

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht - Karls - Universität

Heidelberg

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Constantin Maniut

aus Rumänien

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2007

Reaktionstechnische Aspekte zur Hydroformylierung in überkritischem Kohlendioxid

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Eckhard Dinjus

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2004 bis April 2007 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus, Herrn Dr. F. Patcas sowie Herrn Dr. S. Pitter im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

.....

Constantin Maniut

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen durchgeführt, die sich ausgehend von experimentellen Daten zur Kinetik der kobaltkatalysierten Hydroformylierung von langkettigen Olefinen in $scCO_2$ über die Erstellung eines formalkinetischen Modells hin bis zur Entwicklung eines auf DFT-Rechnungen basierenden mikrokinetischen Modells erstrecken. Die Ergebnisse dienen einer späteren Prozessentwicklung basierend auf Laborexperimenten.

Die Formalkinetik des Reaktionsablaufs wurde sowohl für kobalt- als auch rhodiumkatalysierte Umsetzungen von 1-Octen mittels systematischer Variation von Prozessparametern (p , T , c_i , c_{Kat}) ermittelt. Die gefundenen Abhängigkeiten in Form der partiellen Reaktionsordnungen ordnen sich schlüssig in die Reihe literaturbekannter Untersuchungen ähnlicher Hydroformylierungs-Prozesse ein. Da das empirische formalkinetische Modell jedoch den Einfluss von CO nicht hinreichend beschreibt, wurde für die $HCo(CO)_4$ -katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ ein mikrokinetisches Modell entwickelt. Dieses basiert auf thermodynamischen und kinetischen Parametern von Elementarreaktionen, die durch DFT-Berechnungen der Strukturen und Energien von Intermediaten und Übergangszuständen zugänglich waren. Das mittels komplexer mathematischer Verfahren entwickelte Modell beschreibt die Zeit-Konzentrations-Abhängigkeiten erheblich genauer als dies mit dem formalkinetischen Ansatz möglich wäre. Zusätzlich ermöglicht es auch die Extrapolation, das heißt die Vorhersage von Abhängigkeiten außerhalb des experimentell erfassten Parameterraums.

Die Ergebnisse dieser Arbeit beinhalten auch Ansätze für eine Katalysatorrückführung. Experimentell konnte gezeigt werden, dass im Falle eines Phosphan-modifizierten Kobaltkatalysators die gezielte Änderung der Zustandsvariablen (p , T) das Phasenverhalten im Reaktionsgemisch derart ändert, dass der Katalysator nahezu vollständig präzipitiert. Dadurch ist er mittels Mikrofiltration abtrennbar und kann wiederverwendet werden.

In diesem Sinne repräsentieren die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse einen Beitrag zu einer Prozessentwicklung der Hydroformylierung in $scCO_2$.

Abstract

In the context of this work investigations were accomplished, which extends on the basis of experimental data for kinetics of the cobalt-catalysed hydroformylation of long chain Olefins in $scCO_2$ from the realisation of a mathematical formal kinetic model up to development of a microkinetical model which is based on DFT-calculations. The results, based on laboratory experiments, serve for further development of the process.

The formal kinetics of reaction kinetics for both cobalt- and rhodium-catalysed reaction of 1-octene was obtained through systematic variation of parameters (p , T , c_i , c_{Cat}). The founded dependence in form of the partial reaction orders arranges themselves conclusively in a number of well-known investigation literatures of similar hydroformylation processes. However, since the empirical formal kinetics model insufficiently describes the influence of CO, a micro kinetic model was developed for $HCo(CO)_4$ catalysed hydroformylation of 1-Octene in $scCO_2$. This is based on thermodynamic and kinetic parameters of elementary reactions, which were made accessible by DFT-calculations of the structures and energies of intermediates and transition states. The model developed by means of complex mathematical procedures describes the time-concentration dependencies more exactly as the formal kinetic expressions would. Additionally it makes also extrapolation possible, i.e. the forecast of dependencies outside of the experimentally reachable parameters.

A process development contains also approaches for a catalyst recycling. In appropriate experiments it could be shown, that in case of a Phosphine modified cobalt complex, by a simple change of the state variables (p , T) the phase behaviour in the reaction mixture in such a manner changes, that a large part of the catalyst precipitates and by micro filtration can be separated and recycled.

In this sense the results presented in this work represent a contribution to a process development for the Hydroformylation in $scCO_2$.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der Technik	3
2.1	Industrielle Verfahren.....	3
2.2	Reaktionstechnische Aspekte der Hydroformylierung.....	7
2.2.1	Einfluss der Katalysatorkonzentration	8
2.2.2	Einfluss von Liganden.....	8
2.2.3	Einfluss der Temperatur	8
2.2.4	Einfluss von Synthesegas	9
2.2.5	Kinetik der homogenkatalysierten Hydroformylierung	10
2.2.5.1	Mikrokinetik.....	13
2.2.5.2	Formalkinetik	14
3.	Die Rolle des Lösungsmittel in der Hydroformylierung.....	17
3.1	Wasser als Lösungsmittel.....	17
3.2	Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel.....	18
3.3	scCO ₂ als Lösungsmittel	18
3.3.1	Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO ₂	20
3.3.2	Kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO ₂	21
4.	Aufgabestellung.....	22
5.	Strategie zur Lösung der Aufgabe.....	23
5.1	Forschungsstrategie.....	23
5.2	Untersuchungsplan	24
6	Ergebnisse und Diskussion.....	28
6.1	Phosphanmodifizierte Komplexe des Typs Co ₂ (CO) ₆ L ₂	28
6.2	Untersuchungen zum Phasenverhalten in realen Reaktionsgemischen.....	30
6.3	Multireaktor-Versuchsanlage (PASCAR) zum parallelen Screening von Prozessparametern in der Hydroformylierung	31
6.3.1	Reaktorsystem	32
6.3.2	Die Dosiereinheit.....	33
6.3.3	Automatisierung und Steuerung.....	33
6.4	scCO ₂ vs. Toluol als Lösungsmittel	35
6.5	Einfluss von Phosphanliganden in modifizierten Kobaltkatalysatoren.....	36
6.6	Einfluss des P : Co Verhältnis.....	40

6.7	Hydroformylierung in scCO ₂ mit Olefinen C ₆ bis C ₁₂	42
6.8	Entwicklung einer integrierter Katalysatorrückführung.....	44
6.9	Formalkinetik der kobaltkatalysierten Hydroformylierung in scCO ₂	50
6.9.1	Ergebnis und formalkinetisches Modell.....	51
6.9.2	Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration.....	52
6.9.3	Einfluss der H ₂ -Anfangskonzentration.....	54
6.9.4	Einfluss der CO-Anfangskonzentration.....	56
6.9.5	Einfluss der Katalysatoranfangskonzentration.....	58
6.9.6	Einfluss der Reaktionstemperatur.....	60
6.9.7	Zusammenfassung der Formalkinetik.....	62
6.10	Mikrokinetik der kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO ₂	64
6.10.1	Theoretische Grundlagen der quantenmechanischen Rechnungen.....	64
6.10.2	Berechnung von Moleküleigenschaften.....	68
6.10.3	Berechnung des Reaktionsmechanismus der HCo(CO) ₄ -katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen.....	75
6.10.4	Erstellung eines vollständigen mikrokinetischen Modells.....	90
6.10.4.1	Einfluss der Temperatur.....	95
6.10.4.2	Einfluss der CO-Anfangskonzentration.....	101
6.10.4.3	Einfluss der H ₂ -Anfangskonzentration.....	107
6.10.4.4	Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration.....	113
6.10.4.5	Einfluss der HCo(CO) ₄ -Anfangskonzentration.....	119
6.10.5	Zusammenfassung des vollständigen kinetischen Modells.....	125
6.11	Formalkinetik der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂	129
6.11.1	Ergebniss und formalkinetisches Modell.....	130
6.11.2	Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration.....	131
6.11.3	Einfluss der H ₂ -Anfangskonzentration.....	133
6.11.4	Einfluss der CO-Anfangskonzentration.....	135
6.11.5.	Einfluss der Katalysator-Anfangskonzentration.....	137
6.11.6	Zusammenfassung der Formalkinetik.....	139
7.	Experimenteller Teil.....	141
7.1	Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage PASCAR.....	141
7.1.1	MSR-Einheit.....	142
7.1.2	Reaktionsteil.....	142

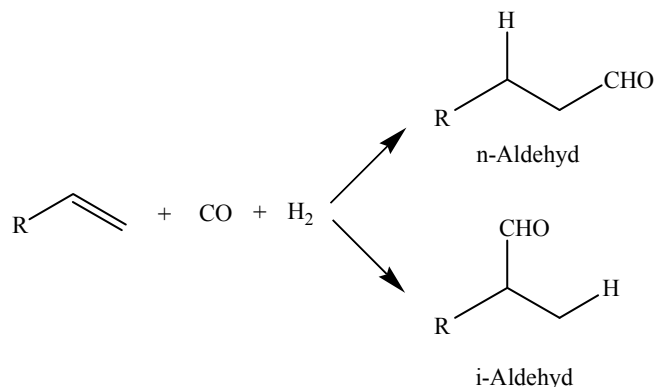
7.1.3	Dosierteil	143
7.1.4	Analytik	144
7.1.5	Verwendeten Chemikalien	149
7.2	Arbeitsweise	150
7.3	Kobalt-katalysierte Hydroformylierung	152
7.3.1	Experimente zur Beschreibung von Phasenzustände	152
7.3.2	Vergleichende Experimente in scCO ₂ und Toluol	152
7.3.3	Einfluss von Phosphanliganden in modifizierten Kobaltkatalysatoren.....	152
7.3.4	Einfluss des Phosphan : Kobalt-Verhältnisses	153
7.3.5	Hydroformylierung in scCO ₂ mit Olefinen C ₆ bis C ₁₂	153
7.3.6	Katalysatorrückführung.....	153
7.4	Durchführung der kinetische Untersuchungen.....	154
7.4.1	Formalkinetik der kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO ₂	154
7.4.2	Einfluss der Temperatur in der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO ₂	157
7.4.3	Formalkinetik der rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO ₂	158
7.5	Berechnung der Kinetik.....	160
7.5.1	Berechnung der Mikrokinetik	161
7.5.2	Berechnung der Formalkinetik.....	165
8.	Anhang	167
9.	Literaturverzeichnis.....	200
10.	Danksagung.....	205

Liste der verwendeten Abkürzungen

k_B	$1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
h	$6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Planck'sches Wirkungsquantum
c_0	$\text{Mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Konzentration
R	$8.313 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
Ha	$627.5095 \text{ kcal} \cdot \text{K}^{-1}$	Hartree
J	4.184 cal.	Joule
ΔG^\ddagger	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie
E_{Total}	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Innere Energie
E_t	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Innere Energie der Translation
E_r	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Innere Energie der Rotation
E_v	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Innere Energie der Schwingungsfrequenzen
E_e	$\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$	Innere Energie der elektronischen Freiheitsgraden
ϵ_0	$\text{kcal} \cdot \text{K}^{-1}$	elektronische Energie
G_{corr}	$\text{kcal} \cdot \text{K}^{-1}$	Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie
H_{corr}	$\text{kcal} \cdot \text{K}^{-1}$	Thermische Enthalpie-Korrektur
S	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Entropie
S_t	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Translationsentropie
S_r	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Rotationsentropie
S_v	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Schwingungsentropie
S_e	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Entropie der elektronischen Freiheitsgraden
C_v	$\text{J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmekapazität
Indizes L		Abkürzung für linear
Indizes v		Abkürzung für verzweigt
TPP		Triphenylphosphan
TPPO		Triphenylphosphanoxid
DFT		Density Functional Theorie

Zusammenfassung

Die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren wurde hinsichtlich alternativer Prozess-Strategien untersucht.



Schema Z1: Hydroformylierung von Olefinen.

Die Prozessparameter der 1-Octen-Hydroformylierung wurden optimiert unter Berücksichtigung von:

- Ausbeute und Selektivität über das Screening unterschiedlicher Katalysatoren und Reaktionsbedingungen
- Kontrolle der Phasenzusammensetzung mit weiterer Berücksichtigung von:
 - möglichen Ein-Phasen-Zustandsbedingungen während der Reaktion, zwecks verbessertem Stofftransport (keine Phasengrenzfläche)
 - Katalysator- oder Produktabtrennung über die Änderung von Zustandsgrößen (p, T), im Hinblick auf eine Prozessentwicklung mit integrierter Katalysatorrückführung.

Weitere Teilaspekte im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren:

- Beschreibung der Hydroformylierung mit einem formalkinetischen Modell, und
- Entwicklung eines mikrokinetischen Modells basierend auf DFT-Rechnungen zum Reaktionsmechanismus
- Ableitung eines global gültigen kinetischen Modells aus dem Vergleich von Modelldaten und experimentellen Daten, um die Vorhersage der Reaktionskinetik zu ermöglichen und darüber hinaus außerdem optimale Prozessparameter vorhersagen zu können.

Multi-Reaktorsystem für schnelle, parallele Versuchsdurchführung

Ein paralleles Reaktorsystem PASCAR (**P**arallel **S**creening of **C**atalytically **R**eactions) mit 6 Reaktoren wurde aufgebaut um die hohe Zahl der für das Katalysator-Screening und die kinetischen Messungen notwendigen Hydroformylierungsexperimente durchzuführen. Das

Reaktorsystem wurde für den vollautomatischen Betrieb angepasst, um die schnelle Aufnahme von Reaktions- und Prozessdaten zu ermöglichen.

Katalysatorrückgewinnung und -recycling

Der Katalysator bis{tri(3-fluorophenyl)phosphan}Co₂(CO)₆ (**1**) besitzt das geeignete Eigenschaftsprofil für ein Katalysatorrecycling:

- i) seine Löslichkeit in der Reaktionsmischung ist über den Druck einstellbar und ermöglicht die Katalysatorabtrennung mittels Mikrofiltration,
- ii) er zeigt eine verbesserte Aktivität im Vergleich zu unmodifizierten Katalysatoren,
- iii) er besitzt eine Moderate Aktivität im umweltverträglichen scCO₂, vergleichbar zu organischen Lösungsmitteln wie Toluol.

Der Katalysator **1** wurde in aufeinanderfolgenden Experimenten zur 1-Octen-Hydroformylierung eingesetzt, wobei das Katalysatorrecycling bei vermindertem Druck mittels Mikrofiltration durchgeführt wurde. **Abbildung Z1** repräsentiert den Synthesegasverbrauch, angezeigt durch den Druckabfall für 5 aufeinander folgende Experimente (**a** bis **f**) zur Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂.

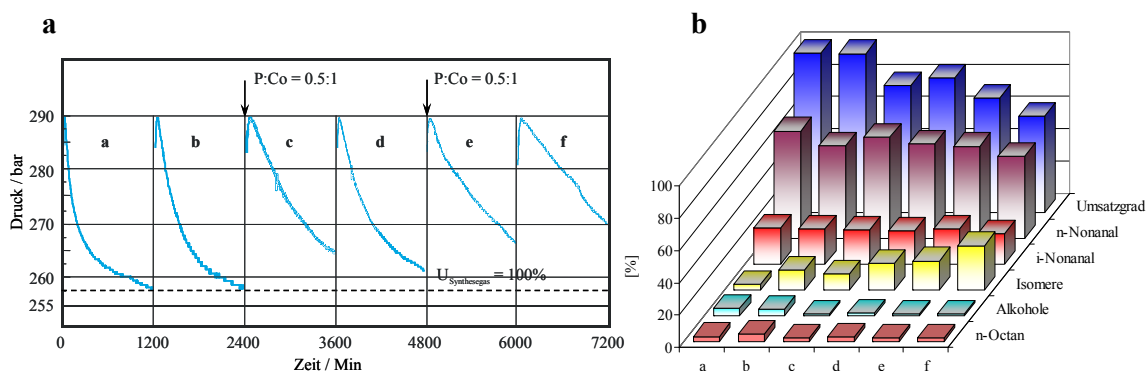


Abbildung Z1: Katalytische Eigenschaften von (**1**) als Katalysator.

Im ersten Experiment wurden 99.8% Umsatz bei über 90% Aldehyd-Selektivität erreicht. Nach 6 Experimenten und nachträglicher Zudosierung geringer Menge an Ligand (jeweils vor **c** und **e**) zeigte der Katalysator eine etwas verminderte Aktivität (60% Umsatz bei 75% Aldehyd-Selektivität). Als Ergebnis konnte somit das Prinzip einer integrierten Katalysatorrückführung in der Hydroformylierung in CO₂ gezeigt werden.

Reaktionsparameter (Synthesegaszusammensetzung, Substrat- und Katalysatorkonzentration sowie Temperatur und Druck) wurden durch kombinierte kinetische Untersuchungen ermittelt (Formal- and Mikrokinetik).

Formalkinetik der 1-Octen-Hydroformylierung in scCO₂ mit Co₂(CO)₈ als Präkatalysator

Es wurde nach einer Ratengleichung, die den 1-Octen-Umsatz (Umsatzintervall von 1 bis 100%) in der Hydroformylierung in scCO₂ mit Co₂(CO)₈ als Präkatalysator beschreibt, gesucht. Die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnungen (**Tabelle Z1**) erfolgte über die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten. 1-Octen, H₂ und Co₂(CO)₈ zeigen jeweils einen positiven und CO einen negativen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Hydroformylierung.

Table Z1: Partielle Reaktionsordnungen in der 1-Octen Hydroformylierung in scCO₂ mit Co₂(CO)₈.

		1-Octen		H ₂		CO		Co ₂ (CO) ₈ ($\cdot 10^{-3}$)	
1	Konzentration (Mmol·L ⁻¹)	0.12	0.09	0.12	0.09	0.12	0.09	0.24	0.18
2	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Mmol _{1-Octen} ·Min ⁻¹)	0.13	0.11	0.063	0.049	2.47	3.96	0.078	0.06
3	Partielle Reaktionsordnungen	a		b		c		d	
		0.56		0.90		-1.68		0.88	

Nach Bestimmung der partiellen Reaktionsordnungen wurde gefunden, dass mit **Gleichung Z1** der Prozess gut beschrieben wird (Korrelationskoeffizient: 97%).

$$-r_{\text{Model}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-Octene}}^a \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Cat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-Octene}} \cdot c_{1\text{-Octene}})^a} \quad \text{Z1}$$

Gleichung Z1 wurde in eine Design-Gleichung für einen Rührkessel-Reaktor eingesetzt und numerisch integriert. Die Konstanten wurden dabei mit $k = 13 \text{ Mol}^{0.35} \cdot \text{L}^{0.65} \cdot \text{Min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 0.2$ und $K_{1\text{-octen}} = 0.3$ an die experimentellen Daten angepasst. Ein Beispiel für ein Ergebnis einer solchen Simulation bei Konzentrationen, bei denen auch die kinetischen Messungen durchgeführt wurden, ist in **Abbildung Z2** gezeigt, mit einer hohen Übereinstimmung von experimentellen Daten und den Modelldaten.

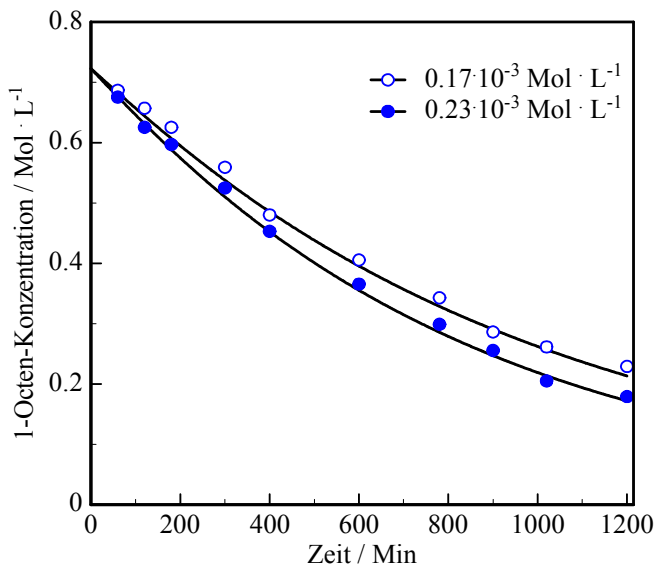


Abbildung Z2: Vergleich von experimentellen Daten (Symbole) mit der formal kinetisch erhaltenen Simulation für einen Rührkessel (durchgezogene Linie).

Ogleich dieses Modell nicht die Bildung der Produktmischung und den Einfluss des CO-Partialdrucks zufriedenstellend beschreiben kann, ermöglicht es grundlegende Aussagen über die Hydroformylierung in scCO₂.

Mikrokinetik

Eine detaillierte Berechnung des Mechanismus der 1-Octen-Hydroformylierung mittels DFT (B3P86+TZV), unter Einbeziehung der wahrscheinlichen Übergangszustände, wurde mit der reaktionskinetischen Analyse kombiniert um eine verbesserte Kontrolle von Reaktivität und Selektivität zu erreichen.

Die durchgeführten Berechnungen zeigen, dass der Heck-Breslow-Mechanismus im wesentlichen auch in diesem System gilt. Die einleitenden Schritte sind die reduktive Spaltung von Co₂(CO)₈ durch H₂ unter Bildung des katalytisch aktiven Komplexes HCo(CO)₄. In den folgenden Schritten dissoziiert ein CO-Ligand und das Olefin koordiniert an das Kobalt-Zentrum, gefolgt von der Insertion des Olefins in die Co-H-Bindung. Nach Koordination eines CO inseriert dieses in die Co-C-Bindung. Im Schritt, der in der Literatur als geschwindigkeitsbestimmend beschrieben wird, findet die oxidative H₂-Addition an das Kobalt-Zentrum statt. Den Zyklus schließend, wird das Produkt in einer reduktiven Eliminierung freigesetzt und es erfolgt Rekoordination eines CO-Liganden.

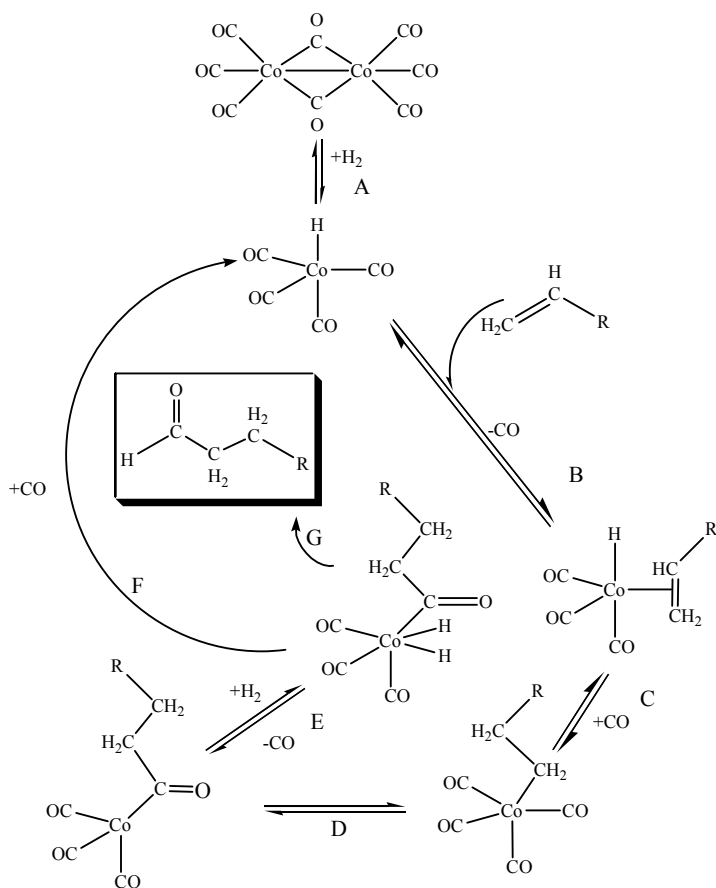


Abbildung Z3: Katalytischer Zyklus der 1-Octen-Hydroformylierung (dargestellt ist der Reaktionsweg zur n-Nonanal-Bildung).

Im Wesentlichen wurde erarbeitet, dass die oxidative H_2 -Addition an $Co(CO)_3-CO-C_8H_{17}$ die geschwindigkeitsbestimmend ist, mit einer berechneten freien Gibbs-Energie von $71.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ für den kompletten n-Nonanal-Reaktionsweg bzw. $81.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ für den i-Nonanal-Reaktionsweg. Der Energieunterschied im Vergleich zum experimentell gefundenen Wert von $117 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ist über die Bildung von Neben- und Folgeprodukten erklärbar, die in den DFT-Berechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Die Verwendung der DFT-berechneten Werte (Reaktions- und Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen) in einem hoch entwickelten, mathematischen (nicht-linearen) Modell, führte zu einer hohen Übereinstimmung der Modelldaten mit den experimentellen Daten (**Abbildung Z4**). Die Übereinstimmung ist generell gut für die Beschreibung des 1-Octen-Umsatzes und der Nonanal-Bildung, auch unter nicht optimalen Bedingungen, z. B. geringe Substratkonzentration.

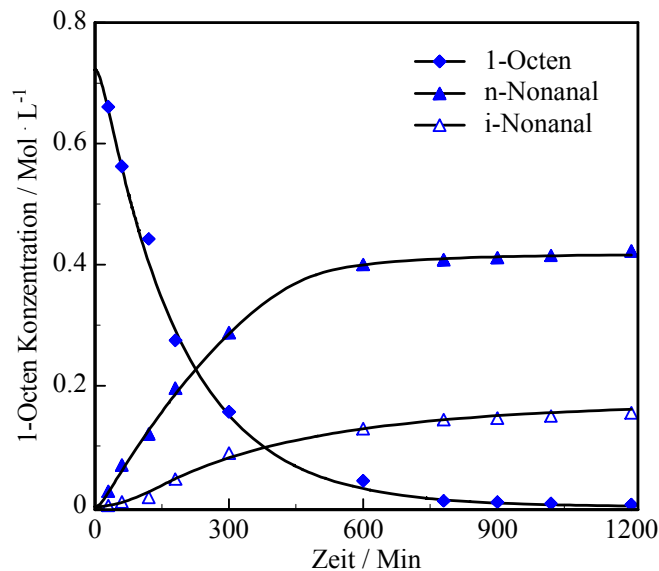
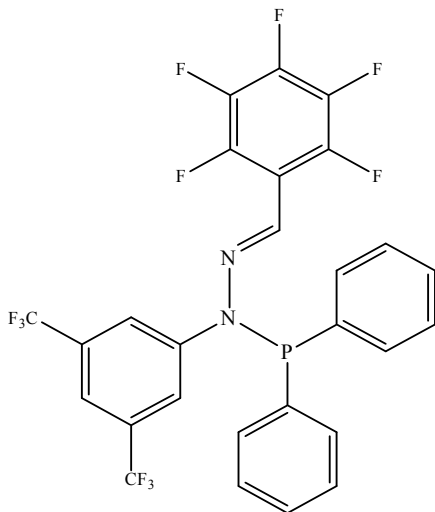


Abbildung Z4: Vergleich von experimentellen Daten (Symbole) mit der mikrokinetisch erhaltenen Simulation für einen Rührkessel (durchgezogene Linie).

Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂

Rhodium-basierte Systeme sind im Vergleich zu Kobaltsystemen aktiver. Um die katalytische

Eignung in scCO₂ nachzuweisen, wurde ein neuer Rhodiumkatalysator mit PHOSZON-Ligand (s. **Schema Z2**) kinetisch untersucht: Eine formalkinetische Gleichung (**Z2**) wurde gefunden, die die Hydroformylierungsrate zufriedenstellend beschreibt.



$$-r_{\text{Modell}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-Octen}} \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Kat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-Octen}} \cdot c_{1\text{-Octen}})^a} \quad \text{Z2}$$

Die Konstanten wurden dabei mit $k = 18 \text{ Mol}^{1.78} \cdot \text{L}^{0.78} \cdot \text{Min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 9.6$ und $K_{1\text{-Octen}} = 0.98$ an die experimentellen Daten angepasst.

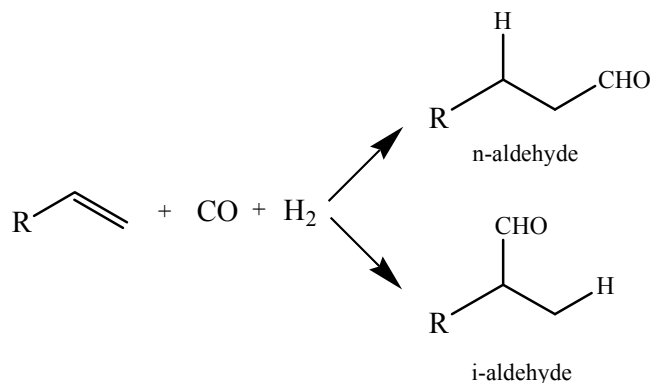
Schema Z2: Das PHOSZON-Ligand

Ausblick

Die hier erzielten Ergebnisse - ein breiter Satz experimenteller Daten, erhalten durch Parallelisierung der Experimente, als auch die entwickelten reaktionskinetischen Modelle führten zu einer zutreffenden Beschreibung der 1-Octen Hydroformylierung im Batch-Prozess. Für zukünftige Entwicklungen wird es notwendig sein, diese Vorgehensweise auf kontinuierliche Prozessführung auszudehnen, besonders bei Anwendung der höheraktiven Rhodiumkatalysatoren.

Summary

Hydroformylation of 1-octene in $scCO_2$ in the presence of cobalt catalysts was investigated to look for alternative process strategies.



Scheme S1: Hydroformylation of olefins.

Process parameters of 1-octene hydroformylation were optimised with respect to:

- Yield and selectivity by way of screening different catalysts and reaction conditions
- Control of phase composition with further respect to:
 - potential existence of single phase regimes during the reaction, taking benefit of enhanced mass transport (absence of phase boundaries)
 - possible catalyst or product separation by using variation of the state variables (p, T), aiming the development of a process with integrated catalyst recycling

Further subjects of the research work closely related to the project were:

- formulating of a formal kinetical model for the reaction as well as
- proposing a microkinetical model on the base of DFT calculations for the reaction mechanism
- comparing both models with experimental results leading finally to a global model, allowing the prediction of product formation, therefore also allowing for the prediction of optimal process parameters

Multi-reactor system for rapid parallel experimentation

A parallel reactor system PASCAR (**Parallel Screening of Catalytically**) with six reactors was set up to comply with the high number of hydroformylation experiments necessary for catalyst screening and kinetical measurements. The reactor system was modified in order to be operated fully automatised and to allow for rapid acquisition of reaction and process data.

Catalyst recovery and recycling experiments

The catalyst bis{*tri*(3-fluorophenyl)phosphine}Co₂(CO)₆ (**1**) fulfils the required properties for catalyst recycling:

- i) its solubility in the reaction mixture can be fine-tuned by pressure enabling simple catalyst separation through micro-filtration
- ii) it shows enhanced activity in comparison to unmodified catalysts,
- iii) it has moderate activity in environmentally friendly scCO₂ comparable to organic solvents like toluene .

Catalyst **1** was used in consecutive 1-octene hydroformylation experiments in which catalyst recycling was performed by decreased pressure and micro-filtration.

Figure S1 presents the synthesis gas consumption indicated by decreasing pressure during six consecutive runs (labelled from **a** to **f**) in hydroformylation of 1-octene in scCO₂.

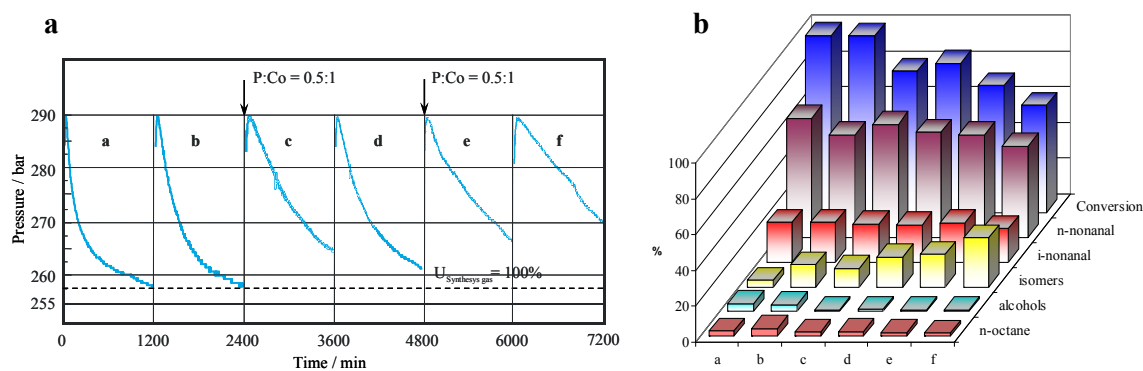


Figure S1: Catalytic properties of (**1**) as catalyst.

In the first run 99.8% conversion and more than 90% aldehyde selectivity was reached. After six runs and addition of small ligand amounts (before runs **c** and **e**) the catalyst has slightly decreased activity to 60% conversion and 75% aldehyde selectivity. Consequently, the principle of a process integrated catalyst recycling in the hydroformylation of 1-octene in scCO₂ was demonstrated.

The reaction parameters (composition and ratio of syngas, substrate and catalyst concentration as well as temperature and pressure) were determined by combined kinetical studies (formal- and microkinetics).

Formal kinetics for 1-octene hydroformylation in scCO₂ with Co₂(CO)₈ as precatalyst

A rate law which describes the reaction rate (conversion interval of 1 to 100%) for 1-octene hydroformylation in scCO₂ with Co₂(CO)₈ as precatalyst was searched (**equation S1**). Calculation of the partial reaction orders (**Table S1**) was made using the initial reaction rate

method 1-octene, H₂ and CO₂(CO)₈ shows a positive and CO a negative influence over the hydroformylation rate.

Table S1: Calculated partial reaction orders for 1-octene hydroformylation in scCO₂ with CO₂(CO)₈.

		1-octene		H ₂		CO		CO ₂ (CO) ₈ ($\cdot 10^{-3}$)	
1	Concentration (mmol·l ⁻¹)	0.12	0.09	0.12	0.09	0.12	0.09	0.24	0.18
2	Initial reaction rate (mmol _{1-octene} ·min ⁻¹)	0.13	0.11	0.063	0.049	2.47	3.96	0.078	0.06
3	Partial reaction orders	a		B		c		d	
		0.56		0.90		-1.68		0.88	

After assignation of the partial reaction orders, it was found that **equation S1** describes the process with a correlation coefficient of 97%.

$$-r_{\text{Model}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-octene}}^a \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Cat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-octene}} \cdot c_{1\text{-octene}})^a} \quad \text{S1}$$

Equation 1 was inserted in the design equation of a batch reactor and numerically integrated. Therein the constants $k = 13 \text{ mol}^{0.35} \cdot \text{l}^{0.65} \cdot \text{min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 0.2$ und $K_{1\text{-octen}} = 0.3$ were adjusted against the experimental data. An example of the simulation results at concentrations at which the reaction coefficients were determined is shown in **Figure S2** indicating high agreement of the experimental data with the model.

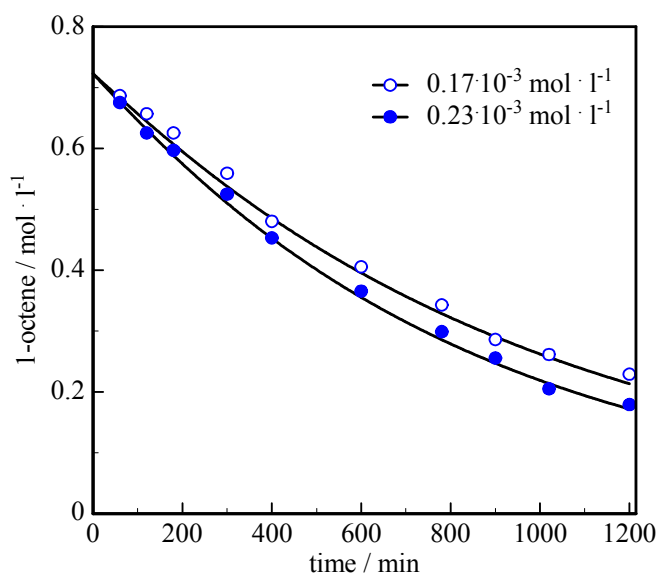


Figure S2: Comparison of experimental data (symbols) with the formal kinetic model (line).

Although, this model cannot describe the product mixture formation and the influence of CO partial pressure satisfactorily, basic information on reaction kinetics of hydroformylation in scCO₂ is provided.

Microkinetics

A detailed calculation of the mechanism of 1-octene hydroformylation in scCO₂ based on DFT (B3P86+TZV) including probable transition states was combined with reaction kinetics to enable better control of reactivity and selectivity.

From calculations performed, the Heck-Breslow mechanism is basically valid for this system. The initial steps are the reductive cleavage of Co₂(CO)₈ by H₂ forming the catalytically active complex HCo(CO)₄. In the next steps, one CO ligand dissociates and the olefin coordinates to the cobalt center, followed by insertion of the olefin into the Co-H-bond. After coordination of a further CO molecule, insertion of CO into the Co-C-bond proceeds. In the step, which in literature is described to be rate-limiting, oxidative H₂ addition to the cobalt centre takes place. Finally, through reductive elimination, the products are liberated. Re-coordination of a CO ligand closes the catalytic cycle.

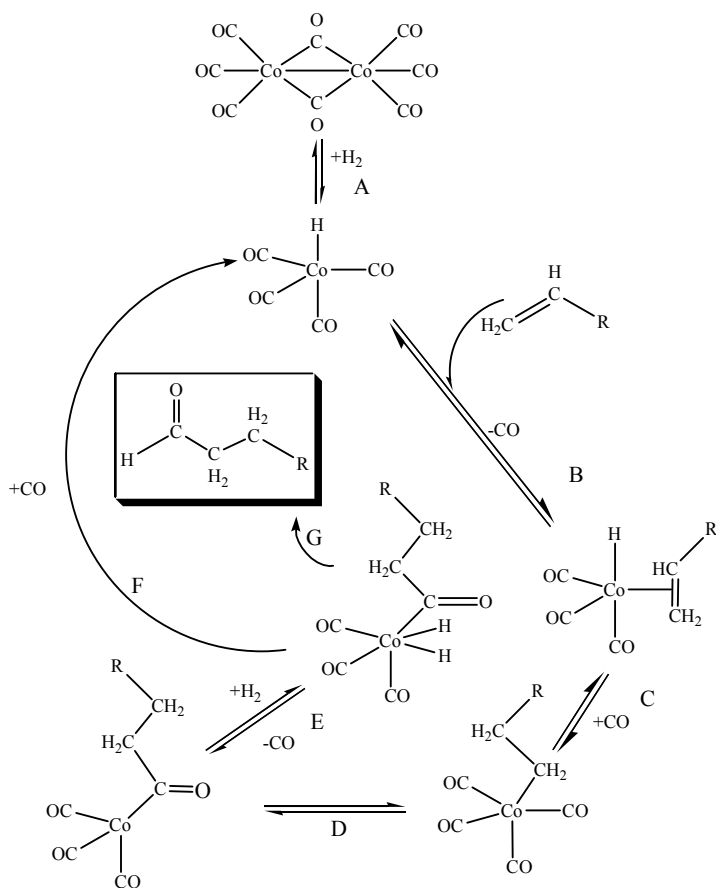


Figure S3: Catalytic cycle of 1-octene hydroformylation (illustrate basic information over the reaction pathway for n-nonanal formation).

Particularly, it was worked out that the oxidative H_2 addition to $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$ determines the reaction rate with a calculated Gibbs-free-energy of $71.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the full n-nonanal pathway and $81.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the i-nonanal pathway, respectively. The difference in energy compared to the experimental determined value of $117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ is explained by the formation of side and consecutive products which were not considered in DFT calculations.

Using the DFT-computed values (reaction constants and equilibrium constants under different temperatures, and catalyst concentrations) in a highly-developed non-linear mathematical model, made possible a high accordance with the experimental data as depicted for example in **Figure S4**. This correspondence is generally good for description of 1-octene conversion and nonanal formation, also under non-optimum conditions e. g. low reactant concentrations.

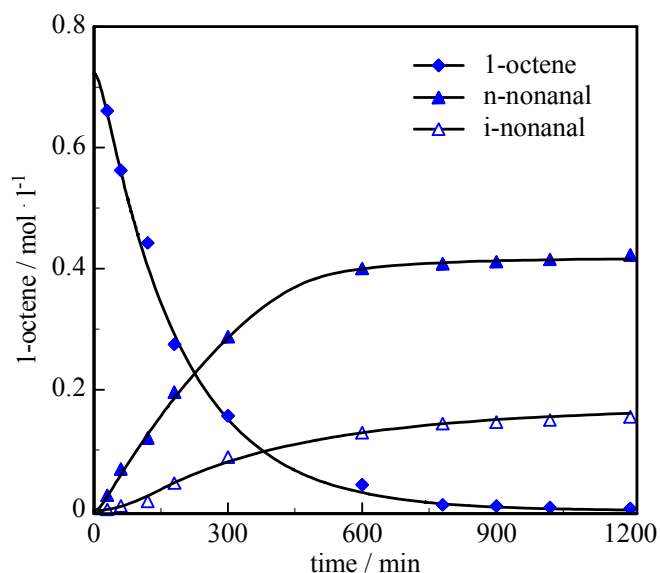
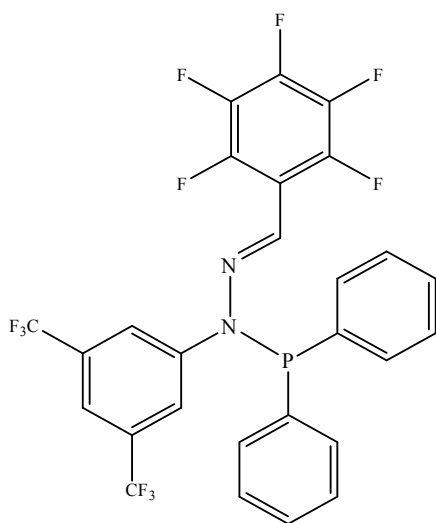


Figure S4: Microkinetical model - Kinetics of 1-octene hydroformylation (symbols: experimental values, line: calculated).

Rhodium catalyzed hydroformylation of 1-octene in scCO₂

Rhodium based systems are in comparison with cobalt systems more active. In order to prove

catalytic performances in scCO₂, a new rhodium catalyst with PHOSZON ligand (**Scheme S2**) was kinetically investigated: A formal kinetic equation (**equation S2**) was found to describe satisfyingly the hydroformylation rate.



$$-r_{\text{Modell}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-octen}} \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Kat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-octen}} \cdot c_{1\text{-octen}})^a} \quad \text{S2}$$

Therein the constants $k = 18 \text{ mol}^{1.78} \cdot \text{l}^{0.78} \cdot \text{min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 9.6$ und $K_{1\text{-octene}} = 0.98$ were adjusted against the experimental data.

Schema S2: The PHOSZON-Ligand

Outlook

Results presented here - a broad set of experimental data generated in a parallel reactor system as well as the developed models for reaction kinetics - lead to a reliable description of 1-octene hydroformylation in batch-processing. For future developments, it will be necessary to expand this approach in direction of continuous processing, in particular by taking use of higher active rhodium based catalysts.

1 EINLEITUNG

Die Hydroformylierung (Oxo-Synthese) wurde 1938 von Otto Roelen im Zuge der Weiterentwicklung des Fischer-Tropsch-Prozesses entdeckt und schließlich 1952 patentiert.¹ Er beschrieb hierbei unter anderem die Reaktion von Ethen mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Kobalt-Thorium-Katalysatoren und beobachtete die Bildung von Propionaldehyd sowie Diethylketon. Heutzutage ist die Hydroformylierung mit einer Weltjahresproduktion von über $6 \cdot 10^6$ t/a (1994), mit weiteren geplanten Kapazitäten² von $(0.5 - 1.0) \cdot 10^6$ t/a, neben dem Ziegler-Natta-Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Polypropylen, der bedeutendste Prozess, bei dem metallorganische Katalysatoren eingesetzt werden. Die Produktionskapazitäten und die regionalen Anteile sind in **Tabelle 1** zusammengefasst. Die Hauptproduzenten sind USA, Westeuropa und Fernost.³

Tabelle 1: Produktionskapazitäten (1994) für Produkte der Hydroformylierung

		Produkte (t/a)				Summe
		C3	C4	C ₅ -C ₁₃	>C ₁₃	
Westeuropa		25	1600	535	85	2245
Osteuropa			785			785
Nordamerika		75	970	450	270	1765
Lateinamerika			120	55		175
Fernost			1040	140	30	1210
Total	t/a	100	4515	1180	385	6180
	%	2	73	19	6	100

Die durch die Hydroformylierung erhaltenen Aldehyde und Alkohole sind wichtige Zwischenprodukte in der chemischen Industrie (s. **Abbildung 1**).

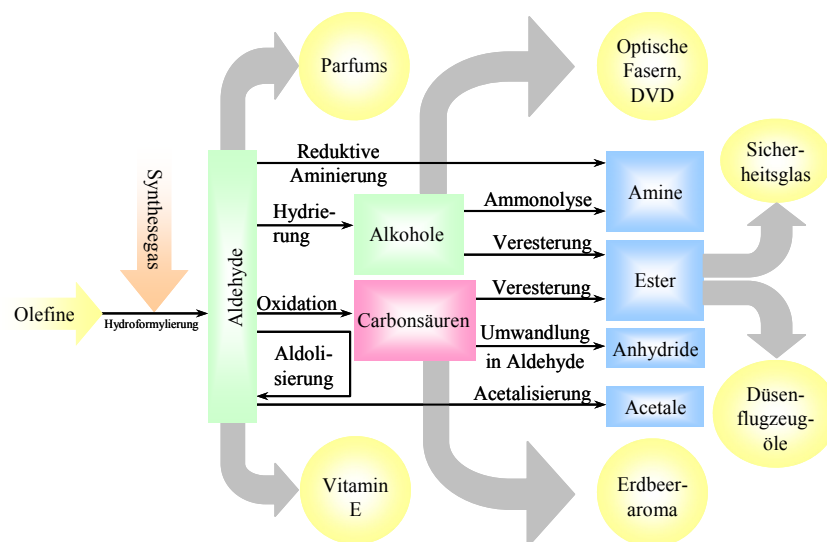
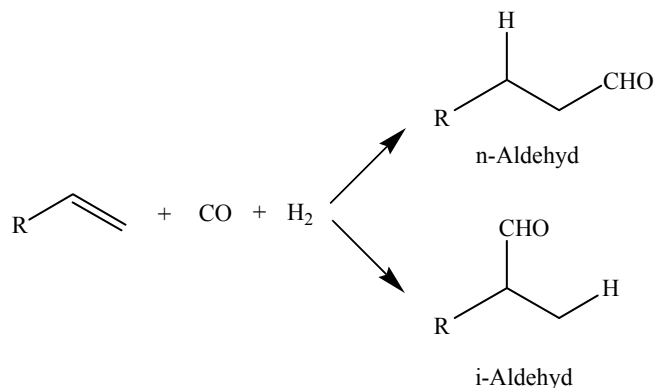


Abbildung 1: Übersicht zur Verwertung von Oxo-Produkten und deren Folgeprodukten.

Die Hydroformylierung entspricht der formalen Addition eines Wasserstoffatoms und einer Formylgruppe an eine olefinische Doppelbindung (**Schema 1**). Die Kontrolle der Regioselektivität ist insofern von Bedeutung, weil die linearen Aldehyde für die meisten Anwendungen zu höherwertigen Produkten führen.



Schema 1: Hydroformylierung von Olefinen.

Neben dem Olefin wird als Ausgangsstoff ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid eingesetzt (Synthesegas). Die formale Addition der Formylgruppe kann an beiden olefinischen Kohlenstoffatomen erfolgen; die primären Hauptprodukte sind daher n- und i-Aldehyde. Die Aldehyde können je nach eingesetztem Verfahren auch direkt zu den korrespondierenden Alkoholen hydriert werden.

Für die kosmetische Industrie und zur Herstellung von Waschmittelprodukten sind langkettige Alkohole und Aldehyde (> C₆) von hoher Bedeutung. Dabei sind die linearen Isomere zumeist bevorzugt. Verzweigte Aldehyde werden hingegen, beispielsweise nach der Veresterung mit Phthalsäure, für die Herstellung von Weichmachern (z. B. für PVC) genutzt.

2 STAND DER TECHNIK

In dem nachstehenden Kapitel wird der Stand der Technik dargestellt. Dabei werden die Besonderheiten der industriellen Verfahren zur Hydroformylierung näher erläutert. Es werden sowohl die Katalysatoren als auch die reaktionstechnischen Aspekte der Hydroformylierung analysiert, um den Entwicklungsbedarf verständlich zu machen.

2.1 Industrielle Verfahren

Der Hydroformylierungskatalysator besteht aus einem Übergangsmetall, das in der Lage ist, eine Hydridometallcarbonylspezies zu bilden, welches in vielen Fällen zusätzlich durch Liganden modifiziert ist (modifizierte Katalysatoren). Besonders geeignete Übergangsmetalle sind die Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems, wobei für nicht modifizierte Katalysatoren folgende Abstufung in der Aktivität beschrieben ist:³



Die wichtigsten technischen Prozesse basieren auf Katalysatoren der Übergangsmetalle Kobalt und Rhodium (s. **Tabelle 2.1**), darüber hinaus hat außerdem noch Platin eine gewisse Bedeutung.

Tabelle 2.1: Vergleich industrieller Hydroformylierungsverfahren⁴

Aktives Metallzentrum	Kobalt		Rhodium		
	Ligand (L)	Kobalt	Rhodium	Rhodium	Rhodium
Ligand (L)	-	PR ₃	-	P(C ₆ H ₅) ₃	P(C ₆ H ₄ SO ₃ H) ₃
Aktiver Katalysator	HCo(CO) ₄	HCo(CO) ₃ L	HRh(CO) ₄	HRh(CO)L ₃	HRh(CO)L ₃
Prozess	BASF	SHELL	Ruhrchemie	LPO	RCH/RP
Temperatur [°C]	150-180	160-200	100-140	60-120	110-130
Druck [MPa]	20-30	5-15	20-30	1-5	4-6
Hauptprodukte	Aldehyde	Alkohole	Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde
n/i-Verhältnis (Propen)	80/20	88/12	50/50	92/8	95/5
Nebenprodukte	Mittel	Hoch	Niedrig	Niedrig	Niedrig
Vergiftungsneigung	Niedrig	Mittel	Hoch	-	Hoch
Aufarbeitung des Reaktionsgemisches	Verschieden	Druckdestillation	verschieden	Destillation	Phasentrennung

Bis Mitte der siebziger Jahre basierten alle technischen Oxo-Synthesen auf Kobaltkatalysatoren.³ Diese Prozesse arbeiten bei Temperaturen von 150°C bis 180°C und Drücken zwischen 200 und 450 bar. Am Ende der sechziger Jahre entwickelten Pruetz und Wilkinson Triphenylphosphan-Rhodium-Komplexe für die Hydroformylierung.^{5,6,7} Mit diesen Katalysatoren können hohe Umsätze bei mildereren Bedingungen erreicht werden. Die rhodiumkatalysierte Reaktion erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C sowie

Drücken im Bereich von 1 bis 50 bar. Technische Bedingungen liegen normalerweise zwischen 10 und 40 bar sowie bei etwa 90°C bis 110°C. Darüber hinaus führen modifizierte Rhodiumkatalysatoren gegenüber modifizierten Kobaltkatalysatoren zu einem höheren Anteil an linearen Produkten und es treten weniger Nebenreaktionen wie z. B. Hydrierung und Isomerisierung auf. Demgegenüber steht ein deutlich höhere Preis von Rhodium: Im Vergleich zu Kobalt ist Rhodium um etwa den Faktor 1000 bis 3000 teurer und der Rhodium-Verlust kann für die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses ausschlaggebend sein.^{8,9} Deshalb müssen Katalysatorverluste in Rhodium-basierten Verfahren gering gehalten werden, um deren Rentabilität zu gewährleisten. Das ist einer der Gründe, warum kobaltkatalysierte Prozesse besonders zur Hydroformylierung langkettiger Olefine ökonomisch immer noch konkurrenzfähig sind.

In den industriellen Prozessen wurden Optimierungen insbesondere aus einem besseren Verständnis der durch Liganden beeinflussten Steuerung von Selektivität und Aktivität erreicht. Effizienzverbesserungen resultierten zudem aus der Verfeinerung verfahrenstechnischer Aspekte. Nachfolgend ist die Entwicklung der technischen Prozesse dargestellt.

Kobaltbasierte Prozesse

Die auf unmodifizierten Kobaltkatalysatoren basierenden Hydroformylierungsverfahren von der BASF und der Ruhrchemie benötigen Drücke zwischen 200 und 350 bar und Temperaturen zwischen 120°C und 180°C zur Bildung und Stabilisierung des aktiven $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Obwohl die Hydroformylierung unter diesen Bedingungen zu vollständigen Umsätzen führt, sind die *n/i*-Verhältnisse allerdings moderat (<4). Zur zweiten Generation von Hydroformylierungskatalysatoren zählen Kobaltsysteme, die mit Phosphanliganden modifiziert sind. Ein vielfach verwendeter Ligand ist das preiswerte Triphenylphosphan (TPP). In einem von Shell entwickelten Verfahren werden modifizierte Kobaltkatalysatoren zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen (C_7 bis C_{14}) verwendet. Derartige Modifizierungen führen zu erheblichen Veränderungen der katalytischen Eigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten Kobaltkatalysator: Ligandmodifizierte Katalysatoren sind erheblich hydrieraktiver, so dass verstärkt Alkohole gebildet werden. Hydriert wird jedoch auch das Olefin, wodurch nicht unerhebliche Anteile von Alkanen entstehen können. Mit nur 40 bis 80 bar Synthesegasdruck arbeitet das Shell-Verfahren bei milderer Reaktionsbedingungen als die Verfahren mit unmodifizierten Kobaltkatalysatoren. Da Alkohole andererseits aber thermisch weniger empfindlich sind als die entsprechenden Aldehyde, wird die destillative Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten

vereinfacht. Ein Rhodium- im Vergleich mit einem Kobaltkatalysator kann durch hohe Temperaturen eher zersetzt werden. Besonders deswegen erfolgt die Herstellung von über 90% der hochsiedenden Oxoprodukte trotz der oben geschilderten Nachteile mit Kobalt-basierten Prozessen. Die Katalysatorabtrennung durch Extraktion ist im Vergleich zur Destillation schneller, aber auch aufwendiger.

Grundlage des *BASF-Verfahren* ist eine Methode zur kontinuierlichen Generierung und Rückführung der Metallcarbonyle, welche Anfang der 70er Jahre von W. Kniese entwickelt wurde.¹⁰ Beim *BASF-Verfahren* wird das Kobaltcarbonyl zunächst oxidiert und als wässrige Kobaltacetatlösung zurückgeführt, dann anschließend mit Synthesegas wieder in die aktive Form regeneriert.¹¹ In den Oxo-Anlagen der *BASF* in Ludwigshafen werden so über 400.000 t/a Oxo-Rohprodukte erzeugt.⁸ Der *BASF*-Prozess ist in **Abbildung 2.1** dargestellt.

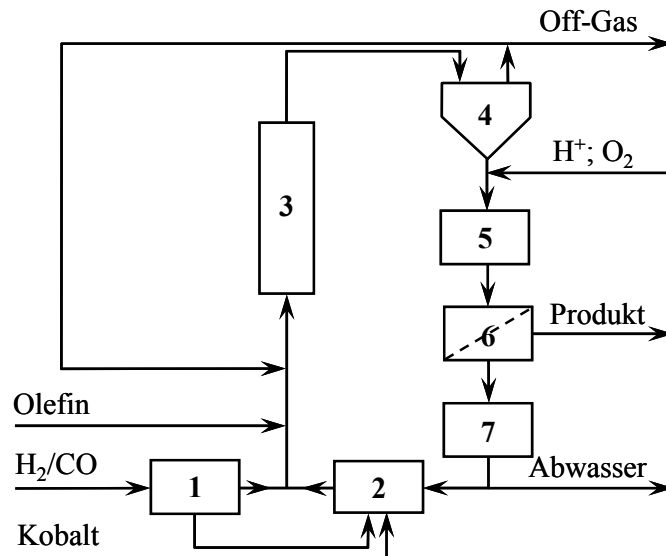


Abbildung 2.1: *BASF*- Prozess.

Synthesegas (1) und Olefin werden in Reaktor (3) zusammen mit $HCo(CO)_4$ aus dem Carbonyl-Generator (2) umgesetzt. Nach Oxidation zu Co^{2+} in (5) wird die Produktphase im Phasenabscheider (6) entnommen. Die wässrige Co^{2+} -Lösung wird konzentriert (7) und in den Carbonyl-Generator (2) zurückgeführt.

Vorteil dieses Verfahrens ist eine akzeptable Selektivität zu *n*-Produkten bei vergleichsweise moderaten Temperaturen.³

Ein Verfahren speziell zur Hydroformylierung von C_6 - bis C_{12} -Olefinen wurde von *Exxon* entwickelt. Der Arbeitsbereich dieses Verfahrens liegt bei $160^\circ C$ bis $190^\circ C$ und 250 bis 300 bar. Merkmal dieses Prozesses ist, dass die Katalysatorregeneration zunächst zu $NaCo(CO)_4$

erfolgt, welches anschließend durch Zugabe von H_2SO_4 zum $\text{HCo}(\text{CO})_4$ umgesetzt wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der Kobalt-Verlust, der eine aufwendige Abwasseraufbereitung notwendig macht.³

Durch Einsatz von Phosphanliganden ist eine Prozessführung bei weniger als 100 bar möglich. Unter diesen Bedingungen sinkt zwar die Aktivität um den Faktor 4 - 6, weswegen größere Reaktorvolumina notwendig sind, das n/i-Verhältnis kann jedoch bis zu 9 betragen. Nachteilig ist, dass dann bis zu 15% Alkane als Nebenprodukte anfallen. Ein entsprechendes Verfahren wurde von *Shell* entwickelt und wird bevorzugt in der Hydroformylierung von höheren Alkenen C_7 bis C_{14} angewendet.^{12, 13}

Rhodiumbasierte Prozesse

Diese sogenannten Katalysatoren der zweiten Generation enthalten als katalytisch aktives Metall das generell aktivere und selektivere Rhodium. Die höhere Selektivität beruht dabei vor allem auf der deutlich geringeren Hydrieraktivität, so dass im Gegensatz zu Kobaltkatalysatoren weniger Alkane und Alkohole gebildet werden. Durch Phosphanliganden wird in modifizierten Katalysatoren außerdem die thermische Stabilität verbessert. Im *LPO*-Prozess der *Union Carbide Corporation* werden modifizierte Rhodiumkatalysatoren für die Herstellung von n-Butyraldehyd verwendet. Kennzeichnend ist, dass die Aldehyde thermisch vom Katalysator (Lösung in Mischung höhersiedender Komponenten) entfernt werden.¹⁴ Nachteil des Verfahrens ist die aufwendige Gasrückführung.

