waite, T.: *Nanofiltration: Principles and Applications*, Elsevier Ltd., Oxford, 2004
- [17] Wong, H.; See-Toh, Y.; Ferreira, F.; Crook, R.; Livingston, A.: *Organic solvent nanofiltration in asymmetric hydrogenation: enhancement of enantioselectivity and catalyst stability by ionic liquids*, *Chemical Communications* 2006, 2063-2065
- [18] Scarpello, J.T.; Nair, D.; Santos, L.; White, L.; Livingston, A.: *The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration*, *Journal of Membrane Science* 2002, 203, 71-85
- [19] Wong, H.; Pink, C.; Ferreira, F.; Livingston, A.: *Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration*, *Green Chemistry* 2006, 8, 373-379
- [20] Datta, A.; Ebert, K.; Plenio, H.: *Nanofiltration for Homogeneous Catalysis Separation: Soluble Polymer-Supported Palladium Catalysts for Heck, Sonogashira, and Suzuki Coupling of Aryl Halides*, *Organometallics* 2003, 4685-4691
- [21] Fang, J.; Jana, R.; Tunge, J.; Subramaniam, B.: *Continuous homogeneous hydroformylation with bulky rhodium catalyst complexes retained by nano-filtration membranes*, *Applied Catalysis A: General* 2011, 393, 294-301
- [22] Nair, D.; Luthra, S.; Scarpello, J.; White, L.; Santos, L.; Livingston, A.G.: *Homogeneous catalyst separation and re-use through nanofiltration of organic solvents*, *Desalination* 2002, 147, 301-306
- [23] Darvishmanesh, S.; Degève, J.; Van der Bruggen, B.: *Physicochemical Characterization of Transport in Nanosized Membrane Structures*, *ChemPhysChem* 2010, 11, 404-411

## 12. Literaturverzeichnis

- [24] Darvishmanesh, S.; Degreève, J.; Van der Bruggen, B.: Mechanisms of solute rejection in solvent resistant nanofiltration: the effect of solvent on solute rejection, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 13333-13342
- [25] Kragl, U.; Dreisbach, C.: *Membrane reactors in homogeneous catalysis*, Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley-VCH-Verlag Weinheim 202, 941-952
- [26] Bhanushali, D.; Bhattacharyya, D.: *Advances in solvent-resistant nanofiltration membranes*, *Annals New York Academy of Sciences* 2003, 984, 159-177
- [27] Vankelecom, I.F.J.; Gevers, L.; Vandezande, P.: *Solvent resistant nanofiltration: Separating on molecular level*, *Chemical Society Reviews* 2008, 37, 365-405
- [28] Manassen, J.: *Homogeneous Catalysis with Macromolecular Ligands*, *Platinum Metals Review* 1971, 4 (15), 142-143
- [29] Bayer, E.; Schurig, V.: *Soluble Metal Complexes of Polymers for Catalysis*, *Angewandte Chemie International Edition* 1975, 7 (14), 493-494
- [30] Kragl, U.; Dreisbach, C.: *Continuous Asymmetric Synthesis in a Membrane Reactor*, *Angewandte Chemie International Edition* 1996, 35, 642-644
- [31] Wöltinger, J.; Bommarius, A.; Drauz, K.; Wandrey, C.: *The Chemzyme Membrane Reactor in the Fine Chemicals Industry*, *Organic Process Research & Development* 2001, 5 (3), 241-248
- [32] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F.: *"Cascade"- and "Nonskid-Chain-like" Syntheses of Molecular Cavity Topologies*, *Synthesis* 1978, 155-158
- [33] Brinkmann, N.; Giebel, D.; Lohmer, G.; Reetz, M.; Kragl, U.: *Allylic Substitution with Dendritic Palladium Catalysts in a Continuously Operating Membrane Reactor*, *Journal of Catalysis* 1999, 2, 163-168
- [34] Dijkstra, H.; Ronde, N.; Klink, G.; Vogt, D.; van Koten, G.: Application of a Homogeneous Dodecakis(NCN-Pd<sup>II</sup>) Catalyst in a Nanofiltration Membrane Reactor under Continuous Reaction Conditions, *Advanced Synthesis & Catalysis* 2003, 3, 364-369
- [35] Dijkstra, H.; Kruithof, C.; Ronde, N.; Coevering, R.; Ramón, J.; Vogt, D.; Klink, G.; van Koten, G.: *Shape-Persistent Nanosize Organometallic Complexes: Synthesis and Application in a Nanofiltration Membrane Reactor*, *The Journal of Organic Chemistry* 2003, 68, 675-685

## 12. Literaturverzeichnis

- [36] Dijkstra, H.; Klink, G.; van Koten, G.: *The Use of Ultra- and Nanofiltration Techniques in Homogeneous Catalyst Recycling*, Accounts of Chemical Research 2002, 9, 798-810
- [37] Gaikwad, A.; Boffa, V.; Elshof, J.; Rothenberg, G.: *Cat-in-a-Cup: Facile Separation of Large Homogeneous Catalysts*, Angewandte Chemie International Edition 2008, 47, 5407-5410
- [38] Janssen, M.; Wilting, J.; Müller, C.; Vogt, D.: *Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine*, Angewandte Chemie International Edition 2010, 49, 7738-7741
- [39] Roelen, O.: *Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen*, DE 849548, 1952
- [40] Paulik, F.: *Recent Developments in Hydroformylation Catalysis*, Catalysis Reviews 1972, 6, 49-84
- [41] Leeuwen, P.: *Homogeneous Catalysis*. Kluwer Academic Publishers, 2004
- [42] Piras, I.; Jennerjahn, R.; Jackstell, R.; Spannenberg, A.; Franke, R.; Beller, M.: *A General and Efficient Iridium-Catalyzed Hydroformylation of Olefins*, Angewandte Chemie 2011, 1, 294-298
- [43] Beller, M.: *Progress in hydroformylation and carbonilation*, Journal of Molecular Catalysis 1995, 104, 17-85
- [44] Fernández-Pérez, H.; Etayo, P.; Panossian, A.; Vidal-Ferran, A.: *Phosphine – Phospinite and Phosphine – Phosphite Ligands: Preparation and Application in Asymmetric Catalysis*, Chemical Review 2011, 3, 2119-2176
- [45] Sparta, M.; Borge, K.; Jensen, V.: *Activity of rhodium-catalyzed hydroformylation: added insight and predictions from theory*, Journal of American Chemical Society 2007, 129, 8487-8499
- [46] Agbossou, F.; Carpentier, J. F.; Mortreux, A.: *Asymmetric Hydroformylation*, Chemical Review 1995, 95, 2485-2506
- [47] Wilkinson, G.; Evans, D.; Yagrupsky, G.: *The reaction of hydridocarbonyltris-(triphenylphosphine)rhodium with carbon monoxide, and of the reaction products, hydridodicarbonylbis(triphenylphosphine)rhodium and dimeric species, with hydrogen*, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical 1968, 2660-2665