Die erste Anlage des *RCH/RP-Verfahrens* zur Hydroformylierung von Propen mit einer Kapazität von 100.000 t/a wurde 1984 in Betrieb genommen.¹⁵ Dieses Verfahren erlaubt die Abtrennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten durch Erzeugung zweier nicht miteinander mischbarer flüssiger Phasen. Die Trennung erfolgt durch eine einfache Phasenseparation. Die Phasen bestehen zum einen aus der wässrigen Phase, in der der Katalysator gelöst ist und zum anderen aus der organischen Phase, die aus den Reaktionsprodukten gebildet wird. **Abbildung 2.2** zeigt das Schema des *RCH/RP-Verfahrens*.

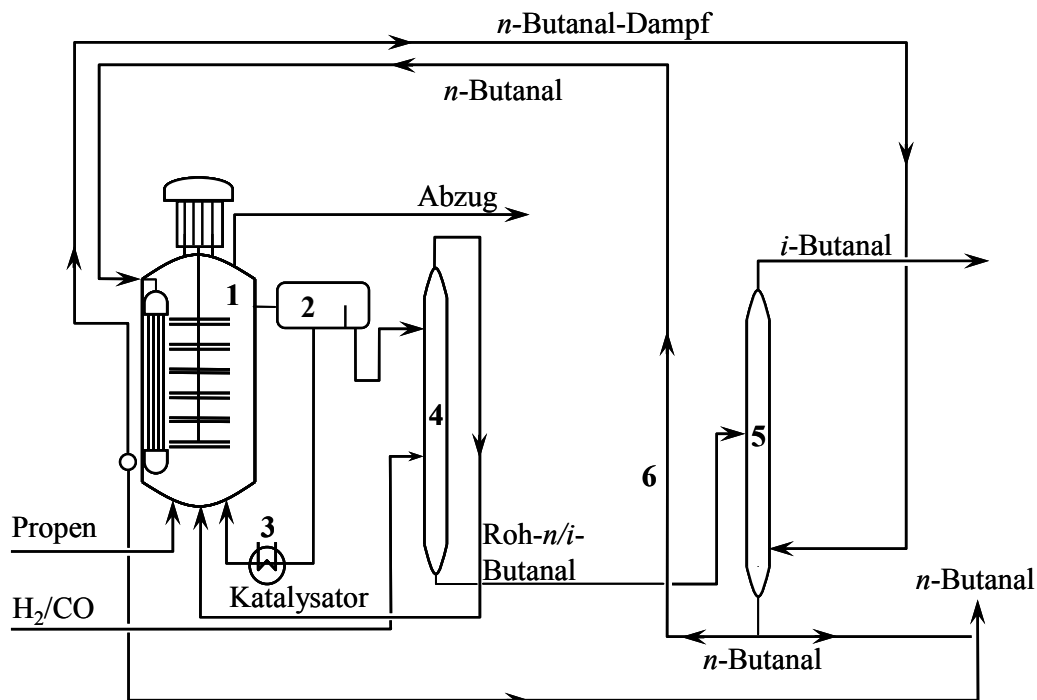


Abbildung 2.2: Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren.

Die Reaktion findet in einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (1) mit Begasungsrührer statt. Die eigentliche Reaktion erfolgt dabei in der Phasengrenzschicht.¹⁶ Das gerührte Gemisch wird danach in einen Phasenabscheider (2) überführt, in dem die Trennung der wässrigen Katalysatorlösung von der organischen Phase erfolgt und die gasförmigen Bestandteile abgezogen werden. Die Katalysatorlösung wird über einen Wärmetauscher (3) geleitet und zusammen mit den gasförmigen Edukten zurück in den Reaktor (1) geführt.³

Für höhere Olefine werden nur niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht, weil deren Löslichkeit in Wasser mit zunehmender Kettenlänge sinkt. Ab einer Kettenlänge von C_6 ist das *RCH/RP-Verfahren* daher nicht mehr ökonomisch sinnvoll.

2.2 Reaktionstechnische Aspekte der Hydroformylierung

Die Hydroformylierung als Prozess ist komplex und die Zahl der Einflussfaktoren bezüglich Umsatzgrad, Selektivität und Betriebsmöglichkeiten wird von vielen Parametern beeinflusst. Außer den Betriebsparametern, u. a. wie Temperatur oder Betriebsweise des Reaktors, bestimmen auch die Art des Katalysators, das Reaktionsmedium sowie die Stöchiometrie der Reaktanden und Hilfsstoffe den Gesamtprozess.

2.2.1 Einfluss der Katalysatorkonzentration

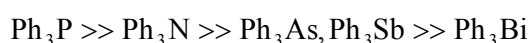
Nach Natta werden für unmodifizierte Katalysatoren bei erhöhter Katalysatorkonzentration höhere Umsätze erzielt. Auch die Bildung von Haupt- bzw. Nebenprodukten wird durch die Katalysatorkonzentration beeinflusst.

In industriellen Verfahren wird die n/i-Selektivität nur wenig durch die Katalysatorkonzentration beeinflusst.³ Tucci zeigte, dass der Einfluss der Konzentration von $\text{HCo(CO)}_3\text{PBu}_3$ auf das n/i-Verhältniss keinen Einfluss hat, wohingegen Rupilius eine erhöhte n-Selektivität bei Zunahme der Katalysatorkonzentration feststellte.

2.2.2 Einfluss von Liganden

In ligandmodifizierten Katalysatoren spielt neben den elektronischen Eigenschaften, häufig ausgedrückt durch den Parameter χ , auch die räumliche Struktur der Liganden eine wichtige Rolle.^{17, 18} Die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden bestimmen seine Donor- und Akzeptoreigenschaften, die die Elektronendichte am Zentralmetall herauf- oder herabsetzen. Dies beeinflusst auch die Bindungsstärke des Zentralatoms zum Substrat. Zur Veranschaulichung der räumlichen Struktur entwickelte Tolman das Modell der Raumkegel.^{19, 20} Dieses Modell dient der Beschreibung sterischer Einflüsse in Phosphanliganden.

Die meisten modifizierten Katalysatoren für die Hydroformylierung enthalten Phosphanliganden. Technisch zum Einsatz kommen TPP, das davon abgeleitete Triphenylphosphanoxid (TPPO) oder auch Tri-n-butylphosphan. Katalysatoren mit stickstoffhaltigen Liganden wie Aminen oder Amiden zeigen im Vergleich mit Phosphanen eine geringere Aktivität. Folgende Abstufung in der Aktivität modifizierter Rhodiumkatalysatoren wurden gefunden:^{2, 3}

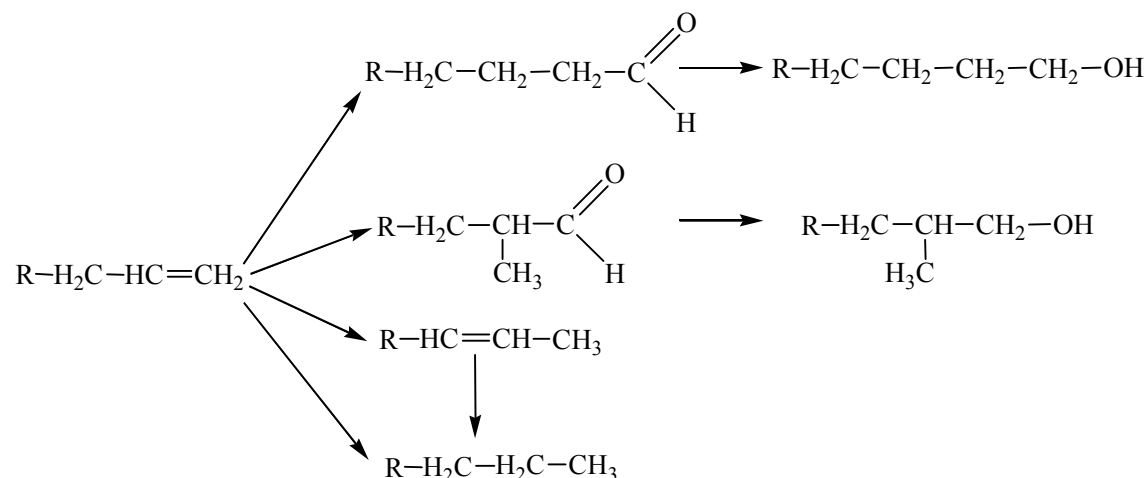


Durch Verwendung spezieller Liganden lässt sich auch die Regioselektivität steuern. Liganden wie Phosphane und Phosphite gehören hierbei zu den am häufigsten eingesetzten Liganden, auch in industriellen Prozessen.

2.2.3 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung nimmt typischerweise mit der Temperatur zu. Gleichermäßen sinkt aber in den meisten Fällen das n/i-Verhältnis der gebildeten Aldehyde. Von der Temperatur beeinflusst werden ebenfalls Parallel- und

Folgereaktionen wie Isomerisierung, Hydrierung zu Alkanen, Hydrierung zu Alkoholen und Kondensation der gebildeten Aldehyde (s. **Schema 2.1**).

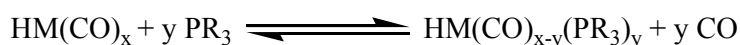


Schema 2.1: Parallel- und Folgereaktionen der Hydroformylierung von α -Olefinen.

Im Vergleich mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ erreichen phosphanmodifizierte Kobaltkatalysatoren erhöhte n-Selektivitäten bei einer gleichzeitig verbesserten thermischen Beständigkeit im Vergleich mit phosphanmodifizierten Rhodiumkatalysatoren (vgl. Kap. 2.1). Aufgrund der eher niedrigen Aktivität sind jedoch höhere Reaktionstemperaturen von etwa 190°C erforderlich. Bei höheren Temperaturen sinkt im Allgemeinen die n/i-Selektivität, besonders stark im Fall von phosphanmodifizierten Rhodiumkatalysatoren.⁴

2.2.4 Einfluss von Synthesegas

Nach Natta ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung abhängig von den Partialdrücken $p(\text{CO})$ und $p(\text{H}_2)$.²³ Unmodifizierte Katalysatoren erfordern typischerweise einen höheren $p(\text{CO})$. Niedriger $p(\text{CO})$ erhöht im Allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit, während ein höherer $p(\text{CO})$ die Reaktionsgeschwindigkeit und die n/i-Selektivität erniedrigt. Für die kobaltkatalysierte Hydroformylierung wurde in der Literatur diskutiert, dass $\text{HCo}(\text{CO})_3$ für die Bildung des verzweigten Aldehyds verantwortlich ist und $\text{HCo}(\text{CO})_4$ für die des linearen Aldehyds.^{4, 24, 25, 26, 27} Dieses erklärt die höhere n-Selektivität bei höherem $p(\text{CO})$. Für modifizierte Katalysatoren ist folgendes Gleichgewicht von Bedeutung:



Höherer $p(\text{CO})$ verschiebt das Gleichgewicht auf die linke Seite, so dass dann Werte für Aktivität und Selektivität ähnlich denen des unmodifizierten Kobaltkatalysators sind.

Steigender $p(\text{H}_2)$ erhöht dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit und erhöht auch die n/i-Selektivität. Hohe n/i-Selektivitäten bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten sind demzufolge unter Hochdruck erreichbar. Die Hemmung bei höherem $p(\text{CO})$ wird dabei durch erhöhten $p(\text{H}_2)$ ausgeglichen.³

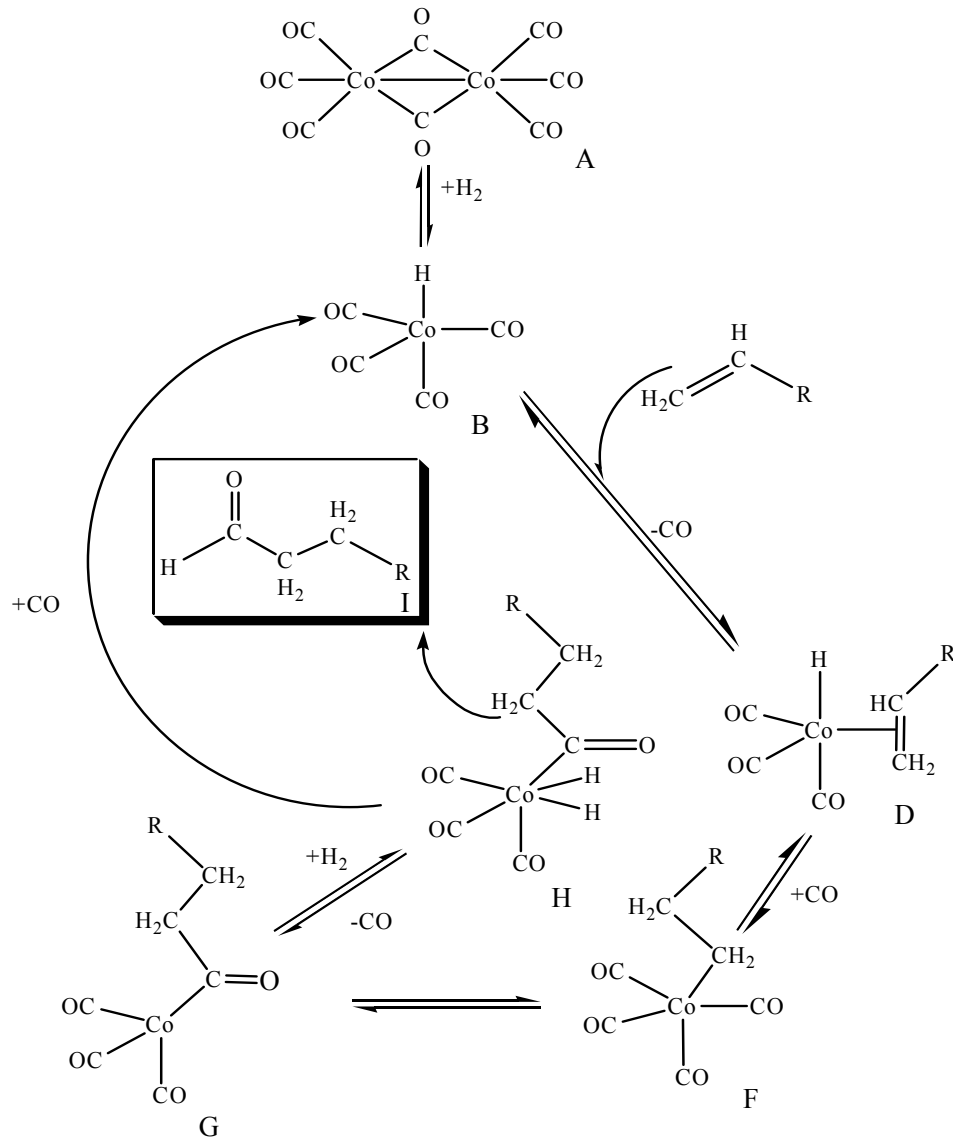
2.2.5 Kinetik der homogenkatalysierten Hydroformylierung

Um einen Prozess auszulegen, ist es notwendig den Einfluss chemischer und chemisch-physikalischer Zusammenhänge zu quantifizieren. Das Verständnis dieser Zusammenhänge ermöglicht eine Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von kinetischen Parametern (Enthalpie, freie Gibbs-Energie, Gleichgewichtskonstante) und ist damit vor dem Hintergrund einer möglichen industriellen Anwendung und einem damit verbundenen Scale-up essenziell.

Mechanistische Aspekte

Die detaillierte Aufklärung der Einzelschritte einer katalysierten Reaktion ist auch für die Weiterentwicklung von Katalysatoren essenziell. Der Mechanismus der kobaltkatalysierten Hydroformylierung (s. **Schema 2**) wurde erstmals 1961 von Heck und Breslow vorgeschlagen.² Mittels spektroskopischer Messungen wurden inzwischen einige der postulierten Zwischenverbindungen nachgewiesen.

Der postulierte Mechanismus (s. **Schema 2.2**) besteht zunächst aus einem einleitenden Schritt (**A**), der Spaltung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, durch die der katalytisch aktive Kobaltkomplex gebildet wird.

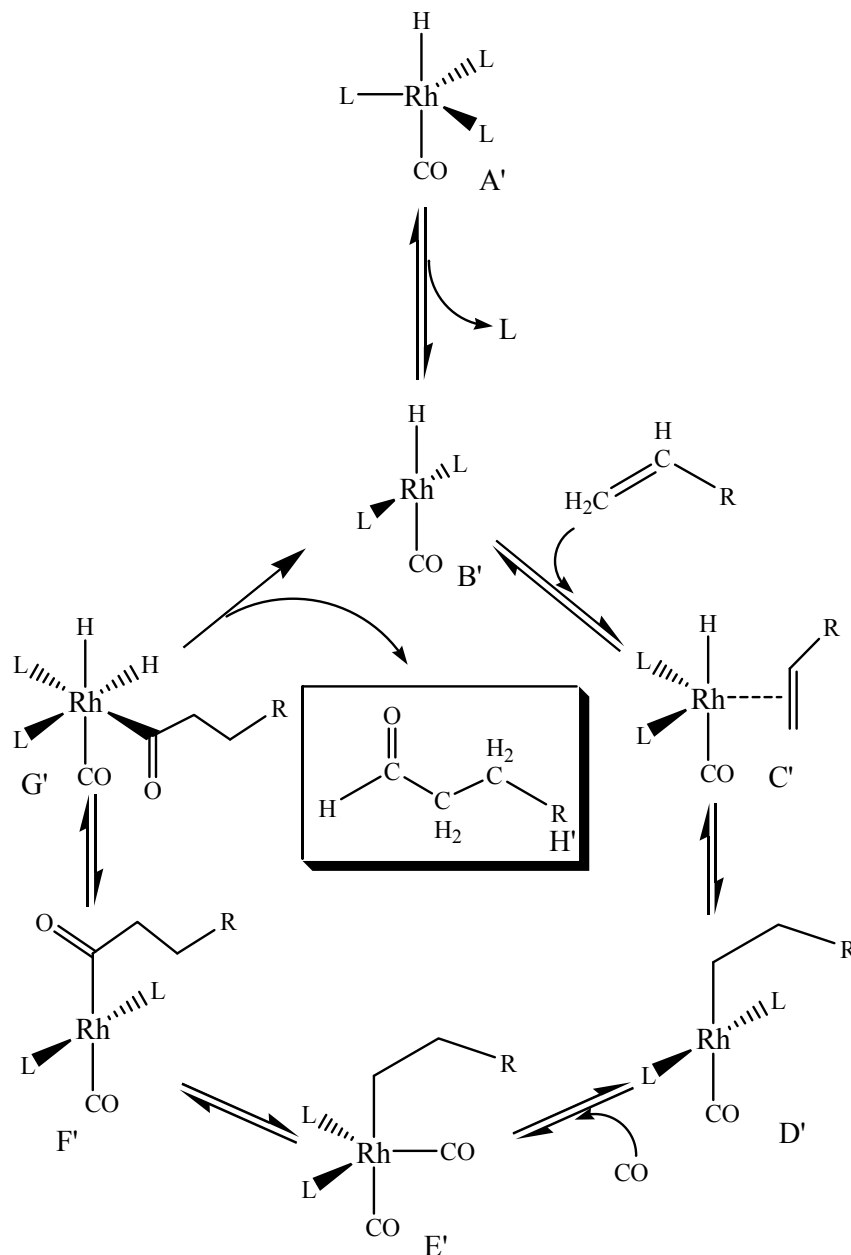


Schema 2.2: Postulierter Mechanismus der kobaltkatalysierten Hydroformylierung.

Nach dem momentan akzeptierten Modell dissoziiert in der Folge ein CO, danach wird das Alken, zunächst über eine π -Koordination angelagert (Schritt zu **D**), wonach Insertion in die Co-H-Bindung (Schritt zu **F**) zu einer σ -gebundenen Alkylspezies erfolgt. Nach Koordination eines weiteren CO-Moleküls, die zu **F** führt, insertiert CO in die Co- C_{alkyl} -Bindung (Schritt zu **G**). Im nächsten Schritt, der als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird, lagert sich Wasserstoff an (**H**). In einer reduktiven Eliminierung wird schließlich das Produkt, n-Nonanal (**I**), abgespalten. Durch erneute Anlagerung von CO an das Metallzentrum schließt sich der Zyklus.

Ende der sechziger Jahre formulierte Wilkinson den Reaktionsmechanismus für die Hydroformylierung mit $[\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})]$, der im Wesentlichen immer noch als Grundlage

für den molekularen Ablauf der Hydroformylierung mit modifizierten Katalysatoren dient (s. **Schema 2.3**).^{29, 30}



Schema 2.3: Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung.

Die Dissoziation von L in Schritt **A'** nach **B'** ist dabei abhängig von Art und Konzentration von L sowie von p(CO). Die Zunahme von c(L) und die Verringerung von p(CO) erhöhen in der Regel die n-Selektivität. Sterisch anspruchsvolle Trialkylphosphanliganden mit starkem σ -Donor-Charakter verschieben das Gleichgewicht in Richtung von CO-reichen Komplexen.

Bei der Addition des Alkens zum π -Komplex (die zu **C'** führt) und der nach folgenden Insertion des Olefins zum σ -Alkykomplex (die zu **D'** führt) wird die Regioselektivität der Formyladdition, und damit die spätere Bildung von n- oder i-Aldehyd, determiniert. Nach CO-Anlagerung (die zu **E'** führt) folgt die Insertion zum Acylkomplex (die zu **F'** führt) und nach oxidativer Addition von Wasserstoff zu einem Rh^{III} -Dihydridokomplex (**G'**) wird der Aldehyd in einer reduktiven Eliminierung unter Rückbildung der Rh^{I} -Spezies (**B'**) freigesetzt, womit sich der Katalysezyklus schließt.

2.2.5.1 Mikrokinetik

Bei mechanistisch begründeten Geschwindigkeitsgesetzen wird versucht, aufgrund eines postulierten Mechanismus ein Geschwindigkeitsgesetz zu finden, das bei Kenntnis des langsamsten chemischen Elementarschrittes die Kinetik des Gesamtsystems beschreibt. Im Prinzip kann jede der beteiligten Elementarreaktionen eine reversible oder irreversible Reaktion sein.

Bei der Hydroformylierung greift eine Mehrzahl gekoppelter Folgereaktionen und Parallelreaktionen in einem Reaktionsnetzwerk ineinander. In die Berechnung von Zeit-Konzentrations-Funktionen gehen also komplexe Reaktionsabläufe unmittelbar ein.

Bei reversiblen Reaktionen sind gleichzeitig die entsprechenden Rückreaktionen zu betrachten, wobei die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion aus der Gleichgewichtskonstanten abgeleitet werden kann.

$$r_i = k_{\text{hin}} - k_{\text{rück}} \quad 2.1$$

$$k_{\text{rück}} = \frac{k_{\text{hin}}}{K_i} \quad 2.2$$

mit: k_{hin} , $k_{\text{rück}}$ - Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion

K_i - Gleichgewichtskonstante der Spezies i

Die Bestimmung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit eines Reaktionsnetzwerkes kann durch Integration der Reaktionsgeschwindigkeiten aller Elementarreaktionen mit numerischen Methoden erfolgen. Die Schwierigkeit in der Beschreibung solcher Reaktionsmechanismen besteht in der Bestimmung der kinetischen Parameter aller stattfindenden Elementarreaktionen, die oft einer einzelnen experimentellen Bestimmung nicht oder nur schwer zugänglich ist. Die Modellierung eines komplexen Systems, wie es die Hydroformylierung ist, erfordert die Lösung gekoppelter partieller Differentialgleichungssysteme. Eine grundlegende Voraussetzung ist die Ermittlung und Berechnung der

Eigenschaften der beteiligten molekularen Spezies. Für die Ermittlung dieser Daten sind entweder aufwendige Messungen oder Vorausberechnungsmethoden auf theoretischer, semiempirischer oder empirischer Basis notwendig.

Eine frühe mikrokinetische Studie der Hydroformylierung von 1-Hexen und 2-Hexen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde von Tirpak *et. al.* publiziert.³¹ Die Autoren beschreiben mittels eines linearen mathematischen Modells die Umsetzung von 1- bzw. 2-Hexen in Abhängigkeit des Verbrauchs von Kohlenmonoxid, der Einfluss der Substrat-, Wasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Katalysatorkonzentrationen auf die Gesamtreaktion wurde dabei jedoch nicht berücksichtigt.

Obwohl die Hydroformylierung langkettiger Olefine experimentell vielfach beschrieben ist, gibt es nur wenige Untersuchungen zur Mikrokinetik.³¹ Häufiger wurden dagegen formalkinetische Modelle für den Einfluss von Temperatur, Druck, Synthesegas- und Katalysatorkonzentrationen beschrieben.

2.2.5.2 Formalkinetik

Die Formalkinetik ist die quantitative Beschreibung der sich zeitlich verändernden Reaktionsgeschwindigkeit und gibt einen funktionalen Zusammenhang mit den Einflussgrößen wieder.

Im einfachsten Fall kann die Kinetik einer Reaktion durch einen Potenzansatz beschrieben werden. Derartige Ansätze sind in der Technik weit verbreitet und genügen oft für die Beschreibung der Kinetik um einen entsprechenden Prozess auszulegen. Der Nachteil ist hierbei, dass der partiellen Reaktionsordnung (x_i) nicht immer die physikalische Bedeutung zugeordnet werden kann. Solange der Reaktionsmechanismus nicht bekannt ist und keine weiteren kinetischen Daten vorhanden sind, sind die Potenzansätze zwar praktisch anwendbar, allerdings in der Regel nur für einen begrenzten Temperatur- und/oder Konzentrationsbereich definiert und können bei geänderten Bedingungen ihre Gültigkeit verlieren.³²

$$r = k(T) \cdot \prod_1^n c_i^{x_i} \quad 2.3$$

$$r = k(T) \cdot \prod_1^n p_i^{x_i} \quad 2.4$$

mit: $k(T)$ - temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante

- c_i - Konzentration der Komponenten i
 x_i - Potenz der Komponenten i (partielle Reaktionsordnung)
 p_i - Partialdruck der Komponenten i

Die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion „ k “ ist weiterhin temperaturabhängig und kann beispielsweise nach Arrhenius (**Gleichung 2.5**) beschrieben werden:³²

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad 2.5$$

mit: k_0 - präexponentieller Faktor

E_a - Aktivierungsenergie

Zur Bestimmung der Kinetik mittels experimenteller Daten müssen die Einflussfaktoren systematisch variiert werden. So müssen für die Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeiten in der Hydroformylierung in den einzelnen Versuchsreihen die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer außer einem konstant gehalten werden.

Erste formalkinetische Modelle zur Beschreibung der Hydroformylierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ wurden von Natta und Ercoli erstellt.^{33, 34}

$$r = k \cdot [\text{Substrat}] \cdot [\text{Katalysator}] \cdot \frac{[p(\text{H}_2)]}{[p(\text{CO})]} \quad 2.6$$

Nach der in Gleichung 2.6 dargestellten Formalkinetik zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit eine positive Abhängigkeit bezüglich der Katalysatorkonzentration, der Olefinkonzentration und des $p(\text{H}_2)$, wohingegen bezüglich $p(\text{CO})$ eine negative Abhängigkeit besteht. Allerdings wird experimentell bei sehr niedrigem $p(\text{CO})$ (< 10 bar) wieder eine positive Abhängigkeit gefunden, weil das Gleichgewicht $\text{HCo}(\text{CO})_3 / \text{HCo}(\text{CO})_4$ sich zugunsten von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ verschiebt. Bei höherem CO-Partialdruck ist das Gleichgewicht in Richtung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ verschoben und führt zu einer negativen partiellen Reaktionsordnung.

Mehrfach wurde in der Literatur über die Kinetik der Hydroformylierung unterschiedlicher Olefine mittels unmodifizierter Rhodiumkatalysatoren berichtet. Für 1-Hepten - mit den variablen Reaktionsparametern $p(\text{H}_2) = 33 - 126$ bar, $p(\text{CO}) = 33 - 126$ bar und $T = 75^\circ\text{C}$ wurde folgende kinetische Gleichung ermittelt:³⁵

$$r = \frac{k \cdot [\text{Rh}] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}]} \quad 2.7$$

Nach Interpretation dieser Formalkinetik ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reaktion zwischen H_2 und der Rhodiumacyl-Zwischenstufe. Bei niedrigem CO-Partialdruck

wird die Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung bezüglich CO und die CO-Koordination ist dann geschwindigkeitsbestimmend.

Für die Hydroformylierung von Cyclohexen mit $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ als Katalysator wurde **Gleichung 2.6** für die Formalkinetik ermittelt:³⁵

$$r = k \cdot [\text{Cyclohexan}] \cdot [\text{Rh}]^{0.25} \cdot [\text{H}_2]^{0.5} \quad 2.6$$

Aus infrarotspektroskopischen Messungen wurde außerdem abgeleitet, dass die Koordination von Cyclohexen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein sollte.

Für phosphanmodifizierte Rhodiumkatalysatoren $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(3,5-(\text{CF}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ (**A**) und $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{p}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]$ (**B**) wurden für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 Reaktionsordnungen von 1.0 bzw. 0.5 bezüglich $p(\text{H}_2)$ gefunden. In diesem Fall ist bei niedrigen Ligandkonzentrationen ($\text{P} : \text{Rh} = 1 : 1$) die H_2 -Anlagerung an **F'** (s. **Schema 2.3**) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.^{36,37} Formalkinetische Ausdrücke, die die experimentellen Ergebnisse am besten beschreiben, sind die **Gleichungen 2.7** für (**A**) und **2.8** für (**B**):

$$r = \frac{k \cdot [\text{H}_2]^{0.83} \cdot [\text{Kat.}]^{0.94} \cdot [1 - \text{Octen}]^{0.4}}{1 + K_c \cdot [\text{CO}]^{1.61}} \quad 2.7$$

$$r = \frac{k \cdot [\text{H}_2]^{0.48} \cdot [\text{Kat.}]^{0.84} \cdot [1 - \text{Octen}]^{0.5}}{1 + K_c \cdot [\text{CO}]^{2.2}} \quad 2.8$$

3 DIE ROLLE DES LÖSUNGSMITTELS IN DER HYDROFORMYLIERUNG

Entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit (s. **Kapitel 5**) zur Untersuchung einer lösungsmittelfreien Prozessführung wird in diesem Kapitel die Rolle von Lösungsmitteln in der Hydroformylierung zusammengefasst, resultierend daraus auch die wesentlichen Kriterien für technische Anwendungen.

Lösungsmittel, die gegenwärtig für Reaktion und/oder Trennoperationen eingesetzt werden, sind abgesehen vom *RCH/RP-Verfahren* organische Lösungsmittel, sofern keine lösungsmittelfreie Reaktionsführung möglich ist. In diesem Kapitel sind daher auch Konzepte für alternative Prozessführungen für die Hydroformylierung unter Einbeziehung von Strategien für ein Katalysatorrecycling berücksichtigt.

Die einfachste Möglichkeit der Prozessführung wäre die homogene Hydroformylierung in der Gasphase.²² Hauptnachteil einer solchen Verfahrensführung ist, dass die gebildeten Produkte unter Reaktionsbedingungen (130 - 180°C) aus der Reaktionszone nur bis C₄ entfernbar sind und dass die Löslichkeit langkettiger Olefine in Synthesegas gering ist. Daher können ökonomische Raum-Zeitausbeuten (RZA's) kaum erreicht werden.

3.1 Wasser als Lösungsmittel

Die Entwicklung der wässrigen Zweiphasenkatalyse (s. **Kapitel 2.2**) hat für die industrielle Nutzung erhebliche Vorteile in der Hydroformylierung von Olefinen bis C₄ erbracht. Zweiphasenreaktionen bieten den generellen Vorteil der einfachen Trennung des Katalysators vom Produkt und dessen Rezyklierung ohne chemische Aufarbeitungsschritte. In Wasser als Katalysatorphase sind die organischen, sowie die gasförmigen Reaktanden gelöst bzw. dispers verteilt. Die wässrige Phase stellt die kontinuierliche Phase dar. Nach der Reaktion befinden sich die Produkte in einer organischen Phase, was nach der Phasenseparation die einfache Katalysatorrückführung ermöglicht. Im Vergleich zu einer Produktabtrennung mittels Destillation oder Extraktion entfällt die Gefahr einer thermischen Katalysatordeaktivierung und gleichzeitig sinken die Betriebskosten für Energie bzw. der Bedarf an zusätzlichen Hilfsstoffen. Weiterer Vorteil ist, dass Wasser ein nichttoxisches und billiges Lösungsmittel ist. Die Hauptbeschränkung dieses Verfahrens liegt, wie oben erläutert, in der Löslichkeit der Olefine in der wässrigen Phase³⁸ (s. **Kapitel. 2.2**). Mittels Cosolventien oder einer

Reaktionsführung in einem System aus scCO_2 und Wasser (invertiertes System), eröffnen sich zusätzliche Alternativen, die bis jetzt allerdings noch vergleichsweise wenig untersucht sind.²¹

3.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel

In jüngerer Zeit wurden auch Alternativen für Hydroformylierungsverfahren in ionischen Flüssigkeiten (IL's) erforscht. Ionische Flüssigkeiten sind per Definition Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100°C .³⁹ Am häufigsten als IL's untersucht sind Imidazolium- und Pyridinium-IL's.^{38, 40} Der Hauptvorteil ist, dass IL's nahezu keinen Dampfdruck besitzen und in diesem Fall die direkte thermische Produktabtrennung möglich ist.⁴¹ Eine noch einfachere Möglichkeit für eine Katalysatorrückführung ist gegeben, wenn der Katalysator selbst ionisch ist,⁴² daher nahezu vollständig in der IL-Phase gelöst verbleibt, und somit eine einfache Abscheidung der organischen Produktphase erfolgen kann, die in der Regel selbst keine Mischbarkeit mit der IL-Phase zeigt. Im Vergleich mit Wasser und scCO_2 (**Kapitel 3.1** und **3.3**) bedeutet der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten höhere Kosten (verursacht durch deren Synthese).

Die Kombination von IL's mit Cosolventien, besonders mit scCO_2 , zu sogenannten expandierten IL's versucht die spezifischen Vorteile beider Reaktionsmedien zu vereinen, d. h. den Stofftransport der Reaktanden zu den aktiven Zentren zu erleichtern und gleichzeitig den Vorteil der einfachen Katalysatorabtrennung zu erhalten.

3.3 scCO_2 als Lösungsmittel

In den vergangenen 15 Jahren wurde intensiv die Verwendung von überkritischen Fluiden, insbesondere von scCO_2 , untersucht. Die Entdeckung des Phänomens des überkritischen Zustands geht auf das Jahr 1822 zurück.⁴³ Die geringe Toxizität und Verfügbarkeit sind zunächst generelle Gründe für die Attraktivität von scCO_2 als Hilfsstoff in der chemischen Prozesstechnologie. Großtechnische Anwendungen von scCO_2 gibt es seit nahezu 4 Dekaden, wie etwa die Entkoffeinierung von Kaffeebohnen oder die Hopfenextraktion. Der kritische Druck p_c (73.8 bar) und die kritische Temperatur T_c (31.1°C) stellen sich unter technisch gut beherrschbaren Bedingungen ein.⁴³ In **Abbildung 3.1** ist das Phasendiagramm von CO_2 als Funktion von Druck und Temperatur dargestellt.

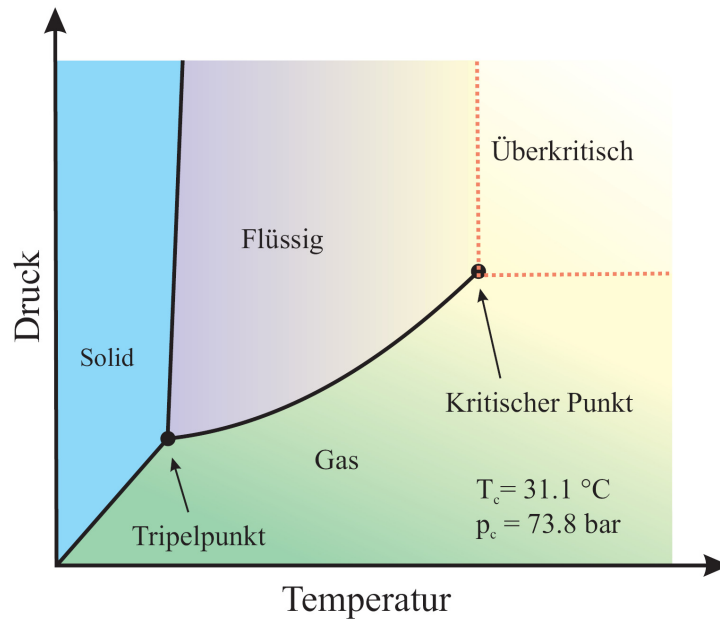


Abbildung 3.1: Das Phasendiagramm für CO₂.

Im überkritischen Zustand zeichnet sich scCO₂ durch eine hohe Kompressibilität und die völlige Mischbarkeit mit Gasen aus. Die Dichte verändert sich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur und lässt sich gezielt für eine Anwendung einstellen. Je nachdem sind manche der Eigenschaften eher gasähnlich oder eher flüssigkeitsähnlich. Als Lösungsmittel ist es besonders in seinem überkritischen Zustand interessant: Die Lösungsfähigkeit wird durch eine hohe Dichte positiv beeinflusst und ist ein wichtiger Parameter für die Beschreibung des Lösungsvermögens.⁴⁴ Voraussetzung für einen katalytischen Prozess mit homogener Reaktionsführung ist das Lösungsvermögen von CO₂ für die beteiligten Reaktanden und den Katalysator. Einige perfluorierte Verbindungen bilden mit konventionellen Lösungsmitteln nur in Ausnahmefällen und bei erhöhter Temperatur homogene Gemische, aber in CO₂ sind sie oft löslich und werden deswegen als „CO₂-phil“ bezeichnet.

Anders als in traditionellen Oxo-Verfahren, kann mit scCO₂ im Reaktorraum ein einphasiger Zustand erreicht werden. Der Stofftransport gasförmiger Reaktanden durch eine Phasengrenzschicht entfällt somit. Sogar ohne Rührung stellt sich eine Gleichgewichtsverteilung der meisten Gase in scCO₂ bereits kurz nach Druckregulierung ein. Die guten Gaslöslichkeiten in scCO₂ erleichtern schnelle Reaktionen und die Notwendigkeit spezieller Begasungstechniken. Außerdem ermöglicht scCO₂ die Einstellung flüssigkeitsähnlicher Dichten (>> Reaktorvolumen) und gasähnlicher Viskositäten, etwa um eine Größenordnung niedriger als in typischen Flüssigkeiten. Ein wichtiger Gesichtspunkt der Anwendung von

CO₂ für die Wirtschaftlichkeit eines Prozess ist auch der Umstand, dass es sich praktisch um eine lösungsmittelfreie Synthese handelt. Daher reduzieren sich Kosten, die ansonsten bei der Aufarbeitung und Entsorgung organischer Lösungsmittel anfallen.⁴⁵

3.3.1 Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂

Die Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂ wurde beginnend mit den Arbeiten Leitner umfangreich erforscht.^{46, 47} Es konnte gezeigt werden, dass mit modifizierten Rhodiumkatalysatoren die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber konventionellen Lösungsmitteln erhöht ist. Dabei wurde vielfach eine spezielle Strategie zur Erhöhung der Löslichkeit den Liganden in scCO₂ erforderlich.⁴⁸ Demnach sind Phosphane mit fluorierten Substituenten ("fluorous ligands") hervorragend für die Hydroformylierung langkettiger Olefine in scCO₂ geeignet. Dies eröffnet einen neuen Ansatz zur Lösung des in der homogenen Katalyse immer präsenten Problems, der Katalysatorabtrennung: Die variablen Lösungseigenschaften von scCO₂ werden im sogenannten *CESS*-Prozess genutzt. Durch gezielte Druck- bzw. Temperaturänderungen werden selektiv die Produkte aus dem Reaktor extrahiert. Der im Reaktor verbleibende Katalysator konnte in nachfolgenden Zyklen ohne nachgewiesene Einbuße an Aktivität und Selektivität wiederverwendet werden.⁴⁸ Eine andere Möglichkeit für die Katalysatortrennung bei der Hydroformylierung in scCO₂ ist die Immobilisierung metallorganischer Katalysatoren an anorganische Träger, wie besonders durch die Arbeiten von van Leuwen et al. und Cole-Hamilton et al. gezeigt.^{49, 50} Limitierend ist hier, wie bei vielen anderen katalytischen Verfahren mit immobilisierten Katalysatoren die begrenzte Ausnutzung des eingesetzten Metalls durch die Hemmung des Stofftransports zu den aktiven Zentren und die hieraus resultierende geringere Aktivität.⁵¹ Eine Alternative ist die Immobilisierung des aktiven Katalysators auf einem organischen Polymer. In neueren Arbeiten wird dieses bereits seit den 70er Jahren bekannte Prinzip dahingehend modifiziert, dass die polymerbasierten Katalysatoren mittels Membrantrennverfahren von den Produkten und den restlichen Reaktionsmitteln abtrennbar sind.^{52, 48}

3.3.2 Kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂

Über die Hydroformylierung von Propen in scCO₂ mit unmodifiziertem Kobaltkatalysator wurde zuerst 1992 von Rathke et al.^{53, 54} berichtet. Danach verläuft die Hydroformylierung vollständig und im Vergleich zu konventionellem Lösungsmittel mit einem leicht erhöhten n/i-Verhältnis. Guo und Akgerman⁵⁵ haben in der Folge unter anderem die Druckabhängigkeit der Reaktion untersucht. Dabei wurde sowohl eine erhöhte Selektivität, als auch die Steigerung der Reaktivität mit zunehmendem Druck berichtet. Als Erklärungsansatz wurde die limitierte Löslichkeit von Co₂(CO)₈ in scCO₂ diskutiert, die zuvor von Rathke et al. experimentell gefunden worden war.⁵⁶ Auch unter Verwendung von scCO₂ als Lösungsmittel ist das Hauptproblem betreffend der Katalysatorrückführung bislang nicht zufriedenstellend gelöst.

4 AUFGABENSTELLUNG

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, die homogen katalytische Hydroformylierung langkettiger Olefine in $scCO_2$ hinsichtlich ihres technischen Anwendungspotentials zu untersuchen. Dabei sollten auch Möglichkeiten zur Rückführung des Katalysators herausgearbeitet werden. Die formalkinetische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ermittlung kinetischer Parameter sowie der Einfluss jeder eingesetzten oder auftretenden chemischen Spezies im katalytischen Zyklus sollte ermittelt werden, um Steuerungsmöglichkeiten zur selektiven Bildung des gewünschten Produktes identifizieren zu können. Darüber hinaus sollte ein vollständiges kinetisches Modell entwickelt werden, um bei minimalem experimentellen Aufwand den Reaktionsverlauf mit seinen Leistungsgrößen unter Variation der Prozessparameter vorhersagen zu können.

Für die Vielzahl an geplanten Katalyse-Experimenten war eine Multireaktorversuchsanlage in Betrieb zu nehmen, wobei speziell eine den Experimenten angepasste Automatisierung der Mess- und Regeltechnik zur weitgehenden automatischen Durchführung von Versuchen anzupassen bzw. zu entwickeln war.

Ligandmodifizierte Kobaltkatalysatoren sollten gezielt hinsichtlich der Möglichkeit einer prozessintegrierten Katalysatorrückführung untersucht werden. Alternative Steuerliganden in hochaktiven Rhodiumkatalysatoren sollten im Rahmen eines Kooperationsprojekts mit der ETH Zürich ebenfalls für die Hydroformylierung von 1-Octen in $scCO_2$ untersucht werden.

Kombinierte formal- und mikrokinetische Studien für die Hydroformylierung mit unmodifiziertem Kobaltkatalysator sollten in einem die Experimente möglichst realitätsnah beschreibenden Modell münden und so eine Simulation des Prozesses ermöglichen, um Steuerungsmöglichkeiten für eine effizientere Prozessführung zu ermitteln.

Dafür ist es zunächst erforderlich den Einfluss der an der Produktbildung beteiligten chemischen Spezies auf die Produktbildung zu quantifizieren. Die Bildung und der Abbau von Intermediaten des katalytischen Zyklus im Hinblick auf den Reaktionsverlauf sollten mit Hilfe von DFT-Berechnungen ermittelt werden. Die aus diesen Berechnungen ableitbaren thermodynamischen und kinetischen Parameter sollten anschließend in die Entwicklung eines mikrokinetischen Modells einfließen.

5 STRATEGIE ZUR LÖSUNG DER AUFGABE

5.1 Forschungsstrategie

Wegen seiner Komplexität ist die vereinfachende Beschreibung eines Hydroformylierungs-Prozesses zwangsläufig ungenau. Dagegen kann ein Prozess generell durch spezifische Leistungsgrößen wie Umsatzgrad, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute, Durchsatz, Lebensdauer des Katalysators, Verlustgrad, Energieverbrauch oder Kosten pro Produkteinheit usw. quantifiziert werden. Daher ist die Identifizierung und Bewertung von Prozessvariablen hinsichtlich ihrer Einflüsse auf die Leistungsgrößen notwendig. So gelten als Prozessvariablen 1. Ordnung: Temperatur T, Druck P, Zusammensetzung X_i , Reaktionszeit t, Art des Katalysators und auch Varianten der Prozessführung. Die gedankliche Zerlegung des Prozesses unter Berücksichtigung zusätzlicher Abhängigkeiten führt zu Prozessvariablen 2. Ordnung. Diese wäre z. B. die Abhängigkeit von der CO-Konzentration bei gleichzeitiger Abhängigkeit von der Natur des Liganden in modifizierten Katalysatoren.

Zur vollständigen Beschreibung würde man eine Matrix benötigen, welche die globale Abhängigkeit zwischen Leistungsgrößen und Prozessvariablen beschreibt. Ein solcher Zusammenhang lässt sich wie folgt darstellen:

$$\underbrace{[X, S_i, RZA \dots]}_{\text{Leistungsgröße}} = \mathfrak{F} \left[\underbrace{T, P, X_j(\text{CO}, \text{H}_2, \text{Olefin}, \text{Katalysator}), L_k, M_l, \dots}_{\text{Variablen}} \right] \quad 5.1$$

Um die für einen chemischen Prozess relevanten Bezüge herzustellen, ist es vorteilhaft die vollständige Matrix in Sub-Matrix-Systeme zu separieren. Dadurch sind Darstellungen in einem zwei- oder dreidimensionalen Raum $Y = f(X)$ oder $Z = f(X, Y)$ möglich. Die Vereinfachung der Darstellung von einem multidimensionalen Raum R^n zu einem n-dimensionalen Darstellungsraum R^{n-1} ist beispielhaft in **Abbildung 5.1** für die Zerlegung von R^n zu $n \cdot R^{n-1}$ wiedergegeben.

$$\mathbf{R}^n \longrightarrow n\mathbf{R}^{(n-1)}$$

...

$$[X, S, RZA \dots] = \mathfrak{F}[T, P, X_j(\text{CO}, \text{H}_2, \text{Olefin}, \text{Katalysator}), L_k, M_1, \dots]$$

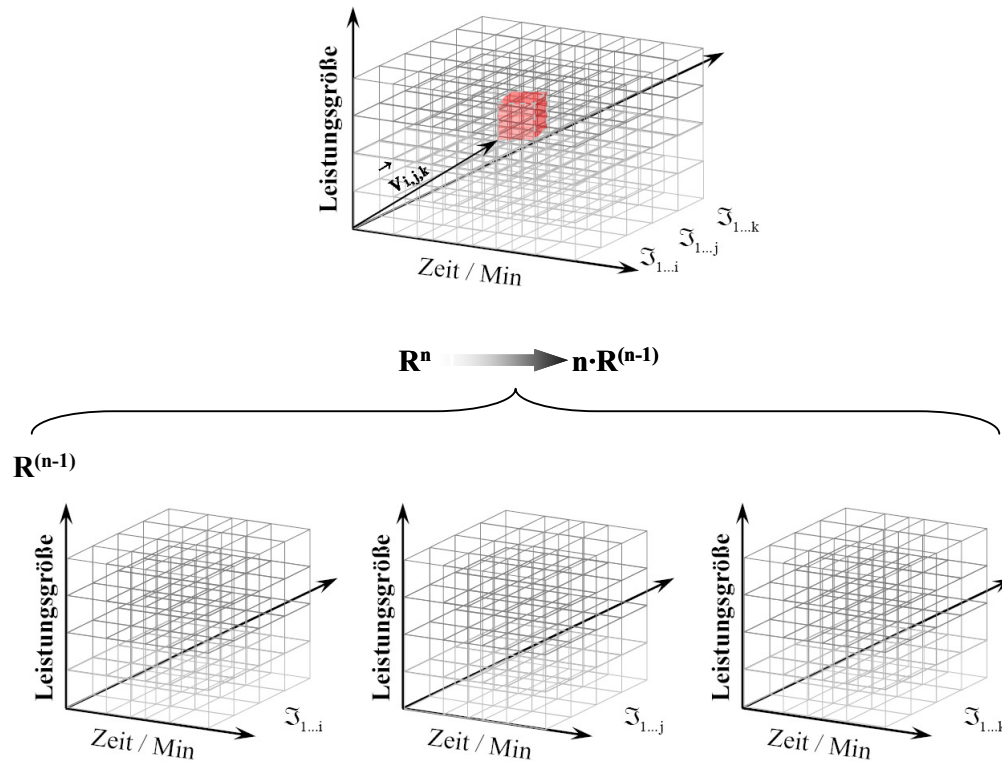


Abbildung 5.1: Zerlegung einer \mathbf{R}^n -Darstellung in $n \cdot \mathbf{R}^{n-1}$ dreidimensionale Darstellungen.

Der räumliche Verlauf der Leistungsgrößen gegen die Reaktionszeit (hier repräsentiert durch die hervorgehobenen Elemente) kann z. B. vektoriell durch Variablen $\mathfrak{V}_{1..i}$ definiert und beschrieben werden.

5.2 Untersuchungsplan

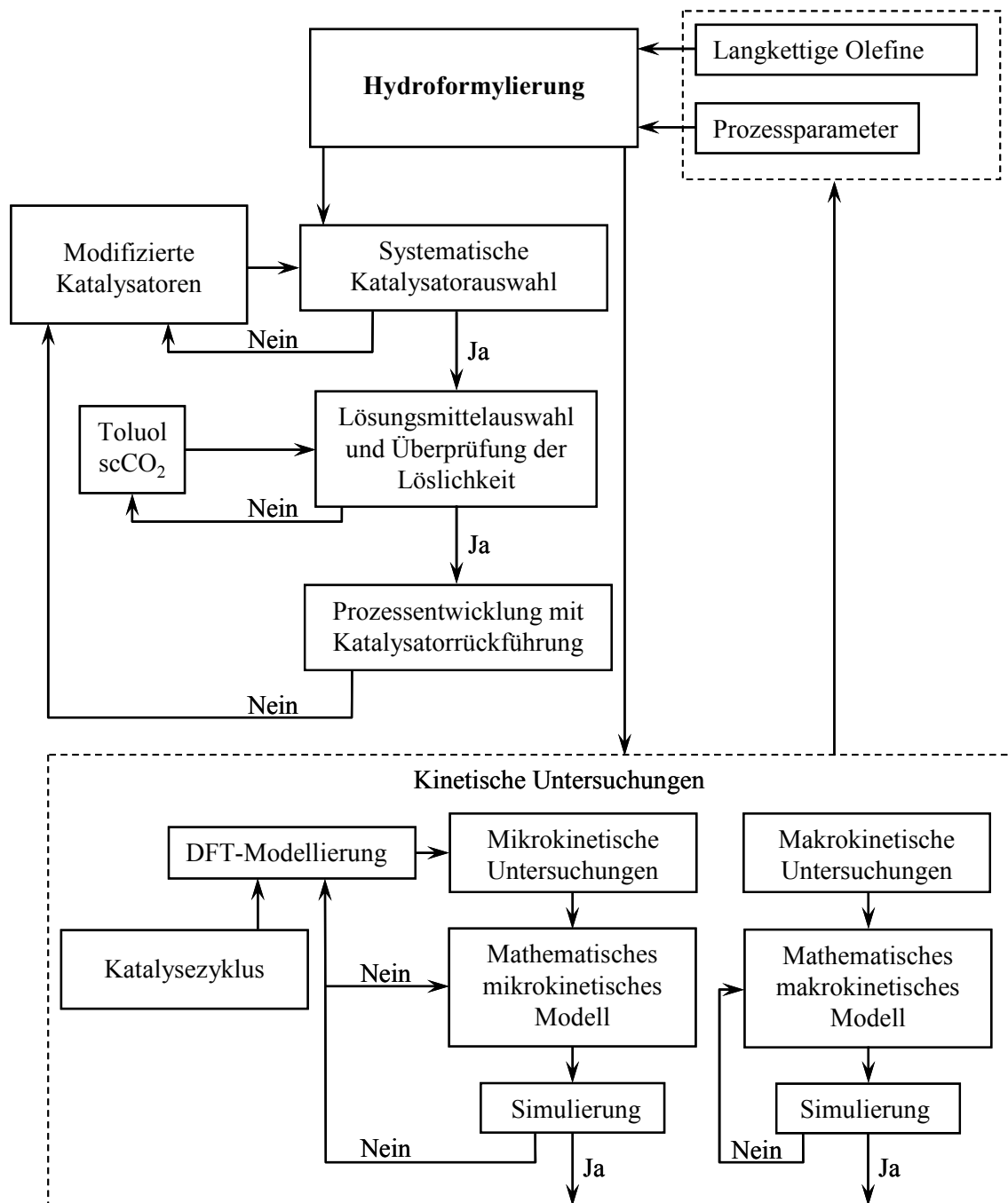
Um eine Matrix-Beschreibung entsprechend **Gleichung 5.1** zu ermöglichen, sollte jede Leistungsgröße L_i gegen jede Variable V_i , bei Konstanthaltung aller anderen $(n-1)$ Variablen, experimentell ermittelt werden (**Gleichung 5.2**).

$$[L_i \dots] = \mathfrak{F}[V_i]_{(V_1, V_2, \dots, V_{i-1}, V_{i+1}, \dots, V_n) = \text{ct.}} \quad 5.2$$

Wegen der hohen Zahl an Variablen einerseits und andererseits, weil nicht jede Variable unter gleichzeitiger Konstanthaltung aller anderen Variablen variiert werden kann, ist eine vollständige Beschreibung eines katalysierten Prozesses wie der Hydroformylierung

entsprechend Gleichung 5.2 mittels ausschließlich experimentell ermittelter Daten praktisch kaum zu realisieren. Deshalb ist die Entwicklung eines Untersuchungsplans unter Einbeziehung etablierter statistischer Methoden notwendig.

Die für diese Arbeit ausgewählte Vorgehensweise ist im (logischen) **Schema 5.1** zusammengefasst und nachfolgend erläutert.



Schema 5.1: Forschungsstrategie und Versuchsplandarstellung.

1. Schritt - Systematische Katalysatorauswahl

Wegen ihrer Stabilität bei höheren Temperaturen und Eignung zur Hydroformylierung langkettiger Olefine, sowie aufgrund ihrer besseren Verfügbarkeit bei geringeren Kosten, werden Kobaltkatalysatoren ausgewählt. Neben unmodifiziertem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden modifizierte Präkatalysatoren $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$ in die Untersuchungen miteinbezogen, um den Einfluss von Steuerliganden speziell in Wechselwirkung mit dem Reaktionsmedium zu untersuchen.

2. Schritt - Analyse von Phasenzuständen und Bestimmung des experimentell nutzbaren Bereiches

Um alle Vorteile einer homogenen Katalyse zu nutzen, müssen die vollständige Löslichkeit der Komponenten und die Homogenität des Reaktionssystems sichergestellt sein. Unter technisch relevanten Druck- und Temperaturbedingungen ist daher insbesondere die Variation des Verhältnisses Reaktionsgemisch/ CO_2 zu untersuchen und auf Homogenität zu prüfen.

3. Schritt - Untersuchungen zur Katalysatorrückgewinnung mittels scCO_2

Die Idee der Katalysatorrückgewinnung ist in der **Abbildung 5.2** dargestellt und sei hier kurz erläutert.

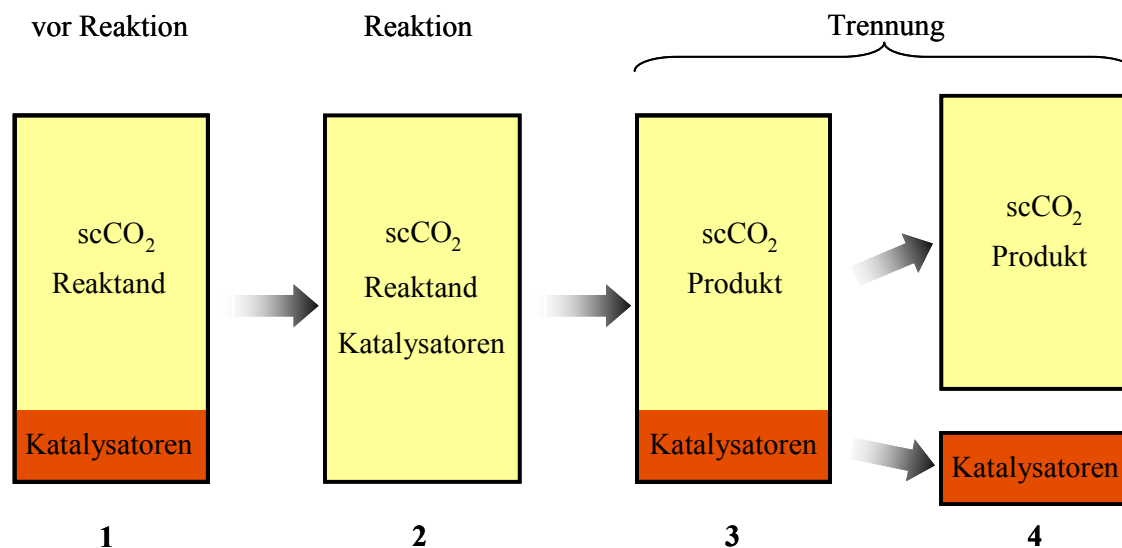


Abbildung 5.2: Katalysator Rückführungsprinzip in scCO_2 .