## 12. Literaturverzeichnis

- [48] Leeuwen, P.; Claver, C.: *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000
- [49] Maher, J.; Leung, T.: *Hydroformylation process*, US 5288918; 1994
- [50] Pruet, R.; Smith, J.: *Low-pressure system for producing normal aldehydes by hydroformylation of alpha-olefins*, Journal of Organic Chemistry 1969, 34, 327-330
- [51] Leeuwen, P.; Roobeek, C.: *Hydroformylation of less reactive olefins with modified rhodium catalysts*, Journal of Organometallic Chemistry 1983, 258, 343-350
- [52] Jongsma, T.; Challa, G.; Leeuwen, P.: *A mechanistic study of rhodium tri(o-t-butylphenyl)phosphite complexes as hydroformylation catalysts*, Journal of Organometallic Chemistry 1991, 421, 121-128
- [53] van Rooy, A.; Leeuwen, P.: *Hydroformylation with a Rhodium/Bulky Phosphite Modified Catalyst. A Comparison of the Catalyst Behavior for Oct-1-ene, Cyclohexene, and Styrene*, Organometallics 1995, 1, 34-43
- [54] van Rooy, A.; Orij, E.; Kamer, P.; Leeuwen, P.: *Hydroformylation of oct-1-ene with extremely high rates using rhodium catalysts containing bulky phosphites*, Chemical Communications 1991, 1096-1097
- [55] Billig, E.; Bryant, D.: *Bis-Phosphite Ligand, Hydroformylation Catalyst and Precursor Hydroformylation Catalytic Composition*, EP 0213639, 1998
- [56] Billig, E.; Maher, J.: *Diorganophosphite Ligands and Complexes thereof*, US 19840581352, 1989
- [57] van Rooy, A.; Kamer, P.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Veldman, N.; Spek, A.; Leeuwen, P.: *Bulky Diphosphite-Modified Rhodium Catalysts: Hydroformylation and Characterization*, Organometallics 1996, 15, 835-847
- [58] Babin, J.; Whiteker, G.: *Asymmetric Syntheses*, US 006808, 1992
- [59] Buisman, G.; Kamer, P.; Buisman, J.; Leeuwen, P.: *Hydridorhodium diphosphite catalysts in the asymmetric hydroformylation of styrene*, Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions 1995, 3, 409-417
- [60] Casey, C.; Whitecker, G.; Melville, M.; Petrovich, L.; Gavney, J.; Powel, D.: *Diphosphines with natural bite angles near 120.degree. increase selectivity for n-aldehyde formation in rhodium-catalyzed hydroformylation*, Journal of the American Chemical Society 1992, 114, 5535-5543

## 12. Literaturverzeichnis

- [61] Kranenburg, M.; Burgt, Y.; Kamer, P.; Leeuwen, P.: *New Diphosphine Ligands Based on Heterocyclic Aromatics Inducing Very High Regioselectivity in Rhodium-Catalyzed Hydroformylation: Effect of the Bite Angle*, *Organometallics* 1995, 14, 3081-3089
- [62] van der Veen, L.; Keeven, P.; Schoemaker, G.; Reek, J.; Kamer, P.; Lutz, M.; Spek, Leeuwen, P.: *Origin of the Bite Angle Effect on Rhodium Diphosphine Catalyzed Hydroformylation*, *Organometallics* 2000, 19, 872-883
- [63] Barrosa, H. J. V.; Guimaraesa, C. C.: *Rhodium catalyzed Hydroformylation of conjugated dienes: Remarkable accelerative effect of triphenylphosphine*, *Catalysis Communications*, 2007, 8(5), 747-750
- [64] Bratsch, R.: *Diplomarbeit: Einfluss der Temperatur auf die Isomerisierung bei der Hydroformylierung von Alkenen*, Universität Rostock, 2009
- [65] Wilkinson, G.: *Tris(2-pyridyl)phosphine complexes of ruthenium (II) and rhodium (I). Hydroformylation of hex-1-ene by rhodium*, *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, 1980, 55-58
- [66] Oldani, F.; Borg, G.: *Fundamental Metal Carbonyl Equilibria, II. A Quantitative Study of the Equilibria between Dirhodium Oktacarbonyl and Tetrarhodium Dodecacarbonyl under Carbon Monoxid Pressure*. *Journal of Organometallic Chemistry* 1983, 246, 309-324
- [67] Priske, M.: *Diplomarbeit: Untersuchungen zur reaktionsintegrierten Abtrennung und Rückführung von Homogenkatalysatoren mit Membranen am Beispiel der Hydroformylierung höherer Olefine*, TU Berlin, 2006
- [68] Vidal, J.; Walker, E.: *Rhodium carbonyl cluster chemistry under high pressure of carbon monoxide and hydrogen. 3. Synthesis, characterization, and reactivity of  $HRh(CO)_4$* , *Inorganic Chemistry* 1981, 1, 249-254
- [69] Pruet, R.L.; Smith, J.A.: *Low-pressure systems for producing normal Aldehyds by hydroformylation of alpha olefins*, *Journal of organic Chemistry*, 1969, 34, 327-330
- [70] Wilkinson, G.: *Intermediates or their analogues in hydroformylation of alkenes catalyzed by hydridocarbonyl(triphenylphosphine)rhodium (I)*, *Journal of Chemical Society chemical Comments*, 1969, 1244-1245
- [71] Pruet, R.L.; Smith, J.A.: *Hydroformylation of unsaturated organic compounds*, US 3917661, Union Carbide Corp.
- [72] Kuntz, E.G.: *Homogeneous catalysis in water*, *Chemtech* 1987, 9, 570-575