Früher durchgeführte Löslichkeitsmessungen hatten gezeigt, dass sich durch gezielte Auswahl von Liganden Präkatalysatoren synthetisieren lassen, deren Löslichkeit stark druckabhängig sind (s. **Abbildung 5.2**). Während vor der Reaktion (**Abbildung 5.2**, Pos. 1) bei einem niedrigeren Druck (mehrphasiger Zustand) der Katalysator unlöslich ist, wird dieser beim Erhöhen des Druckes (homogener überkritischer Zustand) löslich (**Abbildung 5.2**, Pos. 2)

und die Reaktion verläuft in homogener Phase. Wird das System nach der Reaktion entspannt, ist der Katalysator im Idealfall unlöslich (**Abbildung 5.2**, Pos. 3), wodurch eine Abtrennung möglich werden sollte (**Abbildung 5.2**, Pos. 4).

4. Schritt - Formalkinetische Untersuchungen

Reaktionsordnungen und weitere kinetische Parameter sind zu ermitteln, um daraus ein formalkinetisches Modell zu erstellen und mit den experimentellen Daten vergleichen.

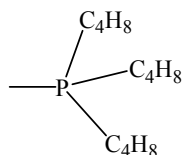
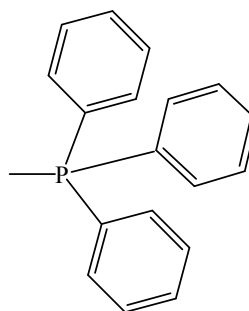
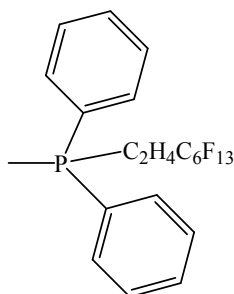
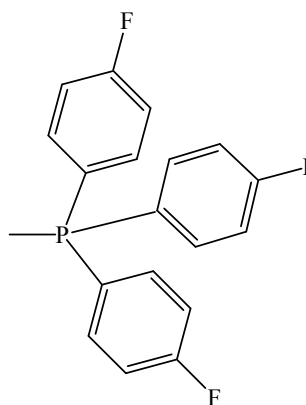
5. Schritt - Erstellung eines mikrokinetischen Modells

Ausgehend von dem von Heck und Breslow vorgeschlagenen Mechanismus zur Hydroformylierung sind DFT-Berechnungen durchzuführen, um die Entwicklung der Produktzusammensetzung mit dem Reaktionsablauf und besonders die möglichen Übergangszustände sowie die analytisch nicht nachweisbaren Intermediate rechnerisch zu ermitteln. Soweit experimentelle Daten zur Verfügung stehen, sollen diese in Kombination mit den durch DFT bestimmten Parametern in ein mathematisch zu entwickelndes Modell einfließen, das den Einfluss der relevanten Prozessvariablen möglichst vollständig zu beschreiben. Dieses Modell sollte im Prinzip erlauben, die Konzentrationen der beteiligten Spezies unter verschiedenen Reaktionsbedingungen vorherzusagen und damit auch die Parameter für eine optimale Prozessführung zu bestimmen.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Phosphanmodifizierte Komplexe des Typs $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$

Der Einfluss von Phosphanliganden, zum einen auf die Löslichkeit der Komplexe und zum anderen auf die Elektronendichte am Zentralatom, die die Bindung des Substrats beeinflussen kann, wurde für die Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 untersucht. Die Phosphanliganden unterscheiden sich in ihren organischen Substituenten, die Alkylgruppen, Arylgruppen, bzw. fluorierte Alkyl- oder Arylgruppen sind. In **Abbildung 6.1** sind die eingesetzten Liganden dargestellt, die in thermischer Ligandaustauschreaktion aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ selektiv zu Komplexen des Typs $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{L})_2$ umgesetzt werden (s. **Kapitel 7.3**).

**L1a****L2a****L1b****L2b**

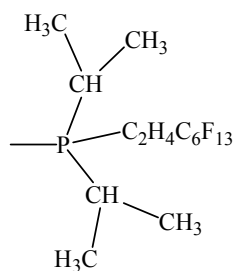
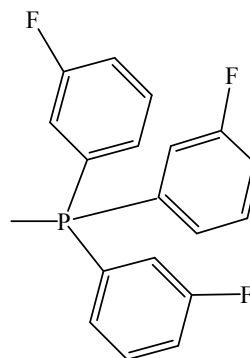
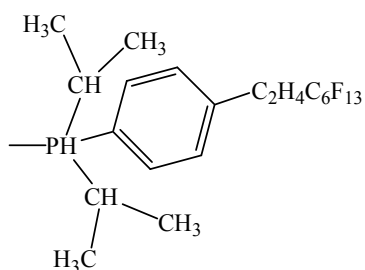
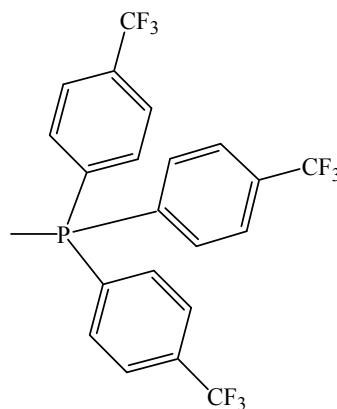
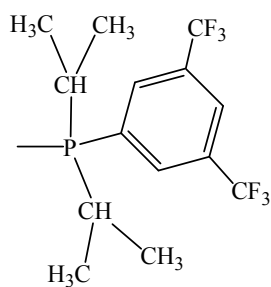
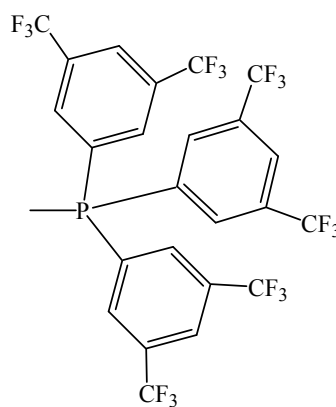
**L1c****L2c****L1d****L2d****L1e****L2e**

Abbildung 6.1: Eingesetzte Liganden in Komplexen $\text{trans-Co}_2(\text{CO})_6(\text{L})_2$. Die Komplexe werden systematisch analog der Bezeichnung der Liganden mit dem tiefgestellten Index "2" bezeichnet.

6.2 Untersuchungen zum Phasenverhalten in realen Reaktionsgemischen

Viele homogene Katalysatoren zeigen eine stark begrenzte Löslichkeit in scCO_2 .^{57, 58 - 63} Die quantitative Beschreibung von Phasenzuständen in realen Reaktionsgemischen ist weitaus schwieriger⁶⁴ als in reinem scCO_2 , denn die kritischen Parameter T_c , p_c sind häufig nicht bekannt und verändern sich zwangsläufig im Fortgang einer Reaktion.

Die Löslichkeit von ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** in CO_2 bei Einstellung von Einphasenbedingungen wurde qualitativ bestimmt,⁶⁵ d. h. die Mischung aus CO_2 , 1-Octen und Synthesegas bildet unterhalb des Temperaturbereichs, bei dem eine Reaktion stattfindet, bereits eine homogene fluide Phase. Es ist bekannt, dass unter Reaktionsbedingungen p_c der Mischungⁱ niedriger als der von reinem CO_2 ist.⁶⁶ Hier hängt die Erniedrigung von p_c in erster Linie von der Art des Olefins ab. Um den kritischen Punkt der realen Mischung für die ligandmodifizierten Katalysatoren **L2a₂** bis **L2e₂** festzustellen und zu überprüfen ob während der Reaktionen ein homogenes einphasiges System vorliegt, wurden Experimente mit unterschiedlichen stofflichen Zusammensetzungen und Temperaturen durchgeführt. Bei 22°C (vor dem eigentlichen Experiment) liegen zunächst noch vier Phasen vor: Ungelöster Katalysator, eine flüssige 1-Octen-reiche Phase, eine flüssige CO_2 -reiche Phase und eine Gasphase. Mit steigender Temperatur wurden die Temperatur- und Druckwerte erfasst, bei denen jeweils der Übergang zu einer homogenen, einphasigen Mischung stattfindet, und visuell die Katalysatorlöslichkeit detektiert. Diese Daten sind - ohne Berücksichtigung der minimalen Änderungen durch eine einsetzende Reaktion - in **Tabelle 6.1** zusammengefasst.

ⁱ Der kritische Punkt einer Mischung ist streng genommen physikalisch nicht eindeutig, denn das Phasenverhalten einer Mehrkomponentenmischung ist erheblich komplexer als das des Reinstoffes. Trotzdem ist es aus Sicht einer Anwendung wichtig, den Punkt des Übergangs von einem Zweiphasen- zu einem Einphasensystem zu definieren.

Tabelle 6.1ⁱⁱ: Beobachteter Übergang in ein homogenes System mit ausgewählten Katalysatoren

Katalysatoren ⁱⁱⁱ	Co ₂ (CO) ₈	L2a ₂	L2b ₂	L2c ₂	L2d ₂	L1a ₂
p (bar)	146	unlöslich	Schwach löslich	208	175	147
T (°C)	42			69	57	43

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden in den weiteren experimentellen Untersuchungen die Konzentrationen der Reaktanden und des Katalysators bevorzugt so eingestellt, dass gewährleistet war, dass von Beginn bis Ende der Experimente, die bei deutlich höheren Temperaturen als der des Übergangs zum Einphasensystems lagen, jeweils ein einphasiger homogener Zustand erreicht war und kein ungelöster Feststoff (Komplex) vorlag.

6.3 Multireaktor-Versuchsanlage (PASCAR) zum parallelen Screening von Prozessparametern in der Hydroformylierung

Zur Untersuchung einer Mehrzahl von relevanten Prozessvariablen für die unterschiedlichen Katalysatoren, was eine Vielzahl von Experimenten erfordert, wurde eine Versuchsanlage (PASCAR) aufgebaut und eingesetzt, in der mittels eines angeschlossenen Prozessrechners durch ein spezielles Mess- und Regelprogramm die weitgehende Automatisierung der experimentellen Abläufe möglich war. Das Programm steuert dabei einerseits die Dosiervorgänge und zeichnet andererseits die wichtigsten Messwerte auf.

Die Versuchsanlage^{iv} basiert auf einem kommerziell erhältlichen System der Firma PARR. Die hier verwendete Anlage besteht aus 6 unabhängigen Reaktorsystemen, die entweder parallel oder seriell als Rührkesselkaskade betrieben werden können. Neben einem zentralen Dosiersystem für alle Reaktoren verfügt jeder Reaktor über ein Probenahmesystem.

Abbildung 6.4 zeigt ein Foto der Anlage PASCAR.

ⁱⁱ Experimentelle Beschreibung s. **Kapitel 7.3.1**. ($c_{\text{Kat}} = 1.92 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{Synthesegas}(\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1)} = 1.92 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 135 \text{ g}$.)

ⁱⁱⁱ Der Übergang vom flüssiger Mischphase aus 1-Octen und CO₂- mit entsprechender Gasphase (ohne Katalysator) wurde bei 33°C und 127 bar beobachtet.

^{iv} Detaillierte Beschreibung s. **Kapitel 7.1**.

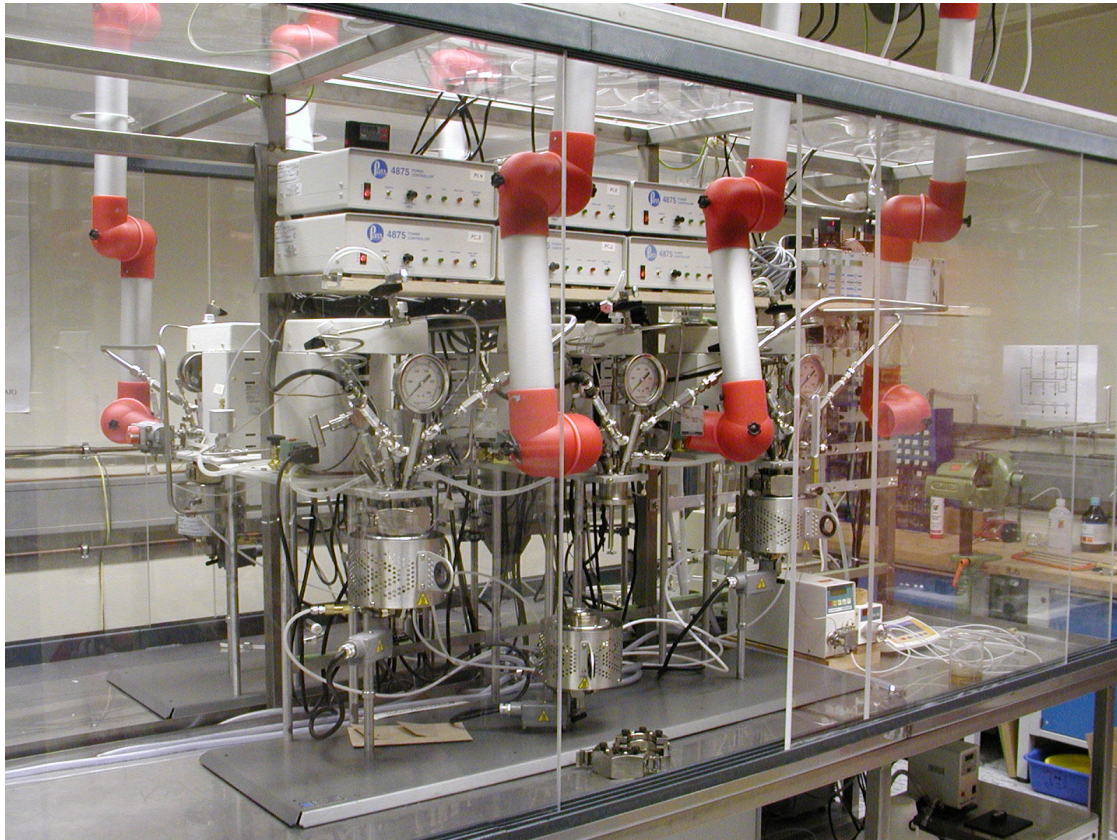


Abbildung 6.4: Versuchsanlage PASCAR.

6.3.1 Reaktorsystem

Eine Darstellung des Reaktors zeigt **Abbildung 6.2**.

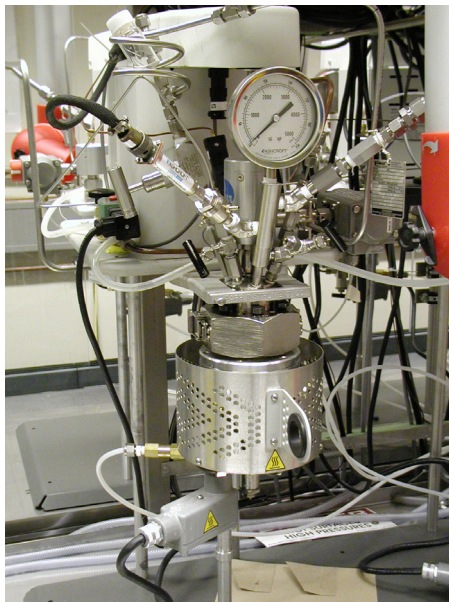


Abbildung 6.2: Abbildung eines Einzel-Reaktorsystems.

6.3.2 Die Dosiereinheit

Die Gasversorgung besteht aus einem Satz Druckgasflaschen, deren Gasabgabe für die Synthesegas-Dosierung mit Massendurchflussreglern und für flüssiges CO₂ mit einer Hochdruckdosierpumpe eingestellt wird. Zwischen Reaktions- und Dosierbereich befindet sich ein Rückschlagventil, welches im Falle von Druckschwankungen die Mess- und Regeleinrichtungen vor Beschädigungen schützt. Die flüssigen Substrate werden im Nieder- oder Hochdruckbereich über eine HPLC-Pumpe dosiert.

6.3.3 Automatisierung und Steuerung

Automatisierung und Steuerung erfolgen mit Hilfe eines programmierbaren Controllers. Eine schematische Darstellung der Automatisierung ist in **Abbildung 6.3** wiedergegeben.

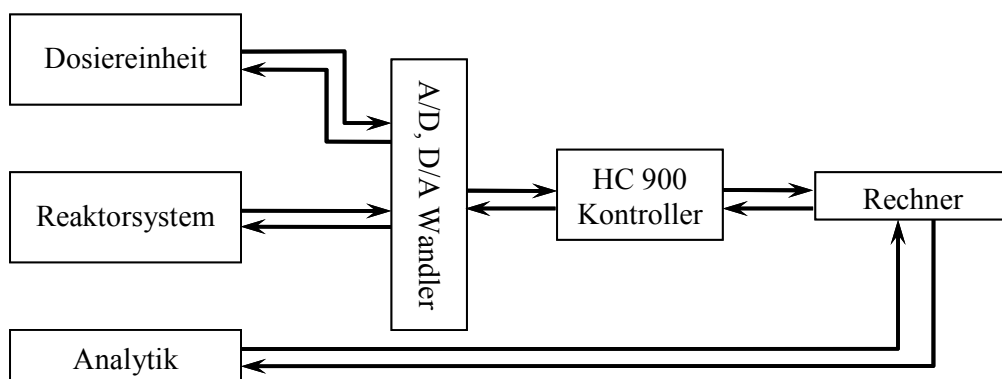


Abbildung 6.3: Darstellung der Automatisierung.

Die Controllerprogrammierung wurde mittels einer modularen Programmierung mit dem Softwarepaket *Hybrid Control Designer v.1* durchgeführt. Entsprechend der speziellen Anforderungen an die geplanten Hydroformylierungs-Experimente wurden Änderungen an den Basismodulen durchgeführt sowie neue Module programmiert.

Programmierung der Dosiereinheit

Die Programmierung der Dosiereinheit erfolgte separat für flüssiges CO₂, die flüssigen Substrate und Synthesegas. Die Dosierstrecke verläuft über ein System von zwei Multiport-Ventilen, nach denen die Zuführung zu den Einzelreaktoren erfolgt. Wichtigstes Kriterium der Programmierung war die Realisierung minimaler Schaltzyklen.

Um die CO₂-Dosierung dynamisch zu steuern, wurden zwei pneumatische Ventile eingebaut und durch entsprechende Sequenzen automatisiert. Die Reprogrammierung dieser Automatisierung erniedrigte die Dosierzeit um 20% bis 30% und die Abweichung von der Sollmenge von 15% auf 3%.

Ebenfalls wurde die Feineinstellung der zugehörigen pneumatischen und Solenoid-Ventile der Dosierkomponenten reprogrammiert (zu kürzeren Ansprechzeiten).

Programmierung der Temperatursteuereinheit

Die Genauigkeit der Temperatursteuerung während Dosierung und Reaktion sind von entscheidender Bedeutung. Dafür verfügt jeder Reaktor über individuell programmierbare Temperatursteuereinheiten.

Die zeitabhängige Temperaturreglung erfolgt mittels Programmierung der PID-Temperaturregler. Gleichzeitig mit der Heizung wird auch die Kühlung des Reaktors für die Feinabstimmung der Temperatur gesteuert. Im Resultat zeigt die hier realisierte Regelung eine Temperaturgenauigkeit von ± 0.1 K.

6.4 scCO₂ vs. Toluol als Lösungsmittel

Vergleichende Experimente in Toluol als konventionellem organischem Lösungsmittel und in scCO₂ dienen zunächst zur Kontrolle des gewählten experimentellen Set-up, weil Umsatz und Produktselektivitäten in gewissen Grenzen durch das Lösungsmittel beeinflusst werden.^{58, 69} In der Hydroformylierung von 1-Octen werden in beiden Lösungsmitteln, Toluol und scCO₂, n-Nonanal und i-Nonanal als Hauptprodukte gebildet. Die gemessene Abnahme des Gesamtdrucks entspricht relativ dem Synthesegas-Verbrauch und stellt ein Maß für den Reaktionsfortschritt dar (s. **Abbildung 6.5 (A)**). Cis- und trans-2-Octen sowie n-Nonanol, i-Nonanol und n-Octan werden als Nebenprodukte gefunden.

Die Aktivität von Co₂(CO)₈ in scCO₂ ist der in Toluol ähnlich (s. **Abbildung 6.5 (B)**). Der Umsatz nach 20 Std. erreicht 98.9% in Toluol (V1a) und 96.0% in scCO₂ (V1b). Die erzielten Selektivitäten sind ebenfalls ähnlich: für n-Nonanal 64% in Toluol und 52.8% in scCO₂, für i-Nonanal 24.1% und 23.1%, für die Summe aller Alkohole 12.1% und 16.2%, für die Summe isomerer Olefine 3.1% und 2.7% sowie für n-Octan 1.4% und 4.6%.

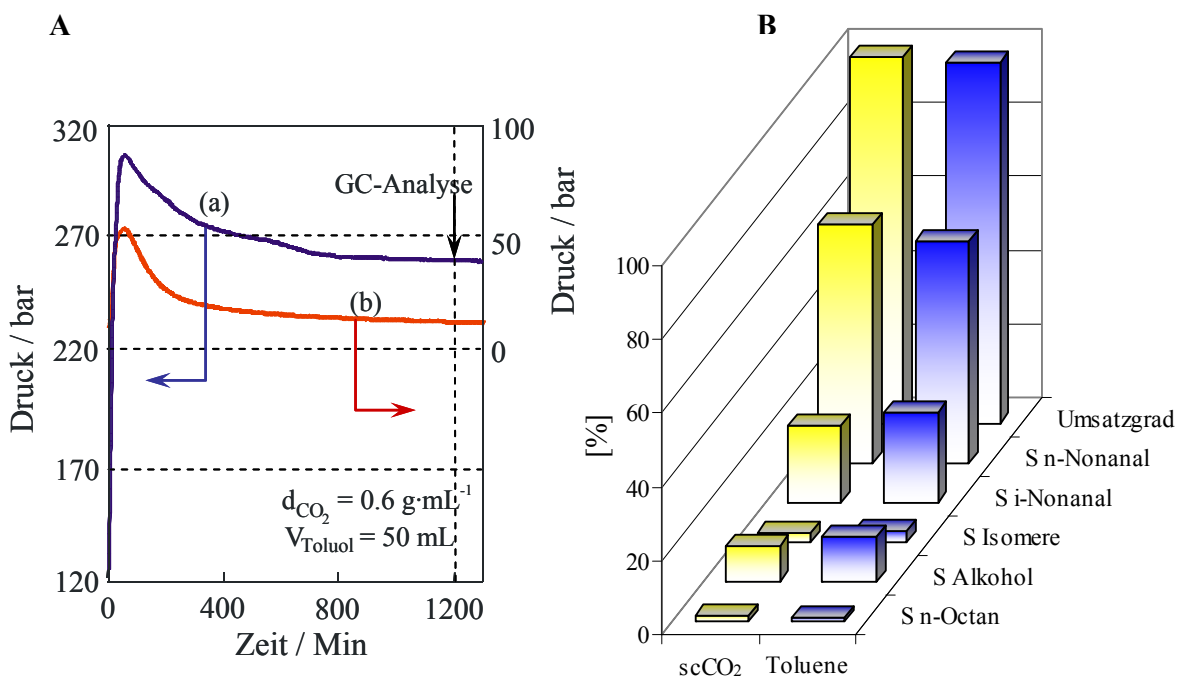


Abbildung 6.5: Hydroformylierung von 1-Octen mit Co₂(CO)₈ in scCO₂ (a) und in Toluol (b).

$$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, c_{0,(H_2 : CO = 1 : 1)} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, T = 120^\circ\text{C}.$$

Analoge Beobachtungen wurden sind für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Hexen^{67, 57} bekannt. Hervorzuheben ist, dass die Eigenschaften des Katalysators in scCO₂ im Vergleich zu einem organischem Lösungsmittel weitgehend erhalten bleiben.⁶⁷⁻⁶⁹

6.5 Einfluss von Phosphanliganden in modifizierten Kobaltkatalysatoren

Erwartungsgemäß zeigen ligandmodifizierte Katalysatoren eine höhere Selektivität zu Aldehyden im Vergleich zum nicht modifizierten Co₂(CO)₈.

Der Umsatzgrad und die Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit der Reihe der ligandmodifizierten Katalysatoren **L2a₂** bis **L2e₂** im Vergleich zu Co₂(CO)₈ sind in **Tabelle 6.2** zusammengefasst und in **Abbildung 6.6** dargestellt.

Tabelle 6.2^v: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an Co₂(CO)₈ und ligandmodifizierten Katalysatoren **L2a₂** bis **L2e₂** in scCO₂

Versuche	V1a	V2a	V2b	V2c	V2d	V2e
Katalysator	Co ₂ (CO) ₈	L2a₂	L2b₂	L2c₂	L2d₂	L2e₂
Umsatz (%)	96.0	5.6	6.5	93.8	98.4	87.3
n-Nonanal (%)	52.8	47.3	48.6	71.3	62.9	53.1
i-Nonanal (%)	23.1	15.4	15.6	21.3	24.2	23.2
Isomere (%)	2.7	30.4	29.4	2.5	2.7	7.6
Alkohole (%)	16.2	2.1	2.0	3.2	5.9	13.9
n-Octan (%)	4.6	4.7	4.4	1.6	4.4	2.3

^v Experimentelle Beschreibung s. **Kapitel 7.33**.

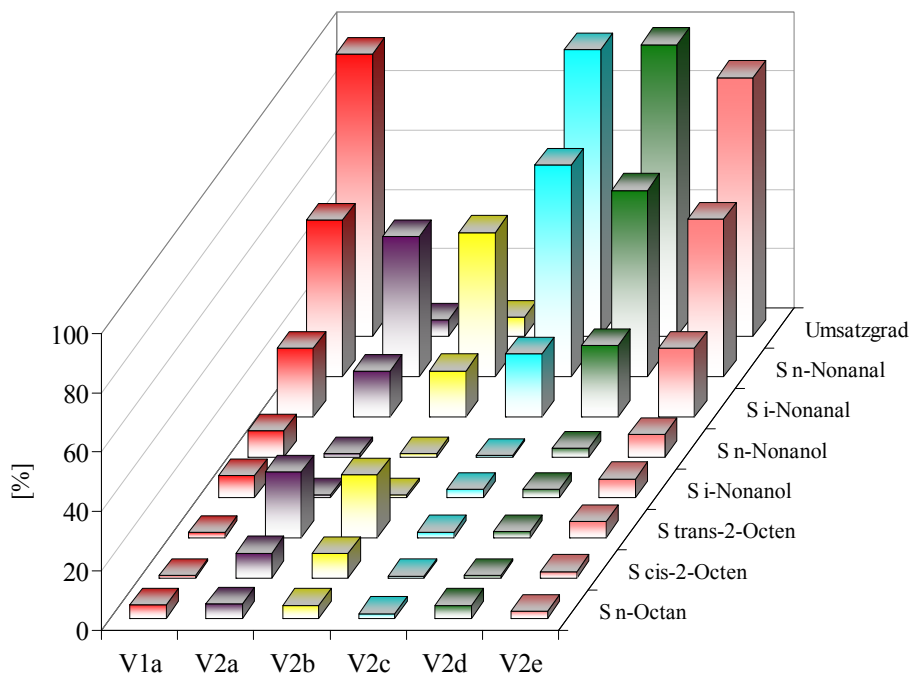


Abbildung 6.6: Umsatzgrad und Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und ligandmodifizierten Katalysatoren **L2a₂** bis **L2e₂** in scCO_2 .
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Katalysator}} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

L2d₂ ist der aktivste ligandmodifizierte Katalysator dieser Reihe, gefolgt von **L2c₂**, und zeigt im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eine ähnliche i-Nonanal-Selektivität (24.2% (V2d) bzw. 21.3% (V2c)). Die n-Nonanal-Selektivität ist 26.0% (**L2c₂**) bzw. 16.0% (**L2d₂**) höher als für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Die Verteilung beider Aldehyde, normiert auf 100 %, ist für die Katalysatoren in **Abbildung 6.7** dargestellt.

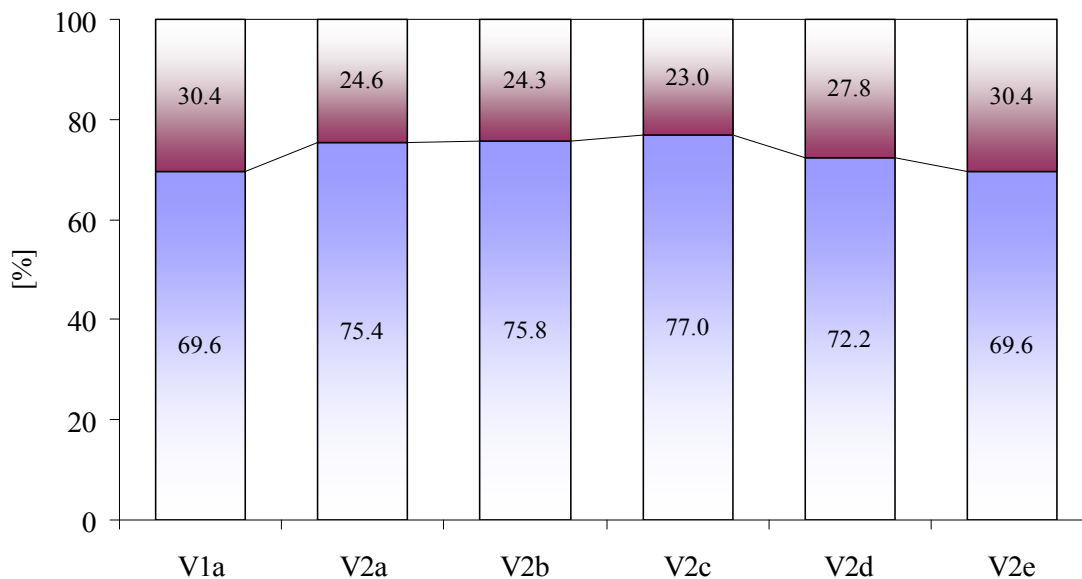


Abbildung 6.7: Das Verhältnis (normiert auf 100% gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd mit den ligandmodifizierten Katalysatoren **L2a₂** bis **L2e₂** im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Hier ist zu erkennen, dass die höchste n-Selektivität mit den Katalysatoren **L2a₂**, **L2b₂** und **L2c₂** erzielt wird.

Der Umsatzgrad und die Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO_2 mit der zweiten Reihe der ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** im Vergleich zu $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sind in **Tabelle 6.3** zusammengefasst und in **Abbildung 6.8** dargestellt.

Tabelle 6.3^v: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** in scCO_2 .

Versuche	V1a	V3a	V3b	V3c	V3d	V3e
Katalysator	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	L1a₂	L1b₂	L1c₂	L1d₂	L1e₂
Umsatz (%)	96.0	92.1	62.1	60.8	32.1	87.5
n-Nonanal (%)	52.8	49.1	40.6	43.1	39.1	39.7
i-Nonanal (%)	23.1	21.8	13.9	15.4	11.8	17.9
Isomere (%)	2.7	18.7	25.3	21.4	28.7	15.8
Alkohole (%)	16.2	3.9	7.0	7.8	3.9	11.1
n-Octan (%)	4.6	6.2	13.2	12.3	16.2	15.5

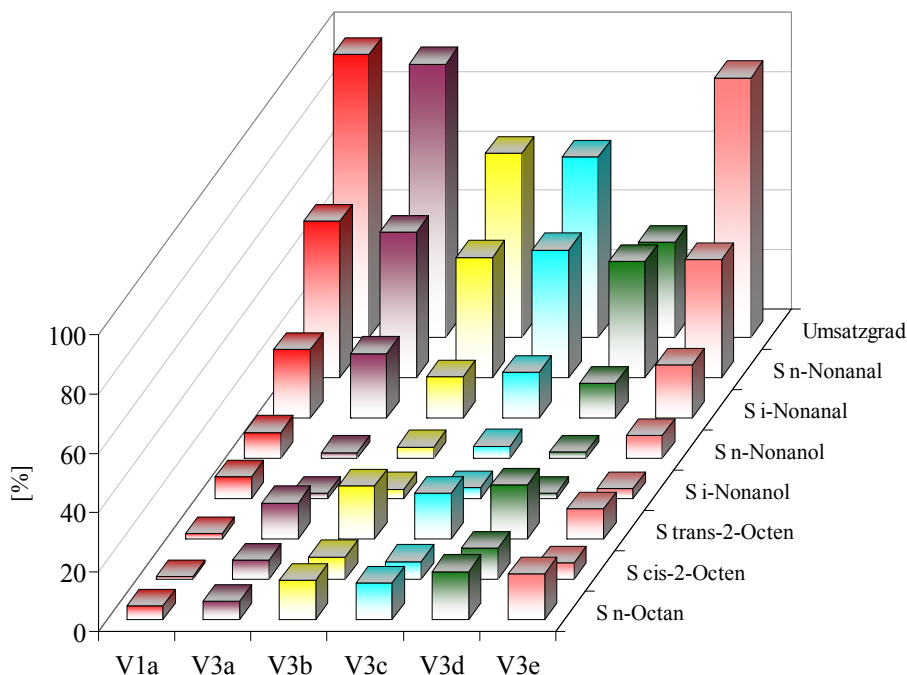


Abbildung 6.8: Der Umsatzgrad und die Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** in scCO_2 .
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Katalysator}} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Mit den modifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** steigt generell die Tendenz zu den Nebenreaktionen der Olefin-Isomerisierung (82.9% (V3a) bis 90.6% (V3d)) und –Hydrierung (25.8% (V3a) bis 71.6% (V3d)). Gleichzeitig wurden erniedrigte n-Nonanal- (7.0% (V3a) bis 25.0% (V3d)) sowie i-Nonanal-Selektivitäten (5.6% (V3a) bis 48.9% (V3d)) und ebenfalls niedrigere Alkohole-Selektivitäten (31.5% (V3e) bis 75.9% (V3a und V3d)) beobachtet.

Die Verteilung des n-Nonanal bezogen auf die Gesamtmenge an gebildeten Aldehyden für die untersuchten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ist in **Abbildung 6.9** dargestellt.

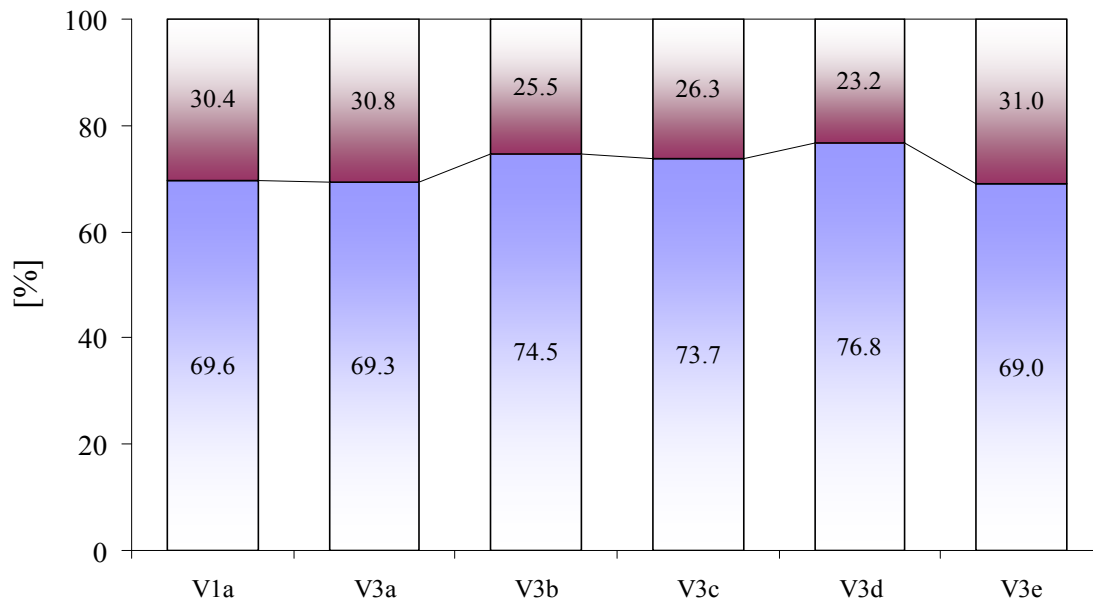


Abbildung 6.9: Das Verhältnis (normiert auf 100 % gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd mit den ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** im Vergleich mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Die Erhöhung der n/i-Selektivität (**L1b₂** bis **L1d₂**) um 4.1% (V3c) bzw. 7.2% (V3d) ist dabei relativ gering.

Im Vergleich aller modifizierten Katalysatoren ist **L2c₂** der bevorzugte Katalysator für die nachfolgend dargestellten Untersuchungen zu den verschiedenen Prozessvariablen (**Kapitel 6.6** und **6.7**), insbesondere auch hinsichtlich der Prüfung eines Katalysatorrecyclings (**Kapitel 6.8**).

6.6 Einfluss des P : Co Verhältnis

Zur Prüfung eines etwaig begünstigenden Einflusses auf Aktivität und Selektivität sowie auf eine mögliche Rückbildung von **L2c₂** wurde zusätzlicher Ligand Tris(3-fluorophenyl)phosphan (**L2c**) zugesetzt. Die experimentellen Bedingungen der Versuche sind in **Tabelle 6.4** zusammengefasst.

Tabelle 6.4^{vi}: Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit **L2c₂** und Ligandüberschuss im Vergleich mit Co₂(CO)₈.

Versuche	V1a	V4b	V4c	V4d
Co ₂ (CO) ₈	10 ⁻³	0	0	0
L2c₂ (Mol·L ⁻¹)	0	0.96·10 ⁻³	0.97·10 ⁻³	0.97·10 ⁻³
Ligand (Mol·L ⁻¹)	0	0	1·10 ⁻²	1.92·10 ⁻²
P : Co (Atomverhältnis)	0	1 : 1	6 : 1	11 : 1
1-Octen (Mol·L ⁻¹)	0.48			
Synthesegas (H ₂ : CO = 1 : 1) (Mol·L ⁻¹)	1.44			
CO ₂ (g)	67			

Die Produktverteilungen der Versuche sind in **Tabelle 6.5** und **Abbildung 6.10** dargestellt.

Tabelle 6.5: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit **L2c₂** und Ligandüberschuss im Vergleich mit Co₂(CO)₈.

Versuche	V1a	V4a	V4b	V4c
Umsatz (%)	96.3	92.0	90.0	85.0
n-Nonanal-Selektivität (%)	52.8	71.3	71.9	75.4
i-Nonanal-Selektivität (%)	23.1	21.3	22.2	19.9
Isomere-Selektivität (%)	2.6	2.5	2.9	1.8
Alkohol-Selektivität (%)	16.2	3.2	1.8	1.8
n-Octan-Selektivität (%)	4.6	1.6	0.8	0.9

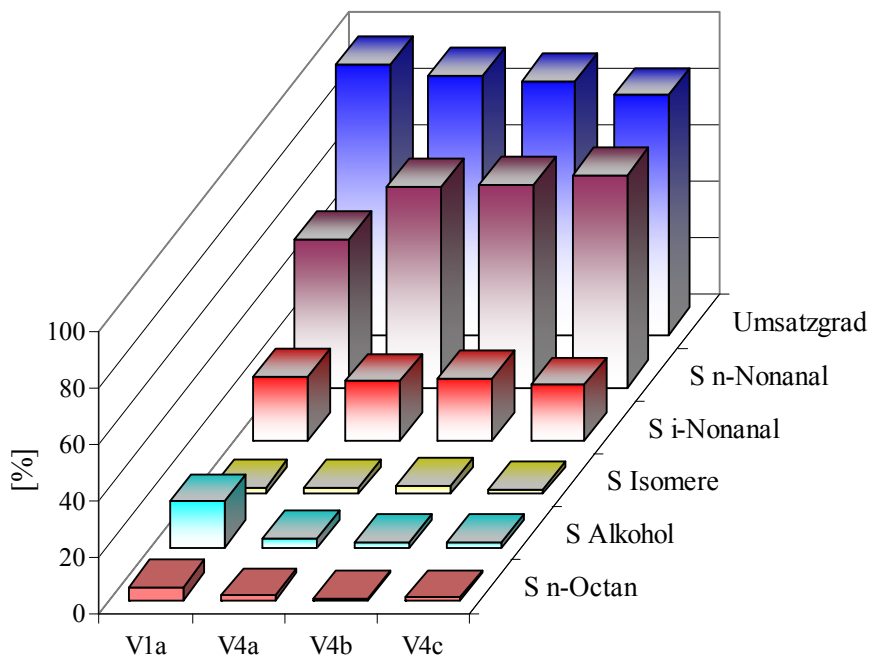


Abbildung 6.10: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂ mit **L2c₂** und Ligandüberschuss im Vergleich mit Co₂(CO)₈.
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

^{vi} Experimentelle Beschreibung s. **Kapitel 7.3.4**.

Zusätzlicher Ligand erniedrigt den Umsatzgrad bis auf 85% ($P : Co = 11$). Gleichzeitig wurde aber eine Zunahme der Aldehydselektivität von 92.6% (V4a) auf 95.3% (V4c) gefunden, bei ebenso erhöhtem n/i-Verhältnis (3.35 nach 3.79) (s. **Tabelle 6.5**).

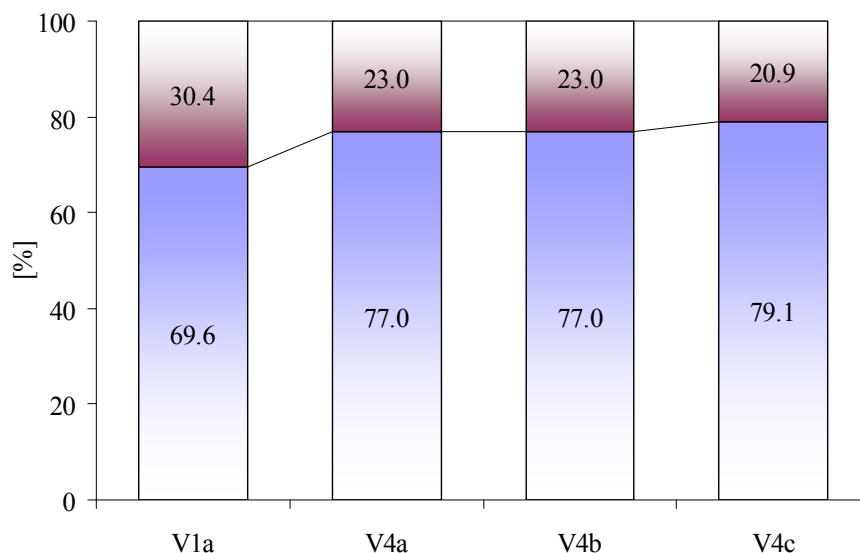


Abbildung 6.11: Das Verhältnis (normiert auf 100 % gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd bei Verwendung von **L2c₂** und Ligandüberschuss.

Im Gegensatz zu anderen Katalysatorsystemen³ wird die Aldehydselektivität nicht durch einen hohen Phosphanüberschuss begünstigt (s. **Abbildung 6.11**). Ebenso hat ein Phosphanüberschuss in diesem System nur geringe Auswirkungen auf die Bildung von Hydrierungs- und Isomerisierungs-Produkten (s. **Abbildung 6.10**).

6.7 Hydroformylierung in $scCO_2$ mit Olefinen C_6 bis C_{12}

Katalysator **L2c₂** wurde weiterhin in der Hydroformylierung anderer Olefine (1-Hexen, 1-Decen, 1-Dodecen) geprüft. Der Umsatzgrad und die Produktverteilungen nach einer Reaktionszeit von jeweils 20 Stunden sind in **Tabelle 6.6** zusammengefasst und **Abbildung 6.12** dargestellt.

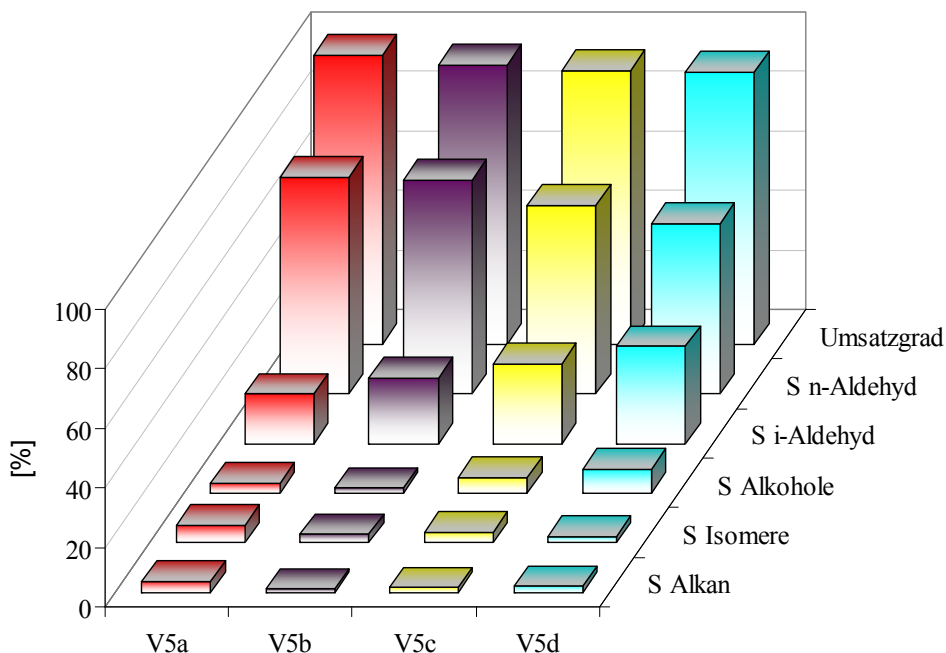


Abbildung 6.12: Produktverteilung der Hydroformylierung unterschiedlicher Olefine.
 $c_{0,\text{Olefin}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $c_{0,\text{L}_2\text{C}_2} = 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Tabelle 6.6^{vii}: Produktverteilung der Hydroformylierung unterschiedlicher Olefine.

Versuche	V5a	V5b	V5c	V5d
Einsatz	1-Hexen	1-Octen	1-Decen	1-Dodecen
Umsatz (%)	99.4	93.8	92.1	91.6
n-Nonanal-Selektivität (%)	72.8	71.3	63.5	57.4
i-Nonanal -Selektivität (%)	16.7	21.3	26.8	32.7
Isomere-Selektivität (%)	6.0	2.5	3.6	2.0
Alkohol-Selektivität (%)	0.4	3.2	4.5	5.6
n-Octan-Selektivität (%)	3.7	1.6	1.6	2.2

Der Umsatzgrad sinkt mit zunehmender Kettenlänge des Olefins. Die Bildung der verzweigten Aldehyde ist auch von der Kettenlänge abhängig: Das n/i-Verhältnis sinkt von 4.4 für 1-Hexen auf 3.3 für 1-Octen, 2.4 für 1-Decen und 1.8 für 1-Dodecen. Das Aldehyd-Verhältnis (%) ist in **Abbildung 6.13** dargestellt.

^{vii} Experimentelle Beschreibung s. **Kapitel 7.3.5**.

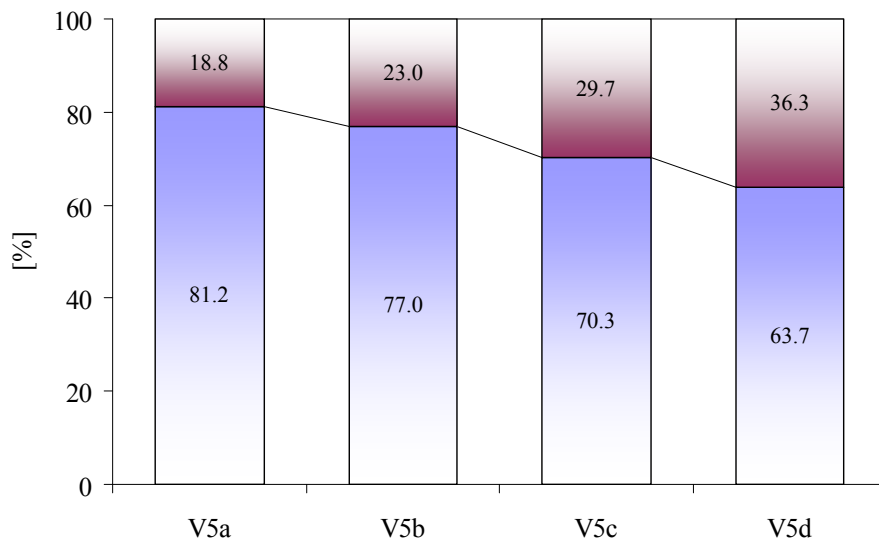
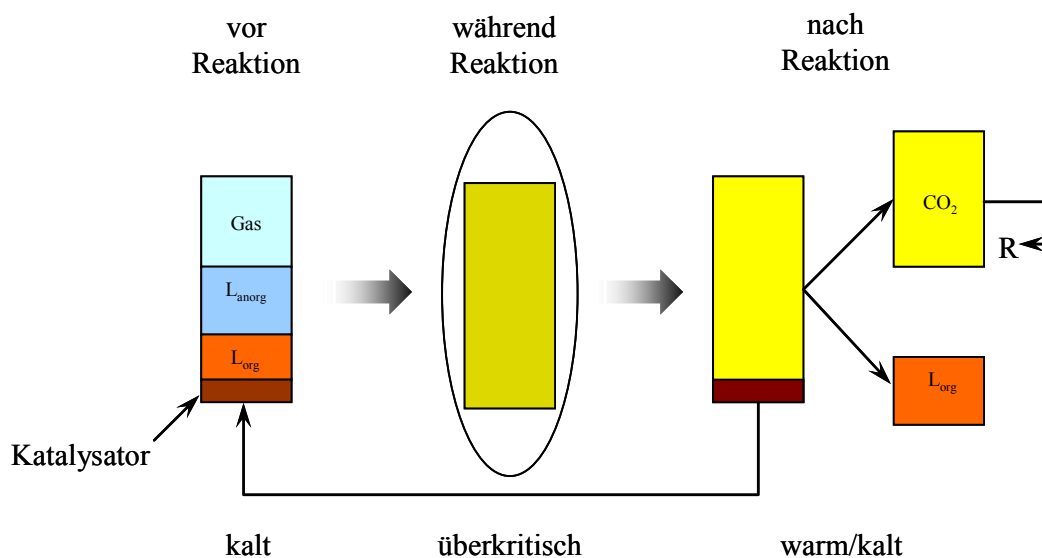


Abbildung 6.13: Das Verhältnis (normiert auf 100 % gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd für verschiedene Olefine bei Verwendung von **L2c₂**.

Mit Abnahme des n/i-Verhältnisses steigt die Bildung der Alkohole.

6.8 Entwicklung einer integrierter Katalysatorrückführung

Das in dieser Arbeit verfolgte Konzept der Katalysatorrückführung besteht darin, dass auf Grund der starken Löslichkeitsabhängigkeit eines Katalysators von der CO₂-Dichte die Abtrennung vom Reaktionsgemisch ermöglicht wird. Eine schematische Darstellung dieses Konzepts ist in **Schema 6.2** dargestellt.



Schema 6.2: Prinzip der Katalysatorrückführung in der Hydroformylierung in scCO₂

Mit L2c_2 als Katalysator wird das gesamte Reaktions-System oberhalb einer Temperatur von 69°C und eines Druckes von 208 bar einphasig, wobei die Reaktion selbst bei einer Temperatur von 120°C und damit unter homogenen Bedingungen abläuft. Die Katalysatorabscheidung erfolgte durch Abkühlen^{viii}. Dabei bildet sich ein mehrphasiges System aus, welches aus den flüssigen Reaktionsprodukten, einer CO_2 -reichen Gasphase und dem nun festen, unlöslichen Katalysator besteht. Die flüssigen Reaktionsprodukte wurden aus dem Reaktor entfernt, und der Katalysator verbleibt im Reaktor, um für insgesamt 5 weitere Versuche eingesetzt zu werden. Es wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, eine mit einem Verhältnis 1-Octen : H_2 : CO = 1 : 1 : 1 und eine zweite mit Synthesegasüberschuss (1-Octen : H_2 : CO = 1 : 1.5 : 1.5).

Die detektierte Druckabnahme entspricht qualitativ dem Synthesegas-Verbrauch (s. **Abbildung 6.14**).

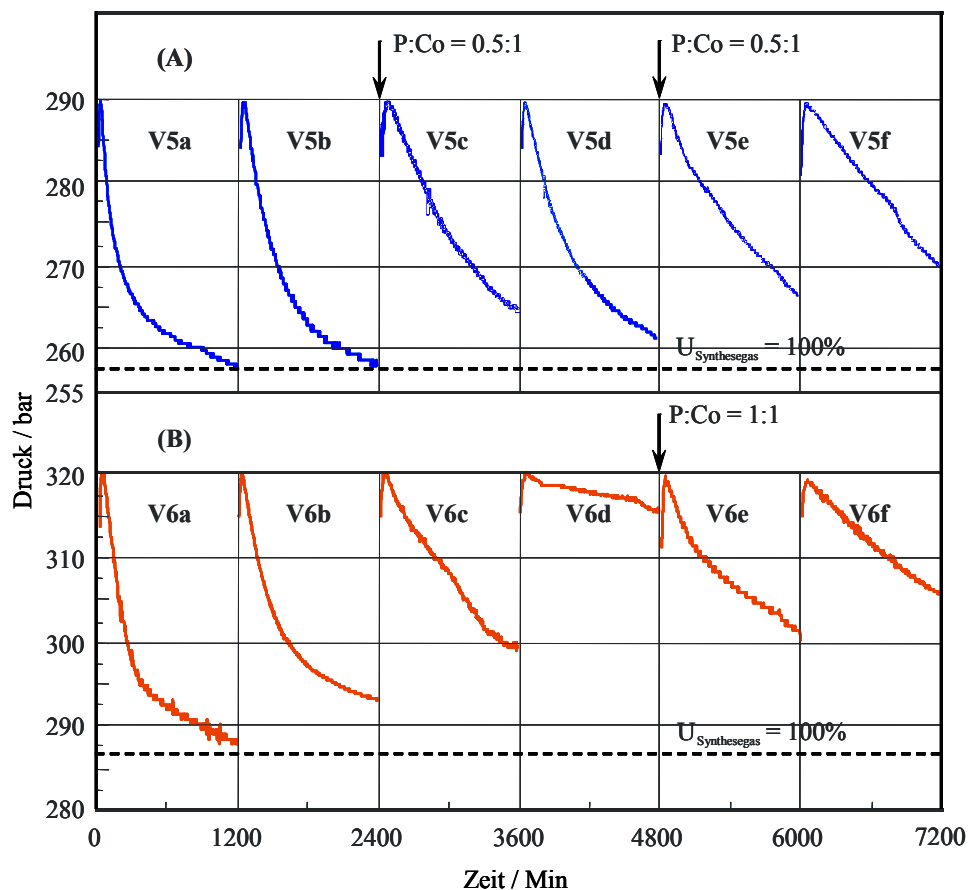


Abbildung 6.14: Druck-Zeit-Diagramme der Experimente mit Katalysatorrückführung. Zusätzlich zum regenerierten Katalysator L2c_2 wurden $4.72 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Tris(3-fluorophenyl)phosphan vor den Experimenten V5c und V5e und $9.5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vor V6e hinzugefügt.

^{viii} Die Heizung wurde ausgeschaltet und der PID-Kontroller auf Kühlung gestellt, bis eine Temperatur von ca. $30\text{-}40^\circ\text{C}$ erreicht war (s. **Kapitel 7.3.6**).

Für die Versuche wurden die in **Tabelle 6.7** und **6.8**, **Abbildungen 6.15** und **6.16**, dargestellten Produktverteilungen erhalten.

Tabelle 6.7^{ix}: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an rückgeführten Katalysator **L2c₂** in scCO₂.

Versuch	V5a	V5b	V5c	V5d	V5e	V5f
Umsatz (%)	99.14	98.76	79.1	83.54	71.00	60.06
n-Nonanal-Selektivität (%)	66.7	57.4	63.0	58.7	57.2	50.8
i-Nonanal-Selektivität (%)	22.3	22.1	21.4	20.6	22.0	18.8
Isomere-Selektivität (%)	3.5	12.3	10.2	16.7	18.0	27.4
Alkohol-Selektivität (%)	4.5	3.7	1.1	1.4	0.9	1.1
n-Octan-Selektivität (%)	3.0	4.5	2.3	2.6	1.9	1.9

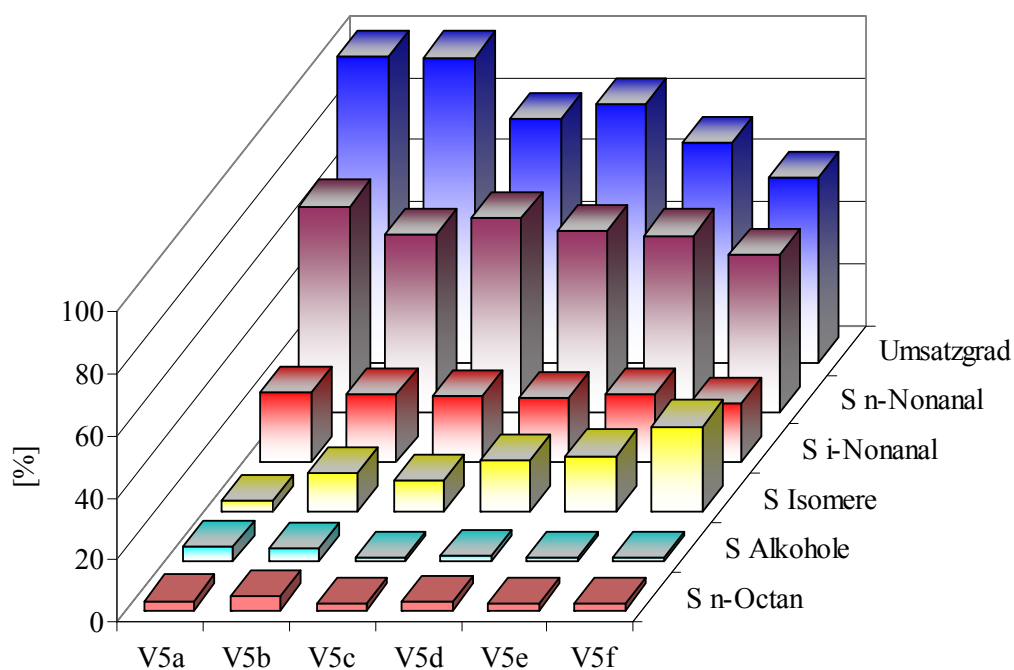


Abbildung 6.15: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an rückgeführten Katalysator **L2c₂** in scCO₂.
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

^{ix} Experimentelle Beschreibung s. **Kapitel 7.3.6**.

Tabelle 6.8^{ix}: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an rückgeführten Katalysator **L2c₂** in scCO₂.

Versuch	V6a	V6b	V6c	V6d	V6e	V6f
Umsatz (%)	95.6	81.5	63.0	12.2	56.0	43.0
n-Nonanal-Selektivität (%)	70.2	60.2	44.1	39.0	44.0	45.0
i-Nonanal-Selektivität (%)	21.2	18.4	15.8	18.6	26.0	19.0
Isomere-Selektivität (%)	3.4	14.3	32.8	32.2	23.0	27.7
Alkohol-Selektivität (%)	3.2	2.6	1.4	2.4	2.2	2.3
n-Octan-Selektivität (%)	2.0	4.5	5.8	9.5	4.0	5.9

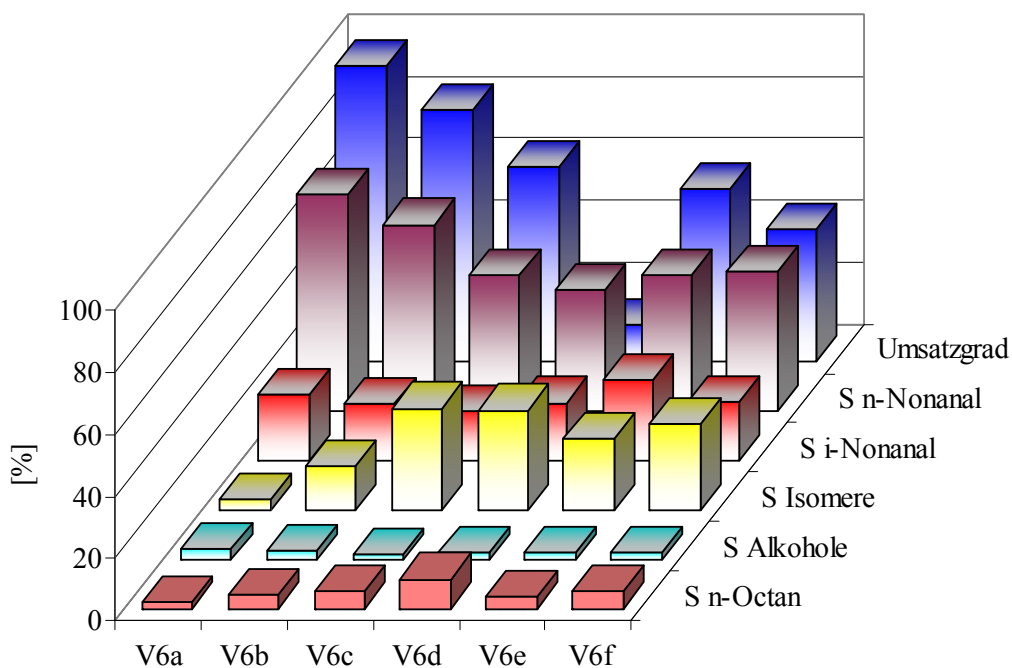


Abbildung 6.16: Produktverteilung bei der Hydroformylierung von 1-Octen an rückgeführten Katalysator **L2c₂** in scCO₂.
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Diese Versuche zeigen, dass der von der Reaktionsmischung abgetrennte Katalysator aktiv bleibt, wobei die Aktivität mit der Zeit abnimmt, besonders bei höheren Synthesegasdrücken. Eine Erklärung dafür ist, dass der Präkatalysator $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sowie der freie Ligand **L2c** über folgende Gleichgewichtsreaktion miteinander verbunden sind (**Schema 6.3**).



Schema 6.3: Das Gleichgewicht zwischen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und ligandmodifiziertem Katalysator **L2c₂**.

Dieses Gleichgewicht wird bei erhöhtem Synthesegasdruck auf die Seite von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und **L2c** verschoben, die beide gut löslich im Reaktionsgemisch sind und daher mit dem Produktgemisch aus dem Reaktor ausgetragen werden können.

Die Erhöhung der n/i-Selektivität um 6.8% nach Versuch V5b wird durch das zugesetzte **L2c** bewirkt (s. **Abbildung 6.17**).

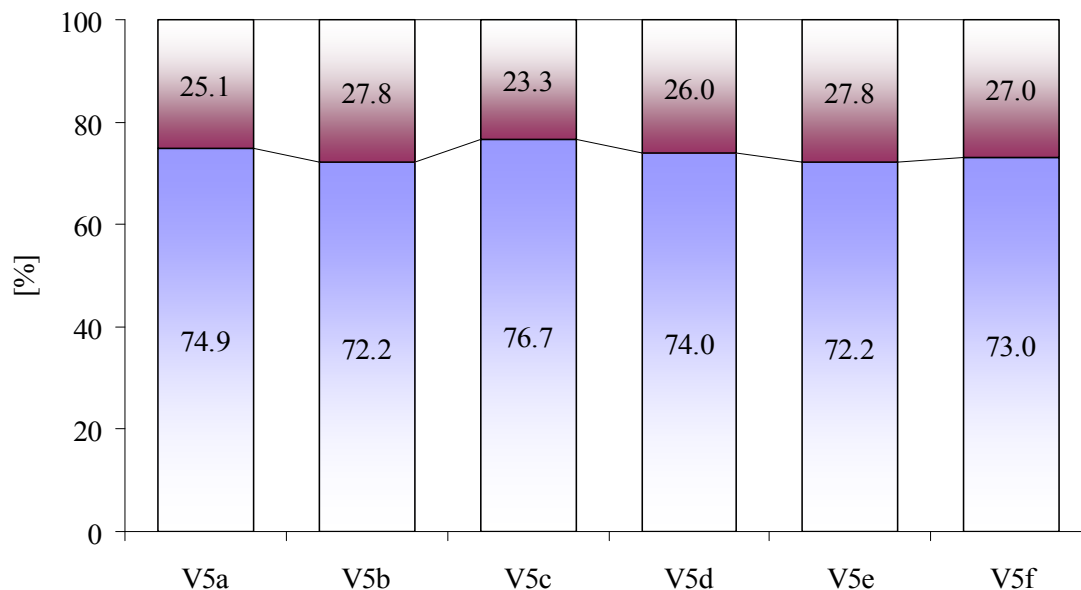


Abbildung 6.17: Das Verhältnis (normiert auf 100 % gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd bei Rückführung des Katalysators **L2c** in scCO_2 .

Sowohl Aktivität als auch n/i-Selektivität sind in den Versuchen mit höherer Synthesegas-Konzentration (V6c bis V6f) niedriger. Dies lässt sich durch die in **Schema 6.3** dargestellte Gleichgewichtreaktion erklären. Gleichzeitig mit der Aktivität sinkt auch die n-Selektivität mit ca. 18% vor Experiment V6e. Nach Zugabe von Ligand **L2c** (V6e) steigt die Bildung von n- und i-Nonanal mit ca. 11.4% (V6e) bzw. 13.3% (V6f) (s. **Tabelle 6.8**).

Das Verhältnis der gebildeten Aldehyde bei Katalysatorrückführung unter Synthesegasüberschuss ist in **Abbildung 6.18** dargestellt.

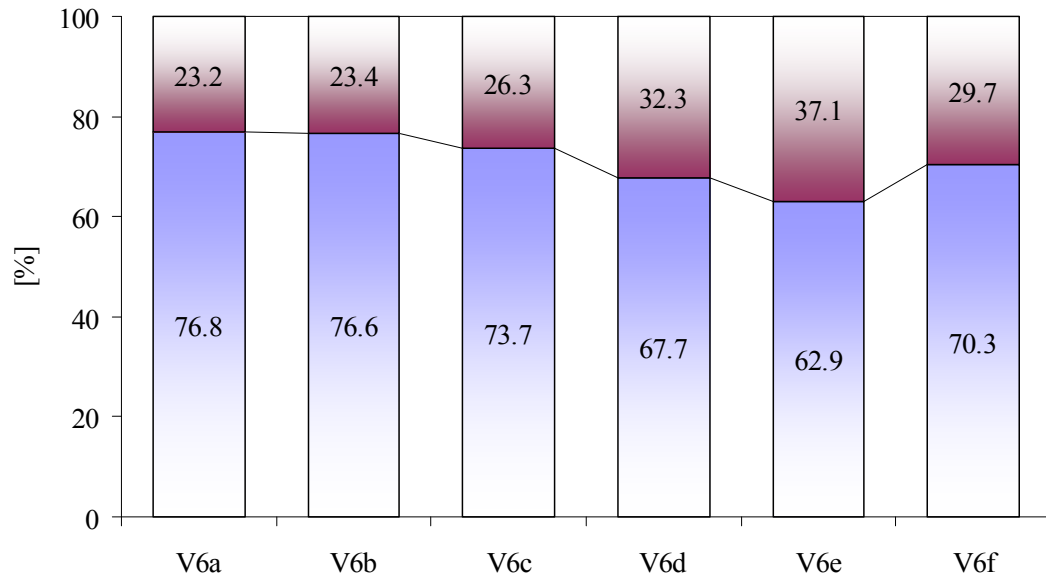


Abbildung 6.18: Das Verhältnis (normiert auf 100 % gesamt) zwischen linearem und verzweigtem Aldehyd bei Synthesegasüberschuss und Rückführung des Katalysators **L2c₂** in scCO₂.

6.9 Formalkinetik der kobaltkatalysierten Hydroformylierung in scCO₂

Die kinetischen Untersuchungen wurden im Batch-Betrieb durchgeführt. Sie dienen der Anpassung von Substrat-, Synthesegas- sowie Katalysatormengen bezüglich Aktivität und Selektivität. Um das Reaktionssystem zu beschreiben, müssen kinetische Daten bei unterschiedlichen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer erfasst und an ein geeignetes Modell angepasst werden. Für die Validierung des Modells für die Hydroformylierung von 1-Octen benötigt man, neben der Ermittlung der Reaktionsparameter (Temperatur und Druck), die partiellen Reaktionsordnungen, Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und Geschwindigkeitskonstanten. Die Observable in allen Experimenten war die zeitabhängige Konzentrationen des eingesetzten 1-Octens.

Die experimentell bestimmten 1-Octen-Konzentrationen wurden in verschiedene Gleichungen zur Beschreibung der Formalkinetik eingesetzt, die für ähnliche Problemstellungen aus der Literatur bekannt waren. Es erfolgte jeweils eine Interpolation, bis mindestens ein Korrelationskoeffizient r von 0.99 erreicht war.^x Danach wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit $r_i = \text{tg} \alpha$ (s. **Gleichung 6.7**) graphisch bei einem Umsatz zwischen 0 und 10% bestimmt (s. **Abbildung 6.19**).⁹

$$\text{tg} \alpha = \frac{dc}{dt} = r_i \quad 6.7$$

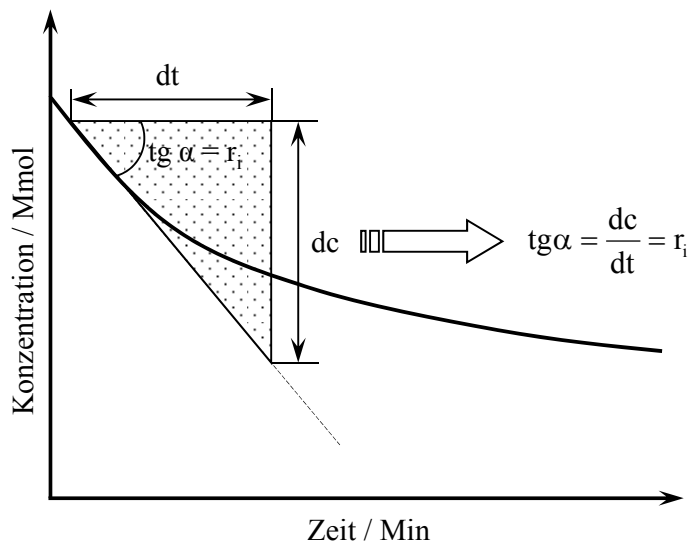


Abbildung 6.19: Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit „ r_i “.

^x Die Berechnung des Korrelationskoeffizienten r erfolgt nach Gleichung:

$$r = \frac{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A}) \cdot (B_{mn} - \bar{B})}{\sqrt{\left(\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})^2 \right) \cdot \left(\sum_m \sum_n (B_{mn} - \bar{B})^2 \right)}}$$

Durch Einsetzen der berechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten und der Anfangskonzentrationen wurden jeweils die partiellen Reaktionsordnungen (x_i) berechnet. Für die Bestimmung der einzelnen Ordnungen wurden jeweils Versuchsreihen mit unterschiedlichen Konzentrationen der jeweilig betrachteten Komponente unter Konstanthaltung aller anderen Parameter durchgeführt, wobei der Einfluss der Edukt- und Produktkonzentration vernachlässigt wurde.³²

$$x_i = \frac{\ln \frac{r_{i,1}}{r_{i,2}}}{\ln \frac{c_{i,1}}{c_{i,2}}} \quad 6.8$$

Die Experimente wurden bei 120°C in mehreren Messreihen durchgeführt. Es war zu prüfen, wie die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung, ausgedrückt durch den Umsatz von 1-Octen, von den Konzentrationen des Olefins, des Katalysators, CO und H₂ abhängt. Für eine einzelne Komponente kann bei hohen Konzentrationen eine Sättigung eintreten und die weitere Konzentrationssteigerung führt dann nicht zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

6.9.1 Ergebnis und formalkinetisches Modell

Ein mathematischer Ausdruck zur Beschreibung der Reaktionskinetik für die Hydroformylierung in scCO₂ mit Co₂(CO)₈ als Katalysator wurde für einen 1-Octen-Umsatzbereich zwischen 0 und 100% entwickelt. Die bestimmten partiellen Reaktionsordnungen (a, b, c und d) (s. **Tabelle 6.9**) zeigen, dass der Einfluss der 1-Octen-, H₂- und Katalysator-Konzentration positiv ist und eine erhöhte CO-Konzentration einen negativen Effekt auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit hat.

Tabelle 6.9: Berechnete partielle Reaktionsordnungen der Hydroformylierung von 1 Octen mit Co₂(CO)₈ als Katalysator.

		1-Octen		H ₂		CO		Katalysator ($\cdot 10^{-3}$)	
1	Konzentration (Mmol·L ⁻¹)	0.12	0.09	0.12	0.09	0.12	0.09	0.24	0.18
2	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Mmol _{1-Octen} ·Min ⁻¹)	0.13	0.11	0.063	0.049	2.47	3.96	0.078	0.06
3	Reaktionsordnung	a		b		c		d	
		0.56		0.90		-1.68		0.88	

Die Anpassung des formalkinetischen Modells erfolgte durch numerische Integration mit den Programmen Matlab und Simulink (s. Exp. Teil, **Kapitel 7.5.1**) und als Algorithmus wurde das „vierte Ordnung Runge-Kutta“-Verfahren verwendet. In Anlehnung an literaturbekannte Studien^{75, 96} wurde ein formalkinetisches Modell gefunden, dass in Form von **Gleichung 6.9** die experimentell ermittelte Kinetik am besten beschreibt (s. **Abbildung 6.29**).

$$-r_{\text{Modell}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-Octen}}^a \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Kat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-Octen}} \cdot c_{1\text{-Octen}})^a} \quad 6.9$$

Darin sind die Konstanten $k = 13 \text{ Mol}^{0.35} \cdot \text{L}^{0.65} \cdot \text{Min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 0.2$ und $K_{1\text{-Octen}} = 0.3$ die Parameter zur Anpassung berechneter Daten an die experimentellen Messwerte.

Der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in eine Auslegungsgleichung für einen Rührkesselreaktor eingesetzt und danach numerisch integriert. In den folgenden Unterkapiteln **6.9.2** bis **6.9.5** werden die Einflüsse der zu beschreibenden Parameter im Einzelnen diskutiert.

6.9.2 Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration

Die 1-Octen-Anfangskonzentration wurde in fünf Schritten bis zu $0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Mit Erhöhung der 1-Octen-Anfangskonzentration erhöht sich zum einen die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (s **Abbildung 6.20**).

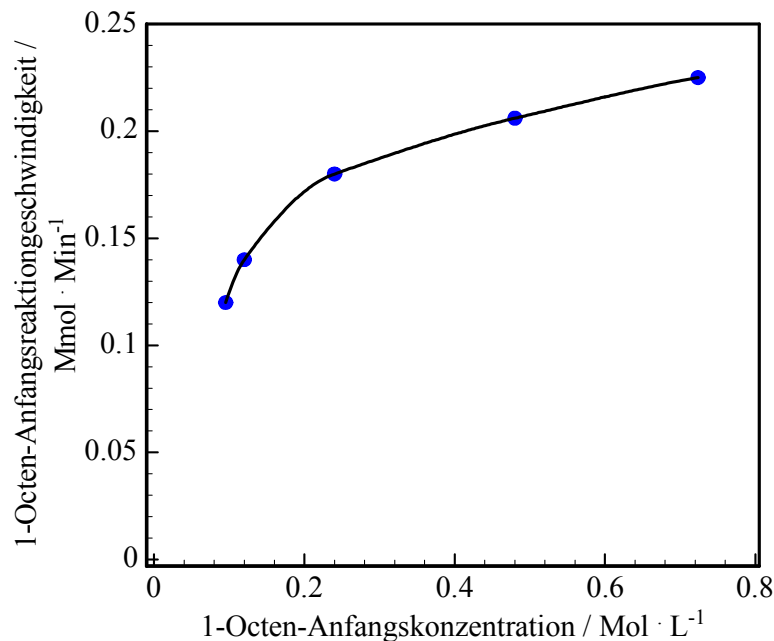
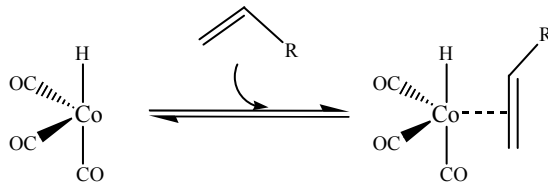


Abbildung 6.20: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der 1-Octen-Anfangskonzentration.
 $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$T = 120^{\circ}\text{C}, m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}.$$

Bei höheren Substratkonzentrationen wurde weiterhin festgestellt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit und Anfangskonzentration besteht. Um dies qualitativ zu erklären, wird der zweite Schritt des Katalysatorzyklus² herangezogen (s. **Schema 6.4**).



Schema 6.4: Olefin-Koordination an $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Die Koordination von 1-Octen ist eine Gleichgewichtsreaktion und durch Erhöhung der Olefinkonzentration wird das Gleichgewicht in Richtung des π -Komplexes verschoben. Die quantitative Beschreibung dieses Schritts (Ermittlung thermodynamischer Größen) ist in **Kapitel 6.10.3** beschrieben.

Um den Einfluss von 1-Octen auf die Kinetik zu quantifizieren, wurden 1-Octen-Anfangskonzentrationen von $0.09 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. $0.12 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eingesetzt. Die für 1-Octen berechnete partielle Reaktionsordnung beträgt 0.56 und beschreibt mit der durch das Modell wiedergegebenen Simulation (durchgezogene Linie) die experimentellen Punkte (mit Symbole) hinreichend genau (s. **Abbildung 6.21**).

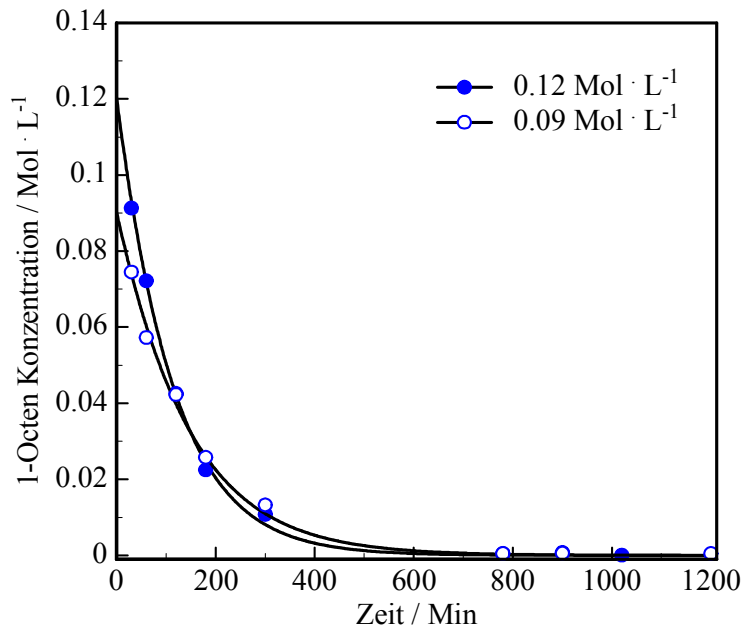


Abbildung 6.21: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-konzentration bei unterschiedlichen 1-Octen Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ist eine annähernd lineare Funktion bei niedrigen 1-Octen-Konzentrationen. Die nachfolgende Abweichung von der Linearität wird vermutlich durch eine Substratinhibierung verursacht. Oberhalb einer 1-Octen-Konzentration von $0.3 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von der 1-Octen-Anfangskonzentration unabhängig.

6.9.3 Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration

Um den Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration zu bestimmen, wurden Experimente im Konzentrationsbereich zwischen $0.09 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $0.12 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durchgeführt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt mit zunehmender H_2 -Anfangskonzentration zunächst an und ist ab einer Anfangskonzentration von $0.45 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in etwa konstant (s. **Abbildung 6.22**).

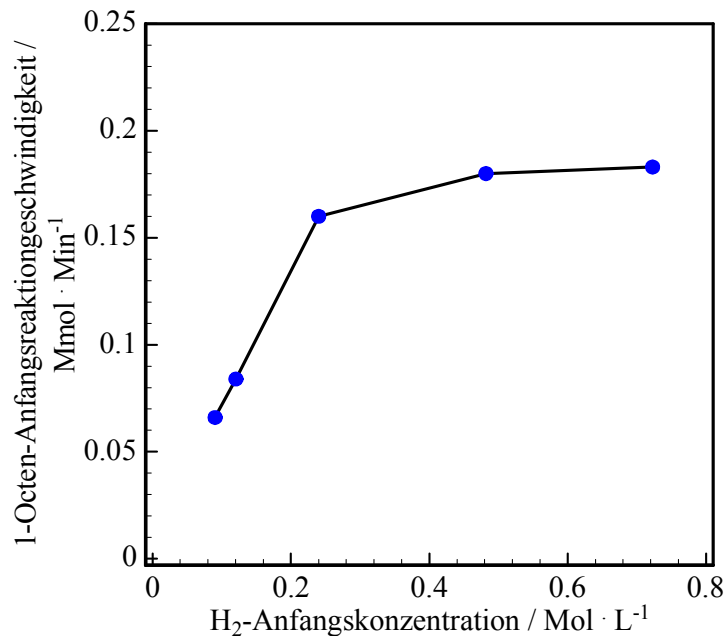
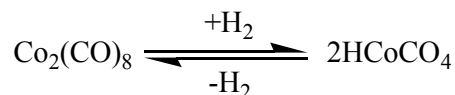


Abbildung 6.22: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der H₂-Anfangskonzentration.

$c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Eine qualitative Erklärung für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeitssteigerung durch Erhöhung der Wasserstoffkonzentration ist, dass die Bildungsgeschwindigkeiten der katalytischen Intermediate $[\text{HCo}(\text{CO})_4]^{70}$ (s. **Schema 6.5**) und $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{CO}-\text{CH}_2-(\text{C}_7\text{H}_{15})$ beschleunigt sind.



Schema 6.5

Die partielle Reaktionsordnung von 0.9 (berechnet mit H₂-Anfangskonzentrationen von 0.09 Mol·L⁻¹ und 0.12 Mol·L⁻¹) zeigt, dass die Kinetik, besonders bei niedrigen H₂-Anfangskonzentrationen, fast linear von der H₂-Anfangskonzentration abhängt. Nach Kirch und Orchin^{71, 72, 73} entspricht dieser Effekt der Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung des Präkatalysators (**Schema 6.5**). Dieses zeigt sich an der beobachteten Induktions-Periode.⁷⁴ Sobald die H₂-Anfangskonzentration einen Grenzwert übersteigt, ist der die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmende Schritt vermutlich die oxidative Addition von H₂. Nach der Simulation (durchgezogene Linie s. **Abbildung 6.23**), mit der berechneten partiellen

Reaktionsordnung, wird der experimentell gefundene Zeit-Konzentrations-Verlauf für 1-Octen (Symbole) gut wiedergegeben.

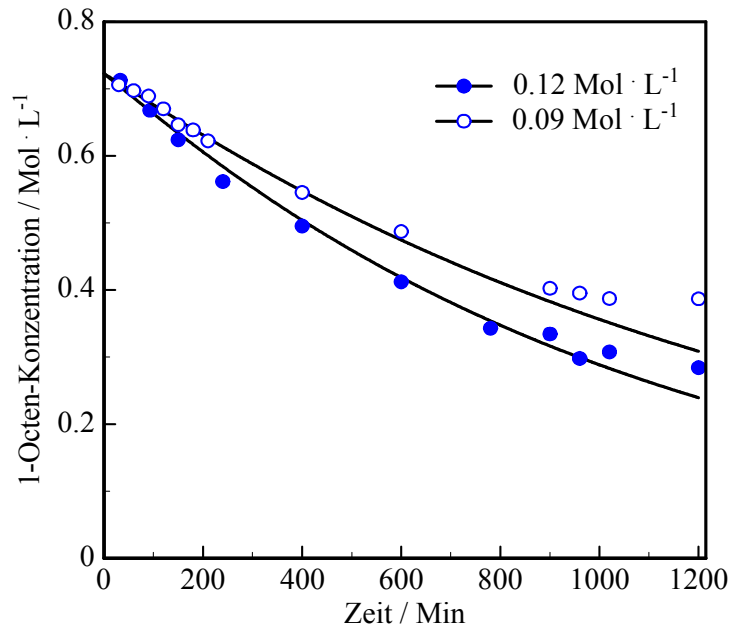


Abbildung 6.23: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-Konzentration bei unterschiedlichen H₂-Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Nur unzureichend beschrieben in dem Modell ist die Induktions-Periode, die experimentell in den ersten 120 Min gefunden wird.

6.9.4 Einfluss der CO-Konzentration

Die CO-Konzentration wurde von $0.09 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sinkt mit zunehmender CO-Konzentration (s. **Abbildung 6.24**), wohl deswegen, weil das Gleichgewicht von $\text{HCo}(\text{CO})_3$ in Richtung des resting-state $\text{HCo}(\text{CO})_4$ verschoben ist. Bei CO-Unterschuss ist die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$ sehr schnell. Gleichzeitig sind die in der Hydroformylierung notwendigen Folgeschritte (CO-Addition und -Insertion) verlangsamt. Dies führt zu verstärkter Isomerisierung und Hydrierung als parallele Reaktionen. Dieses ist in Analogie zu den Erkenntnissen von R. Tannenbaum,⁷⁴ wonach die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung

von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ mit steigender CO-Konzentration steigt und so letztlich die Bildung von n- und i-Nonanal beschleunigt.

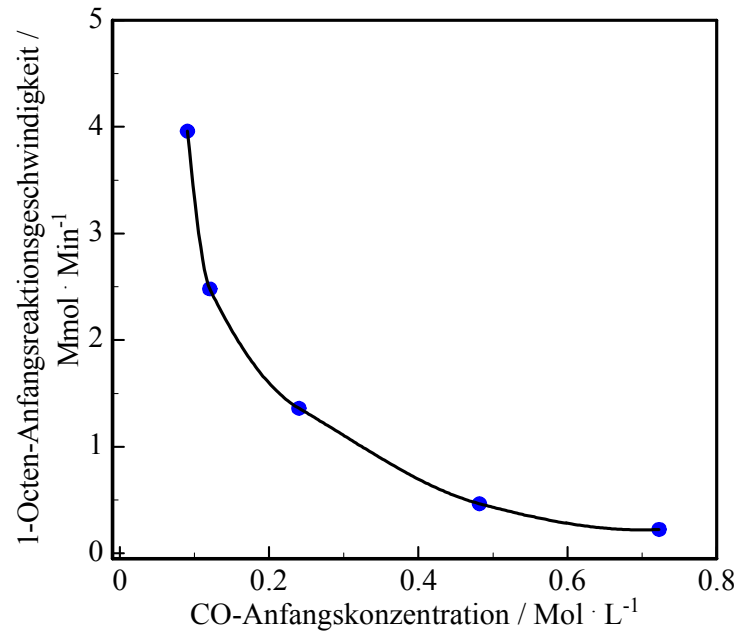


Abbildung 6.24: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der CO-Anfangskonzentration.
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Der hemmende Einfluss von CO-Konzentrationen höher als $0.1 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ drückt sich auch durch die negative Reaktionsordnung von -1.6 aus. Das Modell kann hier den Reaktionsablauf nicht vollständig beschreiben (s. **Abbildung 6.25**), weil die unter CO-Mangel auftretenden Nebenreaktionen in **Gleichung 6.9** nicht berücksichtigt sind.

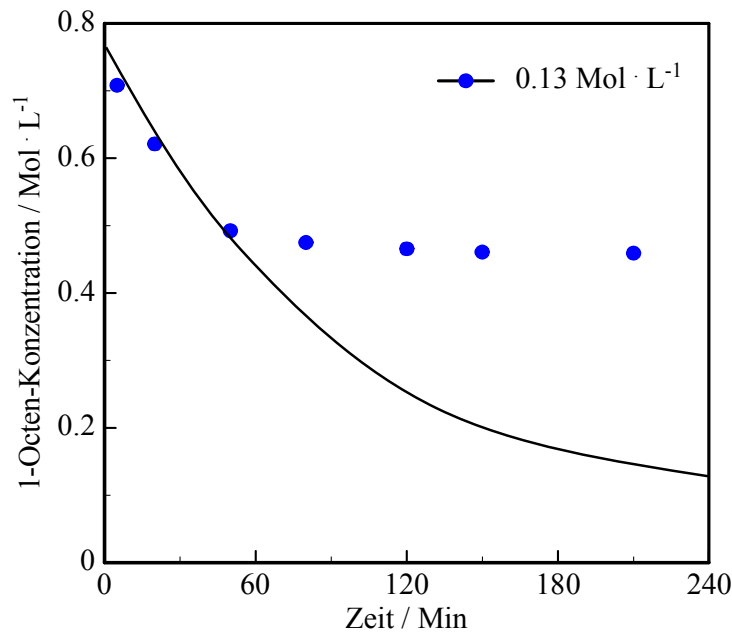


Abbildung 6.25: Vergleich zwischen dem formalkinetisches Modell (durchgezogene Linie) und dem Experiment (Symbole). (Simulation für einen Rührkesselreaktor)
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.13 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

Zusätzliche Nebeneffekte sind wahrscheinlich die Zersetzung des Katalysators und die Bildung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.⁷⁴ Dieses ist in dem formalkinetischen Modell ebenfalls nicht berücksichtigt.

6.9.5 Einfluss der Katalysatoranfangskonzentration

Der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Einfluss wurde im Anfangskonzentrationsbereich von $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ untersucht. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt mit steigender $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Anfangskonzentration, wobei die Steigung sich mit zunehmender Konzentration abflacht (s. **Abbildung 6.26**).

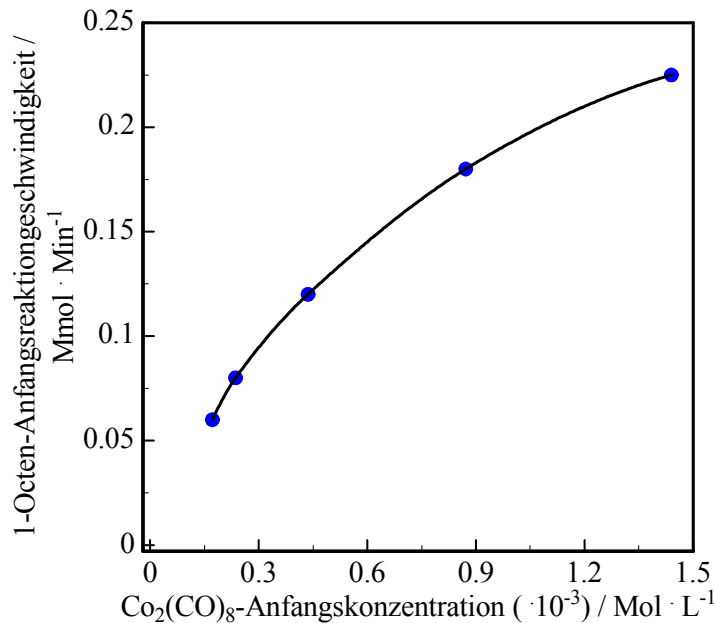


Abbildung 6.26: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Anfangskonzentration.
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung, basierend auf Messungen bei $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Anfangskonzentrationen von $0.16 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.24 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ergab einen Wert von 0.88, also annähernd eine Abhängigkeit pseudo-erster Ordnung bezüglich der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Konzentration. Akgerman et al.⁷⁵ haben für die Hydroformylierung von Propen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in scCO_2 ebenfalls eine Abhängigkeit nach pseudo-erster Ordnung gefunden, wobei für die Abweichung von einer ersten Ordnung eine unvollständige Löslichkeit des Katalysators als Ursache vermutet wurde. Andererseits geht aus den eigenen Untersuchungen hervor (s. **Kapitel 6.2**), dass $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter diesen Bedingungen einen vollständig löslichen Katalysator bildet. Außerdem zeigen unterschiedliche Olefine, 1-Propen⁷⁵ und 1-Octen (s. **Kapitel 6.2**), unter analogen Bedingungen die gleiche Abhängigkeit der Kinetik von der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Konzentration, was bedeutet, dass auch der von Akgerman vorgeschlagene Einfluss von Nebenreaktionen den experimentellen Befund nicht hinreichend erklärt.

Um den Einfluss der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Konzentration besser zu beschreiben, ist es notwendig ein entsprechendes Modell zu entwickeln, welches gleichzeitig auch den Einfluss des H_2 -, CO - und 1-Octen-Verbrauchs berücksichtigt.

Nach Simulation (**Abbildung 6.27**, durchgezogene Linie) wird die experimentell Zeitabhängigkeit der 1-Octen-Konzentration gut wiedergegeben.

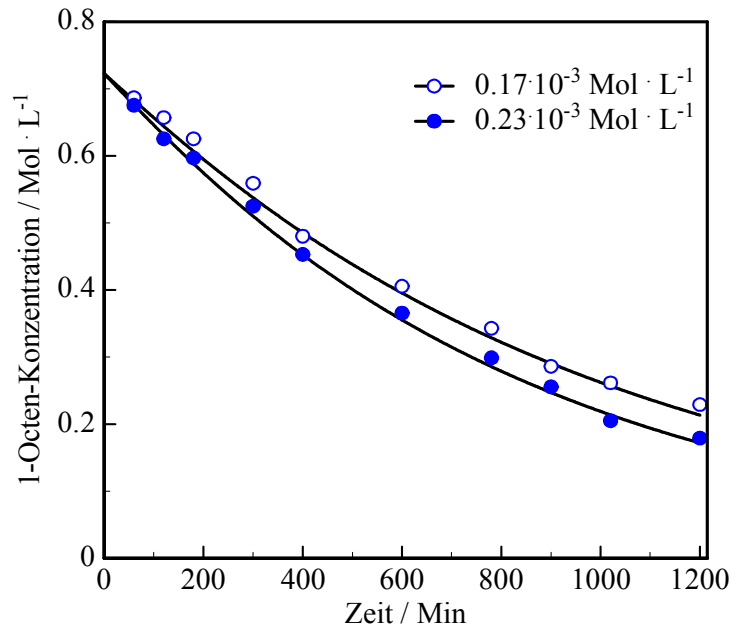


Abbildung 6.27: Reaktionsverlauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-Konzentration bei unterschiedlichen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 120^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

6.9.6 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 90°C und 150°C untersucht. Bis 80°C wird keine katalytische Aktivität beobachtet. Ab 90°C steigt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zunächst langsam, bis ab etwa 130°C eine deutliche Zunahme stattfindet (s. **Abbildung 6.28**). Bei höheren Temperaturen (über 150°C) ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur. Das n/i-Verhältnis wird von der Reaktionstemperatur ebenso beeinflusst. Die Isomerisierungs- sowie die Hydrierungsrate nimmt mit steigender Reaktionstemperatur stetig zu (s. **Kapitel 7.4.2**).

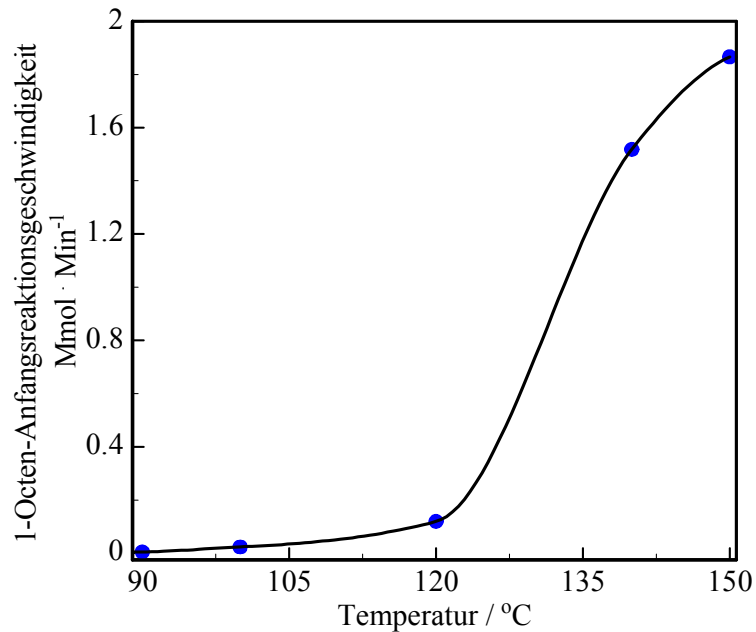


Abbildung 6.28: 1-Octen-Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur.
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$.

Nach der Berechnung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten bei 90°C, 100°C, 120°C und 150°C werden die Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ bestimmt. Aus der Auftragung von $\ln(k(T))$ gegen $1/T$ (s. **Abbildung 6.29**, Arrhenius-Plot) ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $117 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$. Im Vergleich zu dem hier ermittelten Wert liegen die in **Tabelle 6.10** aufgeführten literaturbekannten Aktivierungsenergien in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 6.10: Literaturbekannte Aktivierungsenergienwerte.

Nr.	Aktivierungsenergie ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$)	Substrat	Katalysator	Solvent
1 ⁵⁵	97.5±5.9	Propen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	scCO ₂
2 ⁷⁶	112.9...146.4	Propen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Toluol
3 ³¹	96.2	1-Hexen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Toluol
diese Arbeit	117	1-Octen	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	scCO ₂

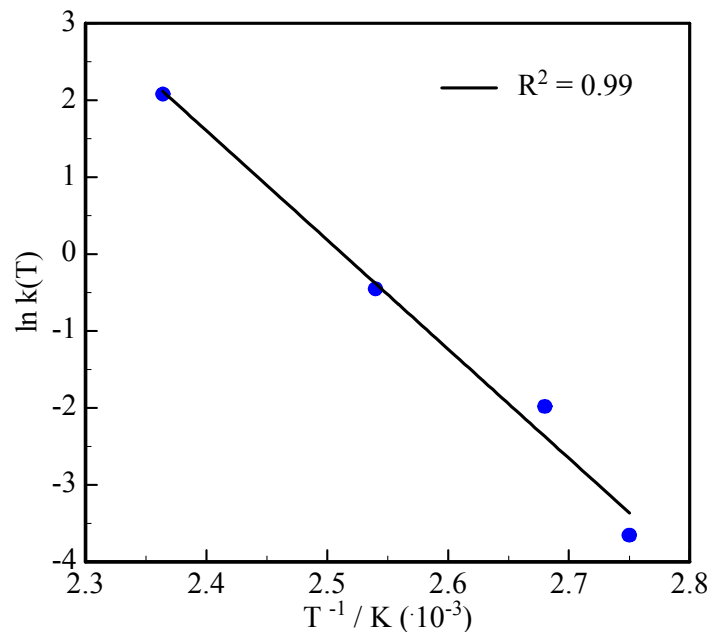


Abbildung 6.29: Arrhenius-Plot für die Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in scCO_2 .

Die berechnete Aktivierungsenergie bezieht sich hier auf die Umsetzung von 1-Octen, die nicht nur die Hydroformylierung sondern auch Parallel- und Folgereaktionen beinhaltet (für eine detailliertere Darstellung der Aktivierungsenergie bezüglich der Hydroformylierung siehe **Kapitel 6.10.3**).

6.9.7 Zusammenfassung der Formalkinetik

Das gefundene formalkinetische Modell beschreibt insgesamt gut den 1-Octen-Umsatz als Funktion der Anfangskonzentrationen von 1-Octen, H_2 , und Katalysator. Der Einfluss der CO-Anfangskonzentration, besonders bei niedrigen Anfangskonzentrationen ($< 0.12 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), wird hingegen durch das Modell nicht hinreichend gut wiedergegeben. In **Abbildung 6.30** sind die experimentell gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Hydroformylierung im Vergleich mit den nach dem Modell berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Der Korrelationskoeffizient beträgt 97%.

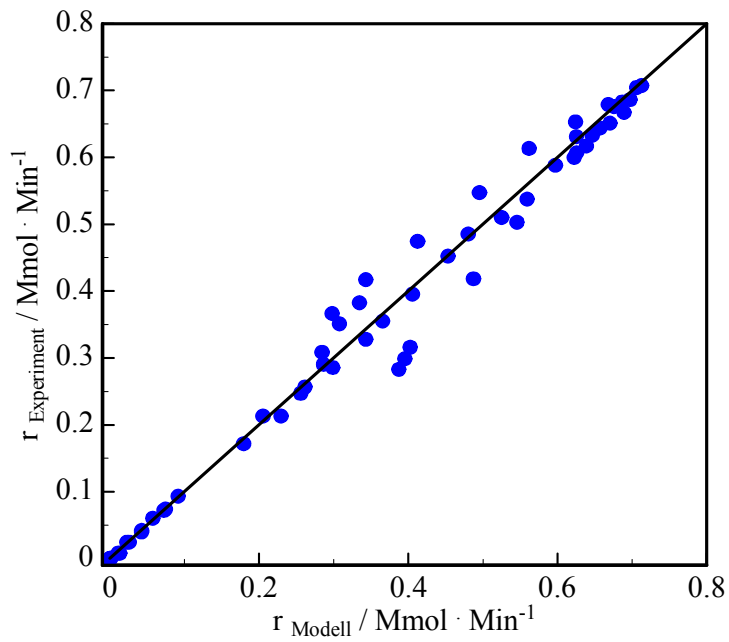


Abbildung 6.30: Vergleich zwischen experimentell gefundenen ($r_{\text{Experiment}}$) und berechneten (r_{Modell}) Reaktionsgeschwindigkeiten.

6.10 Mikrokinetik der kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO_2

Um ein vollständiges kinetisches Modell zu entwickeln, wurde der Mechanismus der Hydroformylierung über quantenmechanische Rechnungen ermittelt und hieraus die kinetischen Parameter für die Bildung von n- und i-Nonanal bestimmt.

6.10.1 Theoretische Grundlagen der quantenmechanischen Rechnungen

*Dichtefunktional-Theorie*⁷⁸

Die Dichtefunktional-Theorie, DFT ist eine quantenmechanische Methode, basierend auf den Arbeiten von Thomas-Fermi-Dirac und Slater.

Die DFT verwendet das Hohenberg-Kohn-Theorem, welches besagt, dass die Grundzustandsenergie eine Funktion der Elektronendichte ist. In den Näherungsfunktionen, welche bei DFT-Methoden verwendet werden, teilt man nach Kohn und Sham die elektronische Energie in mehrere Terme auf:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad 6.10$$

- mit:
- E^T - Term der kinetischen Energie, verursacht durch die Bewegung der Elektronen,
 - E^V - Terme der Potentialenergie und der Kern-Elektronen-Anziehung,
 - E^J - Term der klassischen (Coulomb-)Elektron-Elektron-Abstoßung,
 - E^{XC} - Austausch-Korrelations-Term, der den restlichen Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung berücksichtigt.

Alle Terme außer der Kern-Kern-Abstoßung sind Funktionale der Elektronendichte ρ . E^J wird wie folgt ausgedrückt:

$$E^J = \frac{1}{2} \cdot \iint \rho(\vec{r}_1) \cdot (\Delta r_{12}) \cdot \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad 6.11$$

- mit:
- ρ - Elektronendichte
 - r - Ortskoordinaten der Elektronen

Der Ausdruck $E^T + E^V + E^J$ entspricht der klassischen Energie der Ladungsverteilung ρ . Der Austausch-Korrelations-Term E^{XC} beinhaltet die restlichen Terme der Energie E , die aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und aus den dynamischen Korrelationen in der Bewegung von einzelnen Elektronen resultieren.

Nach Hohenberg und Kohn ist der Term E^{XC} näherungsweise durch Integrale bestimmbar, die die Spindichten und teilweise auch deren Gradienten einbeziehen:

$$E^{\text{XC}}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3 \vec{r} \quad 6.12$$

mit: ρ_α - die Spindichte des Elektrons α
 ρ_β - die Spindichte des Elektrons β
 ρ - die Gesamtelektronendichte ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

E^{XC} wird aufgeteilt in Austausch- und Korrelations-Anteile, jedoch entsprechen sie tatsächlich den gleichen und gemischten Spin-Wechselwirkungen:

$$E^{\text{XC}}(\rho) = E^{\text{X}}(\rho) + E^{\text{C}}(\rho) \quad 6.13$$

Alle drei Terme sind Funktionale der Elektronendichte. E^{X} wird als Austauschfunktional und E^{C} wird als Korrelationsfunktional bezeichnet. Beide Funktionale E^{X} und E^{C} können jeweils als lokale oder Gradienten-korrigierte Funktionale approximiert werden, wobei lokale Funktionale ausschließlich von der Elektronendichte und Gradienten-korrigierte Funktionale von der Elektronendichte sowie deren Gradienten $\nabla\rho$ abhängen. Das lokale Austauschfunktional wird in der lokalen Spindichte-Näherung (LSDA) wie folgt ausgedrückt:

$$E_{\text{LDA}}^{\text{X}} = -\frac{3}{2} \cdot \left(\frac{3}{4 \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3 \vec{r} \quad 6.14$$

Dabei ist ρ eine Funktion von \vec{r} . Diese Form wurde entwickelt, um die Austauschenergie eines einheitlichen Elektronengases zu beschreiben, sie weist aber Schwächen bei der Beschreibung von molekularen Systemen auf.

Korrelationsfunktionale sind lokal oder Gradienten-korrigiert definiert. Becke formulierte folgendes Gradienten-korrigierte Austauschfunktional, welches auf dem LDA-Austauschfunktional basiert und heutzutage vielfach verwendet wird:

$$E_{\text{Becke88}}^{\text{X}} = E_{\text{LDA}}^{\text{X}} - \gamma \cdot \int \frac{\rho^{\frac{4}{3}} \cdot X^2}{(1 + 6 \cdot X \cdot \sinh^{-1}(X))} d^3 \vec{r} \quad 6.15$$

mit: X - $\rho^{\frac{4}{3}} |\nabla\rho|$,
 γ - ist ein Parameter um die bekannten Austauschenergien der inerten Gasatome anzupassen (nach Becke; = 0.0042 Hartree)

Eine andere Form der Näherung wird nach Perdew und Wang für den lokalen Teil des Korrelationsfunktionals formuliert:

$$E^{\text{C}} = \int \rho \cdot \varepsilon_{\text{C}}(r_{\text{S}}(\rho(\vec{r})), \zeta) d^3 \vec{r} \quad 6.16$$

$$\text{mit: } r_s = \left[\frac{3}{4 \cdot \pi \cdot \rho} \right]^{\frac{1}{3}} \text{ - Dichte-Parameter,}$$

$$\xi = \frac{(\rho_\alpha - \rho_\beta)}{(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \text{ - die relative Spinpolarisation, wobei } \xi = 0 \text{ dem}$$

gleichen Anteil an α - und β -Dichten entspricht.

$\xi = 1$ entspricht der ausschließlichen Dichte von α , während $\xi = -1$ der ausschließlichen Dichte von β entspricht;

$$\varepsilon_c(r_s, \xi) = \varepsilon_c(\rho, 0) + a_c(r_s) \cdot \frac{f(\xi)}{f''(0)} \cdot (1 - \xi^4) + [\varepsilon_c(\rho, 1) - \varepsilon_c(\rho, 0)] \cdot f(\xi) \cdot \xi^4$$

$$\text{mit: } f(\xi) = \frac{\left[(1 + \xi)^{\frac{4}{3}} + (1 - \xi)^{\frac{4}{3}} - 2 \right]}{\left(2^{\frac{4}{3}} - 2 \right)}$$

Der allgemeine Ausdruck für ε_c ist abhängig von r_s und ξ . Der letzte Term erfüllt eine Interpretation für gemischte Spinbedingungen. Die folgende Funktion wird benötigt, um die Werte von $\varepsilon_c(r_s, 0)$, $\varepsilon_c(r_s, 1)$ und $a_c(r_s)$ zu berechnen:

$$G(r_s, A, \alpha_1, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, P) =$$

$$-2 \cdot A \cdot (1 + \alpha_1 \cdot r_s) \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{2 \cdot A \cdot (\beta_1 \cdot r_s^{0.5} + \beta_2 \cdot r_s + \beta_3 \cdot r_s^{1.5} + \beta_4 \cdot r_s^{P+1})} \right)$$

6.17

Gleichung 6.17 beinhaltet alle Argumente der durch Perdew und Wang gewählten Parameter für eine genaue Berechnung einheitlichen Elektronengases außer r_s .

Analog, wie zuvor für die Austausch-Funktionale beschrieben, können lokale Korrelationsfunktionale auch durch eine Gradientenkorrektur verbessert werden.

Zusammenfassend sind reine DFT-Methoden dadurch gekennzeichnet, dass ein Austauschfunktional mit einem Korrelationsfunktional kombiniert wird. Zum Beispiel wird das BLYP-Funktional aus der Kombination des Gradienten-korrigierten Austauschfunctionals von Becke mit dem Gradienten-korrigierten Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr erzeugt. Das BP86-Funktional beinhaltet dagegen das Gradienten-korrigierte Korrelationsfunktional Perdew 86.

Hybridfunktionale

Nach Becke wird in DFT-Näherungen die exakte Beschreibung der Austausch-Wechselwirkung (*Hartree-Fock-Theorie*) in Anteilen berücksichtigt. Die theoretische Grundlage ist die „Adiabatic Connection Method“ (ACM).

$$E^{xc} = \int_0^1 U_{xc}^\lambda d\lambda \quad 6.18$$

mit: λ - interelektronischer Kopplungs-Parameter, der die Elektron-Elektron-Abstoßung einschaltet

U_{xc} - potentielle Energie für den Austausch und die Korrelation

Für $\lambda = 0$ ist die Wechselwirkung im Kohn-Sham-System ausgeschaltet. Wird $\lambda = 1$ gesetzt, dann herrscht volle Wechselwirkung und das Kohn-Sham-System entspricht dem realen System. Im Allgemeinen ist $0 \leq \lambda \leq 1$.

Die **Gleichung 6.18** ist wenig praktikabel bezüglich der Umwandlung in mathematische Algorithmen. Ein Weg hierzu ist die Verknüpfung von exakter Austauschenergie E_{HF}^x mit der LSDA-Austausch-Korrelations-Energie E_{LSDA}^{xc} .

$$E^{xc} \approx 0,5 \cdot E_{HF}^x + 0,5 \cdot E_{LSDA}^{xc} \quad 6.19$$

Diese Kopplung ist unter dem Namen „half-and-half“-Theorie bekannt. Aus der Anpassung an experimentelle Daten wurde abgeleitet, dass E_{HF}^x einen kleineren und E_{LSDA}^{xc} einen größeren Faktor als 0.5 haben muss. Becke adaptierte aus diesem Grund den Formalismus des Drei-Parameter-Funktional.

$$E_{B3}^{xc} = E_{LSDA}^{xc} + c_0 \cdot (E_{HF}^x - E_{LSDA}^x) + c_x \cdot \Delta E_{B88}^x + c_c \cdot \Delta E_{PW91}^c \quad 6.20$$

Eine weitere Gradienten-Korrektur wurde von Perdew und Wang 1991 ΔE_{PW91}^c eingeführt.

Die drei Koeffizienten $c_0 = 0.20$, $c_x = 0.72$, $c_c = 0.81$ wurden semiempirisch durch Anpassung an experimentelle Daten wie Atomisierungsenergie, Ionisierungsenergien, Protonenaffinitäten und nach der G1-Methode berechnete Atomisierungsenergien für Elemente der ersten Hauptgruppe bestimmt. Diese semiempirische Kombination aus LSDA, exakter Austausch-Wechselwirkung und GGA-Termen liefert eine bessere Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Werten für Moleküle, bestehend aus Elementen der ersten bis dritten Periode, als die Berechnung mittels lokaler und nicht-lokaler Dichte-Funktional.

Es besteht weiterhin die Möglichkeit, die in den **Gleichungen 6.19** und **6.20** dargestellten DFT-Methoden mit GGA-Funktionalen für die Korrelation zu kombinieren. Das hierfür

eingeführte Akronym ist **B3-LYP**. In einer, zur ursprünglichen Formulierung in **Gleichung 6.20** etwas abgewandelte Form, setzt es sich aus folgenden Termen zusammen:

$$E_{\text{B3-LYP}}^{\text{XC}} = A \cdot E_{\text{LSDA}}^{\text{X}} + (1 - A) \cdot E_{\text{HF}}^{\text{X}} + B \cdot \Delta E_{\text{B88}}^{\text{X}} + E_{\text{VWN}}^{\text{C}} + C \cdot (E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN}}^{\text{C}}) \quad 6.21$$

mit: $(1 - A) = c_0$

Konstanten: $A = 0.80$, $B = 0.72$ und $C = 0.81$

Wird in **Gleichung 6.21** der Ausdruck $(E_{\text{LYP}}^{\text{C}} - E_{\text{VWN}}^{\text{C}})$ durch $E_{\text{P86}}^{\text{C}}$ ersetzt, gelangt man zum Hybrid-funktional **B3-P86**.

6.10.2 Berechnung von Moleküleigenschaften

Molekülgeometrie

Neben der Berechnung relativer Energien, ist die Bestimmung von Geometrieparametern eine wichtige Aufgabe. Für ihre Bestimmung reicht die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Kerne nicht aus, sondern es werden zusätzliche Algorithmen benötigt, die eine möglichst genaue Identifizierung stationärer Punkte auf der Energiehyperfläche ermöglichen. Die Charakterisierung stationärer Punkte der Kernkoordinaten erfolgt in einer $(3N-6) \times (3N-6)$ -Matrix, der so genannten Hesse-Matrix. N bezeichnet die Anzahl der Atome. Nach Diagonalisierung dieser Matrix wird die Kraftkonstante der Normalmoden der Molekülschwingungen ermittelt. Minima der Potentialhyperfläche sind dadurch gekennzeichnet, dass alle Kraftkonstanten positiv und alle Schwingungsfrequenzen reell sind. Ein Sattelpunkt erster Ordnung besitzt eine negative Kraftkonstante, entsprechend einem Übergangszustand erster Ordnung. Die zugehörige Normalmode zeigt die Richtung an, in der die beiden Minima zu finden sind, die durch den Übergangszustand verbunden werden.

Nach auf dem Newton-Raphson-Verfahren basierenden Methoden wird die Energie eines neuen Punktes $x^{(k+1)}$ auf der Potentialhyperfläche über eine Taylor-Reihen-Entwicklung um die Energie des aktuellen Punkt $x^{(k)}$ bestimmt.

$$E(x^{(k+1)}) = E(x^{(k)}) + p^{(k)} \cdot g^{(k)} + \frac{1}{2} p^{(k)} \cdot H^{(k)} \cdot p^{(k)} + \dots \quad 6.22$$

mit: $g^{(k)}$ - Gradient
 $H^{(k)}$ - Hesse-Matrix am Punkt $x^{(k)}$
 $p^{(k)}$ - Korrekturvektor

Der Korrekturvektor vom alten Punkt $x^{(k)}$ zum neuen Punkt $x^{(k+1)}$ wird nach **Gleichung 6.23** ausgedrückt durch:

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \mathbf{p}^{(k)} \quad 6.23$$

Wenn $\mathbf{x}^{(k+1)}$ ein stationärer Punkt ist, dann muss auch $\mathbf{g}^{(k+1)}$ null zu sein.

$$\mathbf{g}^{(k+1)} = \mathbf{g}^{(k)} + \mathbf{H}^{(k)} \cdot \mathbf{p}^{(k)} = 0 \Rightarrow \mathbf{p}^{(k)} = -(\mathbf{H}^{(k)})^{-1} \cdot \mathbf{g}^{(k)} \quad 6.24$$

Wenn die Schwingungsmoden exakt der harmonischen Funktion folgen, dann hat auch der Newton-Raphson-Algorithmus in einem Schritt das Minimum erreicht.