## 12. Literaturverzeichnis

- [73] Cornils, B.; Himmler, K.: *Aqueous biphasic catalysis: Where the reaction takes place*, Catalysis Today 1998, 42, 373-379
- [74] Janssen, M.; Müller, C.; Vogt, D.: *Recent advances in the recycling of homogeneous catalysts using membrane separation*, Green Chemistry 2011, 13, 2247-2257
- [75] Peeva, L.; Han, S.; Nair, D.; Luthra, S.; White, L.; Santos, L.; Livingston, A.: *Membrane Separation in Green Chemical Processing*, Annals New York Academy of Sciences 2003, 984, 123-141
- [76] Goedecke, R.: *Fluidverfahrenstechnik: Grundlagen, Methodik, Technik, Praxis, Band 2*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2006
- [77] Zheng, F.; Zhang, Z.; Li, C.; Yuan, Q.: *A comparative study of suitability on different molecular size descriptors with the consideration of molecular geometry in nanofiltration*, Journal of Membrane Science 2009, 332, 13-23
- [78] Odena, A.; Vandezande, P.; Hendrix, K.; Zaman, R.; Mostafa, K.; Egger, W.; Sperr, P.; Baerdemaeker, J.; Vankelecom, I.: *Probing the Molecular Level of Polyimide-Based Solvent Resistant Nanofiltration Membranes with Positron Annihilation Spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry B 2009, 113, 10170-10176
- [79] Razdan, U.: *Novel membrane processes for separation of organics*, Current Science 003, 85, 761-771
- [80] Gevers, L.: *Dissertation: The development and application of improved solvent resistant nanofiltration membranes*, 2005
- [81] Qiao, X.; Chung, T.: *Fundamental Characteristics of Sorption, Swelling and Permeation of P84 Co-polyimide Membranes for Pervaporation Dehydration of Alcohols*, Industrial & Engineering Chemistry Research 2005, 44, 8938-8943
- [82] Kaushik, N.: *Membrane Separation Processes*, PHI Learning Pvt. Ltd., New Delhi 2008
- [83] White, L.: *Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane*, Journal of Membrane Science 2002, 205:191
- [84] Whu, J.; Baltzis, B.; Sirkar, K.: *Nanofiltration studies of larger organic microsolute in methanol solutions*, Journal of Membrane Science 2000, 170:159