Die Unterschiede der einzelnen Verfahren liegen in der Wahl einer genäherten Hesse-Matrix und in den Verfahren zur Aktualisierung dieser Matrix im Verlauf der Optimierung.

Berechnung der Schwingungsfrequenzen

Für die Berechnung von Schwingungsfrequenzen ist die Schrödinger-Gleichung **6.25** zu lösen.

$$\hat{H}^{\text{elec}} \Psi^{\text{elec}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) = E^{\text{eff}}(\vec{\mathbf{R}}) \Psi^{\text{elec}}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \quad 6.25$$

Weil die exakte elektronische Energie sehr schwierig zu berechnen ist, wird im Normalfall ein vereinfachtes Modellpotential angenommen. Die harmonische Näherung, die einen quadratischen Verlauf der elektronischen Energie um die Gleichgewichtsgeometrie annimmt, ist das einfachste Modellpotential. Diese Potentialfunktion kann mittels einer Taylor-Reihe entwickelt werden.

$$E_e(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}_0) + \left(\frac{\partial E_e}{\partial \mathbf{R}} \right) \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \cdot \left(\frac{\partial^2 E_e}{\partial \mathbf{R}^2} \right) \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad 6.26$$

Üblicherweise ist $E_e(\mathbf{R}_0)$ nach der Definition von stationären Punkten gleich Null, so dass der erste Term aus **Gleichung 6.26** entfällt. Der dritte Term entspricht der zweiten Ableitung der elektronischen Energie nach allen Kernkoordinaten, enthält also eine (3N×3N)-Matrix. Zusammen mit allen 3N-Kernkoordinaten ist **Gleichung 6.26** eine Matrixgleichung, die über die Hesse-Matrix alle Kerne aneinander koppelt. Nach Umwandlung in massengewichtete Koordinaten und nach Diagonalisierung kann die Hesse-Matrix in eine Diagonalmatrix umgewandelt werden, so dass **Gleichung 6.26** in 3N-6 (für nicht-lineare Moleküle) bzw. 3N-5 (für lineare Moleküle) voneinander unabhängige Gleichungen für jede Normalschwingungen aufgespalten werden kann. Jede Normalschwingung entspricht dabei einem Eigenvektor der Hesse-Matrix. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung ist ein Produkt aus Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators. Die Frequenzen lassen sich nach **Gleichung 6.27** berechnen.

$$v_i = \frac{1}{2 \cdot \pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad 6.27$$

mit ε - Eigenwerte der Hesse-Matrix

Vergleiche mit experimentell bestimmten Schwingungsenergien haben gezeigt, dass eine Skalierung der berechneten Schwingungsenergien mit einem konstanten Faktor die Ergebnisse verbessert. So werden für das Hartree-Fock-Niveau die Frequenzen mit einem Faktor von 0.9 skaliert. Für Dichtefunktionalmethoden werden unskalierte Frequenzen verwendet, die in der Nähe von Faktor 1 sehr gute Übereinstimmungen mit experimentellen Daten ergeben.⁷⁹

Berechnung thermodynamischer Daten⁸⁰

Die innere Energie U , welche die Gesamtenergie des Ensembles abbildet, und die freie Enthalpie G sind zentrale Größen. Von diesen beiden Größen ausgehend ist es möglich durch Kombination und partielles Differenzieren alle weiteren thermodynamischen Größen wie Enthalpie, Entropie und Wärmekapazitäten abzuleiten. Die innere Energie und die freie Enthalpie sind mit den mikroskopischen Zuständen der Teilchen des Ensembles verknüpft.

Eine geeignete Funktion zur Berechnung der Entropie S für das Ensemble ist die Verteilungsfunktion (s. **Gleichung 6.28**).

$$S = N \cdot k_B + N \cdot k_B \cdot \ln\left(\frac{q(V, T)}{N}\right) + N \cdot k_B \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V \quad 6.28$$

Das in dieser Arbeit verwendete Programmpaket Gaussian98[®] verwendet eine spezielle Form für die Berechnung von S . Nach Division durch $n = \frac{N}{N_A}$, und Ersetzen von $N_A \cdot k_B$ mit R

ergibt sich **Gleichung 6.29**:

$$S = R \left(\ln(q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \cdot e) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) \quad 6.29$$

Die innere Energie wird aus der Verteilungsfunktion mit **Gleichung 6.30** berechnet:

$$E = N \cdot k_B \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad 6.30$$

Schließlich erfolgt die Berechnung der Wärmekapazität aus der inneren Energie nach:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} \quad 6.31$$

Zur Bestimmung der weiteren thermodynamischen Funktionen (Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie) sowie der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionsschritten muss man die

entsprechenden Summen oder Differenzen bilden. Für die Berechnung von Reaktionsenthalpien gelten dann **Gleichungen 6.32** und **6.33**.

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum_{\text{Produkt}} \Delta_f H^\circ_{\text{Produkt}}(298\text{K}) - \sum_{\text{Reaktant}} \Delta_f H^\circ_{\text{Reaktant}}(298\text{K}) \quad 6.32$$

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum_{\text{Produkt}} (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})_{\text{Produkt}}(298\text{K}) - \sum_{\text{Reaktant}} (\varepsilon_0 + H_{\text{corr}})_{\text{Reaktant}}(298\text{K}) \quad 6.33$$

Zur Berechnung der freien Energien werden folgende Ausdrücke verwendet.

$$\Delta_r G^\#(298\text{K}) = \sum_{\text{Produkt}} \Delta_f G^\#_{\text{Produkt}}(298\text{K}) - \sum_{\text{Reaktant}} \Delta_f G^\#_{\text{Reaktant}}(298\text{K}) \quad 6.34$$

$$\Delta_r G^\#(298\text{K}) = \sum_{\text{Produkt}} (\varepsilon_0 + G_{\text{corr}})_{\text{Produkt}}(298\text{K}) - \sum_{\text{Reaktant}} (\varepsilon_0 + G_{\text{corr}})_{\text{Reaktant}}(298\text{K}) \quad 6.35$$

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erfolgt nach **Gleichung 6.36**.

$$k(T) = \frac{k_B \cdot T}{h \cdot c} e^{-\frac{\Delta G^\#}{R \cdot T}} \quad 6.36$$

Die molekulare Zustandssumme beschreibt die Verteilung der Moleküle auf ihre Translations-, Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Freiheitsgrade und setzt sich aus dem Produkt der Zustandssummen der einzelnen Freiheitsgrade zusammen (s. **Gleichung 6.37**):

$$q_{\text{Molekül}} = q_t \cdot q_r \cdot q_v \cdot q_e \quad 6.37$$

Beitrag durch Translation

Die Zustandssumme q_t der Translation kann aus der quantenmechanischen Betrachtung des Teilchens im dreidimensionalen Kasten erhalten werden. Sie ist abhängig von der Temperatur, der Masse des Moleküls und dem Volumen des Kastens. Der Translationsteil der Verteilungsfunktion beträgt:

$$q_t = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k_B \cdot T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V \quad 6.38$$

$$\text{mit: } V = \frac{k_B \cdot T}{P}$$

Der Translationsteil wird für die Berechnung der Translationsentropie, der inneren Energie sowie der Wärmekapazität verwendet. Die Ausdrücke sind in **Tabelle 6.11** zusammengefasst.

Beitrag durch Rotation

Zur Bestimmung der Zustandssumme q_r muss die Schrödinger-Gleichung für einen dreidimensionalen Kreisel (**Gleichung 6.25**) gelöst werden. Für lineare Moleküle, symmetrische und sphärische Kreisel existieren relativ einfache Gleichungen und für nicht-

lineare Moleküle sehr gute Näherungsverfahren. Für lineare Moleküle beträgt der Rotationsteil der Verteilungsfunktion:

$$q_r = \frac{1}{\sigma_r} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right) \quad 6.39$$

$$\text{mit: } \Theta_r = \frac{h^2}{8 \cdot \pi^2 \cdot I \cdot k_B};$$

I - Trägheitsmoment

Die Berechnungsansätze für die Rotationsentropie, die innere Energie sowie die Wärmekapazität sind in **Tabelle 6.11** zusammengefasst.

Für nicht-lineare Moleküle beträgt der Rotationsteil die Verteilungsfunktion:

$$q_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma_r} \left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{(\Theta_{r,x} \cdot \Theta_{r,y} \cdot \Theta_{r,z})^{\frac{1}{2}}} \right) \quad 6.40$$

Der Rotationseinfluss wird für die Berechnung der Rotationsentropie, der inneren Energie sowie der Wärmekapazität verwendet. Die Ausdrücke sind in **Tabelle 6.11** zusammengefasst.

Beitrag durch Schwingung

Zur Bestimmung von q_v müssen alle Schwingungsniveaus des Moleküls bekannt sein. Die Energieniveaus der Schwingungszustände eines Oszillators ergeben sich aus der quantenmechanischen Betrachtung des harmonischen Oszillators, wobei als Kraftkonstante der Eigenwert der Hesse-Matrix des Moleküls verwendet wird. Zur Bestimmung von q_v ist eine Betrachtung der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten erforderlich. Jede von $3N-6$ oder $3N-5$ Moden (für lineare Moleküle) hat eine Temperaturschwingungseigenschaft nach $\Theta_{v,K} = \frac{h \cdot \nu_K}{k_B}$. Es gibt zwei Möglichkeiten die

Verteilungsfunktion zu berechnen, abhängig von der definierten "Null-Energie". Wenn die "Null-Energie" der so genannte „bottom of the well“ (BOT) ist, dann wird der Beitrag zur Verteilungsfunktion für eine bekannte Schwingung und die Gesamt-Schwingungsfunktion nach den **Gleichungen 6.41** bzw. **6.42** bestimmt.

$$q_{v,K} = \frac{e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{T}}} \quad 6.41$$

$$q_v = \prod_K \frac{e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{2 \cdot T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{T}}} \quad 6.42$$

Wenn das erste Schwingungs-Energieniveau gleich Null ist ($V = 0$), werden die Verteilungsfunktion für jede Schwingung und die Gesamt-Schwingungsfunktion nach den Gleichungen 6.43 bzw. 6.44 bestimmt.

$$q_{v,K} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{T}}} \quad 6.43$$

$$q_v = \prod_K \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{T}}} \quad 6.44$$

Gaussian98[®] verwendet sowohl den Ansatz nach BOT als auch nach ($V = 0$) für die Verteilungsfunktionen zur Berechnung der thermodynamischen Größen. Letztendlich beträgt die Abweichung zwischen beiden $\frac{\Theta_{v,K}}{2}$ (Nullpunkts-Schwingungsenergie). Die Ausdrücke für die Rotationsentropie, die innere Energie sowie die Wärmekapazität sind in **Tabelle 6.11** zusammengefasst.

Beitrag zu elektronischen Freiheitsgraden

Zur Berechnung von q_e wird die elektronische Verteilungsfunktion folgendermaßen formuliert:

$$q_e = \omega_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B \cdot T}} + \omega_1 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B \cdot T}} + \omega_2 \cdot e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B \cdot T}} + \dots \quad 6.45$$

mit: ω - die Entartung der Energieniveaus

ε_n - das "n"-te Energieniveau

Die Berechnung (für Raumtemperatur) in Gaussian98[®] erfolgt unter der Berücksichtigung, dass die Energie der ersten elektronisch angeregten Zustände viel größer ist als die thermische Energie $k_B \cdot T$ und die Energie für den Grundzustand Null ist. Dies vereinfacht die Verteilungsfunktion zu:

$$q_e = \omega_0 \quad 6.46$$

Der Ausdruck, der am besten die elektronische Entropie beschreibt, ist in **Tabelle 6.11** gegeben.

Tabelle 6.11: Funktionen zur Berechnung der Entropie, der inneren Energie und der Wärmekapazität.

	Entropie	Innere Energie	Wärmekapazität
Beitrag durch Translation	$S_t = R \cdot \left(\ln q_t + 1 + \frac{3}{2} \right)$	$E = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$	$C_v = \frac{3}{2} \cdot R$
Beitrag durch Rotation (linear)	$S_r = R \cdot (\ln q_r + 1)$	$E_r = R \cdot T$	$C_r = R$
Beitrag durch Rotation (nicht-linear)	$S_r = R \cdot \left(\ln q_r + \frac{3}{2} \right)$	$E_r = \frac{3}{2} \cdot R \cdot T$	$C_r = \frac{3}{2} R$
Beitrag durch Schwingung	$S_v = R \cdot \sum_K \left(\frac{\Theta_{v,K}}{\frac{T}{e^{\frac{\Theta_{v,K}}{T}} - 1}} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{v,K}}{T}} \right) \right)$	$E_v = R \cdot \sum_K \Theta_{v,K} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\Theta_{v,K}}{T}} - 1} \right)$	$C_v = R \cdot \sum_K e^{\frac{\Theta_{v,K}}{T}} \left(\frac{\Theta_{v,K}}{\frac{T}{e^{\frac{\Theta_{v,K}}{T}} - 1}} \right)^2$
Beitrag zu elektronischen Freiheitsgraden	$S_e = R \cdot (\ln q_e + 0)$	-	-

6.10.3 Berechnung des Reaktionsmechanismus der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -katalysierten Hydroformylierung von 1-Octen

Die erste theoretische Untersuchung wurde 1976⁸¹ von Grima für die Propen-Anlagerung an $\text{HCo}(\text{CO})_3$ sowie für den Einfluss elektronischer Faktoren auf die Regioselektivität der Aldehyd-Bildung mittels der CNDO-Methode durchgeführt. Später beschrieben Ziegler et al. mittels Hartree-Fock-Theorie die Zwischenprodukte und Übergangszustände für die Elementarschritte^{82, 83, 84} der Hydroformylierung. Diese frühen Studien waren insofern wenig genau, weil im Vergleich zu heute nur wenig Rechnerkapazitäten zur Verfügung standen, die verwendeten Basissätze unzureichend waren und daher nur teilweise eine Optimierung möglich war, bzw. keine Charakterisierung von Übergangszuständen und keine Elektronenkorrelation erfolgten.

Folgende methodische Ansätze wurden in der vorliegenden Arbeit verwendet:

- Alle Berechnungen wurden mit der Software Gaussian98[®] auf B3P86 Dichtefunktionsniveau (Closed Shell) mit TZV(p) als Basissatz durchgeführt.
- Es wurde in der Gasphase gerechnet,
- Die Null-Punkts-Energie-Korrektur (ZPE) in den Frequenz-Berechnungen wurde in der Gesamtenergie jeder Spezies im Mechanismus hinzugefügt.
- Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurde für die Bedingungen Temperatur (80°C, 100°C, 120°C und 150°C) und Katalysatorkonzentration ($1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) über **Gleichung 6.36** berechnet.
- Die Strukturparameter und Frequenzanalysen wurden mit der Software Molekel 4.3 bestimmt.

Die Zwischenprodukt- und Übergangszustandsgeometrien wurden ohne Symmetriebegrenzung optimiert. Auf Grundlage der Theorie des Übergangszustands wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für Bedingungen berechnet, die auch in den durchgeführten Experimenten vorlagen (s. **Gleichung 6.36**). Die vollständigen Daten zu den berechneten elektronischen Gesamtenergien, thermodynamischen Größen (Enthalpie, Entropie und Wärmekapazität) bei 353.15 K und 100 bar, den Schwingungsfrequenzen sowie Bindungslängen und -winkeln sind im Anhang aufgeführt.

Reaktionswege für die Bildung von n- und i-Nonanal.

a) Katalysatorbildung: Der erste Schritt ist die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**A**) und H_2 . Die optimierte Struktur des "resting-state" $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**B**) ist in **Abbildung 6.31** dargestellt. Thermodynamische Werte der Bildung von **B** in überkritischem CO_2 wurden 1992

experimentell von Rathke aus NMR-Messungen ermittelt:⁸⁵ Danach liegt der Wert der Bildungsenthalpie von **B** bei $19.6 \pm 0.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$. Der hier berechnete Wert ist mit $24.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ in derselben Größenordnung und zeigt, dass die angewendete Berechnungsmethode für Übergangsmetallkomplexe dieser Art geeignet ist. Vor Koordination des Olefins ist eine CO-Abspaltung notwendig. Es wurden zwei Minimumstrukturen für $\text{HCo}(\text{CO})_3$ lokalisiert, eine planare mit C_{2v} -Symmetrie (**C**) und eine trigonal-pyramidale mit C_{3v} -Symmetrie (**C'**). Die berechneten Enthalpien für die Bildung von **C** und **C'** betragen $141.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ bzw. $190.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$, entsprechend einer Differenz von $49.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$. Demzufolge ist **C** die energetisch stabilere Struktur und die Abspaltung von äquatorial koordiniertem CO aus **B** der bevorzugte Weg.⁸⁶ Die für diesen Schritt berechnete Aktivierungsenergie^{xi} ΔG^\ddagger beträgt $129.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$.

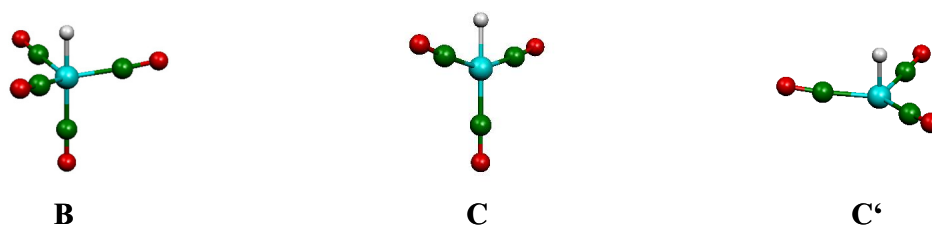


Abbildung 6.31: Perspektivprojektion von **B**, **C** und **C'**.

Für die nachfolgenden Rechnungen wurde von Struktur **C** ausgegangen.

b) Olefin-Koordination: Die Koordination von 1-Octen an **C** bildet den π -Komplex $\text{HCo}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-CH}_2=\text{C}_7\text{H}_{14})$ (**D**). Die resultierenden Komplexe **D** werden (auch für die Beschreibung der weiteren Elementarschritte) mit den Indizes L (linear) und v (verzweigt) bezeichnet. Es resultieren zwei Minimum-Strukturen **D_L** und **D_v**, mit dem $\text{C}=\text{C}$ -Fragment senkrecht zur Co-H -Bindung. Aus **TS1** bzw. **TS2** erfolgt dann im nachfolgenden Schritt die Insertion in die Co-H -Bindung. Die berechneten Strukturen sind in **Abbildung 6.32** dargestellt, die Relation der freien Energien verdeutlicht **Abbildung 6.33**.

^{xi} ΔG^\ddagger wurde für den Schritt **B** \rightarrow **C** auch mittels B3LYP(6-311G+/(d)) berechnet: Es ergibt sich mit $139.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ein sehr ähnlicher Wert.

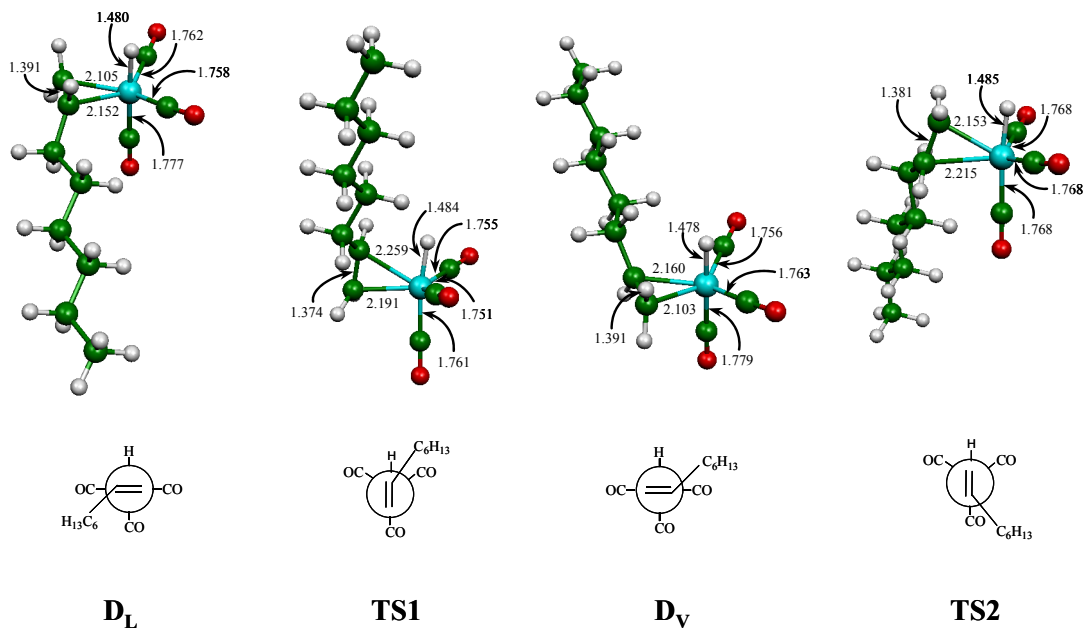


Abbildung 6.32: Perspektiv- und Newmanprojektionen von D_L , $TS1$, D_V und $TS2$ (Ausgewählte Atomabstände in Å).

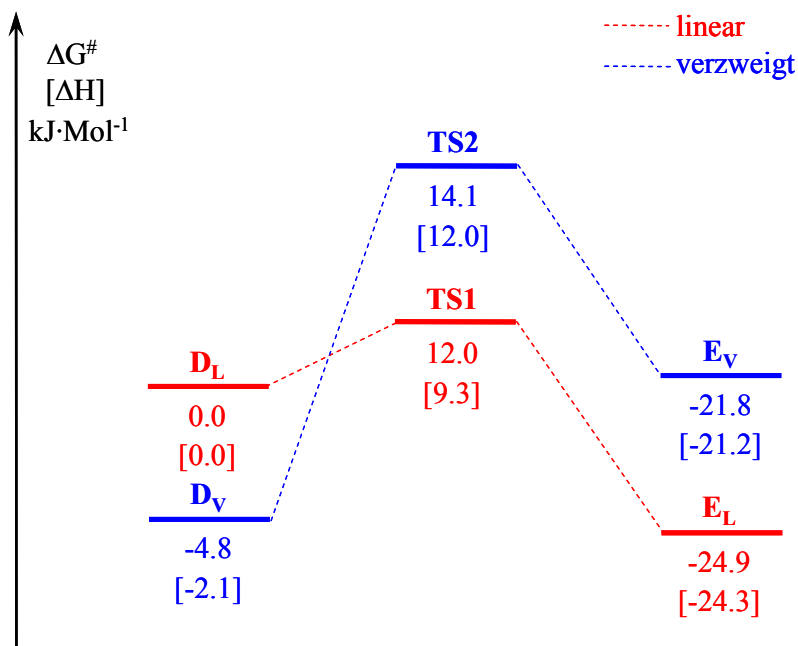


Abbildung 6.33: Profil der Änderung von freier Energie und Enthalpie (kJ·Mol⁻¹) der Olefin-Koordination.

Der energetische Unterschied der Konformationen D_L und D_V ist sterisch bedingt. Die Energien der entsprechenden Übergangszustände $TS1$ und $TS2$ liegen mit 12.0 bzw. 14.1 kJ·Mol⁻¹ höher als in D_L bzw. D_V . Die Diederwinkel (C=C-Co-H) in $TS1$ (-6.4°) bzw. $TS2$ (-179.5°) unterscheiden sich im Vergleich mit D_L (88.5°) bzw. D_V (176.4°) signifikant,

entsprechend unterschiedlich sind die Abstände zwischen Kobalt und dem C=C-Fragment von 2.152 / 2.105 Å (**D_L**) bzw. 2.160 / 2.103 Å (**D_V**) im Vergleich mit 2.259 / 2.191 Å (**TS1**) bzw. 2.215 / 2.153 Å (**TS1**). In den Konformeren **D_L** und **D_V** sind die H-Co-C_{axial}-Winkel mit 177.7° bzw. 176.3° im Vergleich zu **TS1** (171.8°) bzw. **TS2** (170.7°) aufgeweitet. Die Olefin-Insertion in die Co-H-Bindung kann auf zwei Weisen erfolgen, entweder über **TS1** in Richtung des Markovnikov- oder über **TS2** in Richtung des anti-Markovnikov-Produkts führend.^{87, 77}

c) Olefin-Insertion: Aus **TS1** und **TS2** erfolgt jeweils eine Hydridverschiebung.⁸⁷ **E_L** und **E_V** besitzen jeweils verzerrt trigonal-bipyramidale Strukturen. Wie in **Abbildung 6.33** dargestellt, betragen die Aktivierungsenergien der Insertionsschritte $\Delta G^\ddagger = 12.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ (**D_L** über **TS1** nach **E_L**) und $\Delta G^\ddagger = 18.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ (**D_V** über **TS2** nach **E_V**). Dieser Energieunterschied erscheint recht gering um die experimentell ermittelte Regioselektivität zu erklären. Für die Hydroformylierung von Propen mit $\text{HCo}(\text{CO})_3$ schlugen Grima et al.⁷⁷ als Ursache der Regioselektivität unterschiedliche Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen der C=C- und der Co-H-Einheit in den Intermediaten vor, wonach die Bildung des linearen Produkts bevorzugt wäre.

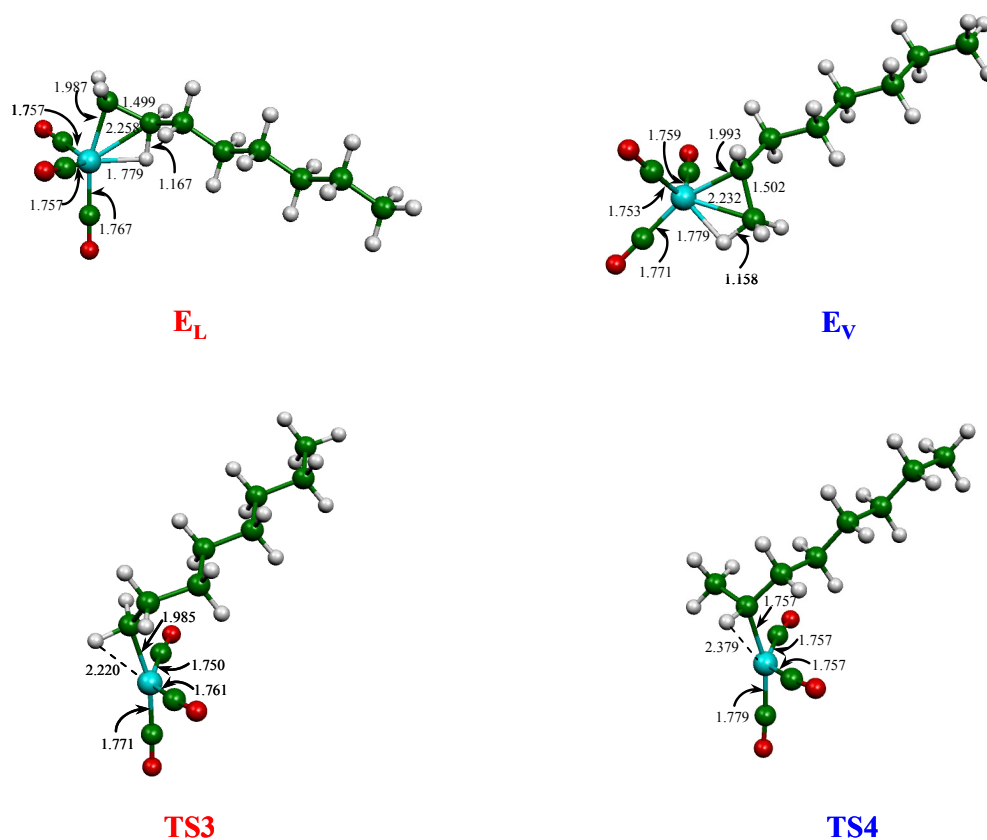


Abbildung 6.34: Perspektivprojektion von **E_L**, **E_V**, **TS3** und **TS4** (Ausgewählte Atomabstände in Å).

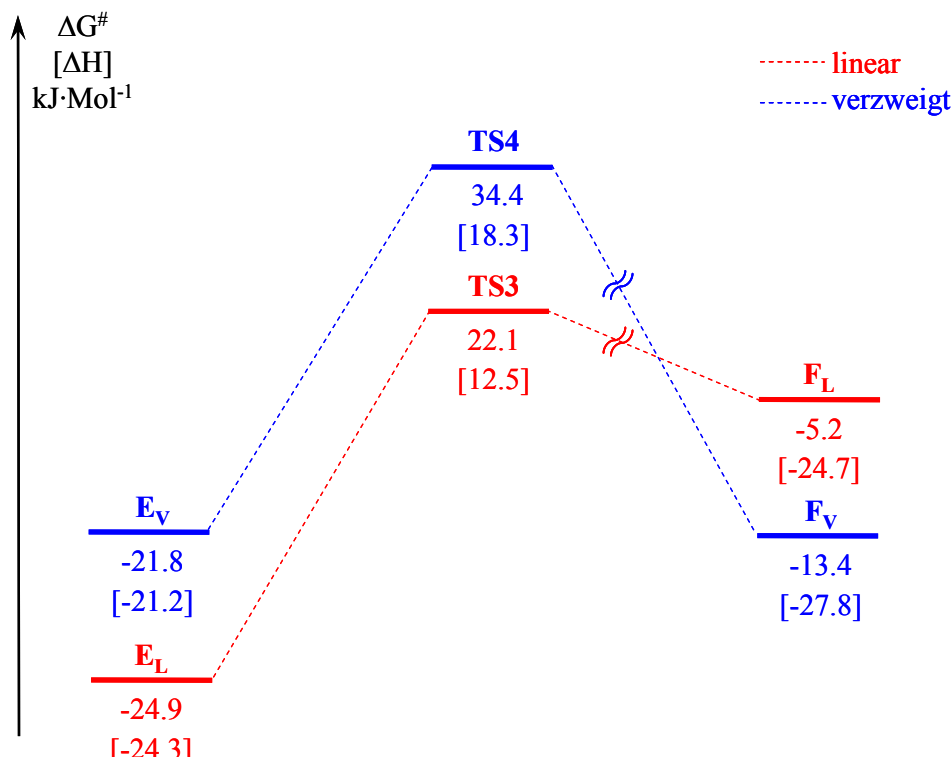


Abbildung 6.35: Profil der Änderung von freier Energie und Enthalpie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die Olefin-Insertion.

d) CO-Addition und -Insertion: Über die Übergangszustände $TS3$ (E_L über $TS3$ nach F_L) und $TS4$ (E_V über $TS4$ nach F_V) werden jeweils die CO-Addition und -Insertion eingeleitet. Die Strukturen, Energien und freien Energien der an der CO-Addition und -Insertion beteiligten Spezies sind in den **Abbildungen 6.36** und **6.37** dargestellt. Die Koordination von CO unter Aufhebung der agostischen Wechselwirkung erfolgt an den freien Koordinationsstellen der 16e-Komplexe über die Übergangszustände $TS3$ und $TS4$. F_L und F_V sind die energetischen Minimum-Strukturen von $(C_8H_{17})Co(CO)_4$ auf den Reaktionspfaden zum linearen bzw. zum verzweigten Produkt. Die Aktivierungsbarrieren betragen $\Delta G^\ddagger = 47.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $\Delta G^\ddagger = 56.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was bedeutet, dass die Olefin-Insertion maßgeblich die Regioselektivität bestimmt.

Der nächste Schritt ist die CO-Insertion^{xii}. $TS5$ bzw. $TS6$ sind die jeweiligen Übergangszustände für die Bildung der Komplexe G_L bzw. G_V . Die Geometrien von $TS5$ bzw. $TS6$ sind jeweils verzerrt-tetraedrisch mit η^1 -Koordination der Acylgruppe. Der Schritt von F_L über $TS5$ zu G_L ist endotherm ($\Delta H = -10.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit einer Aktivierungsbarriere von

^{xii} Zwei energetische Minimum-Strukturen von $(C_8H_{17}CO)Co(CO)_3$, F'_L und F'_V (s. Anhang), jeweils mit η^2 -Koordination der Acylgruppe wurden identifiziert. Es wurde kein Übergangszustand gefunden, der zu F'_L bzw. F'_V führt. Die Bildung dieser Strukturen erfolgt nach Rotation von $C_8H_{17}-CO$ um die $Co-C_{acyl}$ -Achse (bei Stabilisierung durch $\eta^2-O=C$ -Koordination).

$\Delta G^\ddagger = 10.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, während im Vergleich der analoge Schritt von F_V über $TS6$ zu G_V thermisch neutral ist ($\Delta H = +0.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und mit $\Delta G^\ddagger = 20.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ eine höhere Barriere aufweist.

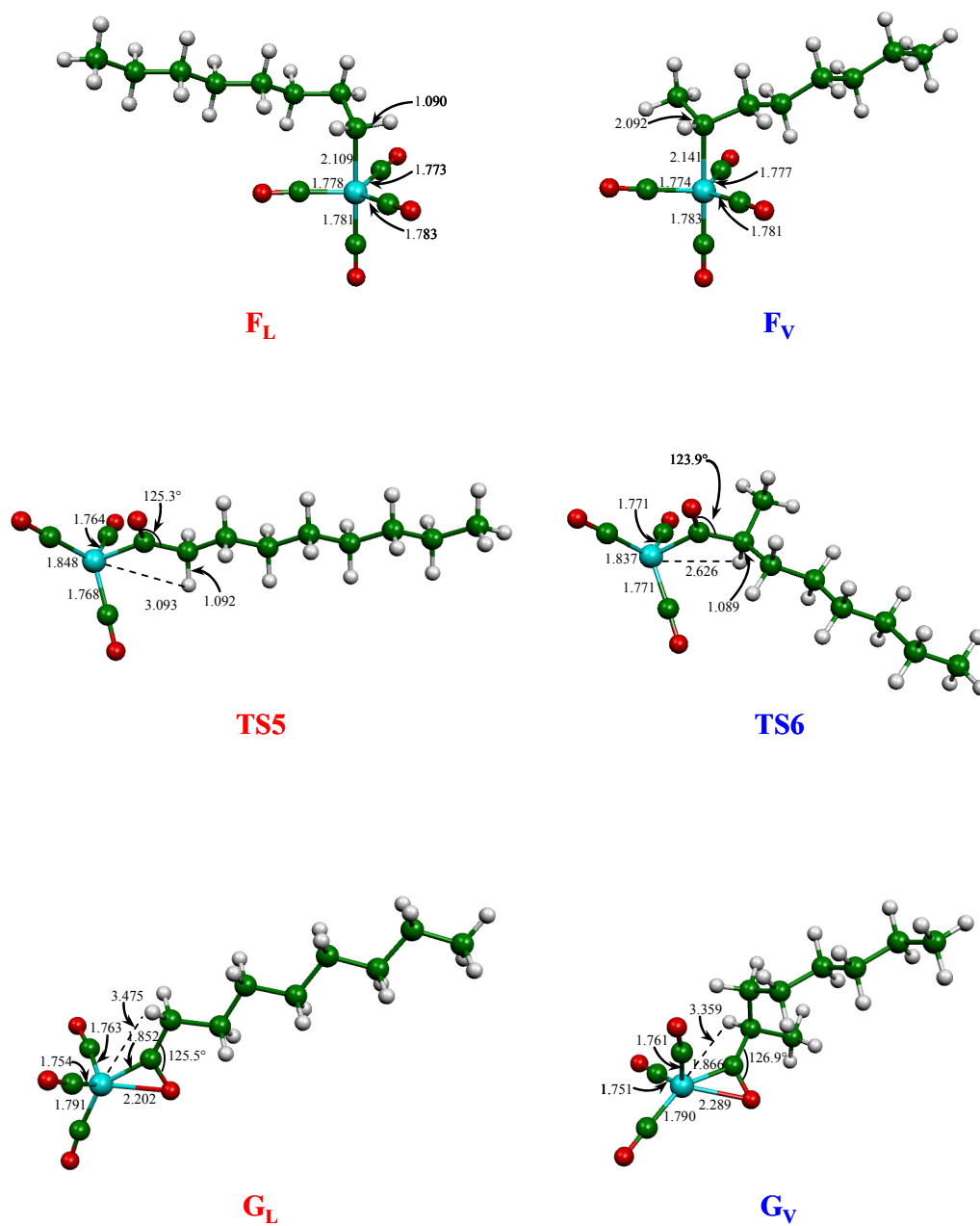


Abbildung 6.36: Perspektivprojektionen von F_L , F_V , $TS5$, $TS6$, G_L und G_V , (Ausgewählte Atomabstände in Å).

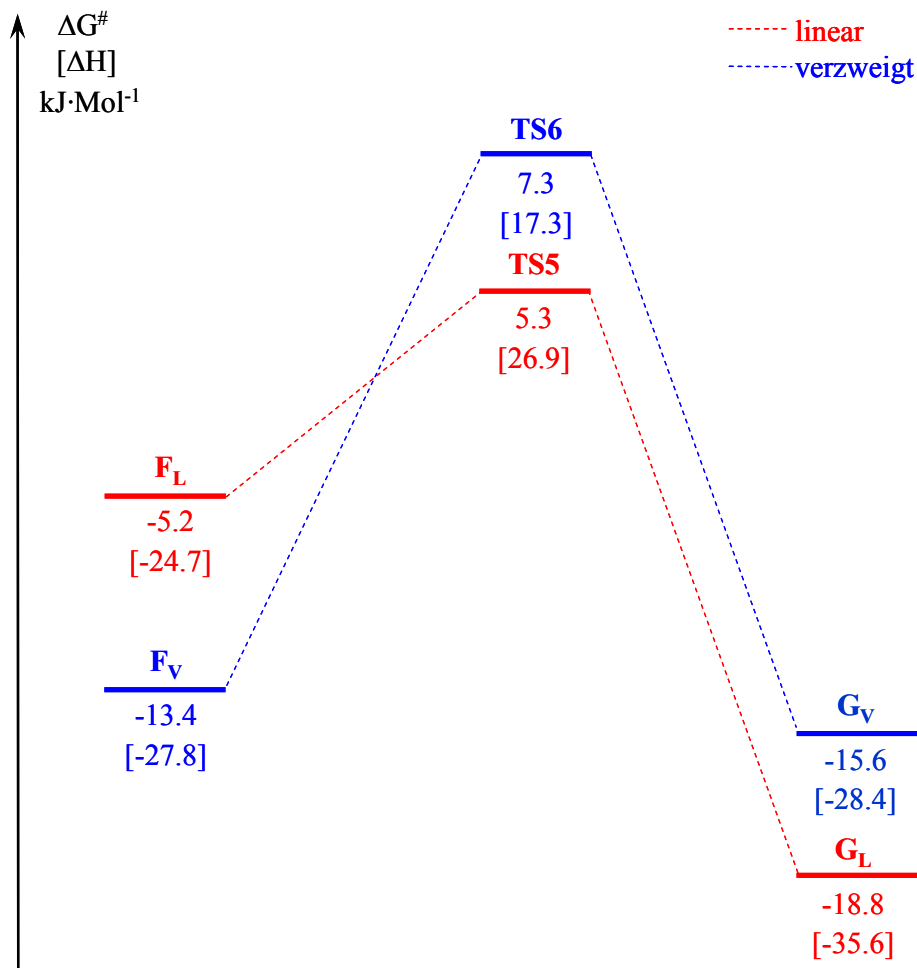


Abbildung 6.37: Profil der Änderung von freier Energie und Enthalpie ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$) für die CO-Addition und -Insertion.

e) Oxidative H₂-Addition: Die Addition von H₂ an die koordinativ ungesättigten 16e-Komplexe **G_L** und **G_V** führt zunächst zu den Diwasserstoff-Komplexen (C₈H₁₇CO)Co(CO)₃(η²-H₂) **H_L** und **H_V**. Wie in **Abbildung 6.38** dargestellt, wurden entsprechend zwei Übergangszustände, **TS7** bzw. **TS8**, lokalisiert. Die Acylgruppe in **TS7** bzw. **TS8** ist jeweils um die Co-C_{acyl}-Bindung gedreht^{xiii}. Die Berechnungen zeigen, dass **TS7**^{xiv} im Vergleich zu **TS8** energetisch etwas höher liegt und der Weg über **TS7** mit 5.8 $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ eine höhere Aktivierungsbarriere besitzt (s. **Abbildung 6.40**).

^{xiii} Es wurde zwei weitere Übergangszustände lokalisiert, **TS7'** bzw. **TS8'**, welche aber höhere Aktivierungsbarrieren von 18.4 $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ bzw. 2.4 $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ aufweisen. **TS7'** liegt im Vergleich zu **TS8'** mit 10.2 $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ energetisch niedriger (s. Anhang). Auf Grund der höheren Aktivierungsbarrieren werden **TS7'** bzw. **TS8'** in den weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

^{xiv} Die Reaktionsweg von **G_L** zu **H_L** wurde auch mit der Methode B3LYP/6-311+G(d) berechnet, wobei die Aktivierungsbarriere 93.7 $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ beträgt. Die mit der Methode B3P86/TZP(p) berechnete Geometrie ist ähnlich (s. **Kapitel 8, Tabellen 8.37** und **8.41**).

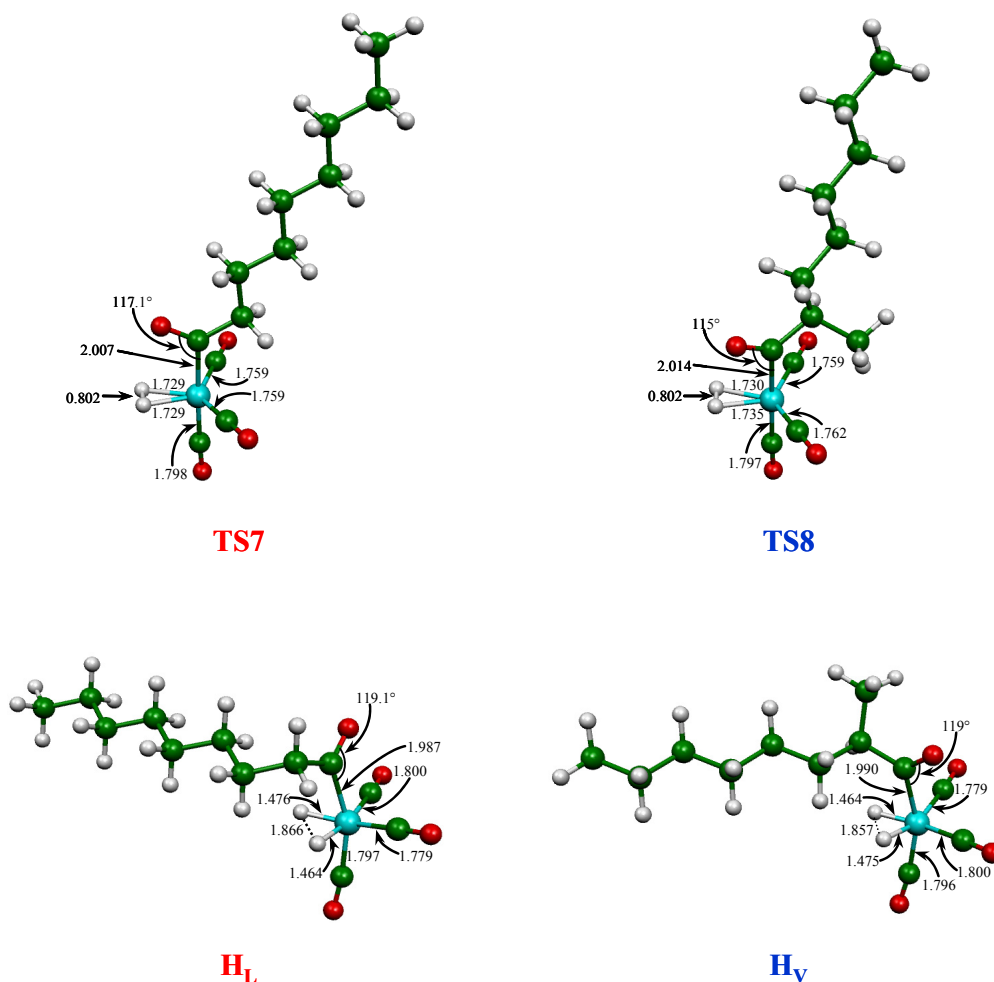


Abbildung 6.38: Perspektivprojektionen von **TS7**, **TS8**, **H_L** und **H_V** (Ausgewählte Atomabstände in Å).

Die Wege von **G_L** zu **H_L** bzw. **G_V** zu **H_V** durch die Übergangszustände **TS7** bzw. **TS8** unterscheiden sich in ihren Aktivierungsbarrieren von 71.6 kJ·Mol⁻¹ bzw. 81.8 kJ·Mol⁻¹, sind aber mit $\Delta H = 48.3$ kJ·Mol⁻¹ bzw. $\Delta H = 42.5$ kJ·Mol⁻¹ ähnlich exotherm (s. **Abbildung 6.40**). Die Übertragung des Hydrids auf das C-Atom der Acylgruppe erfolgt über die Übergangszustände **TS9** bzw. **TS10**, gefolgt von der reduktiven Eliminierung zu 1-Nonanal bzw. i-Nonanal als den Endprodukten der Hydroformylierung, dargestellt in **I_L** und **I_V**, wo die Abspaltung der Produkte von HCo(CO)₃ bereits vollzogen ist (s. **Abbildung 6.39**). In beiden Fällen sind diese Schritte endotherm, sowohl von **H_L** zu **I_L** ($\Delta H = -67.8$ kJ·Mol⁻¹) als auch von **H_V** zu **I_V** ($\Delta H = -64.3$ kJ·Mol⁻¹). Die Aktivierungsbarrieren betragen 32.9 kJ·Mol⁻¹ bzw. 41.5 kJ·Mol⁻¹ (s. **Abbildung 6.40**).

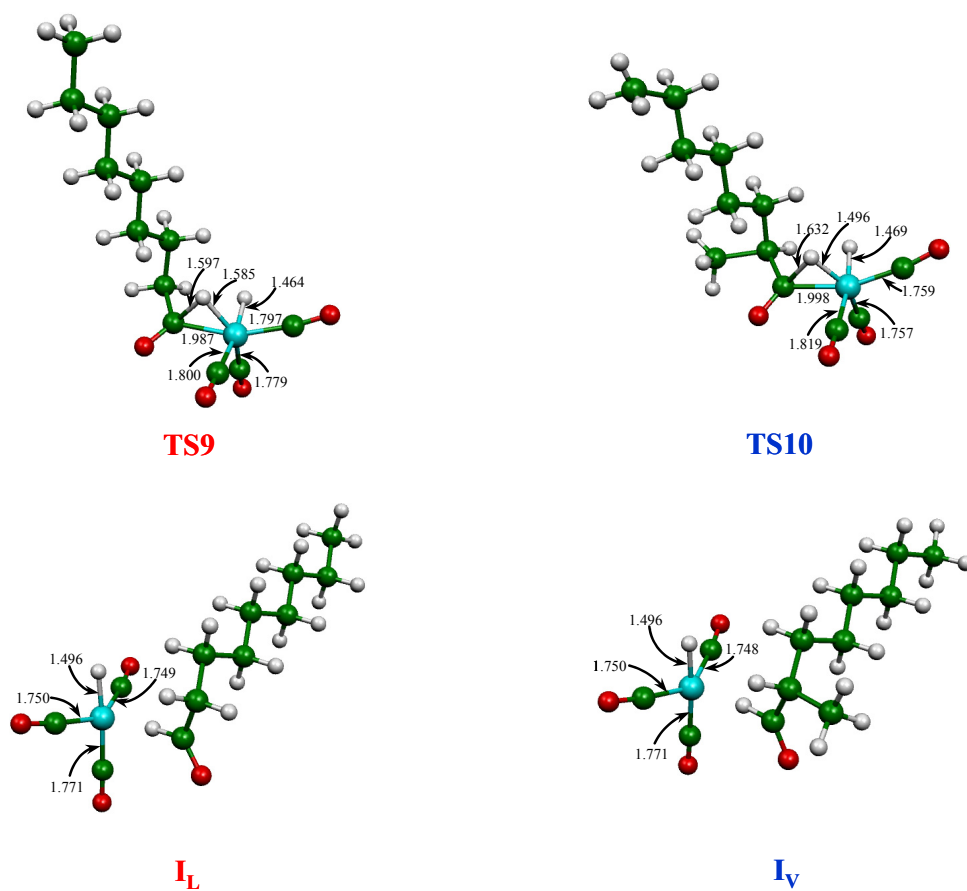


Abbildung 6.39: Perspektivprojektionen von **TS9**, **TS10**, **I_L** und **I_V** (Ausgewählte Atomabstände in Å).

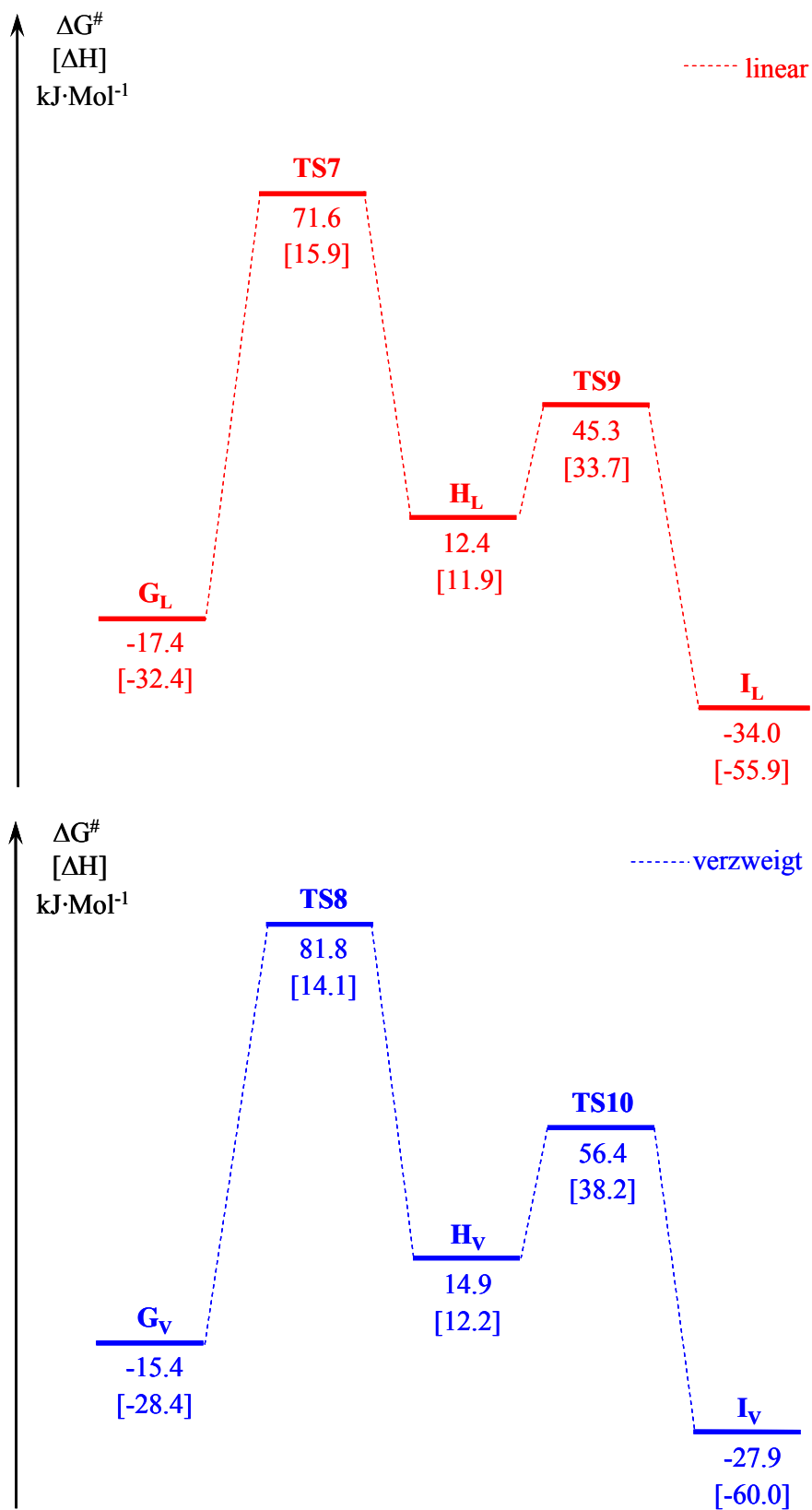


Abbildung 6.40: Profil der Änderung von freier Energie und Enthalpie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) für die oxidative Addition von H_2 .

Die Ergebnisse für den Gesamtzyklus der Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{HCo}(\text{CO})_3$ als Katalysator sind zusammenfassend in **Abbildung 6.41** dargestellt.

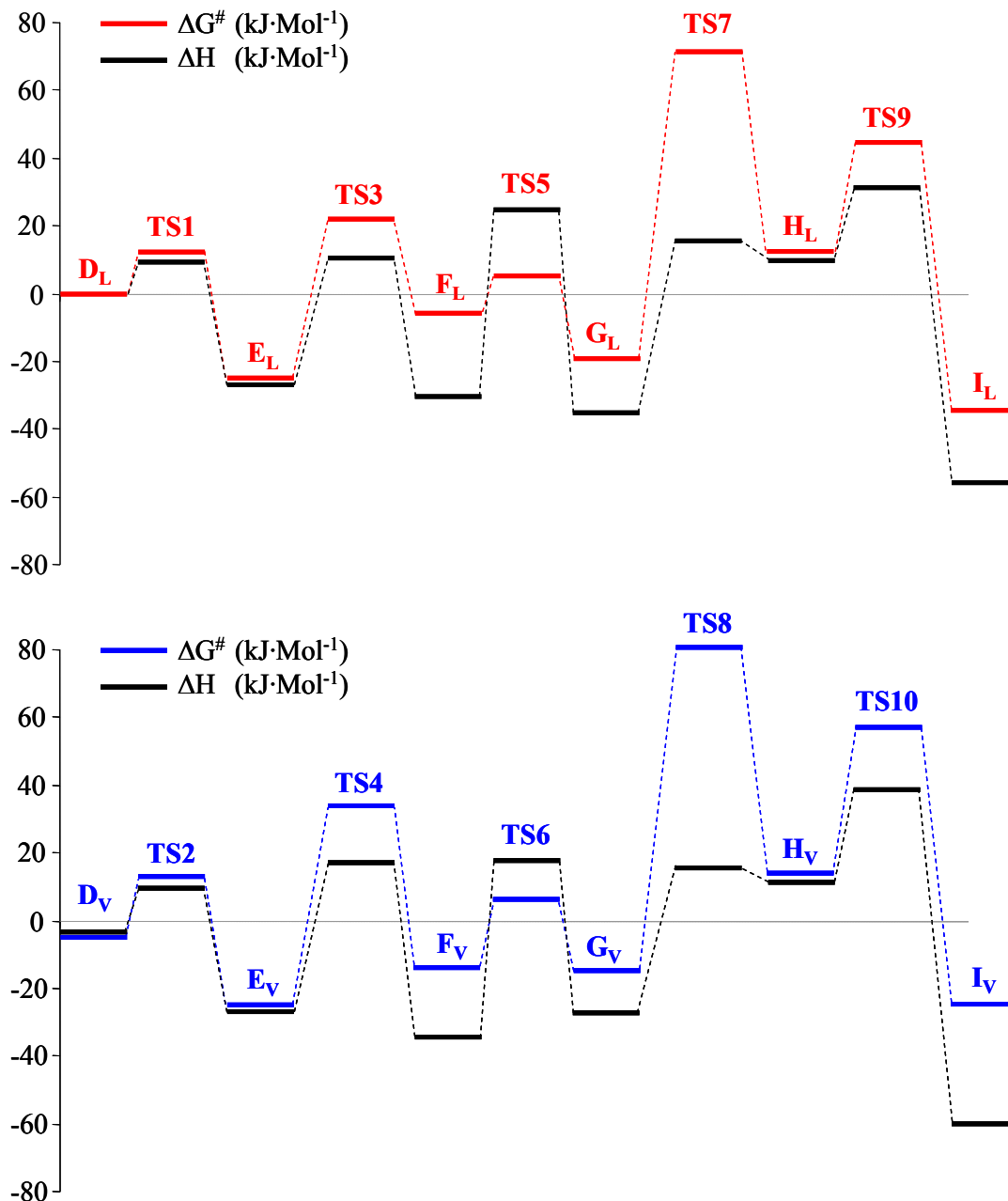


Abbildung 6.41: Profil der Hydroformylierung als Änderung von freier Energie und Enthalpie ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$) (oben: Bildung von n-Nonanal; unten: Bildung von i-Nonanal).

Die Olefin-Insertion (Bildung von E_L bzw. E_V) ist reversibel weil sowohl Hin- als auch Rückreaktionen kleine Aktivierungsenergien besitzen. Dieser reversible Prozess steht gleichzeitig in Zusammenhang mit der Olefinisomerisierung.⁸⁷ Die nachfolgende CO-Addition zum Acylkomplex ist ein thermodynamisch gesteuerter Schritt und die relative

Stabilität der Komplexe \mathbf{F}_L und \mathbf{F}_V sollte daher für Regioselektivität verantwortlich sein. Die Berechnungen zeigen, dass, wie experimentell gefunden, die Bildung des linearen Produkts bevorzugt ist.⁸⁷ Außerdem ist literaturbekannt, dass η^2 -O=C-Acylkomplexe sich im Experiment als sehr stabil gegen eine H_2 -Addition erweisen.^{84, 88, 89} Die H_2 -Addition (Bildung von \mathbf{H}_L und \mathbf{H}_V) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Zyklus, im Gegensatz zu der von anderen Autoren vorgeschlagenen oxidativen H_2 -Addition.⁸⁷ Die oxidative H_2 -Addition von \mathbf{G}_L zu \mathbf{I}_L ($\Delta H = -23.5 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$) bzw. von \mathbf{G}_V zu \mathbf{I}_V ($\Delta H = -31.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$) sind jeweils endotherme Reaktionen.

Die Gesamtreaktionen der 1-Octen Hydroformylierung (von \mathbf{D}_L nach \mathbf{I}_L bzw. von \mathbf{D}_V nach \mathbf{I}_V) zur Bildung von n- und i-Nonanal sind ähnlich endotherm (mit $\Delta H = -57.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ bzw. $\Delta H = -55.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$).

Aus den berechneten thermodynamischen Daten aller Elementarschritte in der Bildung von n- und i-Nonanal wurden nachfolgend die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten (k_i und k_{-i}) bestimmt und ihre Konsistenz über die Erstellung eines nicht-linearen kinetischen Modells geprüft. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind in den **Tabellen 6.12 bis 6.21** wiedergegeben.

Tabelle 6.12: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den linearen Reaktionsweg ($T = 80^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$)	ΔH ($\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$)	k_i (s^{-1})	k_{-i} (s^{-1})
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_L \leftrightarrow \mathbf{TS1} \leftrightarrow \mathbf{E}_L$	12.0	9.3	$4.5 \cdot 10^{13}$	$9.1 \cdot 10^9$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_L + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS3} \leftrightarrow \mathbf{F}_L$	47.0	36.8	$2.9 \cdot 10^8$	$2.4 \cdot 10^{11}$
3	$\mathbf{F}_L \leftrightarrow \mathbf{TS5} \leftrightarrow \mathbf{G}_L$	10.5	51.6	$7.4 \cdot 10^{13}$	$7.2 \cdot 10^{11}$
H_2 -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_L + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS7} \leftrightarrow \mathbf{H}_L$	89.0	48.3	$1.8 \cdot 10^2$	$4.6 \cdot 10^6$
5	$\mathbf{H}_L \leftrightarrow \mathbf{TS9} \rightarrow \mathbf{I}_L$	32.9	21.8	$3.6 \cdot 10^{10}$	$4.9 \cdot 10^3$

Tabelle 6.13: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den verzweigten Reaktionsweg ($T = 80^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_V \leftrightarrow \mathbf{TS2} \leftrightarrow \mathbf{E}_V$	18.9	14.1	$4.2 \cdot 10^{12}$	$1.3 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_V + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS4} \leftrightarrow \mathbf{F}_V$	56.2	39.5	$1.3 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^8$
3	$\mathbf{F}_V \leftrightarrow \mathbf{TS6} \leftrightarrow \mathbf{G}_V$	20.7	45.1	$2.3 \cdot 10^{12}$	$1.1 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_V + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS8} \leftrightarrow \mathbf{H}_V$	97.2	42.5	$1.1 \cdot 10^1$	$3.4 \cdot 10^5$
5	$\mathbf{H}_V \leftrightarrow \mathbf{TS10} \rightarrow \mathbf{I}_V$	41.5	26.0	$1.9 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^3$

Tabelle 6.14: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den linearen Reaktionsweg ($T = 100^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_L \leftrightarrow \mathbf{TS1} \leftrightarrow \mathbf{E}_L$	12	9.3	$5.9 \cdot 10^{13}$	$1.9 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_L + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS3} \leftrightarrow \mathbf{F}_L$	47.0	36.8	$7.3 \cdot 10^8$	$4.2 \cdot 10^{11}$
3	$\mathbf{F}_L \leftrightarrow \mathbf{TS5} \leftrightarrow \mathbf{G}_L$	10.5	51.6	$9.4 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_L + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS7} \leftrightarrow \mathbf{H}_L$	89.0	48.3	$9.7 \cdot 10^2$	$1.4 \cdot 10^7$
5	$\mathbf{H}_L \leftrightarrow \mathbf{TS9} \rightarrow \mathbf{I}_L$	32.9	21.8	$6.9 \cdot 10^{10}$	$2.2 \cdot 10^4$

Tabelle 6.15: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den verzweigten Reaktionsweg ($T = 100^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_V \leftrightarrow \mathbf{TS2} \leftrightarrow \mathbf{E}_V$	18.9	14.1	$6.3 \cdot 10^{12}$	$2.6 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_V + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS4} \leftrightarrow \mathbf{F}_V$	56.2	39.5	$3.8 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^8$
3	$\mathbf{F}_V \leftrightarrow \mathbf{TS6} \leftrightarrow \mathbf{G}_V$	20.7	45.1	$3.5 \cdot 10^{12}$	$1.7 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_V + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS8} \leftrightarrow \mathbf{H}_V$	97.2	42.5	$6.8 \cdot 10^1$	$1.2 \cdot 10^6$
5	$\mathbf{H}_V \leftrightarrow \mathbf{TS10} \rightarrow \mathbf{I}_V$	41.5	26.0	$4.3 \cdot 10^9$	$5.9 \cdot 10^3$

Tabelle 6.16: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den linearen Reaktionsweg ($T = 120^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D_L} \leftrightarrow \mathbf{TS1} \leftrightarrow \mathbf{E_L}$	12.0	9.3	$7.5 \cdot 10^{13}$	$3.7 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E_L} + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS3} \leftrightarrow \mathbf{F_L}$	47.0	36.8	$1.7 \cdot 10^9$	$6.9 \cdot 10^{11}$
3	$\mathbf{F_L} \leftrightarrow \mathbf{TS5} \leftrightarrow \mathbf{G_L}$	10.5	51.6	$1.2 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G_L} + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS7} \leftrightarrow \mathbf{H_L}$	89.0	48.3	$4.4 \cdot 10^3$	$3.9 \cdot 10^7$
5	$\mathbf{H_L} \leftrightarrow \mathbf{TS9} \rightarrow \mathbf{I_L}$	32.9	21.8	$1.2 \cdot 10^{11}$	$8.5 \cdot 10^4$

Tabelle 6.17: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den verzweigten Reaktionsweg ($T = 120^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D_V} \leftrightarrow \mathbf{TS2} \leftrightarrow \mathbf{E_V}$	18.9	14.1	$9.1 \cdot 10^{12}$	$5.0 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E_V} + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS4} \leftrightarrow \mathbf{F_V}$	56.2	39.5	$9.9 \cdot 10^7$	$1.3 \cdot 10^9$
3	$\mathbf{F_V} \leftrightarrow \mathbf{TS6} \leftrightarrow \mathbf{G_V}$	20.7	45.1	$5.2 \cdot 10^{12}$	$2.7 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G_V} + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS8} \leftrightarrow \mathbf{H_V}$	97.2	42.5	$3.6 \cdot 10^2$	$3.8 \cdot 10^6$
5	$\mathbf{H_V} \leftrightarrow \mathbf{TS10} \rightarrow \mathbf{I_V}$	41.5	26.0	$8.9 \cdot 10^9$	$2.4 \cdot 10^4$

Tabelle 6.18: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den linearen Reaktionsweg ($T = 150^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D_L} \leftrightarrow \mathbf{TS1} \leftrightarrow \mathbf{E_L}$	12.0	9.3	$1.1 \cdot 10^{14}$	$8.9 \cdot 10^{10}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E_L} + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS3} \leftrightarrow \mathbf{F_L}$	47.0	36.8	$4.9 \cdot 10^9$	$1.4 \cdot 10^{12}$
3	$\mathbf{F_L} \leftrightarrow \mathbf{TS5} \leftrightarrow \mathbf{G_L}$	10.5	51.6	$1.6 \cdot 10^{14}$	$3.3 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G_L} + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS7} \leftrightarrow \mathbf{H_L}$	89.0	48.3	$3.2 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^8$
5	$\mathbf{H_L} \leftrightarrow \mathbf{TS9} \rightarrow \mathbf{I_L}$	32.9	21.8	$2.7 \cdot 10^{11}$	$5.1 \cdot 10^5$

Tabelle 6.19: Thermodynamische Daten und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den verzweigten Reaktionsweg ($T = 150^\circ\text{C}$, $c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	ΔG^\ddagger (kJ·Mol ⁻¹)	ΔH (kJ·Mol ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	k_{-i} (s ⁻¹)
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_V \leftrightarrow \mathbf{TS2} \leftrightarrow \mathbf{E}_V$	18.9	14.1	$1.5 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{11}$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_V + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS4} \leftrightarrow \mathbf{F}_V$	56.2	39.5	$3.6 \cdot 10^8$	$4.0 \cdot 10^9$
3	$\mathbf{F}_V \leftrightarrow \mathbf{TS6} \leftrightarrow \mathbf{G}_V$	20.7	45.1	$8.8 \cdot 10^{12}$	$4.7 \cdot 10^{12}$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_V + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS8} \leftrightarrow \mathbf{H}_V$	97.2	42.5	$3.2 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^7$
5	$\mathbf{H}_V \leftrightarrow \mathbf{TS10} \rightarrow \mathbf{I}_V$	41.5	26.0	$2.3 \cdot 10^{10}$	$1.6 \cdot 10^5$

Tabelle 6.20: Gleichgewichtskonstanten für den linearen Reaktionsweg ($c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	K_i			
		T=80°C	T=100°C	T=120°C	T=150°C
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_L \leftrightarrow \mathbf{TS1} \leftrightarrow \mathbf{E}_L$	$0.5 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^3$	$2.0 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_L + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS3} \leftrightarrow \mathbf{F}_L$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{-3}$
3	$\mathbf{F}_L \leftrightarrow \mathbf{TS5} \leftrightarrow \mathbf{G}_L$	$1.0 \cdot 10^2$	$7.8 \cdot 10^1$	$6.7 \cdot 10^2$	$4.8 \cdot 10^2$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_L + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS7} \leftrightarrow \mathbf{H}_L$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$
5	$\mathbf{H}_L \leftrightarrow \mathbf{TS9} \rightarrow \mathbf{I}_L$	$7.3 \cdot 10^6$	$3.1 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^6$	$5.3 \cdot 10^6$

Tabelle 6.21: Gleichgewichtskonstanten für den verzweigten Reaktionsweg ($c_{\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Nr.	Reaktion	K_i			
		T=80°C	T=100°C	T=120°C	T=150°C
Olefin-Insertion					
1	$\mathbf{D}_V \leftrightarrow \mathbf{TS2} \leftrightarrow \mathbf{E}_V$	$3.2 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^2$	$1.8 \cdot 10^2$	$1.3 \cdot 10^2$
CO-Addition und -Insertion					
2	$\mathbf{E}_V + \text{CO} \leftrightarrow \mathbf{TS4} \leftrightarrow \mathbf{F}_V$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$
3	$\mathbf{F}_V \leftrightarrow \mathbf{TS6} \leftrightarrow \mathbf{G}_V$	$2.1 \cdot 10^0$	$2.1 \cdot 10^0$	$1.9 \cdot 10^0$	$1.9 \cdot 10^0$
H ₂ -Addition und -Insertion					
4	$\mathbf{G}_V + \text{H}_2 \leftrightarrow \mathbf{TS8} \leftrightarrow \mathbf{H}_V$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
5	$\mathbf{H}_V \leftrightarrow \mathbf{TS10} \rightarrow \mathbf{I}_V$	$1.6 \cdot 10^6$	$7.3 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$

6.10.4 Erstellung eines vollständigen mikrokinetischen Modells

Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung

Die vollständige Mikrokinetik der Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator beinhaltet ein Reaktionsnetzwerk aus zwei Hauptreaktionen und für jede Hauptreaktion jeweils zwei Parallelreaktionen:

- 1) Hydroformylierung von 1-Octen zu n-Nonanal
 - Parallelreaktion Isomerisierung
 - Parallelreaktion Hydrierung
- 2) Hydroformylierung von 1-Octen zu i-Nonanal
 - Parallelreaktion Isomerisierung
 - Parallelreaktion Hydrierung

Das Reaktionsnetzwerk ist in **Abbildung 6.42** dargestellt. Für eine Hydroformylierung existiert bislang noch kein vergleichbares Modell, wohingegen diese Art der kinetischen Modellierung für heterogenkatalysierte Prozesse bereits verwendet wurde.^{90, 91}

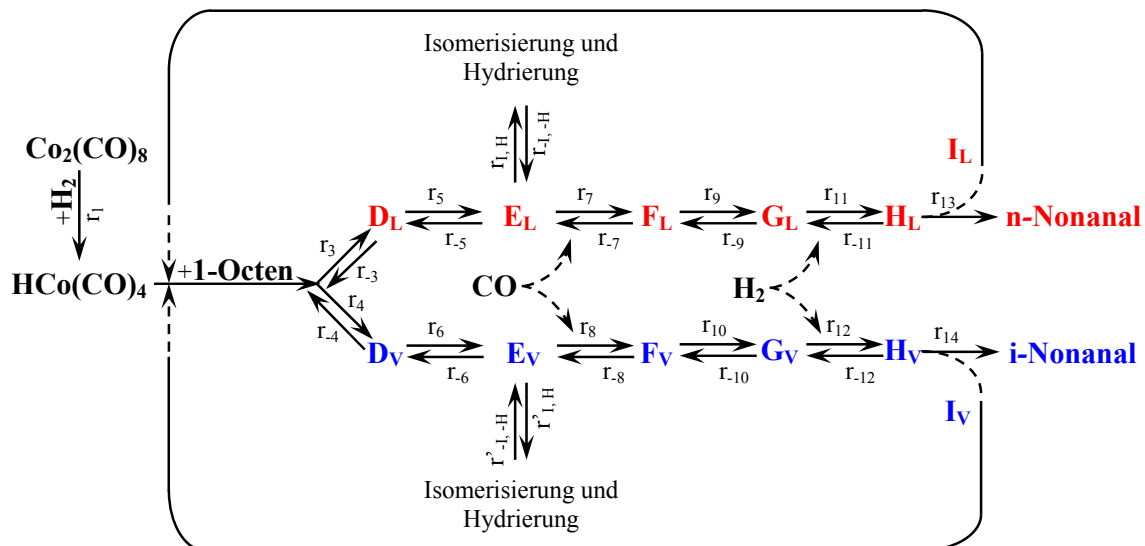


Abbildung 6.42: Reaktionsschema der Hydroformylierung von 1-Octen.

Die Hydroformylierung von 1-Octen zu n-Nonanal bzw. i-Nonanal ist durch die Reaktionsgeschwindigkeiten r_n und r_{-n} ($n=2, 4, 6, 8, 10, 12$), bzw. r_i und r_{-i} ($n=3, 5, 7, 9, 11, 13$) gekennzeichnet. Als Parallelreaktionen finden die Isomerisierung zu cis-2-Octen und trans-2-Octen sowie die Hydrierung zu n-Octan ($r_{i, H}$ und $r_{-i, -H}$ bzw. $r'_{i, H}$ und $r'_{-i, -H}$) statt. Aldehyde können zwar in einer Hydrierungsreaktion zu n- bzw. i-Nonanol weiterreagieren,

jedoch sind diese Folgereaktion im Reaktionsschema sowie im Modell, nicht berücksichtigt, da die entsprechenden Reaktionen im Rahmen dieser Arbeit nicht berechnet wurden.

Modellbildung und Modellierung

Die mechanistische Modellierung des Katalysezyklus auf Basis der mittels DFT berechneten Daten von Einzelreaktionen ist die Voraussetzung zur Aufklärung und Berechnung des komplexen Reaktionssystems, welches in ein System gekoppelter Differenzialgleichungen übersetzt werden kann, das die Konzentrationsänderung jeder beteiligten chemischen Spezies beschreibt.

Allgemein lässt sich ein solches nichtlineares Differentialgleichungssystem nach **Gleichung 6.45** beschreiben.

$$\frac{d \vec{c}(t)}{dt} = f(\vec{c}, \vec{k}, t) \quad 6.45$$

mit: \vec{c} - Vektor der Konzentrationen
 \vec{k} - Vektor der Geschwindigkeitskonstanten
 t - Zeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird von verschiedenen Faktoren (Temperatur, H₂-Konzentration, CO-Konzentration, 1-Octen-Konzentration und Co₂(CO)₈-Konzentration) beeinflusst. Die Kenntnis über den Einfluss dieser Faktoren ermöglicht es im Prinzip, chemische Reaktionen zu steuern, d. h. gewünschte Endprodukte mit größtmöglicher Selektivität zu erzeugen und dabei die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu unterdrücken.

Beim mechanistischen Modellieren wird das komplexe Reaktionssystem aus Einzelreaktionen aufgebaut und die Schlüsselschritte identifiziert.

Das hier entwickelte Modell gibt die zeitlichen Konzentrationsverläufe der an der Reaktion beteiligten Spezies einschließlich der Zwischen- und Endprodukte wieder und liefert damit einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis der konkurrierenden Reaktionspfade zur Herstellung von n- und i-Nonanal. Die Reaktionskinetik der Hydroformylierung, die für die Modellbildung verwendet wurde, umfasst mehrere Teilaspekte:

- 1) die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit,
- 2) die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit,
- 3) die Formulierung entsprechender Geschwindigkeitsgesetze,
- 4) die Formulierung einer Hypothese über den detaillierten Ablauf (den

Reaktionsmechanismus),

- 5) und den Einfluss inhibierender Effekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die mathematische Modellierung erfolgte mit dem Programmpaket Matlab sowie mit Simulink, wobei auf Grundlage definierter Reaktionsmöglichkeiten die Edukt- und Produktdynamik des Reaktionssystems berechnet wurde. Die Berechnungen erfolgten unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Reaktionsparameter (1-Octen-, H₂-, CO- und Katalysatorkonzentration) und Prozessparameter (Temperatur). Ein logisches Schema dieses Konzepts ist in **Abbildung 6.43** und eine detaillierte Beschreibung des Modells in **Abbildung 6.44** dargestellt.

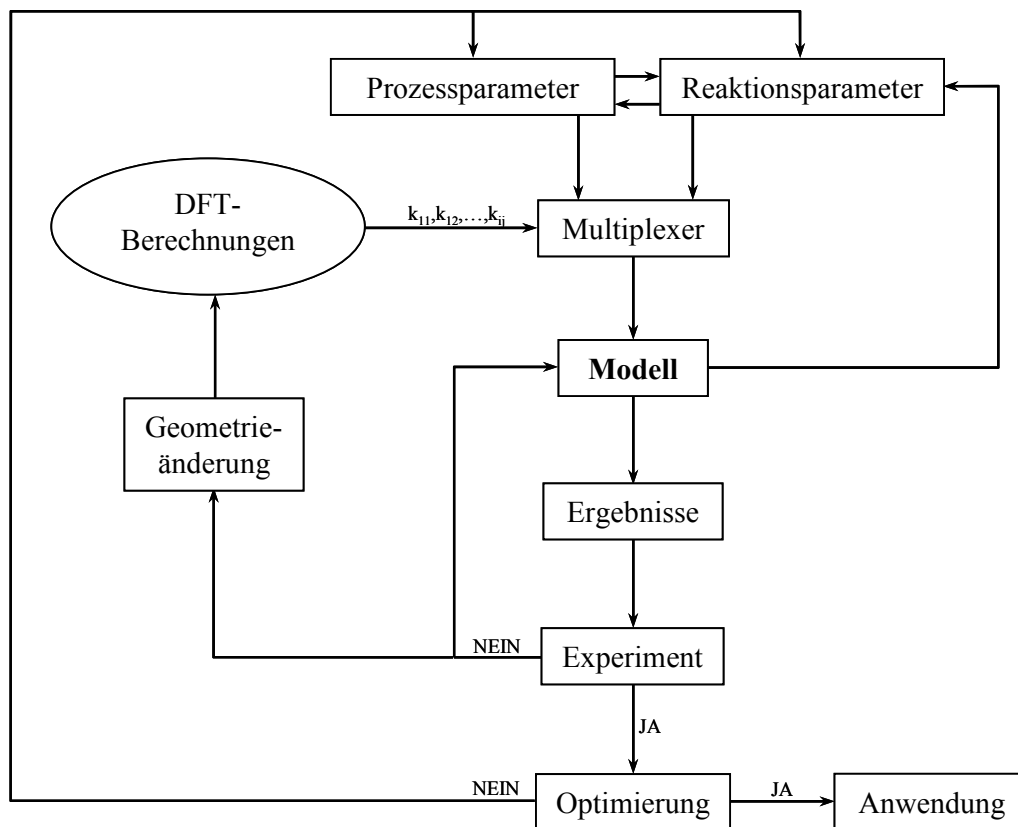


Abbildung 6.43: Schema der Modellbildung.

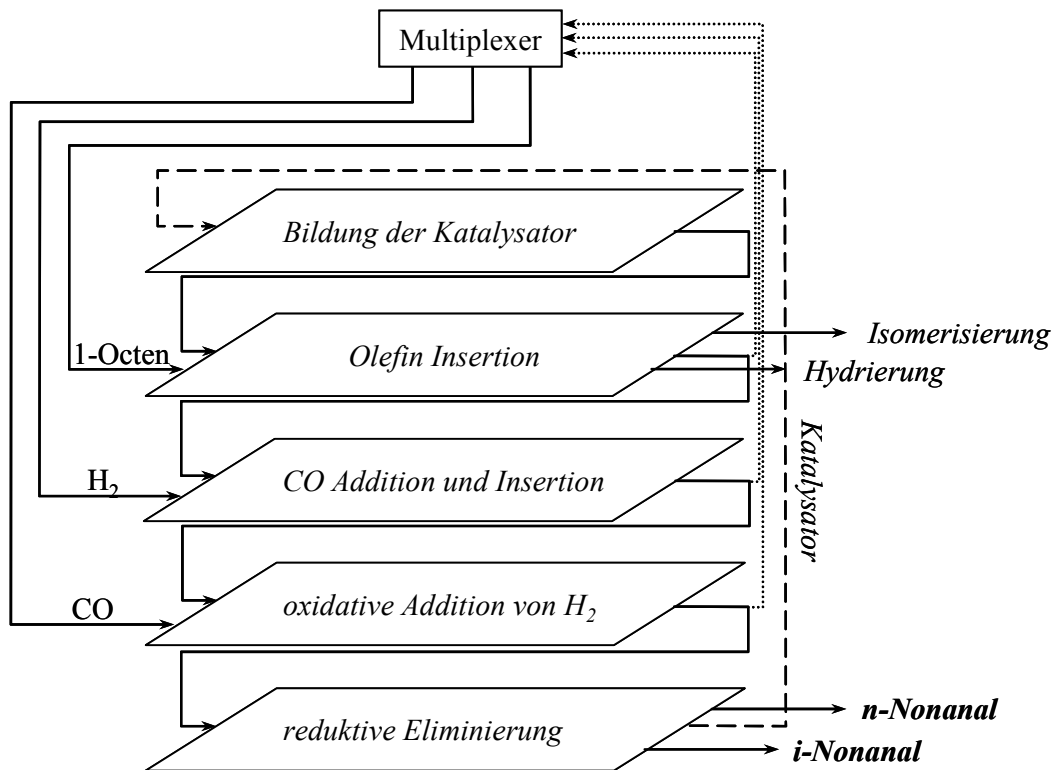


Abbildung 6.44: Beschreibung der Modellstruktur.

Zunächst werden die Geschwindigkeitsgleichungen der beteiligten Spezies aus dem Reaktionsschema abgeleitet.

Bildung der Katalysator:

$$\frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = -r_2 = k_2 \cdot [\mathbf{A}] \quad 6.46$$

Olefin-Insertion:

$$\frac{d[\text{C}_8\text{H}_{16}]}{dt} = -k_3 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] - k_4 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] + k_{-3}[\mathbf{D}_L] + k_{-4}[\mathbf{D}_V] \quad 6.47$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\mathbf{B}]}{dt} = & -k_3 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] - k_4 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] + k_{-3}[\mathbf{D}_L] + k_{-4}[\mathbf{D}_V] \\ & + k_{13} \cdot [\mathbf{I}_L] + k_{14} \cdot [\mathbf{I}_V] \end{aligned} \quad 6.48$$

$$\frac{d[\mathbf{D}_L]}{dt} = k_3 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] - k_{-3}[\mathbf{D}_L] - k_5 \cdot [\mathbf{D}_L] + k_{-5} \cdot [\mathbf{E}_L] \quad 6.49$$

$$\frac{d[\mathbf{D}_V]}{dt} = k_4 \cdot [\mathbf{B}] \cdot [\text{C}_8\text{H}_{16}] - k_{-4}[\mathbf{D}_V] - k_6 \cdot [\mathbf{D}_V] + k_{-6}[\mathbf{E}_V] \quad 6.50$$

CO-Insertion und -Addition:

$$\frac{d[\text{CO}_n]}{dt} = -k_5 \cdot [\mathbf{D}_L] - k_7 \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\text{CO}] + k_{-7} \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\text{CO}] \quad 6.51$$

$$\frac{d[\text{CO}_i]}{dt} = -k_6 \cdot [\mathbf{D}_V] - k_8 \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\text{CO}] + k_{-8} \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\text{CO}] \quad 6.52$$

$$\frac{d[\mathbf{E}_L]}{dt} = k_5 \cdot [\mathbf{D}_L] - k_7 \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\vec{\text{CO}}_n] + k_{-7} \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\vec{\text{CO}}_n] \quad 6.53$$

$$\frac{d[\mathbf{E}_V]}{dt} = k_6 \cdot [\mathbf{D}_V] - k_8 \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\vec{\text{CO}}_i] + k_{-8} \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\vec{\text{CO}}_i] \quad 6.54$$

$$\frac{d[\mathbf{F}_L]}{dt} = k_7 \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\vec{\text{CO}}_n] - k_{-7} \cdot [\mathbf{E}_L] \cdot [\vec{\text{CO}}_n] - k_9 \cdot [\mathbf{F}_L] + k_{-9} \cdot [\mathbf{F}_L] \quad 6.55$$

$$\frac{d[\mathbf{F}_V]}{dt} = k_8 \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\vec{\text{CO}}_i] - k_{-8} \cdot [\mathbf{E}_V] \cdot [\vec{\text{CO}}_i] - k_{10} \cdot [\mathbf{F}_V] + k_{-10} \cdot [\mathbf{F}_V] \quad 6.56$$

Oxidative Addition von H₂:

$$\frac{d[\text{H}_{2_n}]}{dt} = -k_9 \cdot [\mathbf{F}_L] + k_{-9} \cdot [\mathbf{F}_L] - k_{11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\text{H}_2] + k_{-11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\text{H}_2] \quad 6.57$$

$$\frac{d[\text{H}_{2_i}]}{dt} = -k_{10} \cdot [\mathbf{F}_V] + k_{-10} \cdot [\mathbf{F}_V] - k_{12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\text{H}_2] + k_{-12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\text{H}_2] \quad 6.58$$

$$\frac{d[\mathbf{G}_L]}{dt} = k_9 \cdot [\mathbf{F}_L] - k_{-9} \cdot [\mathbf{F}_L] - k_{11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_n}] + k_{-11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_n}] \quad 6.59$$

$$\frac{d[\mathbf{G}_V]}{dt} = k_{10} \cdot [\mathbf{F}_V] - k_{-10} \cdot [\mathbf{F}_V] - k_{12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_i}] + k_{-12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_i}] \quad 6.60$$

$$\frac{d[\mathbf{H}_L]}{dt} = k_{11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_n}] - k_{-11} \cdot [\mathbf{G}_L] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_n}] - k_{13} \cdot [\mathbf{H}_L] \quad 6.61$$

$$\frac{d[\mathbf{H}_V]}{dt} = k_{12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_i}] - k_{-12} \cdot [\mathbf{G}_V] \cdot [\vec{\text{H}}_{2_i}] - k_{14} \cdot [\mathbf{H}_V] \quad 6.62$$

$$\frac{d[\mathbf{n-Nonanal}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{I}_L]}{dt} = k_{13} \cdot [\mathbf{H}_L] \quad 6.63$$

$$\frac{d[\mathbf{i-Nonanal}]}{dt} = \frac{d[\mathbf{H}_V]}{dt} = k_{14} \cdot [\mathbf{H}_V] \quad 6.64$$

6.10.4.1 Einfluss der Temperatur

Am Anfang wurde der Temperatureinfluss in einem Bereich zwischen 80°C und 150°C modelliert und für weitere Analysen die optimale Temperatur ausgewählt. Das Reaktionssystem wurde in diesem Temperaturbereich unter identischen Synthesegas-, Katalysator und 1-Octen-Anfangskonzentration berechnet. Aus den experimentellen Untersuchungen war bekannt, dass die Parallelreaktionen Isomerisierung und Hydrierung bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 120°C ablaufen. Dementsprechend nimmt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit für die Bildung von n- und i-Nonanal ab (s. **Kapitel 7.4.2**).

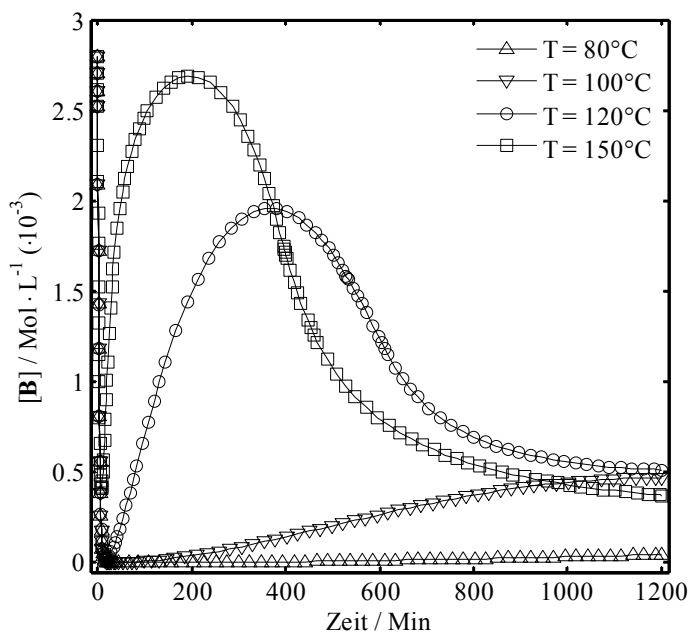


Abbildung 6.45: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von **B** ($\text{HCo}(\text{CO})_4$).

Die Initialperiode ist gekennzeichnet von einem schnellen Abbau von **B** (über kurzlebige **C** zu den Spezies **D_L** und **D_V**). Danach sind der Zeitpunkt und die Höhe der Maximalkonzentration von **B** eine direkte Funktion der Temperatur. Diese erneute Bildung von **B** ist primär ein Effekt des 1-Octen-Umsatzes und weiterhin auch eine Folge der Nebenreaktionen (Isomerisierung, Hydrierung). Maxima werden erreicht nach etwa 200 Min ($T = 150^\circ\text{C}$), 400 Min ($T = 120^\circ\text{C}$), bzw. während der Reaktionszeit nicht erreicht ($T = 80^\circ\text{C}$ und $T = 100^\circ\text{C}$).

Weiterhin ist ersichtlich, dass die Bildung von **E_L** bzw. **E_V** über **D_L** bzw. **D_V** (s. **Abbildungen 6.46** und **6.47**) die schnelleren Reaktionsschritte sind.

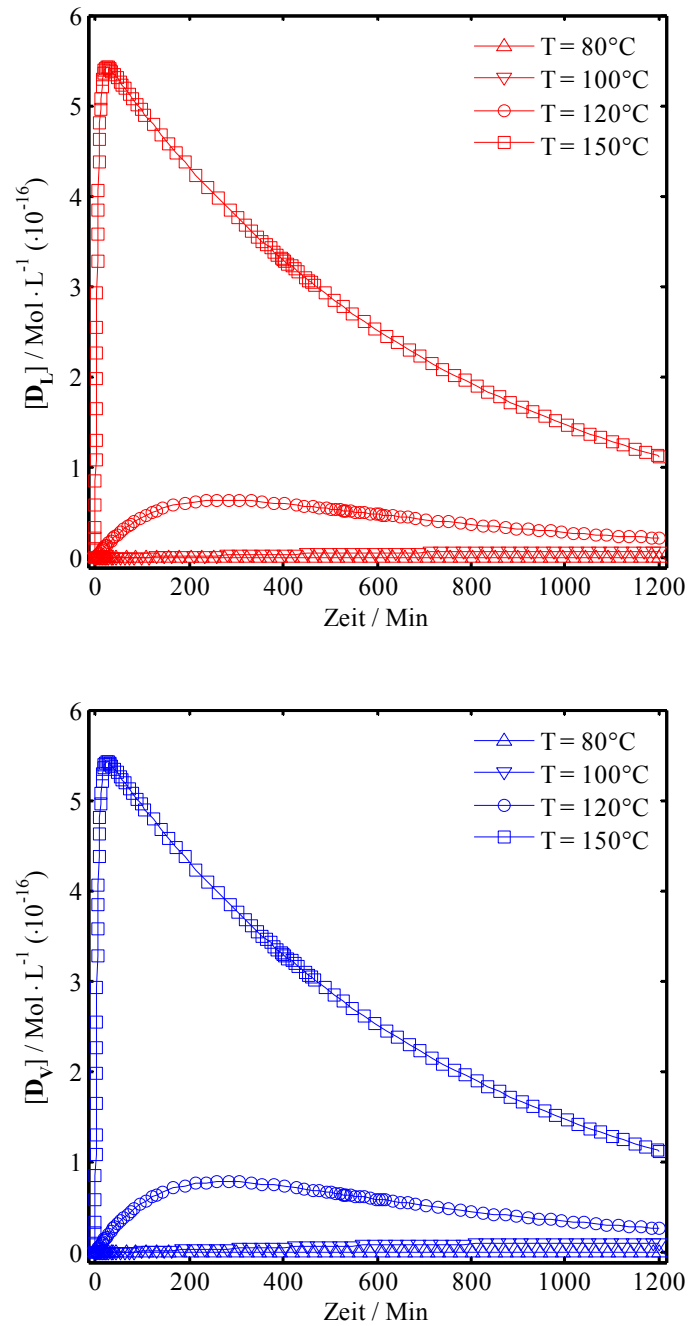


Abbildung 6.46: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{D}_L (oben, rot) und \mathbf{D}_V (unten, blau) ($\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$).

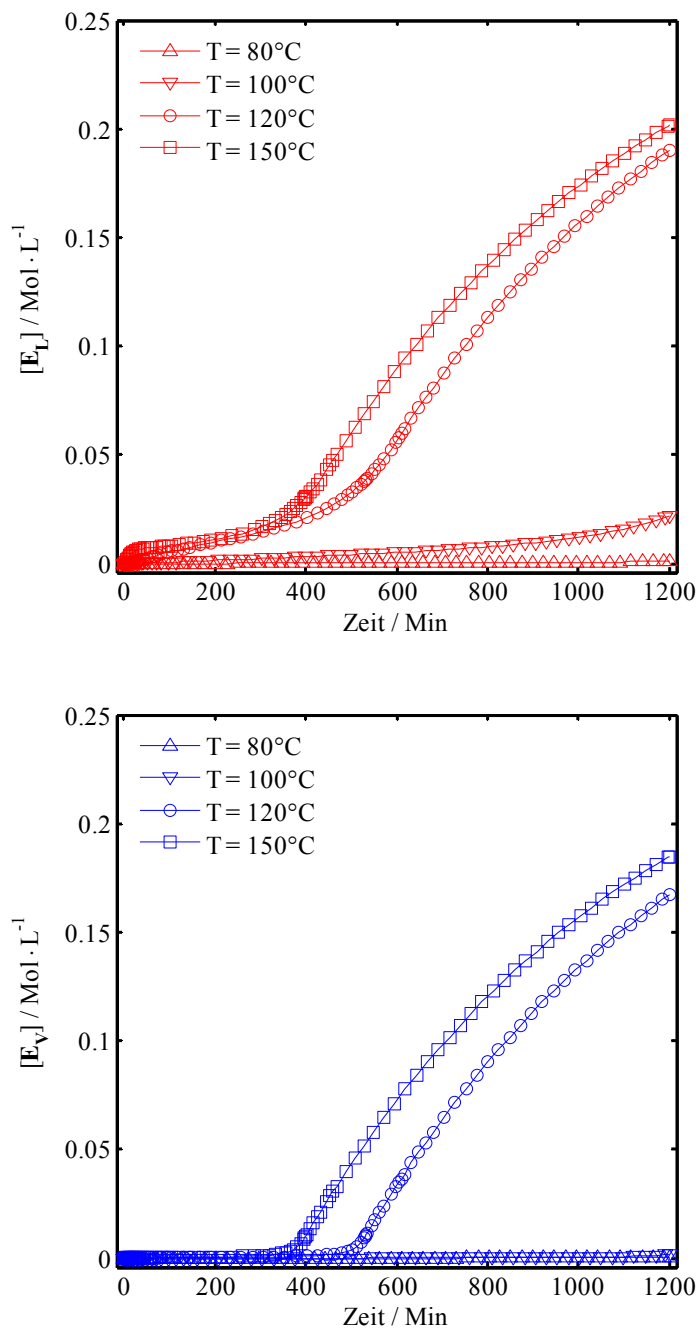


Abbildung 6.47: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von E_L (oben, rot), E_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$).

Im Verlauf der Reaktion, besonders bei Temperaturen höher als 100°C , werden beträchtliche Mengen von E_L und E_V gebildet (s. **Abbildung 6.47**). Ein Grund dafür ist, dass die nachfolgende CO-Insertion um einen Faktor von ca. 10^9 viel langsamer ist.

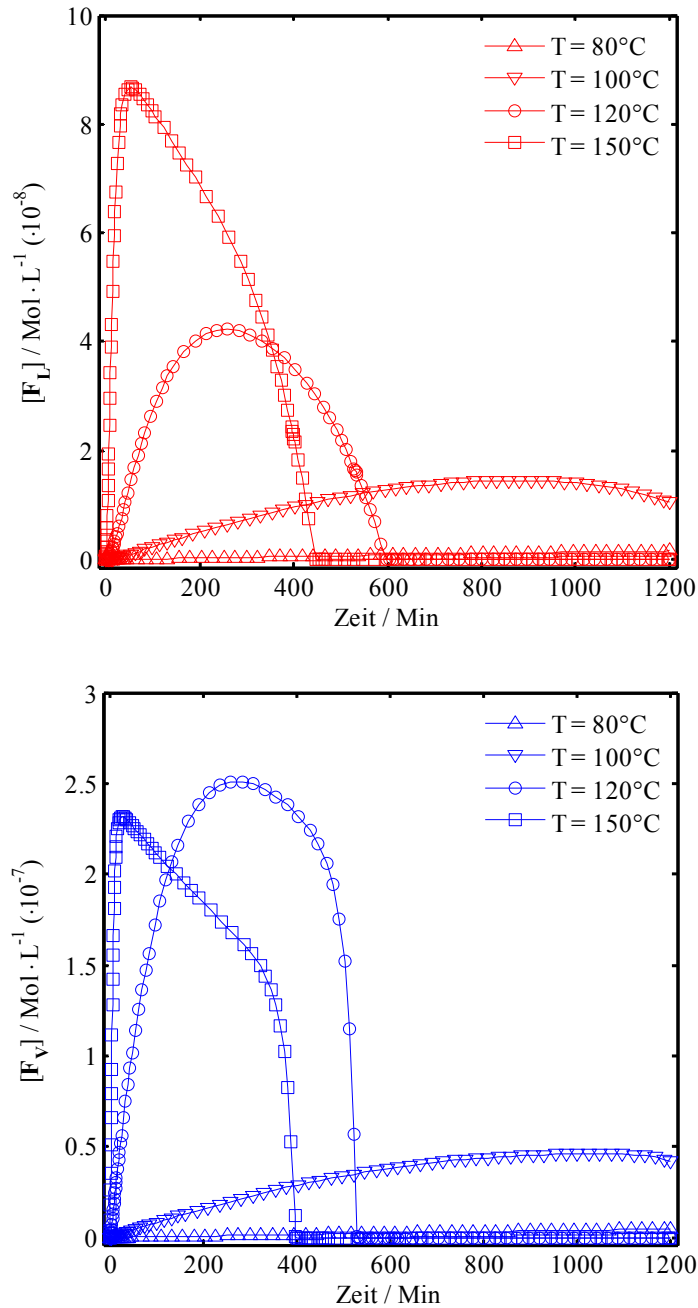


Abbildung 6.48: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von F_L (oben, rot) und F_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$).

Nach der CO-Insertion gehen die dabei entstehenden Zwischenprodukte F_L und F_V (s. **Abbildung 6.48**) exklusive in die Bildung von G_L bzw. G_V ein (s. **Abbildung 6.49**). Ein Konzentrationsmaximum für F_L bzw. F_V wird (solange die CO-Konzentration genügend hoch ist) nach etwa 80 Min ($T = 150^\circ\text{C}$), nach 260 Min ($T = 120^\circ\text{C}$) bzw. nach 900 Min ($T = 100^\circ\text{C}$) erreicht, während bei 80°C kein Maximum durchlaufen wird. Oberhalb von 120°C sinkt das Maximum wieder, wahrscheinlich als Effekt der Konzentrationsabnahme von 1-

Octen bzw. infolge einer auch in der Literatur belegten Katalysatordeaktivierung.⁷⁴ In diesem Schritt ist der zum i-Nonanal führende Reaktionsschritt in Abhängigkeit von der Temperatur zwei bis dreimal schneller (s. **Tabellen 6.20** und **6.21**) als der zum n-Nonanal führende, und damit für die Regioselektivität verantwortlich.

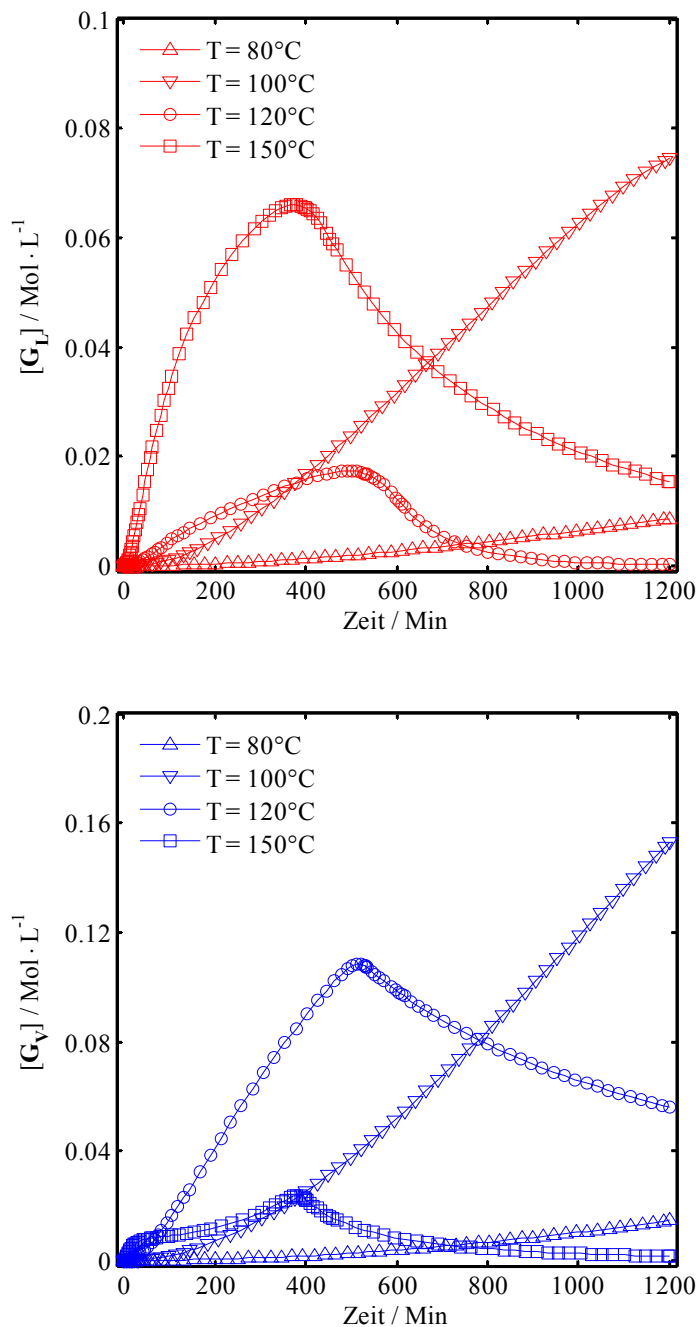


Abbildung 6.49: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von G_L (oben, rot), G_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$).

Die oxidative Addition von H_2 unter Bildung von \mathbf{G}_L und \mathbf{G}_V ist der langsamste und damit geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt (s. **Tabellen 6.20** und **6.21**) des Katalysezyklus. Er ist zudem für die Regioselektivität verantwortlich, weil der Reaktionskanal in Richtung der Bildung von n-Nonanal in diesem Schritt entscheidend schneller ist als zum i-Nonanal. Der Abbau von \mathbf{G}_V erfolgt bis 120°C bis zu sechsmal schneller, jedoch zweimal langsamer bei 150°C im Vergleich zu \mathbf{G}_L (s. **Abbildung 6.49**), d. h. dass oberhalb von 120°C die Bildung von i-Nonanal bevorzugt ist.

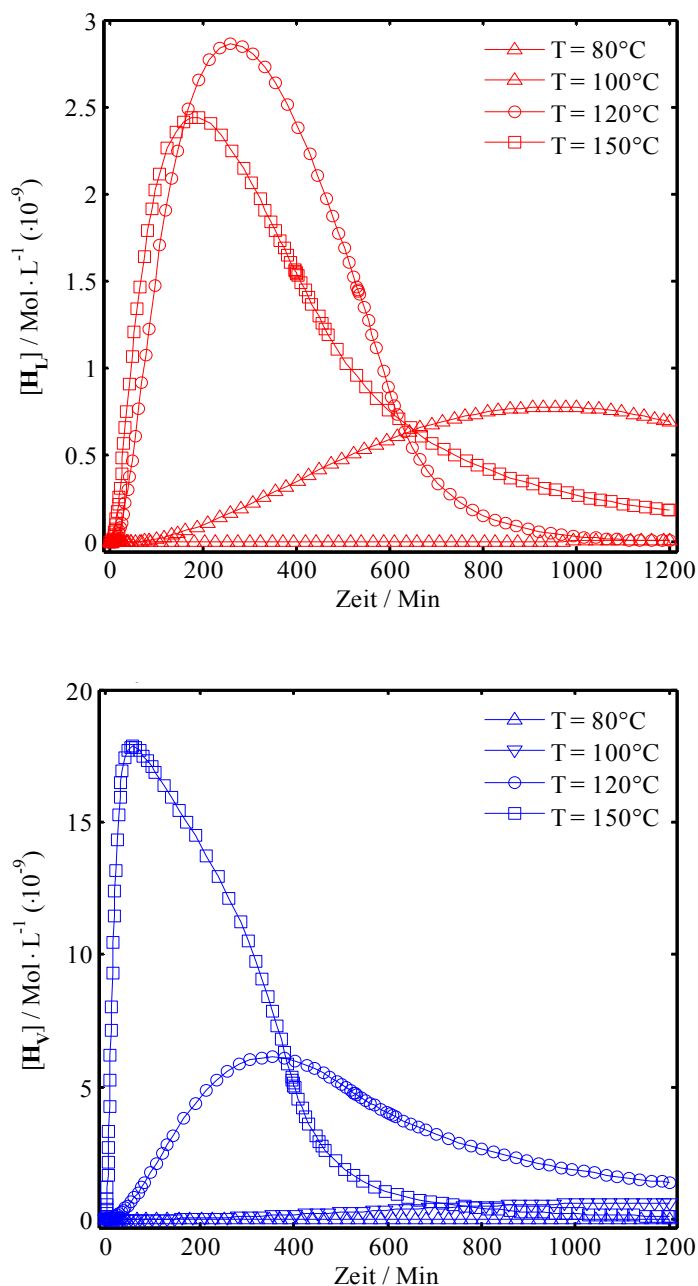


Abbildung 6.50: Einfluss der Temperatur auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{H}_L (oben, rot), \mathbf{H}_V (unten, blau) ($\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$).

Der letzte Schritt des Zyklus ist die reduktive Eliminierung von \mathbf{H}_L und \mathbf{H}_V zum n- bzw. i-Nonanal unter Rückbildung von \mathbf{B} (s. **Abbildung 6.50**). Das Modell beschreibt ebenfalls für diesen Schritt, dass eine Temperatur oberhalb von 120°C die zeitliche Bildung von n- und i-Nonanal begünstigt, besonders die von n-Nonanal.

Bei niedrigen Temperaturen (zwischen 80°C und 100°C) ist der Umsatz von 1-Octen sehr gering und steigt bei Temperaturerhöhung (über 120°C) stark an. Bei höheren Temperaturen ist zusätzlich die n/i-Selektivität geringer und es kommt verstärkt zur Isomerisierung und Hydrierung. Die optimale Temperatur liegt demnach bei etwa 120°C , weswegen die weiteren Berechnungen für 120°C durchgeführt wurden.

6.10.4.2 Einfluss der CO-Anfangskonzentration

Hier ist der Einfluss von kohlenmonoxidarmen Synthesegaskonzentrationen beschrieben, bei denen im Allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Da zu Anfang der Reaktion ausschließlich die Bildung von \mathbf{D}_L bzw. \mathbf{D}_V erfolgt, nimmt die Konzentration an \mathbf{B} zunächst rasch ab.

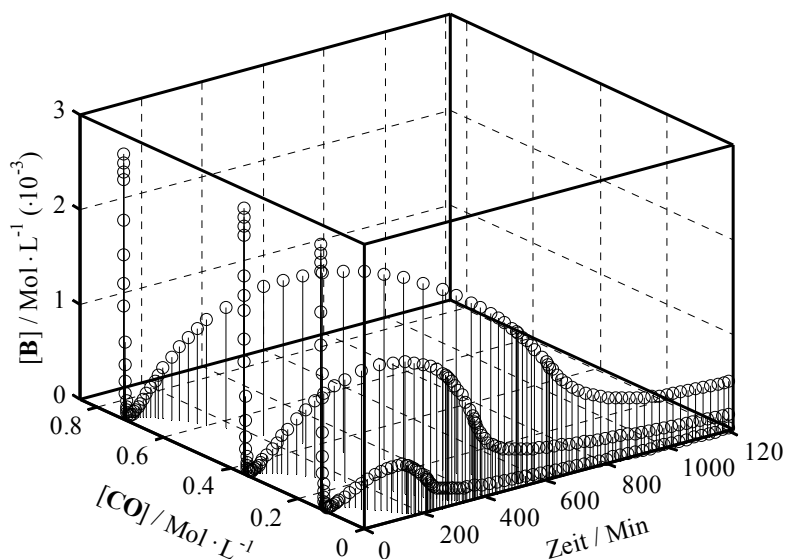


Abbildung 6.51: Einfluss der CO-Konzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{B} ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) bei 120°C . Unter den gegebenen Bedingungen entspricht die höchste Anfangskonzentration einer 1 : 1 Synthesegaszusammensetzung.

Das Modell beschreibt den Aktivitätsabfall mit sinkender CO-Anfangskonzentration. Bis zu einer CO-Anfangskonzentration von $0.2 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ wird \mathbf{B} vermutlich, zumindest teilweise,⁷⁴

zersetzt (s. **Abbildung 6.51**). Ein Minimum von $0.4 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CO (entsprechend 55% $\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2 im Synthesegas) ist erforderlich, um die Aktivität aufrecht zu erhalten.

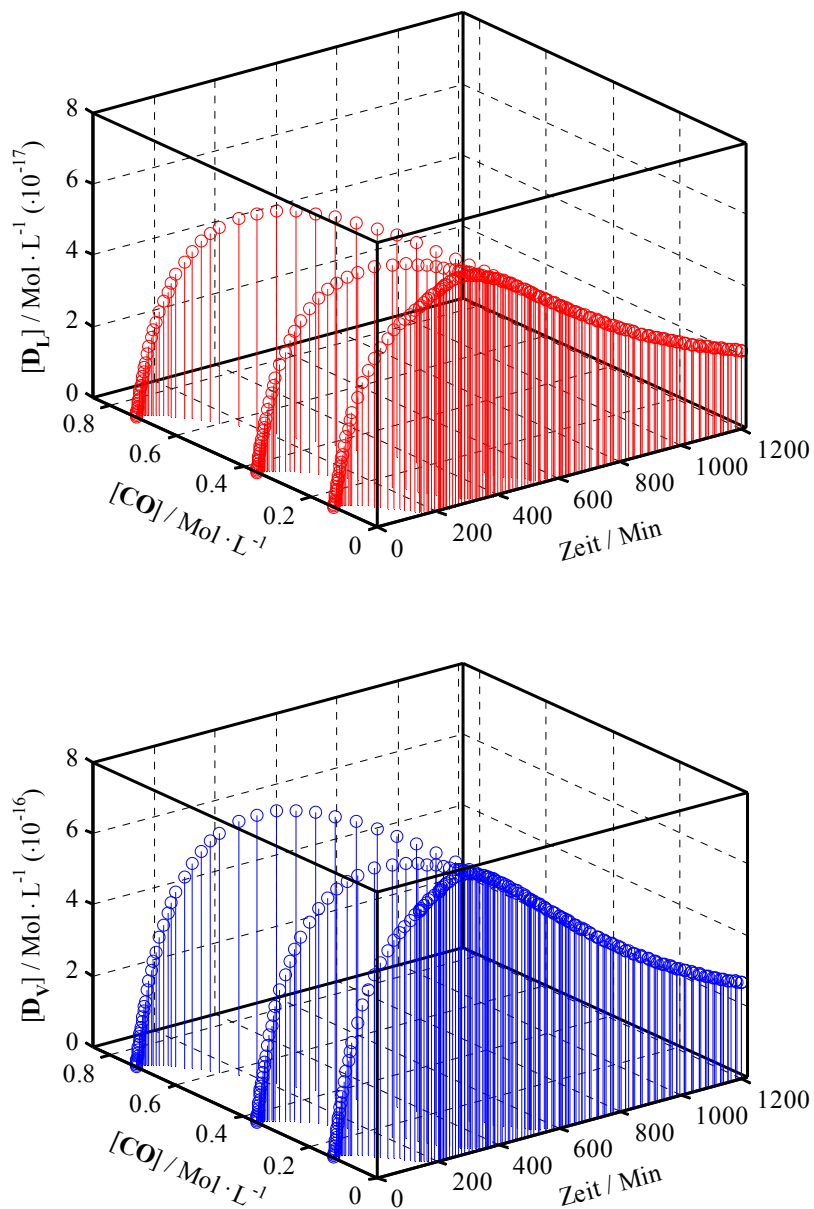


Abbildung 6.52: Einfluss der CO-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von D_L (oben, rot), D_V (unten, blau) ($\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$) bei 120°C .

Weiterhin nimmt die Bildung der Spezies E_L bzw. E_V aus D_L bzw. D_V , deren Bildung ihrerseits von der CO-Konzentration unabhängig ist (s. **Abbildung 6.52**), mit sinkender CO-Anfangskonzentration ab (s. **Abbildung 6.53**). Dies begründet sich aus den Folgeschritten (CO-Addition und Insertion), es liegt also eine kinetische Hemmung vor. Die Bildung höherer

Konzentrationen an E_L bzw. E_V beschleunigen außerdem die Nebenreaktionen (Isomerisierung und Hydrierung).

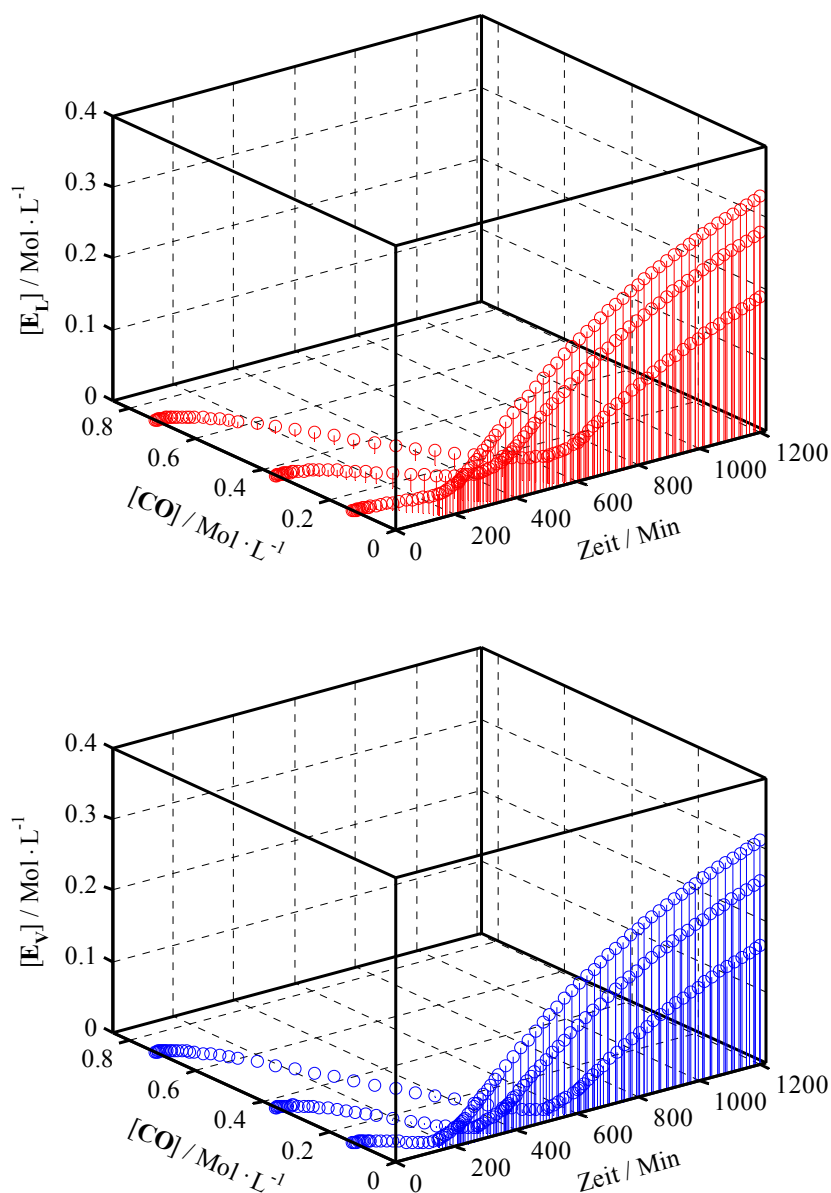


Abbildung 6.53: Einfluss der CO-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von E_L (oben, rot), E_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C.