## 12. Literaturverzeichnis

- [85] Bhanushali, D.; Kloos, S.; Kurth, C.; Bhattacharyya, D.: *Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling*. Journal of Membrane Science 2001, 189:1
- [86] Patterson, D.; Yenlau, L.; Roengpithya, C.; Gibbins, E.; Livingston, A.: *Membrane selectivity in the organic solvent nanofiltration of trialkylamine bases*, Desalination 2008, 218, 248-256
- [87] Yang, X.; Livingston, A.; Santos, L.: *Experimental observations of nanofiltration with organic solvents*. Journal of Membrane Science 2001, 190:45
- [88] Machado, D.; Hasson, D.; Semiat, R.: *Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes, Part I: Investigation of parameters affecting solvent flux*, Journal of Membrane Science 1999, 163:93
- [89] David, A. B.; Bernstein, R.; Oren, Y.; Belfer, S.; Dosoretz, C.; Viatcheslv, F.: *Facile surface modification of nanofiltration membranes to target removal of endocrine-disrupting compounds*, Journal of Membrane Science 2010, 357, 152-159
- [90] Darvishmanesh, S.; Buekenhoudt, A.; Degève, J.; Van der Bruggen, B.: *General model for prediction of solvent permeation through organic and inorganic solvent resistant nanofiltration membranes*, Journal of Membrane Science 2009, 334, 43-49
- [91] Chen, C.; Kuo, J.; Ku, C.; Weng, S.; Liu, C.: *Nucleophilic Acyl Substitutions of Esters with Protic Nucleophiles Mediated by Amphoteric, Oxotitanium, and Vanadyl Species*, Journal of Organic Chemistry 2005, 70, 1328-1339
- [92] Kunieda, T.; Takashim, M.; Tsunehiko, H.; Hirobe, M.: *3-Acyl-2-Oxazolone-Zirconium Complexes as excellent Reagents for highly regioselective Acylation of Polyalcohols*, Tetrahedron Letters 1985, 26, 1977-1980
- [93] Baumhof, P.; Mazitschek, R.; Giannis, A.: *A Mild and Effective Method for the Transesterification of Carboxylic Acid Esters*, Angewandte Chemie Internationale Edition, 40, 3672-3674
- [94] Wang, K.; Lu, M.; Yu, A.; Zhu, X.; Wang, Q.: *Iron(III) Chloride Catalyzed Oxidative Coupling of Aromatic Nuclei*, Journal of Organic Chemistry 2009, 74, 935-938
- [95] Smythe, M.: *A study of dead-end filtration enhanced by electric and acoustic fields*, Loughborough University of Technology, 2001

## 12. Literaturverzeichnis

- [96] Wilhelm, A.; Hazan, U.; Fontdevila, E.; Delmas, H.: *Solubility of Hydrogen and Carbon Monoxide in Water and some organic Solvents*, Latin American Applied Research 2004, 34, 71-74
- [97] Hess, D.: *Expertengespräch zum Thema: Gaschromatographische Bestimmung von Reaktionsprodukten der Hydroformylierung von 1-Octen*, 2008
- [98] Gibbins, E.; D'Antonio, M.; Nair, D.; White, L.; Santos, L.; Vankelecom, I.; Livingston, A.: *Observation on solvent flux and solute rejections across solvent nanofiltration membranes*, Elsevier, Desalination 2002, 147, 307-313
- [99] Schwabl, F.: *Quantum Mechanics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002
- [100] Franke, R.: *Expertengespräch zum Thema: Molekulardynamische Berechnung der Stauchung von Liganden in Filtrationsporen*, 2010
- [101] Leeuwen, P.: *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2005
- [102] Trezeciak, A.; Ziolkowski, J.; van Eldik, S.: *Reactions of Rh(acac)[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>, CO and Olefins*, Journal of Molecular Catalysis 1986, 34, 337-343
- [103] Trezeciak, A.; Ziolkowski, J.: *New synthesis of [RhH{P(OPh)<sub>3</sub>}]<sub>4</sub> and related reactions*, Transition Metal Chemistry 1987, 12, 408-409
- [104] Heaton, B.: *Mechanisms in Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2005
- [105] Priske, M.; Wiese, K.; Drews, A.; Kramme, M.; Baumgarten, G.: *Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration*, Journal of Membrane Science 2010, 360, 77-83

## **Selbstständigkeitserklärung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Desweiteren versichere ich an Eides statt, dass ich keine gewerbliche Promotionsvermittlung oder -beratung in Anspruch genommen habe.

Rostock, 25.06.2012

Christoph Stelt