Bei weniger als $0.13 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CO-Konzentration beginnt die Bildung von E_L bzw. E_V bereits nach etwa 200 Min, ist aber verlangsamt bei höherer CO-Anfangskonzentration, einhergehend mit ebenso verlangsamt Nebenreaktionen. Dies erklärt andererseits auch den gefundenen negativen Koeffizienten des formalkinetischen Modells (s. **Kapitel 6.9.4**). Im Umkehrschluss lässt sich ableiten, dass die CO-Insertion (zu E_L bzw. E_V) im Vergleich zur H_2 -Insertion

schneller abläuft. Unter niedrigen CO-Anfangskonzentrationen ist dieser Schritt nicht für die spätere Regioselektivität verantwortlich, weil beide Zwischenprodukte (\mathbf{E}_L bzw. \mathbf{E}_V) in fast gleichen Konzentrationen vorliegen. In den nachfolgenden Schritten (CO-Addition und -Insertion) werden zunächst \mathbf{F}_L bzw. \mathbf{F}_V (s. **Abbildung 6.54**) gebildet und exklusive in \mathbf{G}_L bzw. \mathbf{G}_V transformiert (s. **Abbildung 6.55**).

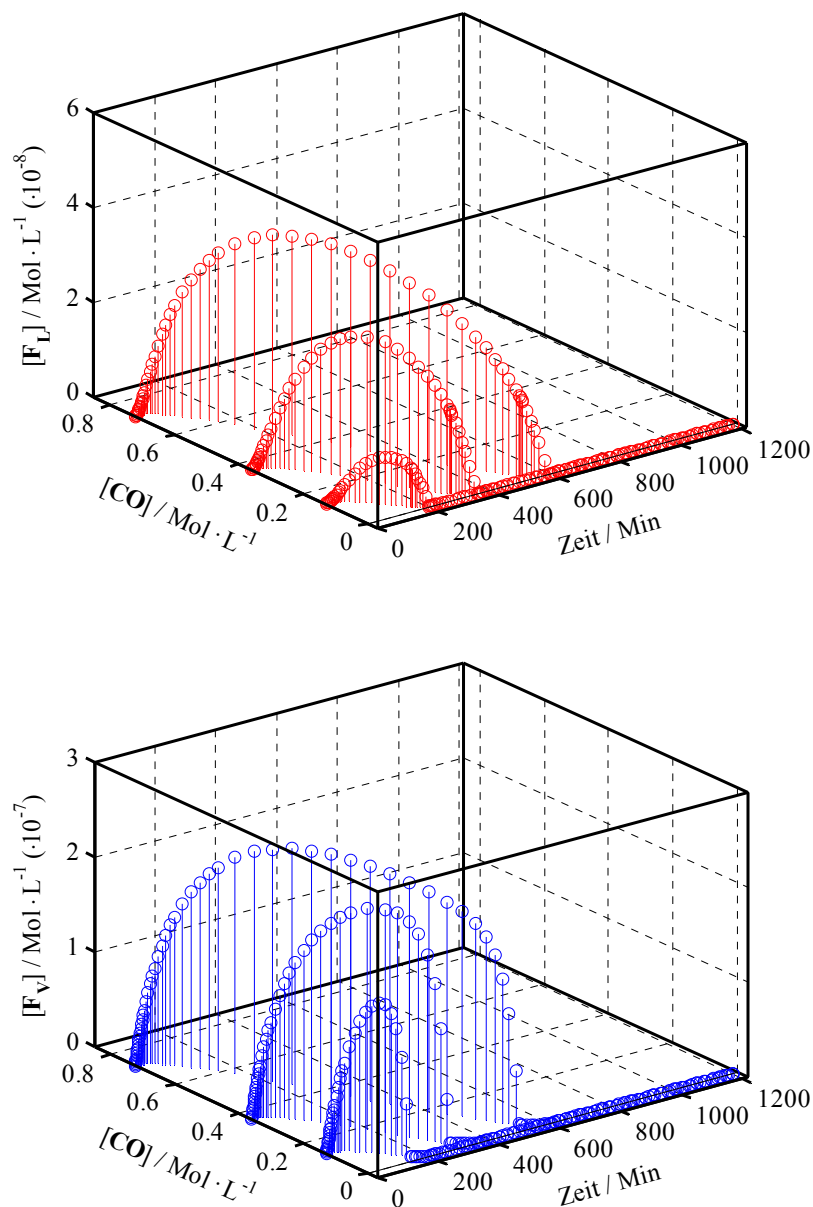


Abbildung 6.54: Einfluss der CO-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{F}_L (oben, rot), \mathbf{F}_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Bei niedrigeren CO-Anfangskonzentrationen entsteht F_V in höherer Konzentration als F_L , so dass dann dieser Schritt die Regioselektivität determiniert.

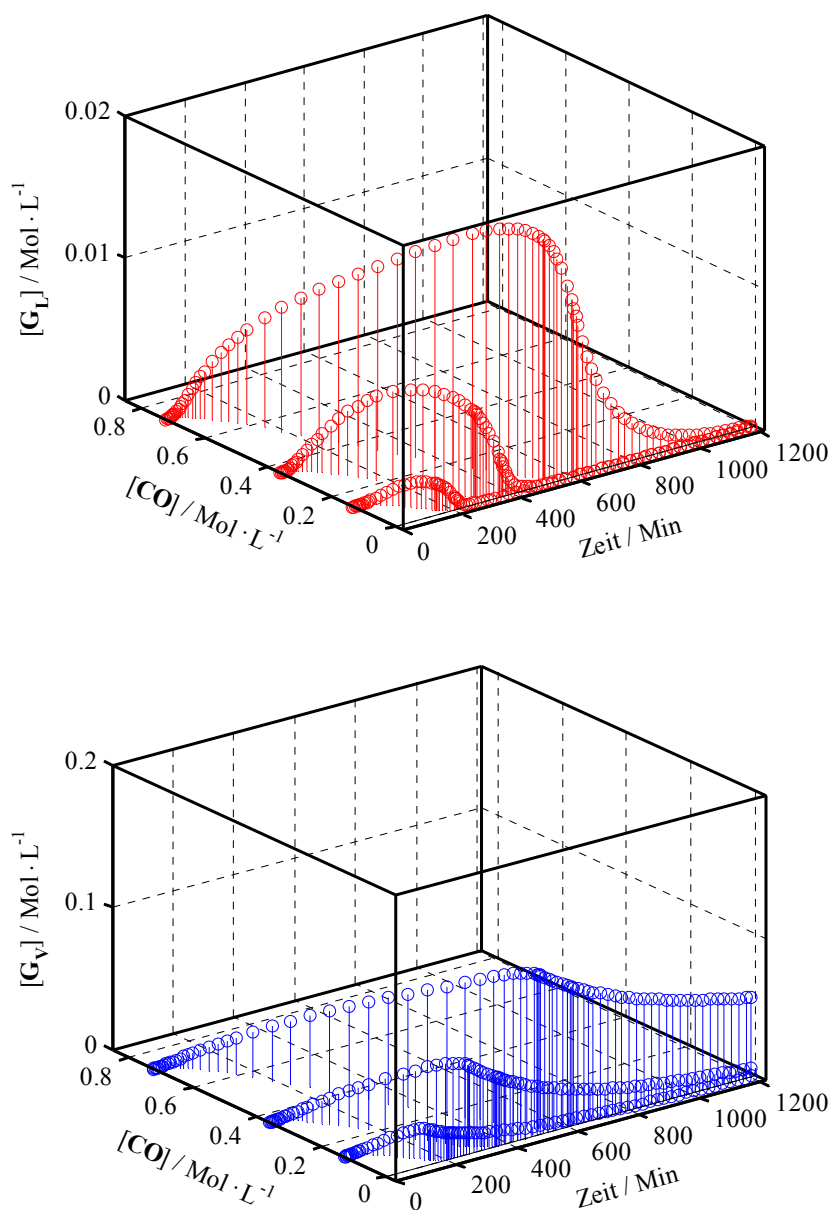


Abbildung 6.55: Einfluss der CO-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von G_L (oben, rot), G_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Ein Mangel an CO verlangsamt die Bildung sowohl von G_L als auch G_V und damit auch die Bildung der draus hervorgehenden Folgeprodukte. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit für die oxidative Addition von H_2 zu G_L bzw. G_V (s. **Abbildung 6.55**) und die nachfolgende reduktive Eliminierung von n- und i-Nonanal (s. **Abbildung 6.56**) ist zum einen CO-konzentrationsabhängig und zudem gekoppelt mit einer Katalysatordeaktivierung.⁷⁴

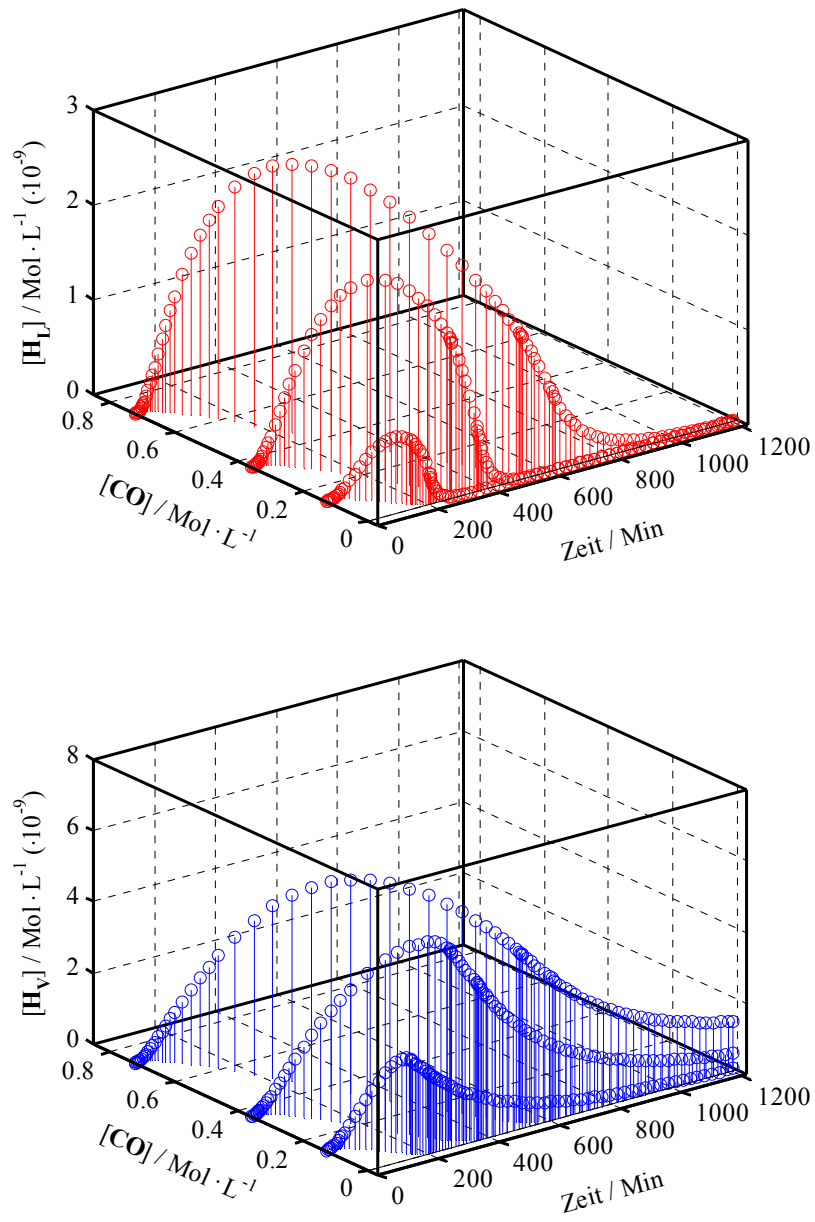


Abbildung 6.56: Einfluss der CO-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von H_L (oben, rot), H_V (unten, blau) ($\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3$ - $\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

6.10.4.3 Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration

Hier wird der Einfluss von kohlenmonoxidreichen Synthesegaskonzentrationen beschrieben, bei denen im Allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt.

Wie bereits vorhergehend erläutert, geht **B** vollständig in die Bildung von **D_L** und **D_V** ein. Im Vergleich mit dem Konzentrationsprofil von **B** bei Variation der CO-Anfangskonzentration (s. **Abbildung 6.51**) setzt sich die Abnahme der Konzentration von **B** hier weiter fort, wenn das Synthesegas ärmer an H_2 wird.

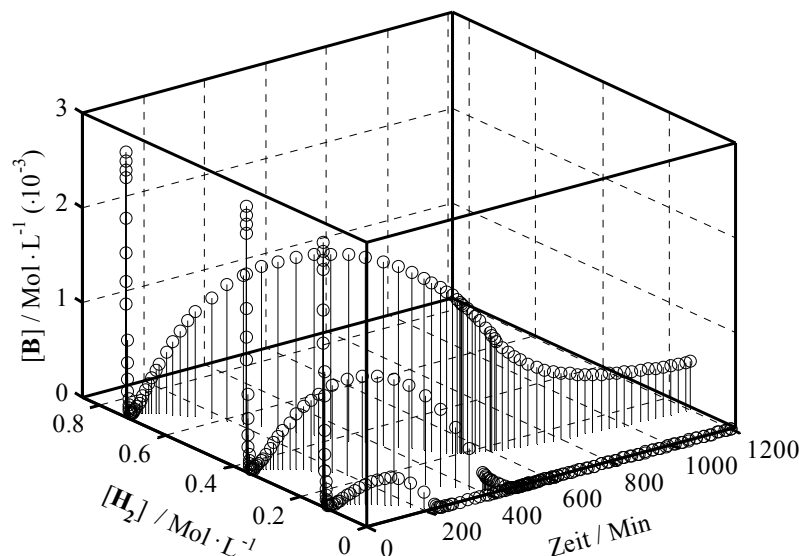


Abbildung 6.57: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von **B** ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) bei 120°C . Unter den gegebenen Bedingungen entspricht die höchste Anfangskonzentration einer 1 : 1 Synthesegaszusammensetzung.

Das zeitliche Maximum der Konzentration von **B** verschiebt sich zu kürzeren Zeiten bei sinkender H_2 -Anfangskonzentration. Gleichzeitig verbraucht sich **B** vollständig nach ca. 400 Min ($0.36 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bzw. nach ca. 200 Min ($0.13 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (s. **Abbildung 6.57**). Dagegen ist die nachfolgende Bildung von **D_L** bzw. **D_V** nicht H_2 -konzentrationsabhängig (s. **Abbildung 6.58**).

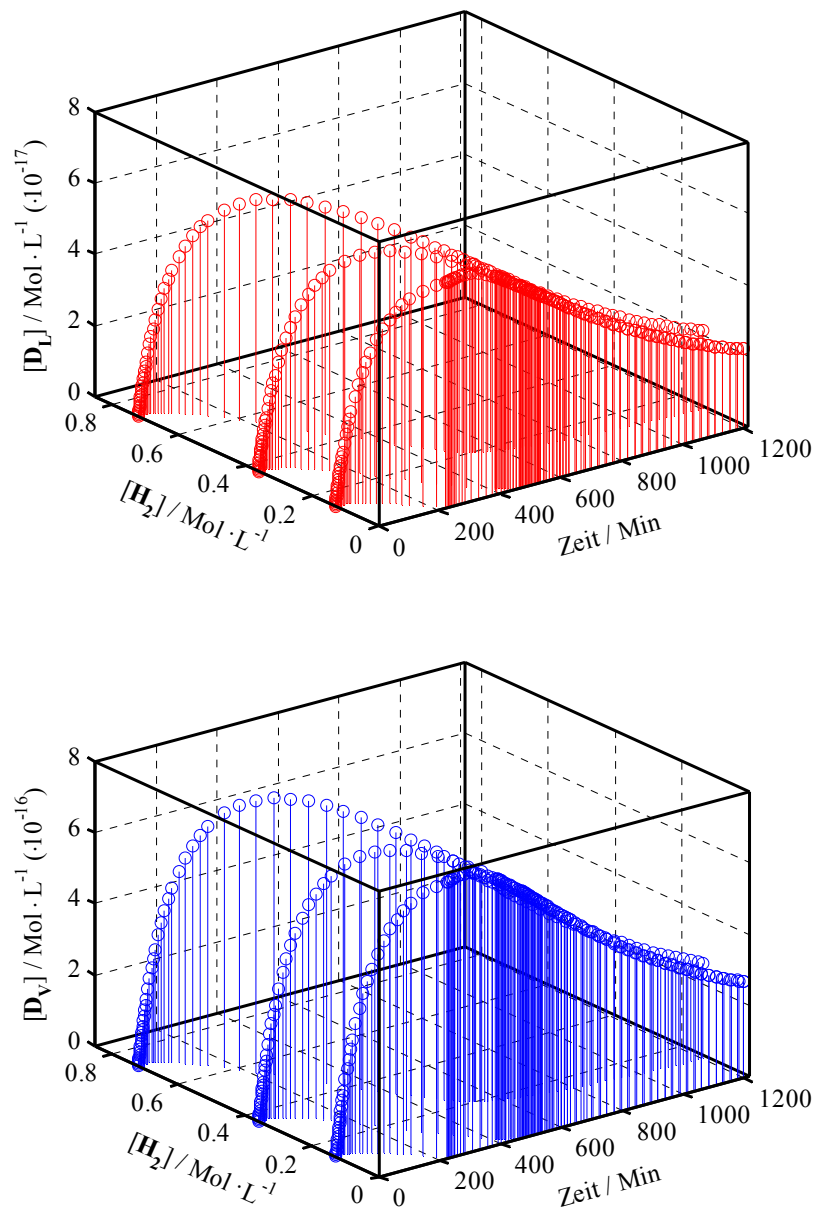


Abbildung 6.58: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{D}_L (oben, rot), \mathbf{D}_V (unten, blau) ($\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$) bei 120°C .

Ebenso ist die Bildung von \mathbf{E}_L bzw. \mathbf{E}_V (s. **Abbildung 6.59**) nur wenig von der H_2 -Anfangskonzentration beeinflusst, lediglich der Zeitpunkt der beginnenden Bildung von \mathbf{E}_L bzw. \mathbf{E}_V verschiebt sich bei verminderter H_2 -Anfangskonzentration geringfügig nach vorne. Bei Anreicherung von \mathbf{E}_L bzw. \mathbf{E}_V geht \mathbf{B} , unabhängig von der Änderung anderer Parameter, somit neben der Hydroformylierung auch in die Reaktionskanäle der Isomerisierung und Hydrierung. Bei H_2 -Mangel wurde auch experimentell eine erhöhte Isomerisierungsrate gefunden (s. **Kapitel 7.4.1**, **Tabellen 7.5** und **7.6**).

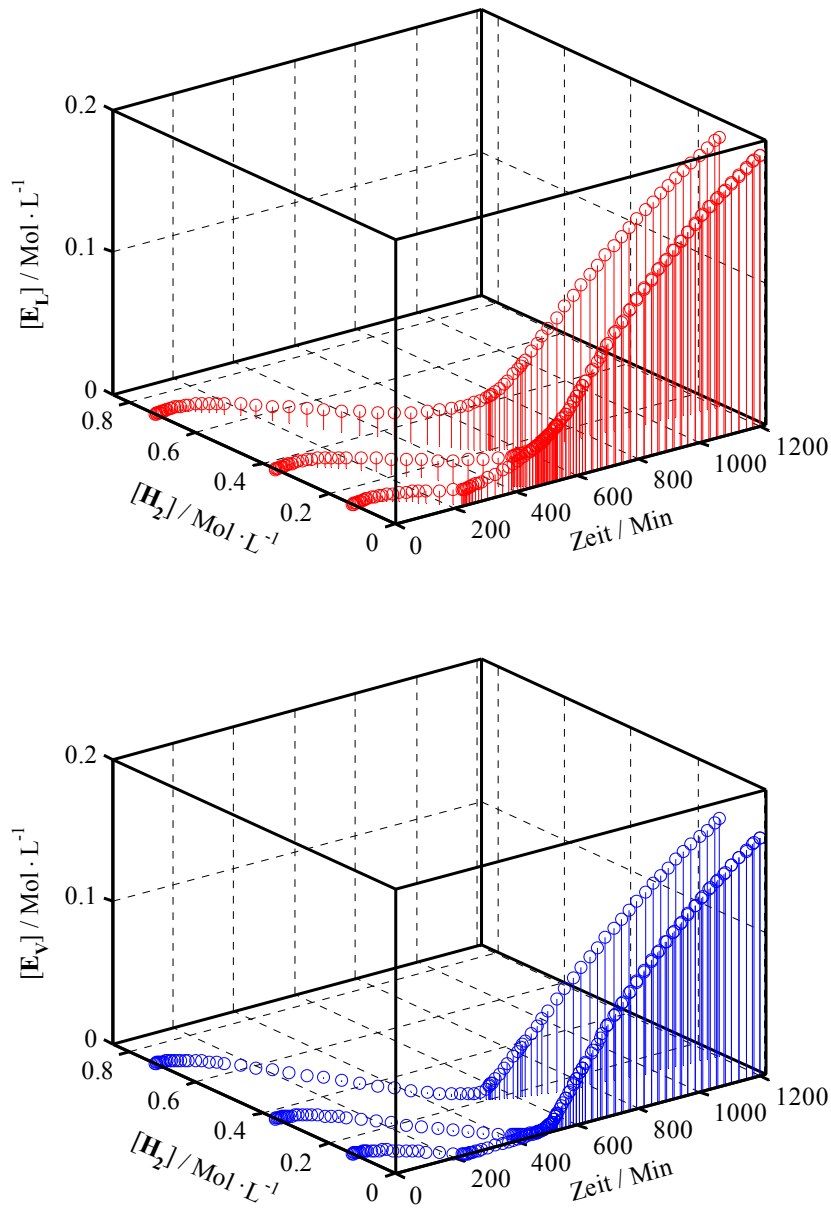


Abbildung 6.59: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von E_L (oben, rot), E_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Für die Profile von F_L bzw. F_V ergibt sich jeweils, dass der Zeitpunkt, zu dem deren Konzentrationen auf Null zurückgehen, sich bei verminderter H_2 -Anfangskonzentration geringfügig nach vorne verschieben (s. **Abbildung 6.60**).

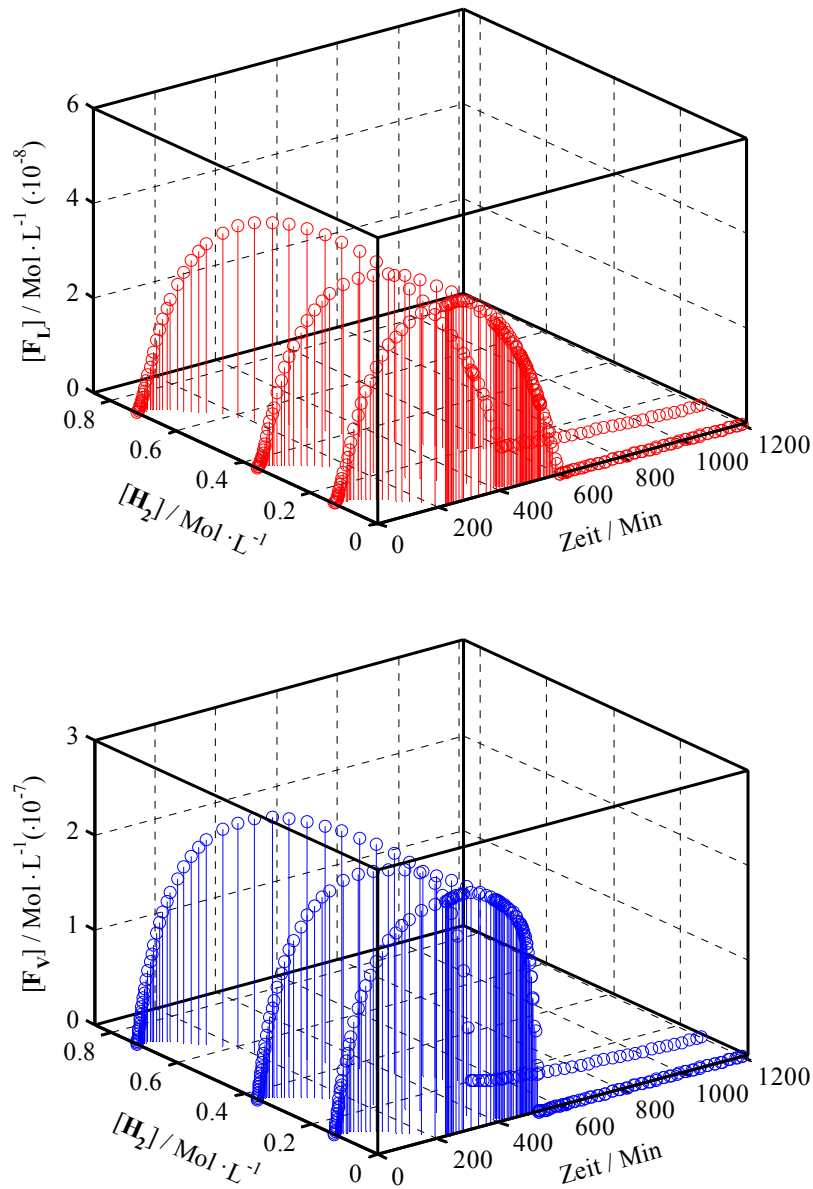


Abbildung 6.60: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von F_L (oben, rot), F_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Beide Spezies F_L bzw. F_V werden jeweils in einer Folgereaktion zu G_L bzw. G_V umgesetzt, im Fall der Reaktion von F_V zu G_V mit etwas geringerer Geschwindigkeit.

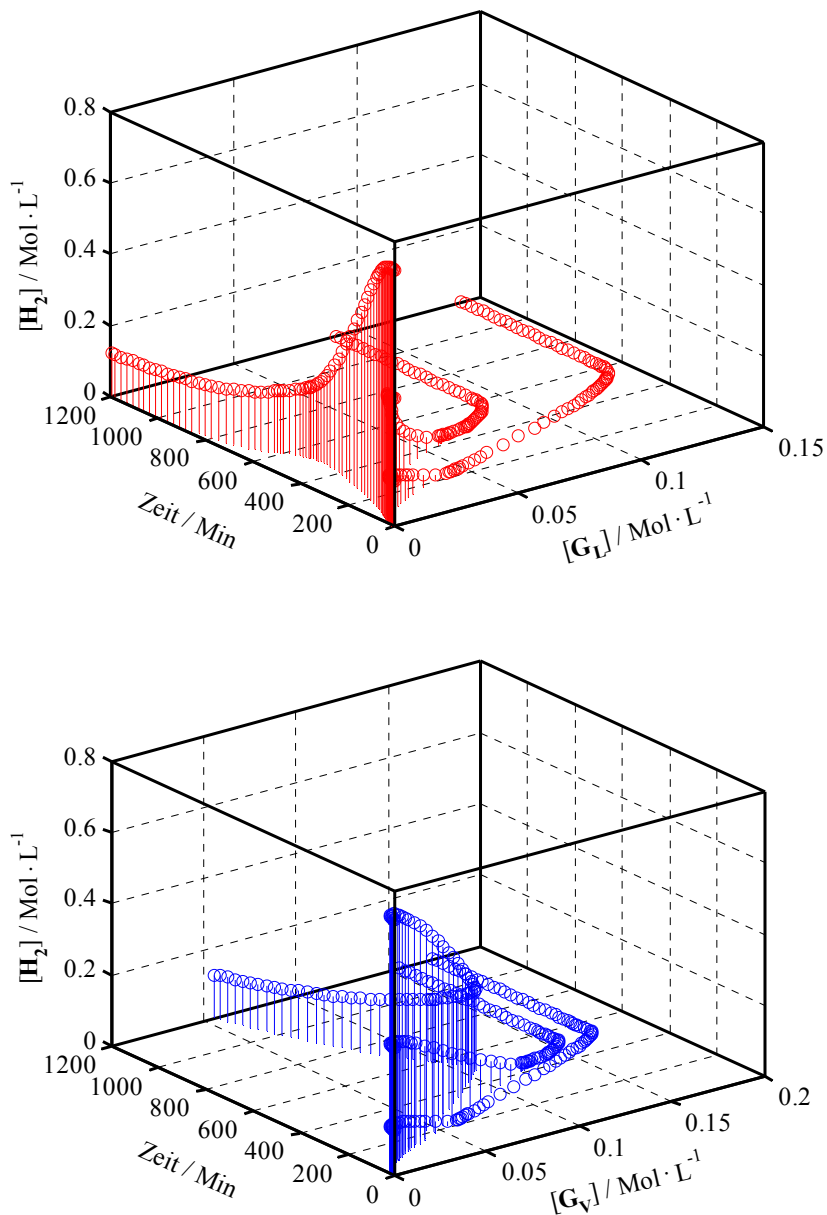


Abbildung 6.61: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von G_L (oben, rot), G_V (unten, blau) ($Co(CO)_3-CO-C_8H_{17}$) bei $120^\circ C$ (aus Gründen der besseren Darstellung im Vergleich zu den anderen Abbildungen dieses Kapitels gedreht).

Weil die oxidative Addition von H_2 der langsamste Reaktionsschritt ist, sind sowohl G_L als auch G_V bei einem CO/H_2 -Verhältnis von 1 : 1 erst nach etwa 600 Min zu H_L bzw. H_V umgesetzt. Dabei erhöht sich die Rate der Umsetzung in beiden Fällen stetig mit sinkender H_2 -Anfangskonzentration, und wird ab ca. 500 Min konstant, weil die Ausgangsstoffe F_L bzw. F_V sowie H_2 verbraucht werden (s. **Abbildung 6.61**).

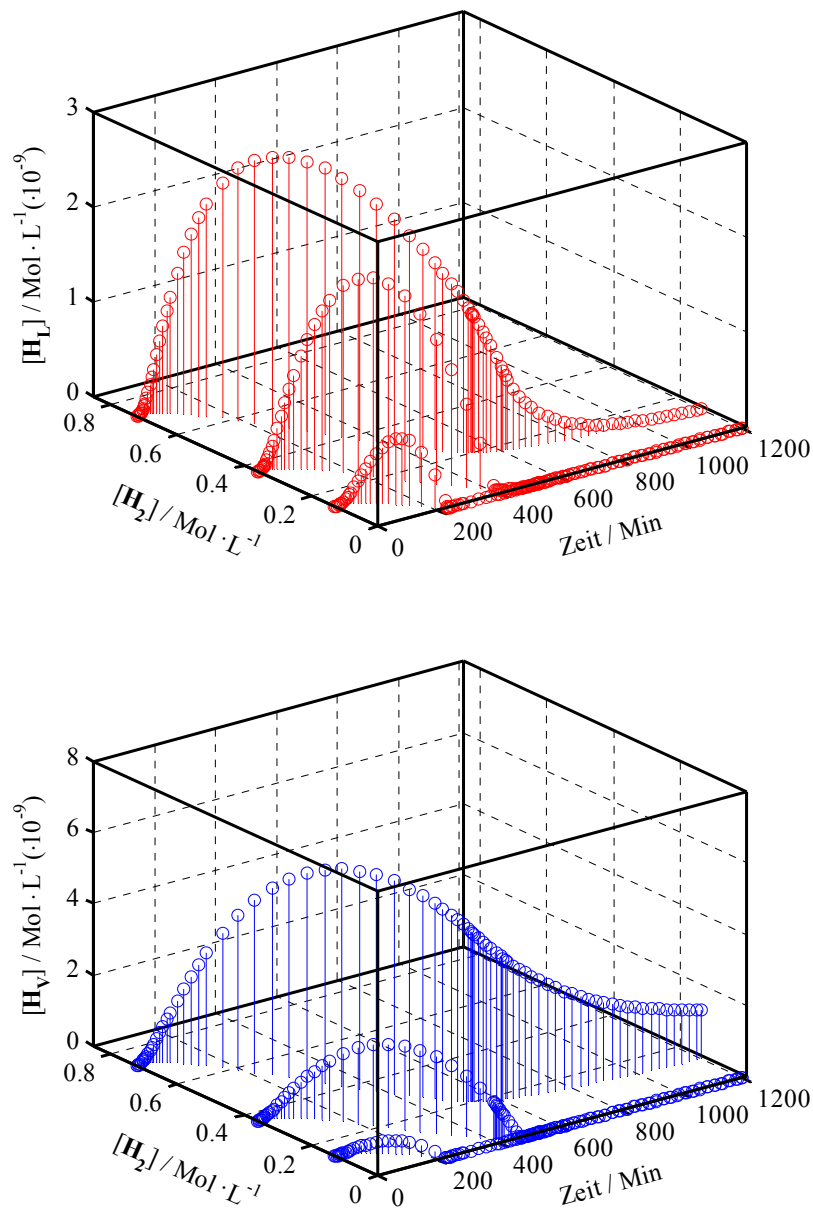


Abbildung 6.62: Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{H}_L (oben, rot), \mathbf{H}_V (unten, blau) ($\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_4\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Entsprechend niedriger sind dann die maximalen Konzentrationswerte, bzw. umso früher die Zeitpunkte, zu denen \mathbf{G}_L bzw. \mathbf{G}_V verbraucht sind (s. **Abbildung 6.62**). Der den Reaktionskanal der Hydroformylierung begünstigende Einfluss von H_2 zeigt sich auch in den Ergebnissen zur Untersuchung der Formalkinetik (s. auch **Kapitel 6.9.3**).

6.10.4.4 Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration

Die kobaltkatalysierte Hydroformylierung ist immer auch von einer Isomerisierung begleitet: Im thermodynamischen Gleichgewicht reagiert 1-Octen am schnellsten ab, gefolgt von den isomeren Octenen^{2,3} (s. **Kapiteln 7.4.1** und **7.4.2**).

Nach dem Modell steigt die Konzentration an **B** mit sinkender 1-Octen-Anfangskonzentration (s. **Abbildung 6.63**), das heißt anders gesagt, die Folge der Gleichgewichtsschritte für Hydroformylierung und Nebenreaktionen (Isomerisierung und Hydrierung (s. **Abbildung 6.65**)) liegen dann jeweils eher auf der Eduktseite.

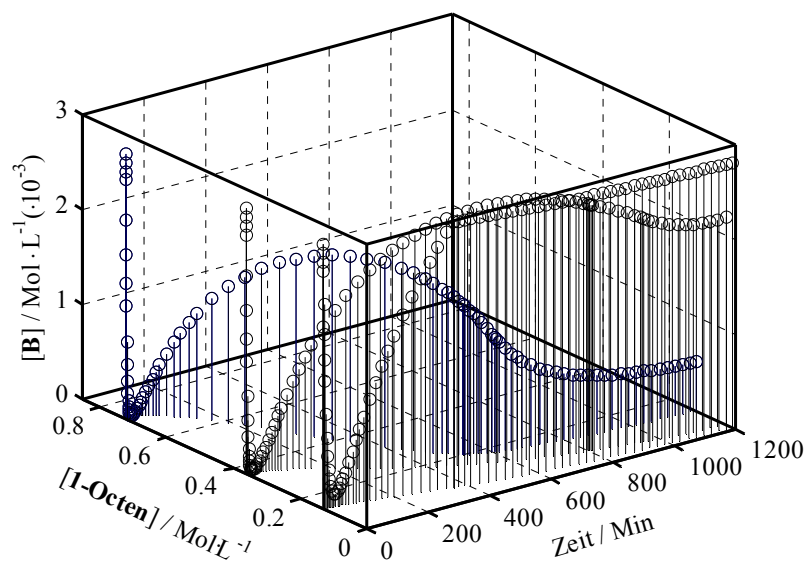


Abbildung 6.63: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von **B** ($\text{HCo}(\text{CO})_4$) bei 120°C .

Dies beschreibt auch den experimentellen Befund aus den formalkinetischen Untersuchungen, das 1-Octen einen positiven Effekt auf die Kinetik der Hydroformylierung hat (s. **Kapitel 6.9.2**). Bei niedriger 1-Octen-Anfangskonzentration ($<0.13 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$) ist die Katalysatorregeneration zu **B** nach Abreaktion des 1-Octens (bei ca. 300 Min) vollständig. Mit steigender 1-Octen-Anfangskonzentration steigen parallel die Reaktionsgeschwindigkeiten der Nebenreaktionen und aus diesem Grund nimmt die Konzentration von **B** entsprechend ab. Dies wird deutlich an den Werten der über die komplette Reaktionszeit von 1200 Min gemittelten Konzentration von **B**: Für $0.36 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 1-Octen-Anfangskonzentration von $28 \pm 1\%^{\text{xv}}$, für $0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dagegen $80 \pm 1\%$. Wie in

^{xv} Für die Zahlbestimmung wurde die Oberfläche integriert.

Abbildung 6.64 zeigt, sinkt als Folge der Koordination von 1-Octen an **B** die Bildung der Zwischenprodukte **D_L** bzw. **D_V** mit sinkender 1-Octen-Anfangskonzentration.⁷⁴

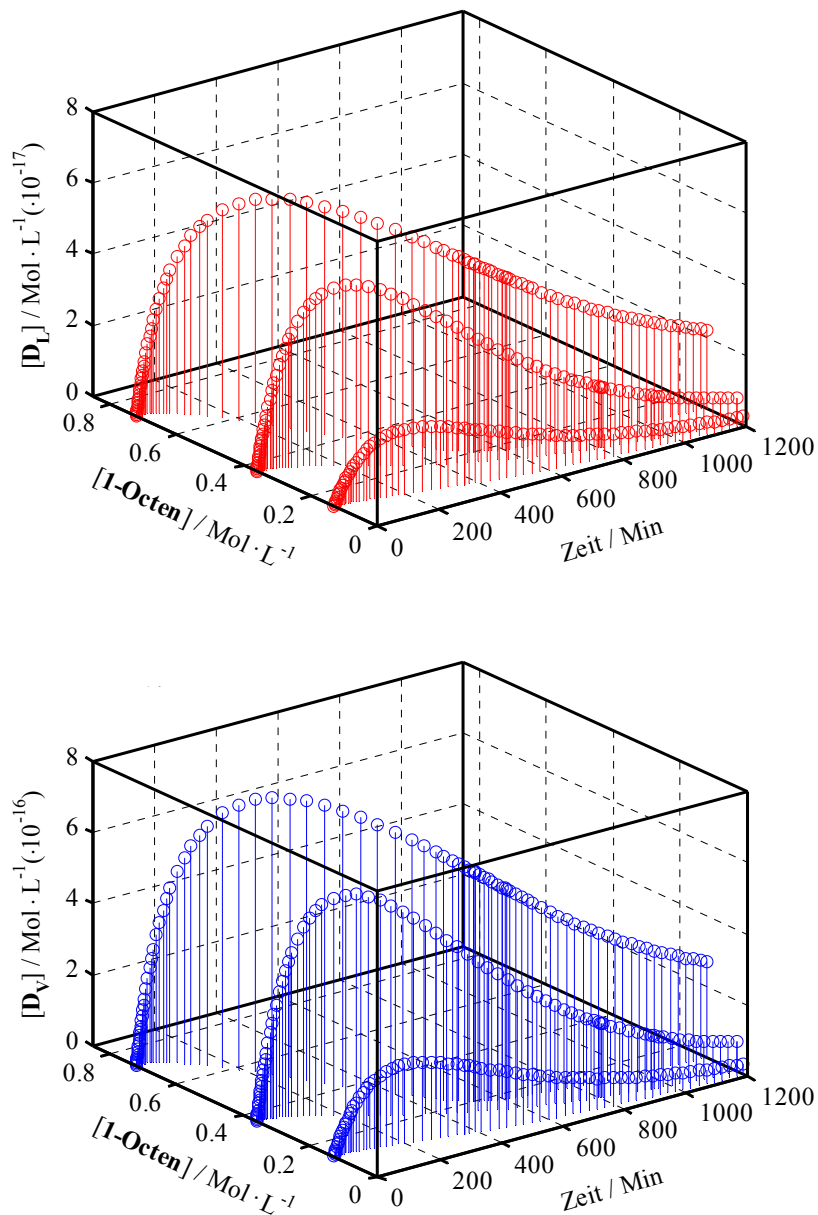


Abbildung 6.64: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von **D_L** (oben, rot), **D_V** (unten, blau) ($\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$) bei 120°C .

In ähnlicher Weise wird die Bildung der Zwischenprodukte **E_L** bzw. **E_V** von der 1-Octen-Anfangskonzentration beeinflusst (s. **Abbildung 6.65**). Im Vergleich der über die komplette Reaktionszeit gemittelten Konzentrationen von **E_L** bzw. **E_V** stellen sich bei niedrigen 1-Octen-Konzentrationen ($0.36 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ungefähr viermal niedrigere Werte als bei 0.722

$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ein. Dieses steht ebenfalls in Übereinstimmung mit der formalkinetisch ermittelten positiven Abhängigkeit der Hydroformylierung von der 1-Octen-Konzentration.

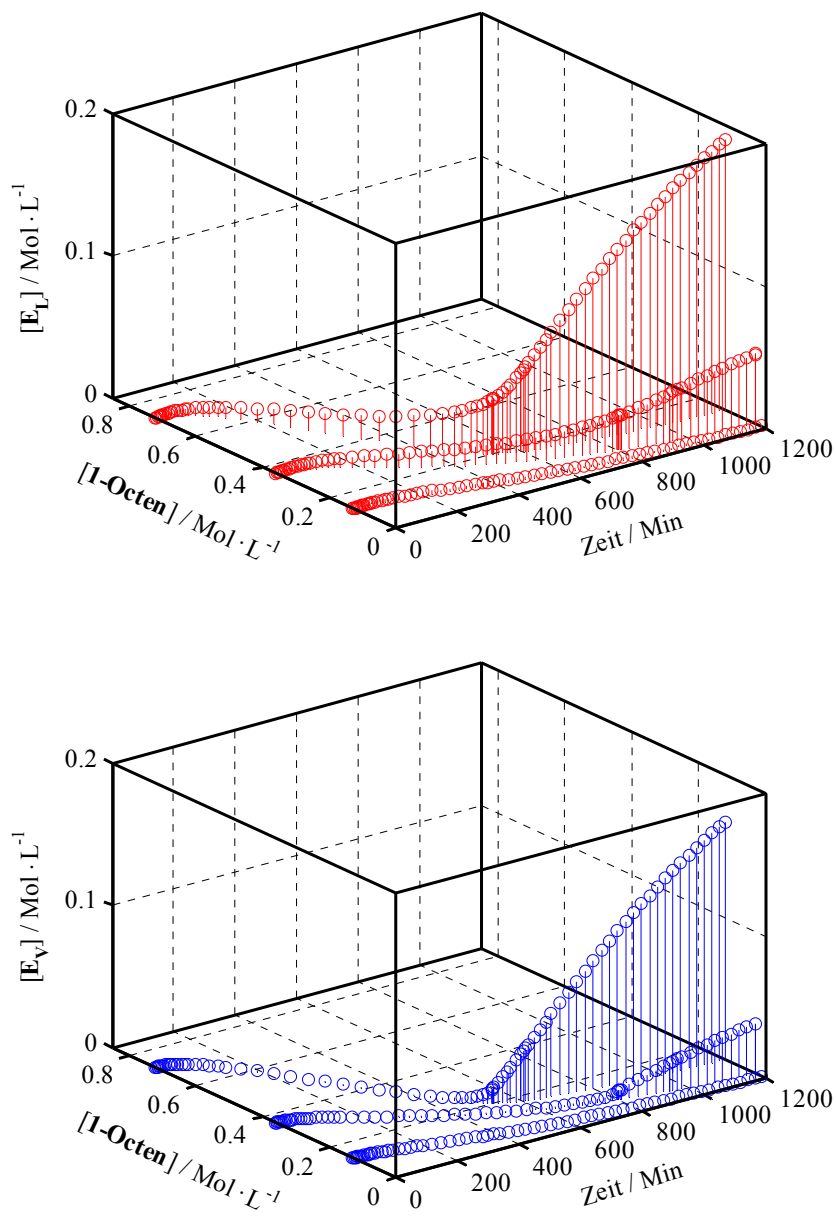


Abbildung 6.65: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von E_L (oben, rot), E_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Alle weiteren Schritte im Katalysezyklus werden aus denselben Gründen durch die 1-Octen-Konzentration begünstigt (s **Abbildungen 6.66 bis 6.68**).

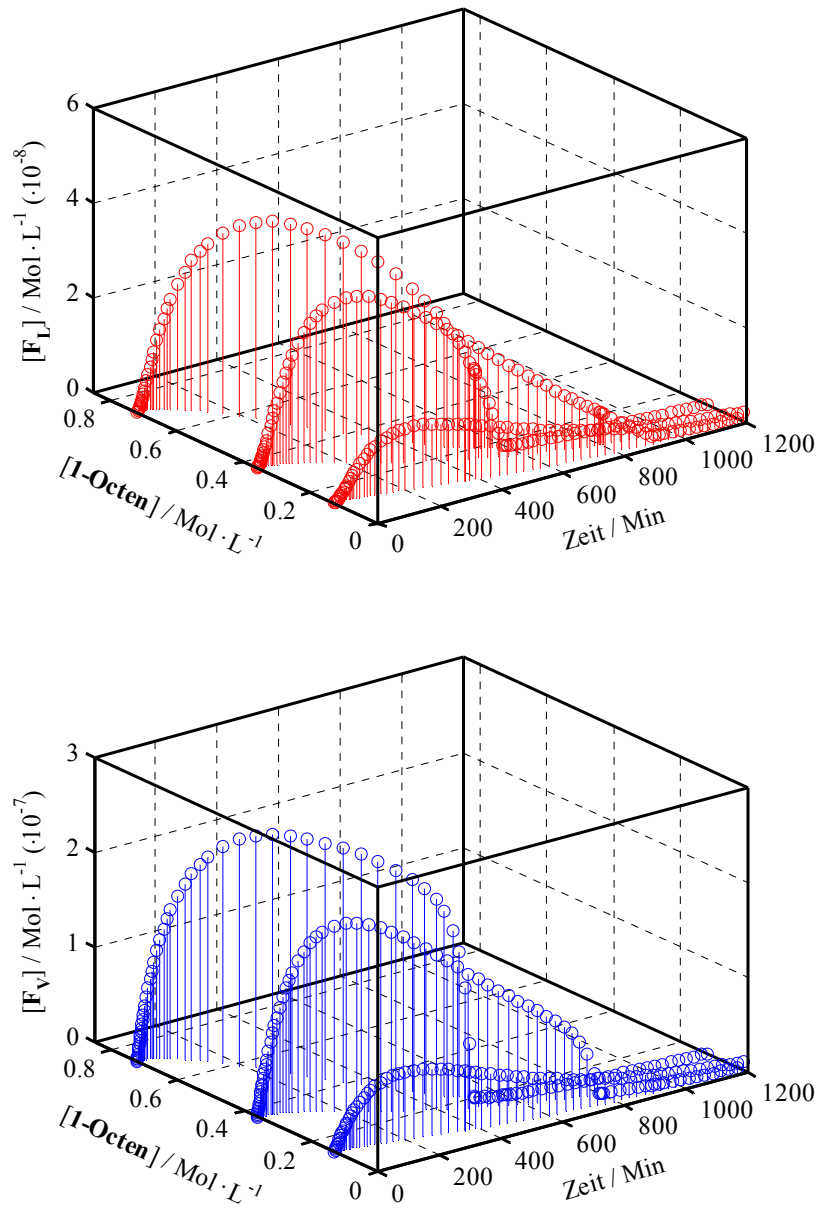


Abbildung 6.66: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von F_L (oben, rot), F_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

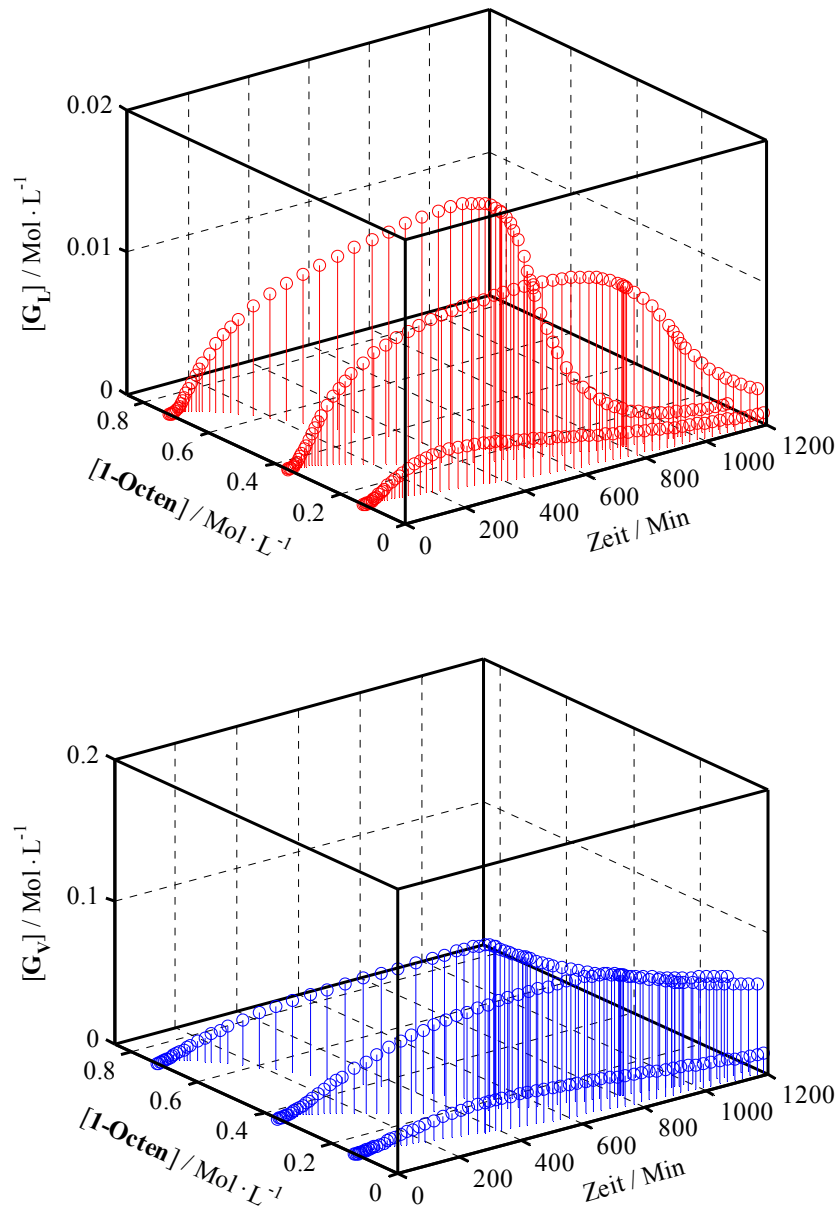


Abbildung 6.67: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von G_L (oben, rot), G_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C.

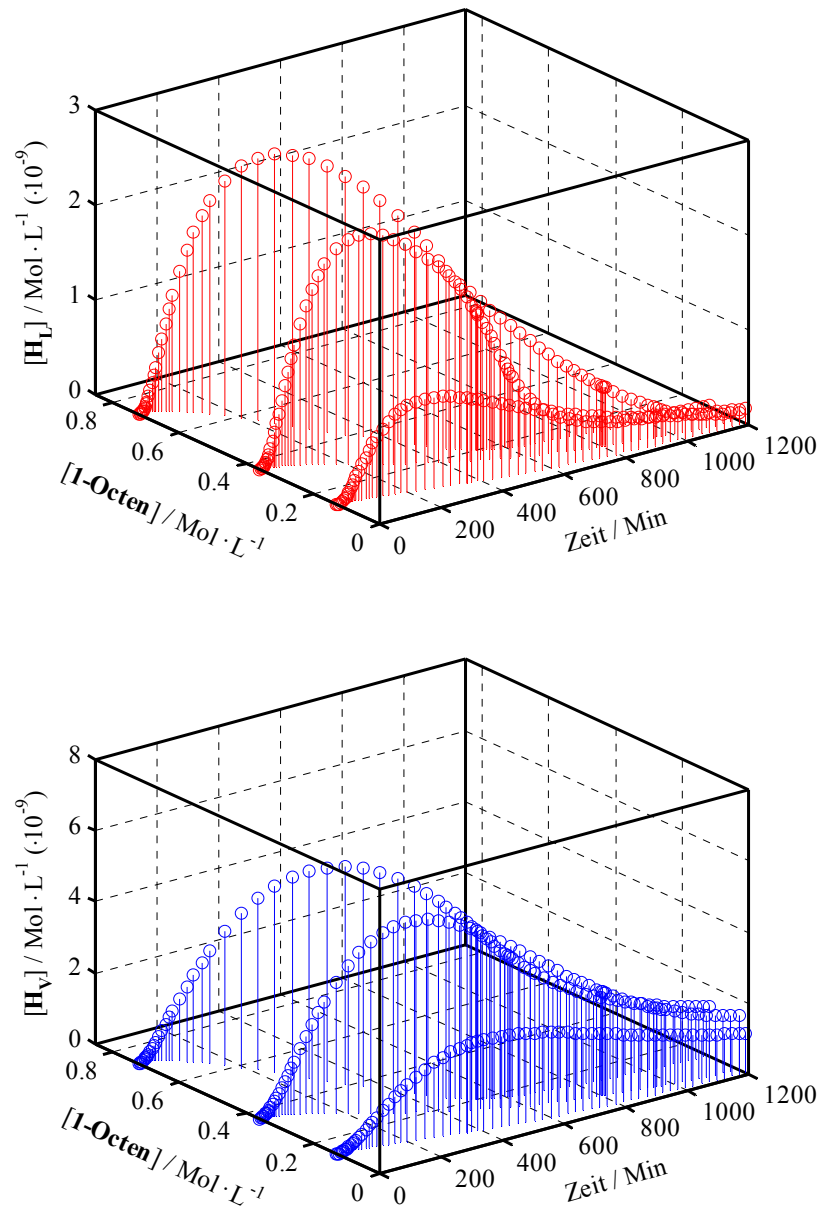


Abbildung 6.68: Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von H_L (oben, rot), H_V (unten, blau) (H_2 - $\text{Co}(\text{CO})_3$ - CO - C_8H_{17}) bei 120°C .

6.10.4.5 Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung steigt mit der Kobaltkonzentration an, solange katalytische Mengen vorliegen.^{2, 3} Unter Reaktionsbedingungen wird das als Präkatalysator eingesetzte $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (**A**) quantitativ zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (**B**) umgesetzt.

Das Modell beschreibt für eine geringe $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (entsprechend 1-Octen : $\text{Co}_2(\text{CO})_8 = 1500$) eine Abflachung des Konzentrationsprofils der Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ nach ca. 800 Min. Bei $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ liegt ein Konzentrationsmaximum für $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei ca. 600 Min (s. **Abbildung 6.69**), bei $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ schließlich bei etwa 400 Min vor. Die Höhe des Maximums ist eine direkte Funktion der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Anfangskonzentration und führt zu einem erhöhten Umsatz, wie auch in den formalkinetischen Untersuchungen gefunden (s. **Kapitel 6.9.5**).

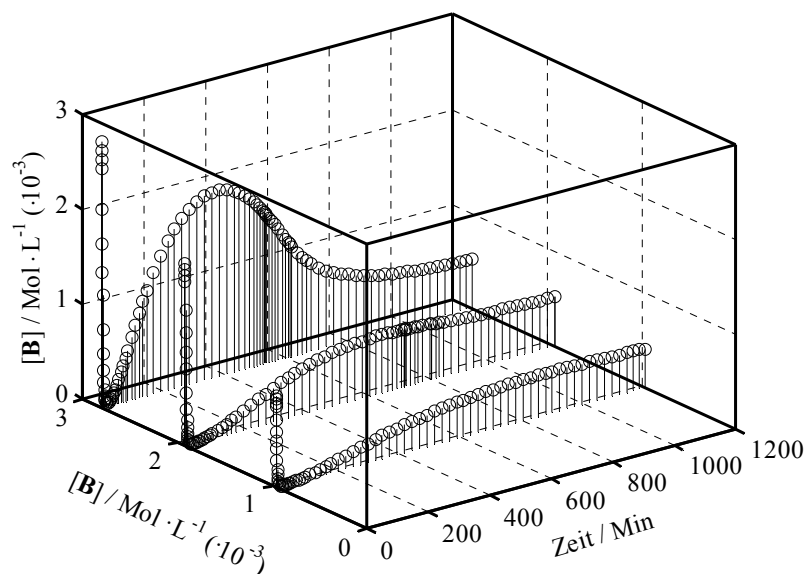


Abbildung 6.69: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Konzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei 120°C .

Auch die Bildung von \mathbf{D}_L bzw. \mathbf{D}_V ist von der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration stark beeinflusst: So sind die \mathbf{D}_L - bzw. die \mathbf{D}_V -Bildung bei einer $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jeweils etwa sechsmal niedriger als bei $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (s. **Abbildung 6.70**).

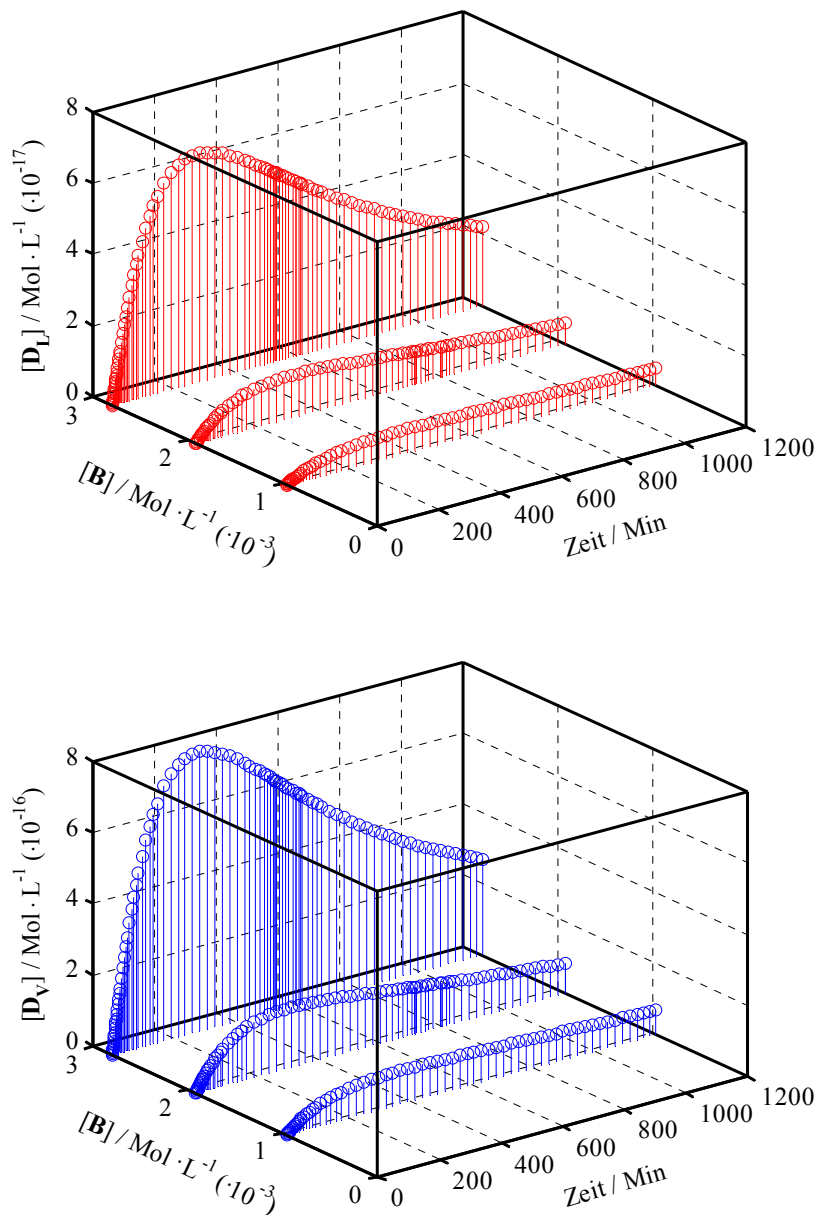


Abbildung 6.70: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von D_L (oben, rot), D_V (unten, blau) ($\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$) bei 120°C .

Wie bereits vorher erläutert (**Kapitel 6.10.4.2**), wird dann eine hohe Aldehydselektivität erreicht, wenn die Bildungsgeschwindigkeiten zu E_L bzw. E_V klein sind. Nur dann ist die Tendenz zu den Nebenreaktionen (Isomerisierung, Hydrierung) herabgesetzt: Die zeitlich gemittelten Konzentrationen von E_L bzw. E_V sind um den Faktor 5 ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration: $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bzw. 8 ($2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), entsprechend dem Reaktionspfad zu n-Nonanal, und den Faktor 10 ($1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bzw. 18 ($2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

entsprechend dem Reaktionspfad zu i-Nonanal, erhöht im Vergleich zur $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (s. **Abbildung 6.71**).

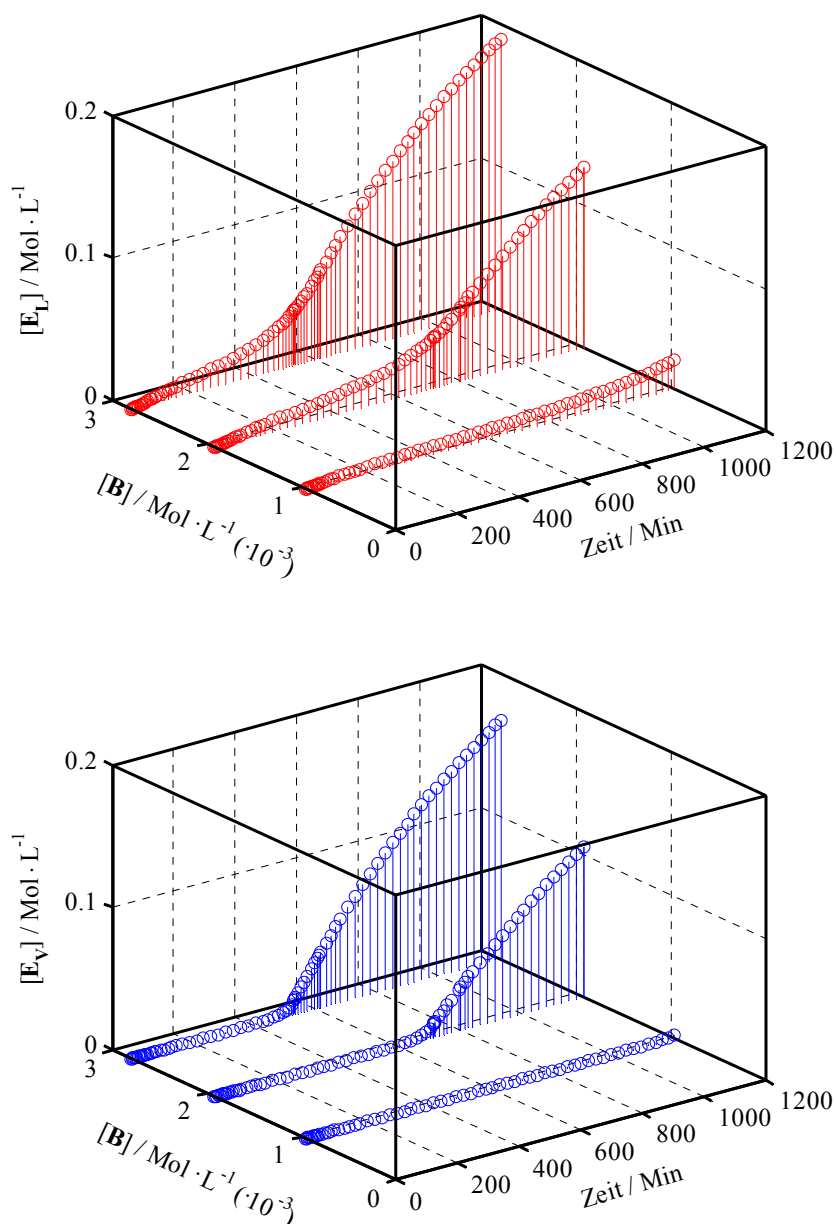


Abbildung 6.71: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von E_L (oben, rot), E_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Nach CO -Addition und Insertion steigt zunächst die Bildung von F_L bzw. F_V am Anfang, und zwar zunehmend mit steigender $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Konzentration (s. **Abbildung 6.72**). Der nachfolgende Abbau dieser zwei Zwischenprodukte ist in analoger Weise konzentrationsabhängig.

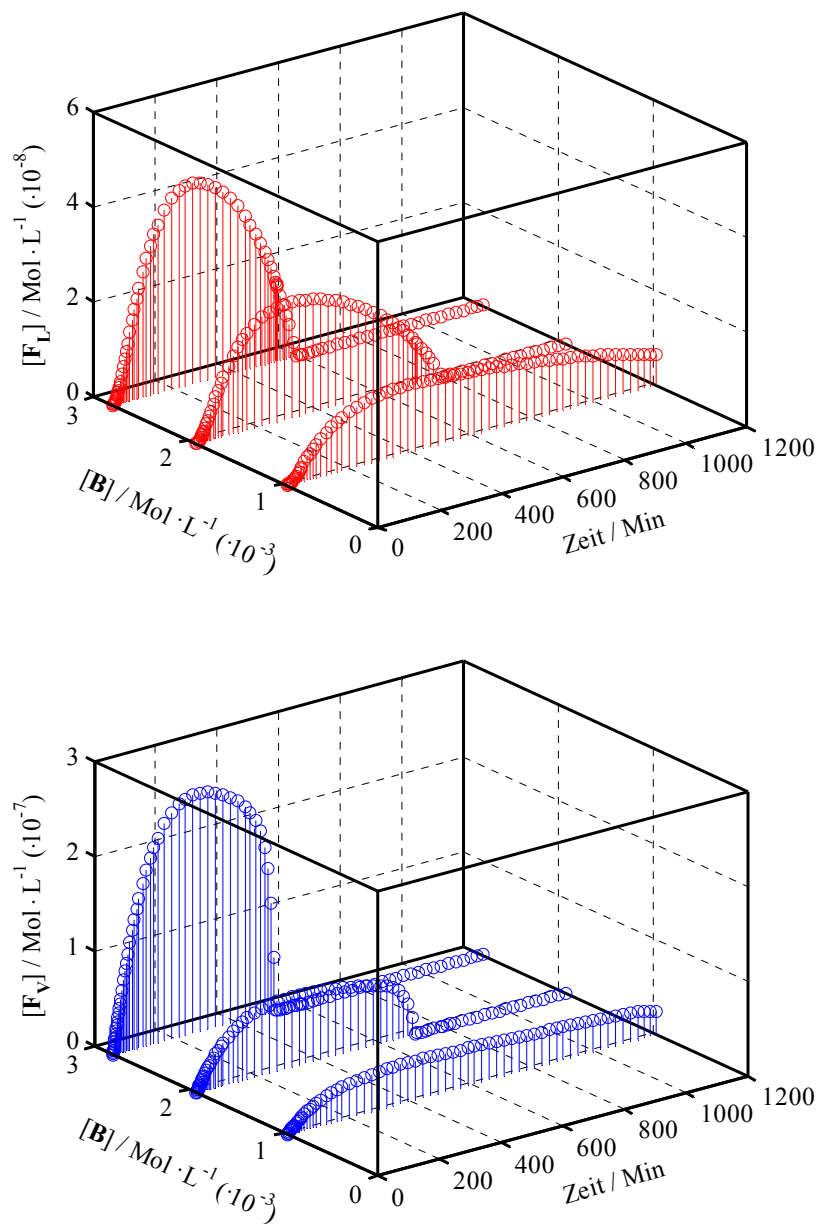


Abbildung 6.72: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von \mathbf{F}_L (oben, rot), \mathbf{F}_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Die Bildung von \mathbf{G}_L bzw. \mathbf{G}_V (s. **Abbildung 6.73**) ist ebenfalls deutlich von der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration beeinflusst. Bei geringer $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration wird das Maximum innerhalb des abgebildeten Zeitraums nicht erreicht. Dieses erklärt qualitativ die experimentell ermittelte pseudoerste Reaktionsordnung bezüglich des Präkatalysators (s. **Kapitel 6.9.5**). Während der abgebildeten Reaktionszeit bleiben die Konzentrationen von \mathbf{G}_V immer höher als von \mathbf{G}_L , weil die Reaktionsgeschwindigkeit für die nachfolgende Bildung von \mathbf{H}_V niedriger ist als von \mathbf{H}_L .

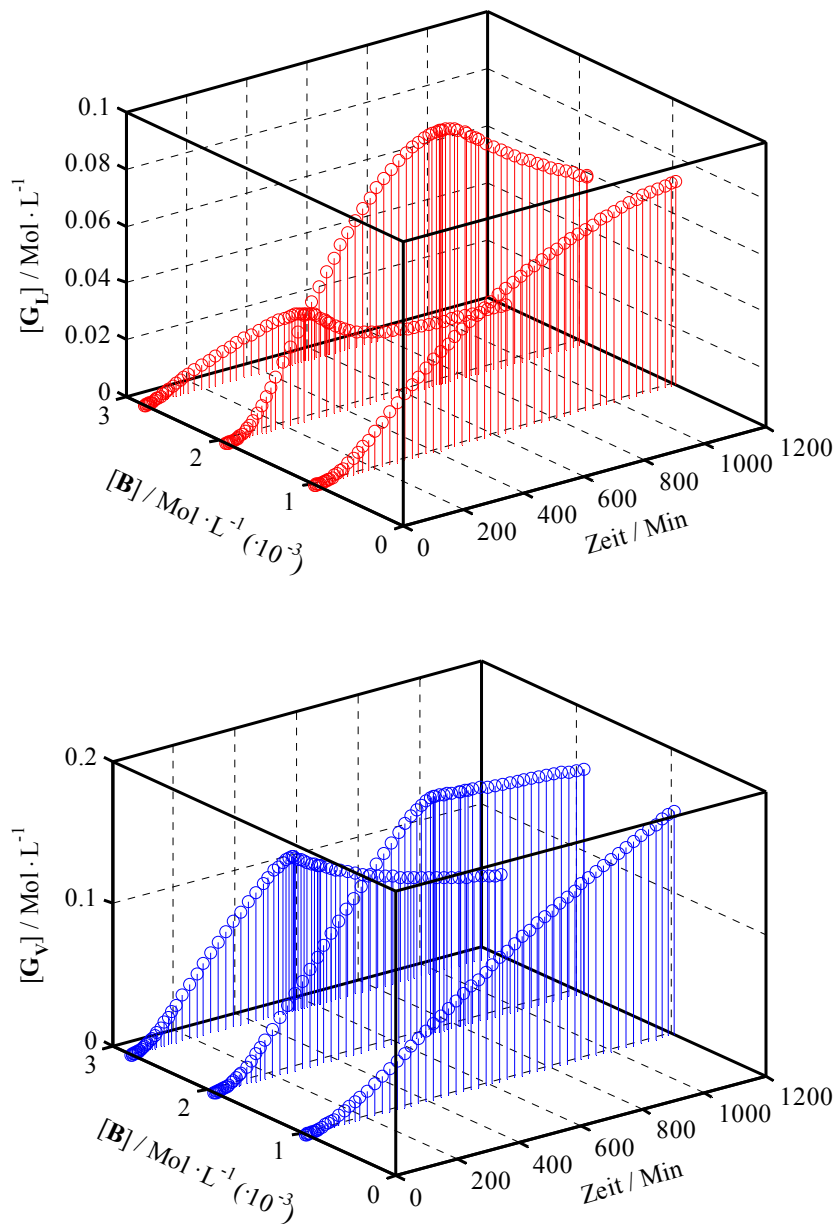


Abbildung 6.73: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von G_L (oben, rot), G_V (unten, blau) ($\text{Co}(\text{CO})_3$ - $\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Sowohl H_L als auch H_V sind bei hoher $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration ($2.8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, entsprechend 1-Octen : Co = 250) nach etwa 350 bis 400 Min weitgehend zu I_L und I_V umgesetzt. Die anfängliche Bildung von H_L und H_V steigt mit zunehmender $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Konzentration, zeigt jedoch unterhalb von $1.9 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ eine geringere Abhängigkeit (s. **Abbildung 6.74**), bedingt durch den Mangel an $\text{HCo}(\text{CO})_4$, wie vorhergehend beschrieben (s. **Abbildung 6.62**).

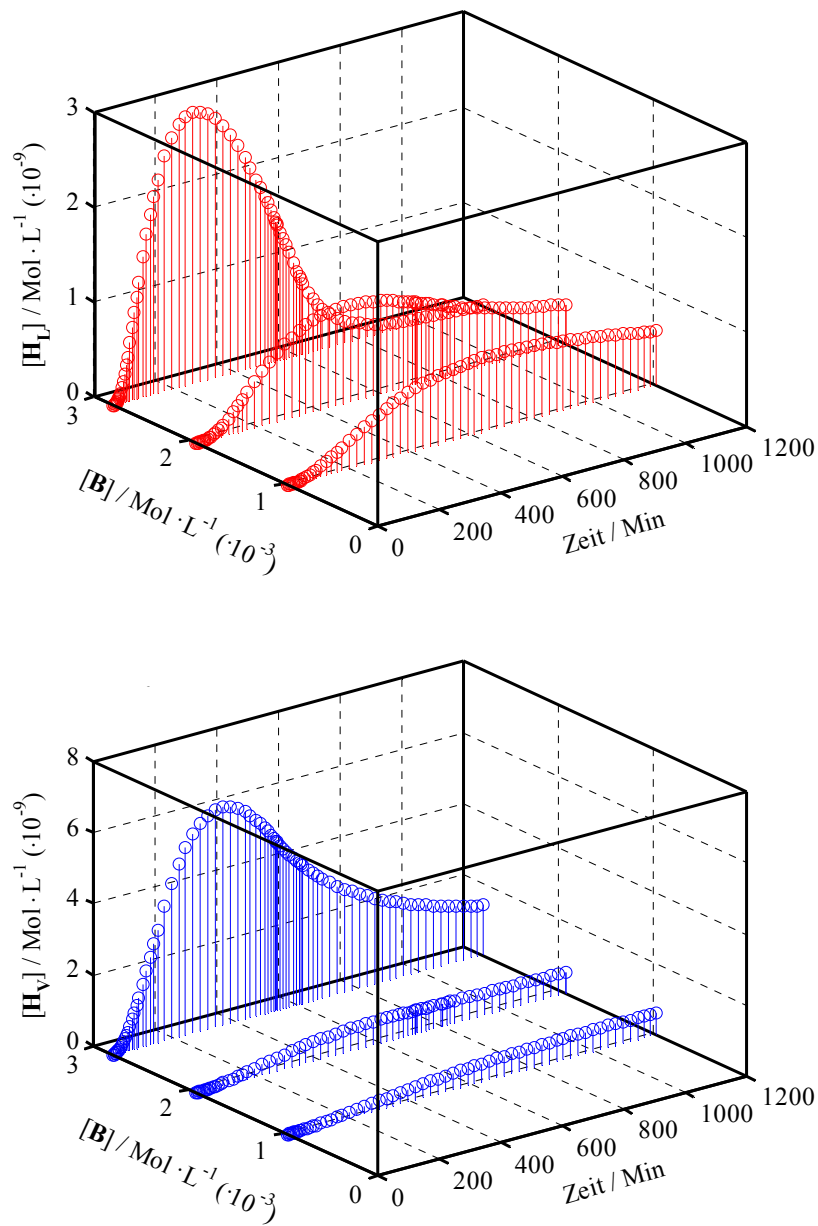


Abbildung 6.74: Einfluss der $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anfangskonzentration auf das zeitliche Konzentrationsprofil von H_L (oben, rot), H_V (unten, blau) ($\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3$ - $\text{CO}-\text{C}_8\text{H}_{17}$) bei 120°C .

Bezogen auf die Zwischenprodukte H_L und H_V wird deutlich, dass ein minimales Co : 1-Octen-Verhältnis notwendig ist, um die Hydroformylierung in Richtung der zu den Aldehyden führenden Reaktionskanäle zu begünstigen.

6.10.5 Zusammenfassung des vollständigen kinetischen Modells

Abschließend werden die Ergebnisse der Simulation und die experimentellen Daten vergleichend dargestellt. Das Modell beschreibt die Hydroformylierung präzise nicht nur im idealem Fall (s. **Abbildung 6.75**), sondern auch bei Bedingungen, wo die Formalkinetik zu keiner befriedigenden Beschreibung führt (s. **Abbildungen 6.76 bis 6.79**).

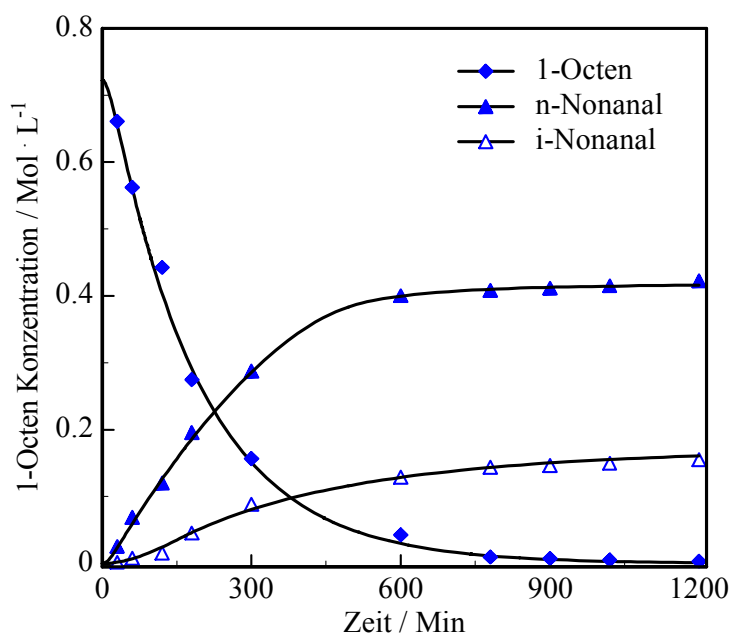


Abbildung 6.75: Vergleich zwischen Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole).
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0,72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1,44\cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$,

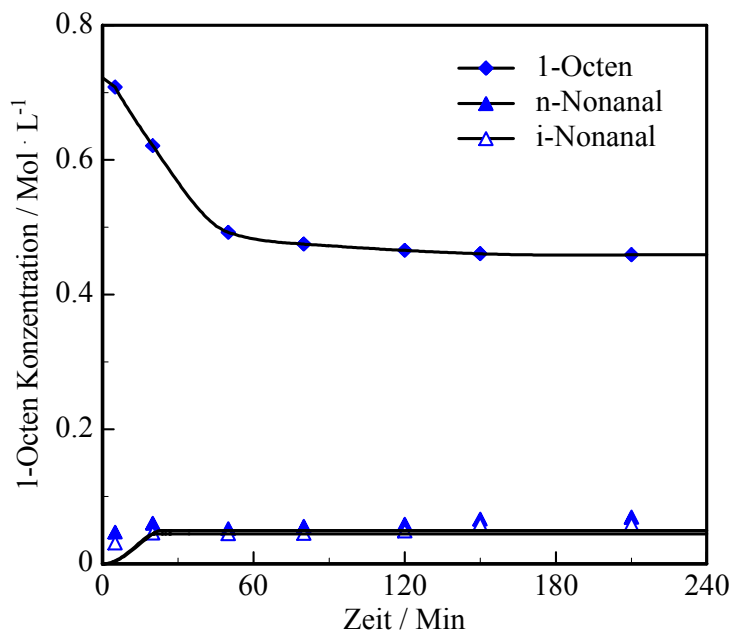


Abbildung 6.76: Vergleich zwischen Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole).

$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = \mathbf{0.13 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

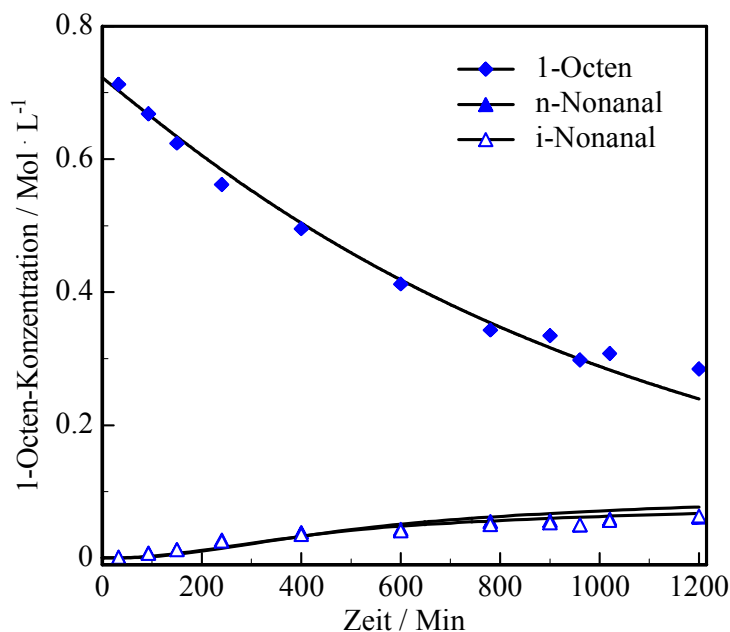


Abbildung 6.77: Vergleich zwischen Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole).

$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = \mathbf{0.36 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}}$,
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

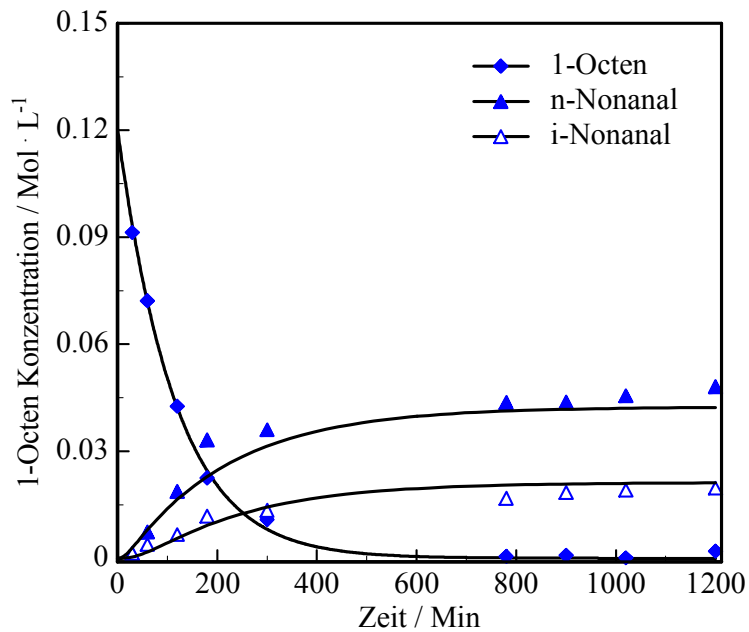


Abbildung 6.78: Vergleich zwischen Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole).

$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.12 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 1.44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

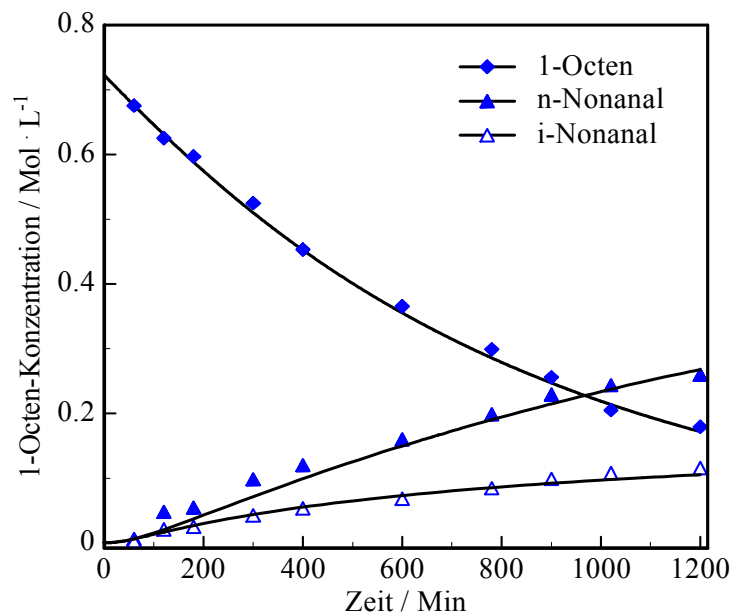


Abbildung 6.79: Vergleich zwischen Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole).

$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.12 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 0.23 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

Außer der Möglichkeit, die zeitlichen Konzentrationsprofile aller beteiligten Spezies des katalytischen Zyklus der Hydroformylierung in gleichzeitiger Abhängigkeit von den Konzentrationen an H_2 , CO , 1-Octen und Katalysator zu ermitteln, ist speziell für die Abhängigkeit von der CO -Konzentration die Übereinstimmung mit 98% Genauigkeit der formalkinetischen Beschreibung (17% Genauigkeit) überlegen. Weiterhin ist eine Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsprofile für n- und i-Nonanal mittels des formalkinetischen Ansatzes überhaupt nicht möglich (s. **Abbildung 6.80**).

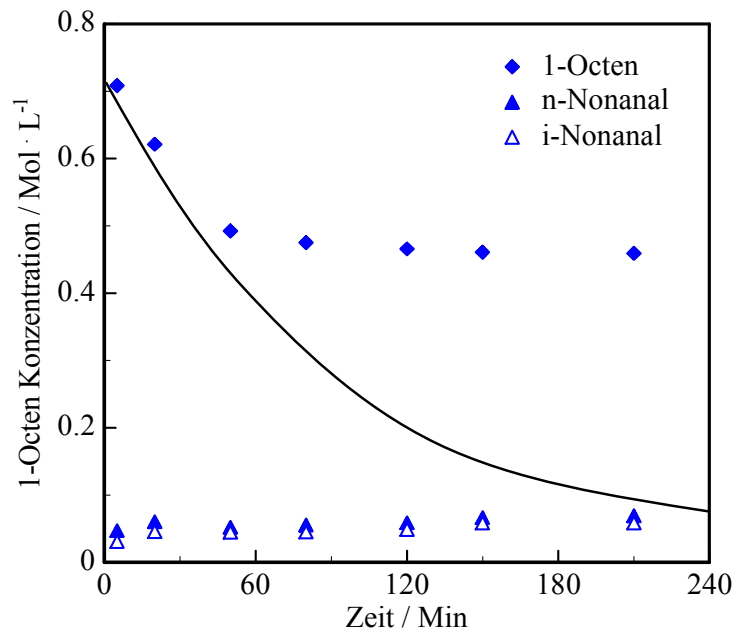


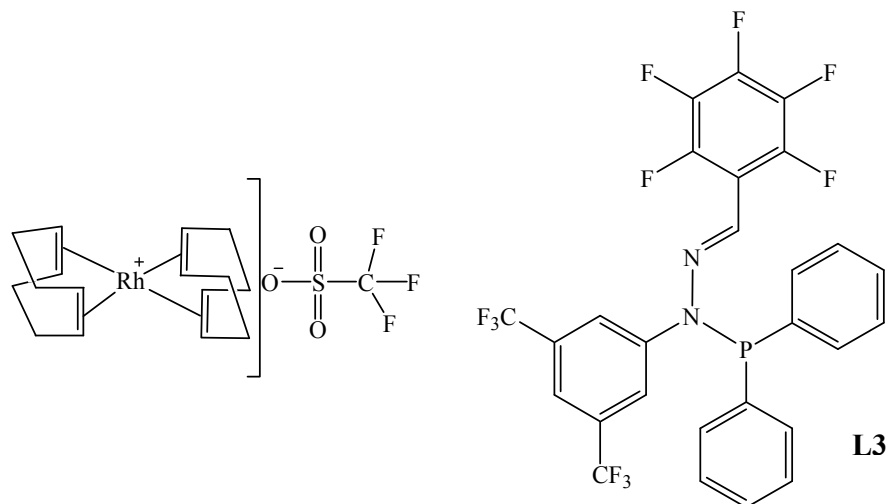
Abbildung 6.79: Vergleich zwischen formalkinetisches Modell (durchgezogene Linie) und Experiment (Symbole). (Simulation für einen Rührkesselreaktor)
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0,72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0,13 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0,72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67\text{g}$, $T = 120^\circ\text{C}$.

Ein nicht lineares Modell, wie das hier verwendete, kann dann für die Steuerung eines industriellen Prozesses eingesetzt werden, wenn die rechentechnischen Anforderungen erfüllt sind.

6.11 Formalkinetik der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂

Rhodiumbasierte Katalysatorsysteme sind im Vergleich zu Kobalt-Systemen im Allgemeinen aktiver. Ein Katalysatorrecycling rechtfertigt sich durch die Kosten von Rhodium besonders dann, wenn die Aktivität eher moderat ist, d. h. eine größere Menge an Katalysator erforderlich ist. Auf der anderen Seite sind hochaktive Katalysatoren für eine Anwendung in scCO₂ leichter anpassbar, weil die für eine homogene Katalyse erforderliche Löslichkeit geringer sein kann, wenn geringere Mengen eingesetzt werden. Solche hochaktiven Systeme (TON > 10.000) für die homogenkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂ sind in der Literatur kaum beschrieben.^{92, 93, 94} Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit H. Grützmacher (ETH Zürich) wurde ein Versuchsprogramm entwickelt, um aufzuzeigen, ob scCO₂, neben der bereits in **Kapitel 6.8** aufgezeigten Möglichkeit zur Katalysatorrückführung, auch ein probates Reaktionsmedium für hochaktive Katalysatoren sein kann.

Der Katalysator, bestehend aus Rh(COD)₂OTf und dem an der ETH entwickelten fluorierten PHOSZON-Ligand Ph₂P[3,5-(CF₃)₂Ph-N=N=CHPhF₅] (**L3**) Verhältnis 1 : 2 wird in-situ eingesetzt und bildet unter Reaktionsbedingungen den eigentlichen aktiven Katalysator.



Schema 6.6: In-situ-Rhodium-System für die 1-Octen-Hydroformylierung in scCO₂.

Die Versuchsergebnisse bei einer Reaktionszeit von jeweils 240 Min mit dem Katalysatorsystem Rh(COD)₂OTf/L3 in der Hydroformylierung^{xvi} von 1-Octen in scCO₂ sind in **Tabelle 6.22** aufgelistet.

^{xvi} weitere experimentelle Bedingungen in **Kapitel 7.4.2**.

Tabelle 6.22: Umsatzgrad und Produktverteilung für Rh(COD)₂OTfFL3 in Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂.

Nr.	Zeit (Min)	Umsatz (%)	S _n -Nonanal (%)	S _i -Nonanal (%)	S _Σ Alkohole (%)	S _Σ Isomere (%)	S _n -Octan (%)
1	30	13.4	55.7	22.3	0.1	19.6	1.1
2	60	33.8	54.9	21.1	0.2	22.6	1.2
3	90	59.8	54.8	20.8	0.2	22.7	1.5
4	120	83.4	53.4	20.9	0.5	22.8	2.4
5	180	97.8	52.8	26.5	5.9	11.7	2.8
6	240	99.6	51.8	33.9	10.8	0.4	2.8

Die TOF als Funktion der Zeit ist in **Abbildung 6.80** dargestellt.

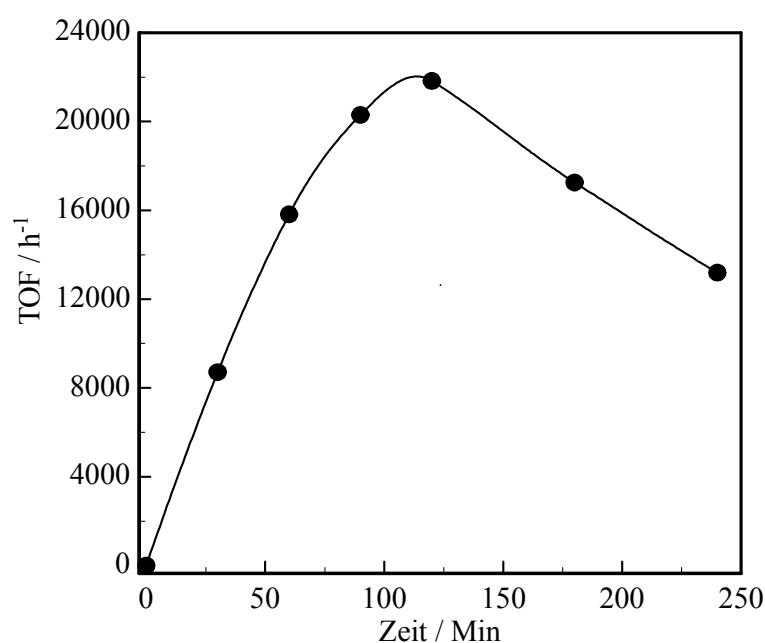


Abbildung 6.80: TOF als Funktion der Zeit.

Die Generierung der katalytisch aktiven Spezies⁹⁵ umfasst eine komplexe Redoxchemie und wurde bereits vorher diskutiert (s. **Kapitel 2.2.5**). Die Vorgehensweise zur Aufstellung eines formalkinetischen Modells erfolgte analog der für die Hydroformylierung mit Co₂CO₈ (s. **Kapitel 6.9**).

6.11.1 Ergebnis und formalkinetisches Modell

Die berechneten partiellen Reaktionsordnungen (a, b, c und d) (s. **Tabelle 6.23**) zeigen auf, dass der Einfluss von H₂ und dem Katalysator Rh(COD)₂OTfFL3 jeweils positiv ist, während 1-Octen und CO einen negativen Effekt auf den 1-Octen-Umsatz in der Hydroformylierung haben.

Tabelle 6.23: Berechnete partielle Reaktionsordnungen für die Hydroformylierung von 1-Octen mit Rh(COD)₂OTf/L3 als Katalysator.

		1-Octen		H ₂		CO		Katalysator ($\cdot 10^{-8}$)	
1	Konzentration (Mmol·L ⁻¹)	0.32	0.16	0.54	0.27	0.54	0.27	0.54	0.26
2	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit (Mol _{1-Octen} ·Min ⁻¹)	0.78	1.46	0.84	0.48	2.64	7.57	0.5	0.27
3	Reaktionsordnung	a		b		c		d	
		-0.9		0.78		-1.52		0.86	

In Anlehnung an literaturbekannte^{60, 92, 96-100} Studien wurde eine formalkinetische Modellgleichung gefunden (**Gleichung 6.65**).

$$-r_{\text{Modell}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-Octen}} \cdot c_{\text{H}_2}^b \cdot c_{\text{CO}}^c \cdot c_{\text{Kat}}^d}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}})^c \cdot (1 + K_{1\text{-Octen}} \cdot c_{1\text{-Octen}})^a} \quad 6.65$$

Darin sind die Konstanten ($k = 18 \text{ Mol}^{1.78} \cdot \text{L}^{0.78} \cdot \text{Min}^{-1}$, $K_{\text{CO}} = 9.6$ und $K_{1\text{-Octen}} = 0.98$) die an die experimentellen Messwerte angepassten Parameter. Diese Anpassung erfolgte mittels numerischer Integration mit denselben Programmen und Algorithmen wie für die kobaltkatalysierte Hydroformylierung (s. **Kapitel 6.9** und **7.5.1**). Der Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit wurde anschließend in die Designgleichung für einen Rührkessel-Reaktor eingesetzt und numerisch integriert.

In den folgenden Unterkapiteln werden die Einflüsse der in der Formalkinetik enthaltenen Reaktionsteilnehmer im Einzelnen diskutiert.

6.11.2 Einfluss der 1-Octen-Anfangskonzentration

Die 1-Octen-Anfangskonzentration wurde in 4 Schritten bis zu $0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Mit Erhöhung der 1-Octen-Anfangskonzentration von 0.2 auf $0.32 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sinkt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Maß für die Hydroformylierungsrate zunächst und ist dann bei höheren Konzentrationen bis zu $0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ weitgehend unabhängig von der 1-Octen-Anfangskonzentration. (s **Abbildung 6.81**).

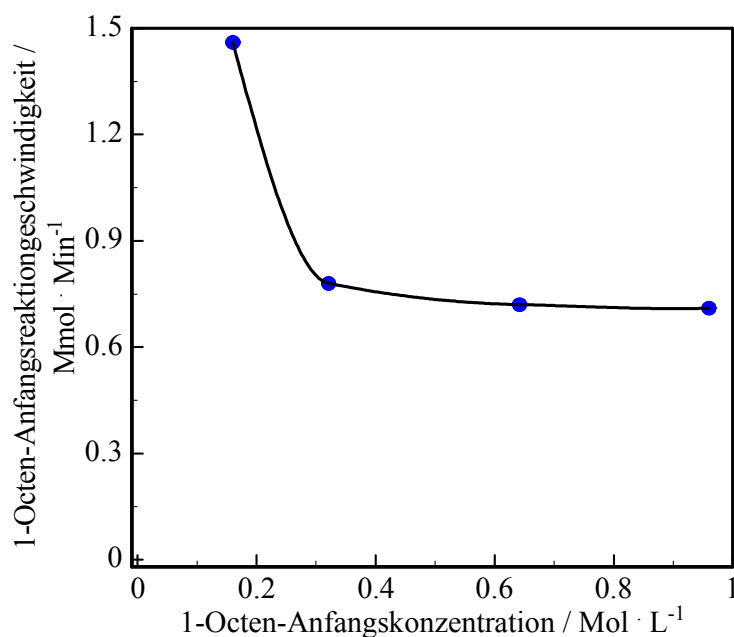


Abbildung 6.81: 1-Octen-Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der 1-Octen-Anfangskonzentration.
 $c_{0,H_2} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,CO} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{CO_2} = 42\text{g}$
 $c_{0,Rh(COD)_2OTfL_3} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Ein negativer Einfluss von 1-Octen auf die Hydroformylierungsrate wurde von Deshpande et al.⁹⁶ ursächlich aus der Bildung einer inaktiven zweikernigen Rhodiumspezies erklärt. Auch die Änderung des Phasengleichgewichts durch die geänderte Zusammensetzung des Reaktionsmediums⁹² könnte ein inhibierender Faktor sein. In anderen Studien wurde ebenfalls über ähnliche Substrathemmungen berichtet.⁹⁶⁻¹⁰⁰

Zur Ermittlung der partiellen Reaktionsordnung wurde mit den 1-Octen-Anfangskonzentrationen $0.16 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.32 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ die partielle Reaktionsordnung zu 0.9 berechnet. Die durch das Modell wiedergegebene Simulation (durchgezogene Linie) gibt die experimentelle Punkte (Symbole) relativ genau wieder (s. **Abbildung 6.82**).

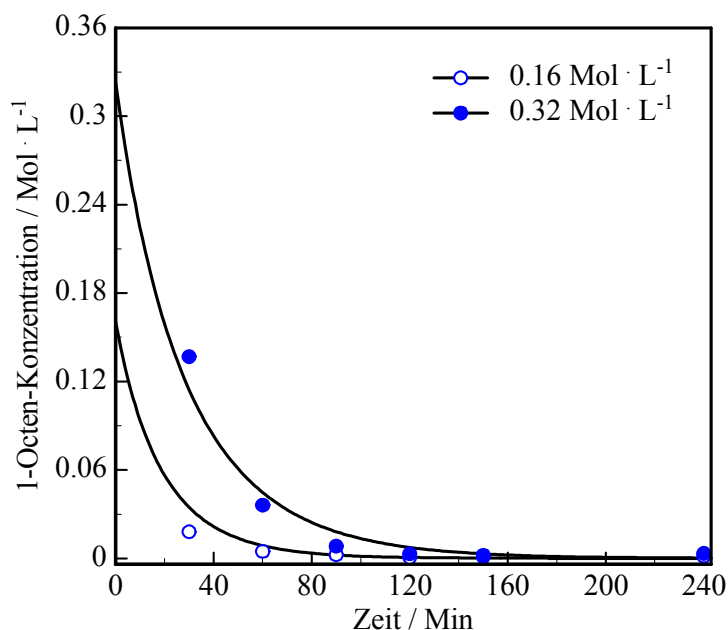


Abbildung 6.82: Reaktionsablauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen Konzentration bei unterschiedlichen 1-Octen-Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,\text{H}_2} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 100^\circ\text{C}$,
 $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf} \cdot \text{L}_3} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}$.

Die Isomerisierung von 1-Octen findet hiernach vor allem während der ersten 50 min statt (s. **Kapitel 7.4.2**, **Tabellen 7.17** und **7.18**). Die Isomerisierung sinkt mit Zunahme der 1-Octen-Anfangskonzentration, besonders die zu trans-2-Octen. Die Hydrierungsraten sind dagegen weitgehend unabhängig von der 1-Octen-Anfangskonzentration.

6.11.3 Einfluss der H_2 -Anfangskonzentration

Die H_2 -Anfangskonzentration wurde von $0.27 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bis $0.72 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit steigt zunächst fast linear mit zunehmender H_2 -Anfangskonzentration (bis $0.54 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Ab einer H_2 -Anfangskonzentration von $0.55 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in etwa konstant (s. **Abbildung 6.83**).

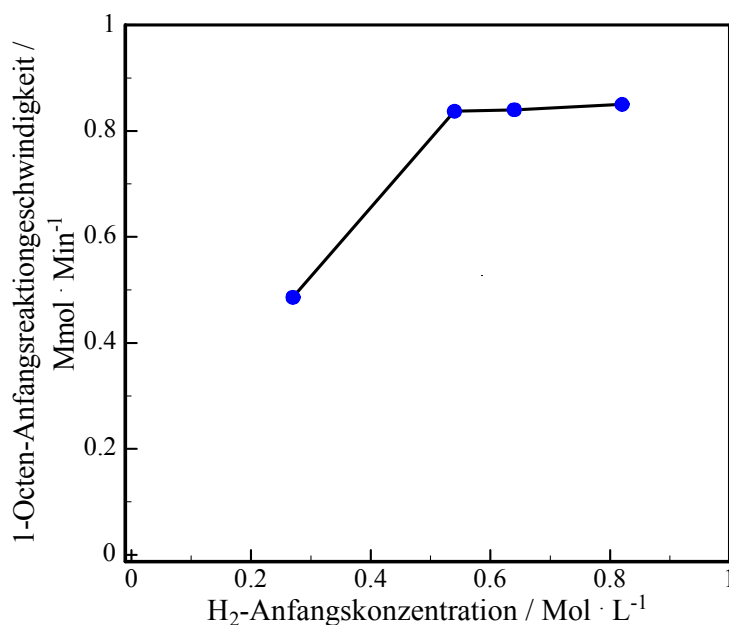


Abbildung 6.83: 1-Octen-Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der H₂-Anfangskonzentration.

$$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, c_{0,\text{CO}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, T = 100^\circ\text{C},$$

$$c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf}\cdot\text{L3}} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}.$$

Nach Erkenntnissen von Chaudhari et al.⁹⁶ fördert eine niedrige H₂-Anfangskonzentration die Bildung inaktiver oder geringer aktiver zweikerniger Rhodiumspezies.

Die partielle Reaktionsordnung wurde aus den Daten für H₂-Anfangskonzentrationen von 0.27 Mol·L⁻¹ und 0.55 Mol·L⁻¹ berechnet und liegt bei 0.78. Bei 0.15 Mol·L⁻¹ wurde nur eine sehr niedrigere Aktivität gefunden, so dass unter den vorgegebenen Bedingungen eine minimale H₂-Konzentration von 0.15 Mol·L⁻¹ für eine hinreichende Bildung der aktiven Spezies notwendig ist, im Einklang mit der beobachteten Induktions-Periode (s. **Abbildung 6.84**) bzw. mit einer Beschleunigung des reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritts, vermutlich die oxidative Addition von H₂.⁹²

Nach der Simulation (durchgezogene Linie s. **Abbildung 6.84**) auf Basis der berechneten partiellen Reaktionsordnung wird der experimentell gefundene Zeit-Konzentrations-Verlauf für 1-Octen (Symbole) mit Ausnahme des Reaktionsbeginns bis etwa 100 Min (0.27 Mol·L⁻¹ H₂-Anfangskonzentration) bzw. bis 40 Min (0.54 Mol·L⁻¹ H₂-Anfangskonzentration) gut wiedergegeben.

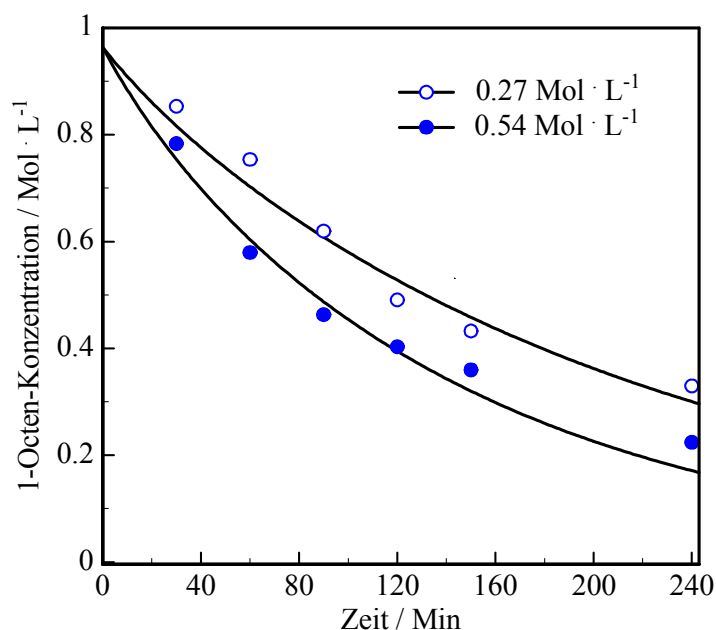


Abbildung 6.84: Reaktionsablauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-Konzentration bei unterschiedlichen H₂-Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 100^\circ\text{C}$,
 $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfFL}_3} = 1.6\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}$.

Die Abhängigkeit erster Ordnung ließe sich dahingehend interpretieren, dass im Wesentlichen ein Schritt⁹² (die oxidative H₂-Addition) die Kinetik der Hydroformylierung determiniert. Da eine erste Ordnung jedoch nicht beobachtet wird, ist vermutlich der Schritt der oxidativen H₂-Addition deutlich von der H₂-Anfangskonzentration beeinflusst.

6.11.3 Einfluss der CO-Anfangskonzentration

Die CO-Konzentration wurde von $0.27 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ bis $0.88 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ variiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender CO-Anfangskonzentration. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit sinkt stetig mit Erhöhung der CO-Anfangskonzentration (s. **Abbildung 6.85**), vermutlich weil (bei in Relation verminderter Ligandkonzentration) die Bildung geringer aktiver, CO-reicher Intermediate⁹² begünstigt wird.

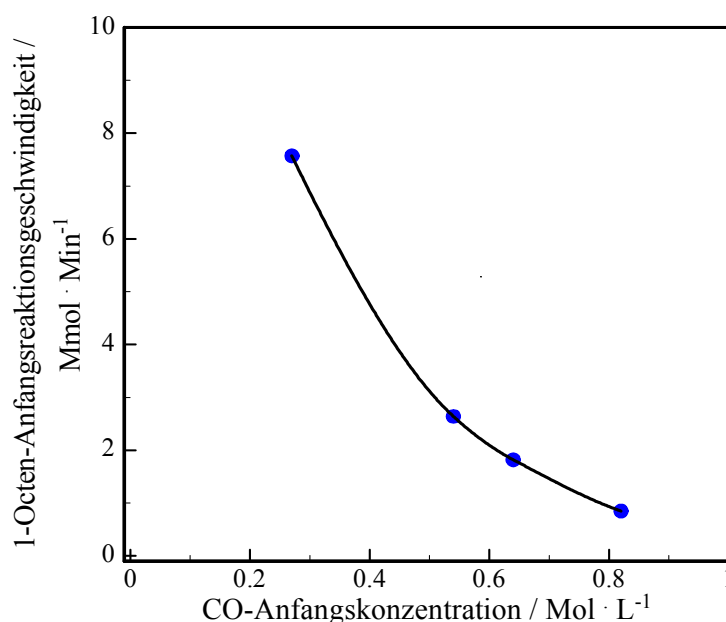


Abbildung 6.85: 1-Octen-Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der CO-Anfangskonzentration.

$$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, c_{0,\text{H}_2} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, T = 100^\circ\text{C},$$

$$c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfL3}} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}, m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}.$$

Die partielle Reaktionsordnung wurde aus den Daten für CO-Anfangskonzentrationen von $0.27 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.54 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ berechnet und liegt bei -1.6 . Im Vergleich des hier verwendeten Katalysatorsystems ($\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfL3}$) mit der für das System ($\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$) ermittelten Reaktionsordnung von -2.2 besteht eine ähnliche Abhängigkeit.⁹² Die CO-Abhängigkeit ist für das katalytische System $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfL3}$ ($K_C = 9.6$) jedoch insgesamt größer als für ($\text{Rh}(\text{CO})[\text{P}(p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$) ($K_C = 0.69$)^{xvii}.

Nach dem Ergebnis der Simulation (**Abbildung 6.86**, durchgezogene Linie) wird die experimentell ermittelte Zeitabhängigkeit der 1-Octen-Konzentration gut wiedergegeben.

^{xvii} Von Erkey et al.⁹² ermittelte formalkinetische Modellgleichung: $-r_{\text{Modell}} = \frac{k \cdot c_{1\text{-Octen}}^{0.5} \cdot c_{\text{H}_2}^{0.48} \cdot c_{\text{Kat}}^{0.84}}{1 + K_{\text{CO}} \cdot c_{\text{CO}}^{2.2}}$; ($k = 6.2$, $K_C = 0.69$)

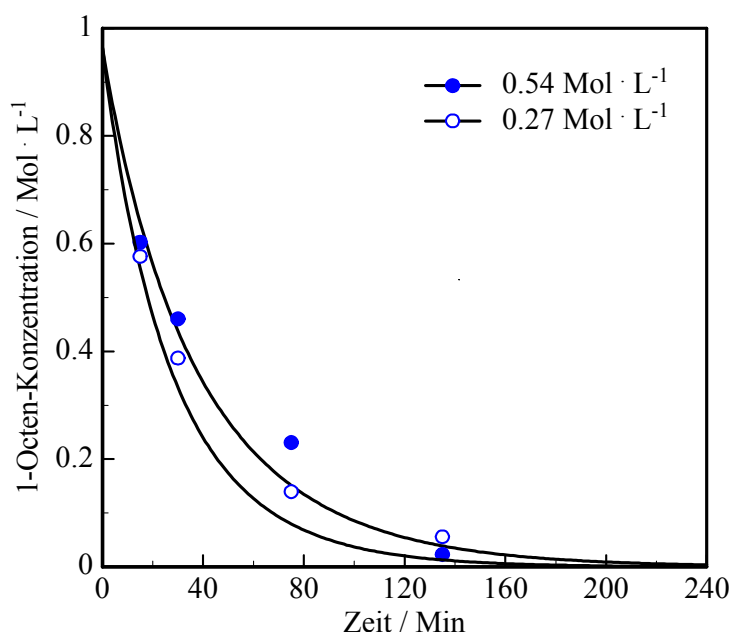


Abbildung 6.86: Reaktionsablauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-Konzentration bei unterschiedlichen CO-Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 100^\circ\text{C}$,
 $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfL3}} = 1.6\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}$.

6.11.5 Einfluss der Katalysator-Anfangskonzentration

Die gefundene partielle Reaktionsordnung von 0.86 bezüglich des in-situ-Systems aus $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTfL3}$ (molares Verhältnis: $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf} : \text{L3} = 1 : 2$) bei Rh-Anfangskonzentrationen von $0.26\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ und $0.54\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist nahe einer Abhängigkeit erster Ordnung, vergleichbar zu früheren Studien von Chaudhari^{92,97-100} sowie Brown und Wilkinson¹⁰¹. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration steigt zunächst mäßig bis etwa $5\cdot 10^{-9} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, und hat ihre größte relative Zunahme bis etwa $1.7\cdot 10^{-8} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (s. **Abbildung 6.87**).

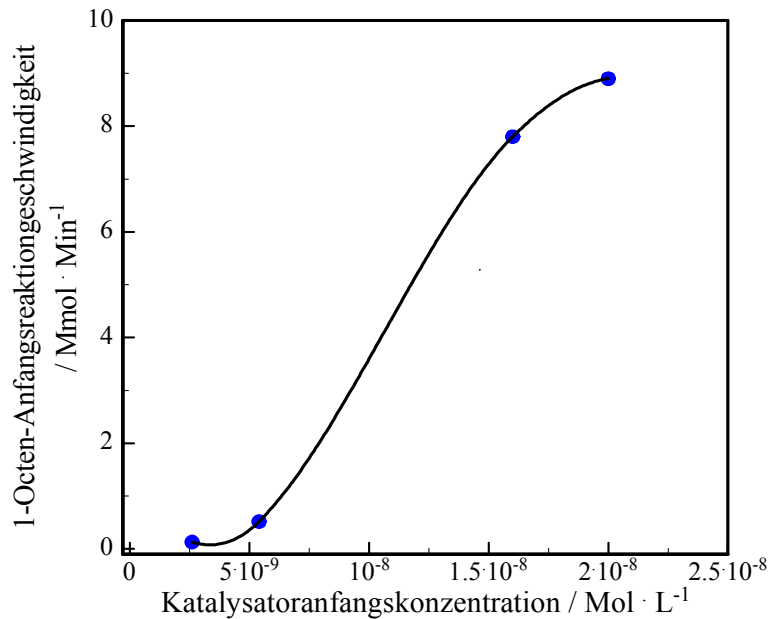


Abbildung 6.87: Anfangsreaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Katalysatoranfangskonzentration.

$$c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{0,\text{H}_2} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}, c_{0,\text{CO}} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$T = 100^\circ\text{C}, m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}.$$

Bei einer Katalysatoranfangskonzentration von $5.4 \cdot 10^{-9} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (**Abbildung 6.88**) ist eine Induktionsperiode zu beobachten, die in dem formalkinetischen Modell nicht wiedergegeben wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass bei niedrigen Katalysator-Anfangskonzentrationen die Bildung der katalytisch aktiven Spezies kinetisch gesteuert ist. Die Simulation des Reaktionsverlaufs für den Rührkessel (durchgezogene Linie) stellt den durch die Punkte wiedergegebenen experimentellen Verlauf (**Abbildung 6.88**) gut dar.

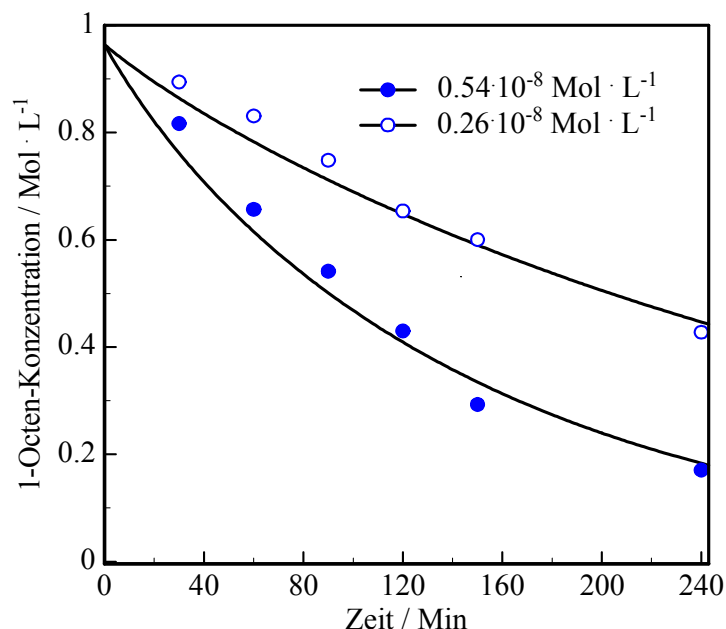


Abbildung 6.88: Reaktionsablauf der Hydroformylierung als Funktion der 1-Octen-Konzentration bei unterschiedlichen Katalysator-Anfangskonzentrationen (Simulation für einen Rührkesselreaktor).
 $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{H}_2} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{CO}} = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $T = 100^\circ\text{C}$, $m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}$.

6.11.6 Zusammenfassung der Formalkinetik

Im Vergleich zur kobaltkatalysierten Hydroformylierung (**Kapitel 6.9**), ist für die Beschreibung der rhodiumkatalysierten Reaktion mit dem System $(\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf}/\text{L3})$ ein genaueres formalkinetisches Modell gefunden worden. Die Geschwindigkeit, ausgedrückt durch die Änderung der 1-Octen-Konzentration, gibt sowohl die Einflüsse von 1-Octen, H_2 , und Katalysator als auch CO befriedigend innerhalb der experimentellen Grenzen wieder. In **Abbildung 6.89** sind die experimentell ermittelten Reaktionsraten gegen die nach dem formalkinetischen Modell berechneten Raten dargestellt. Der Korrelationskoeffizient hierfür liegt bei 98%.

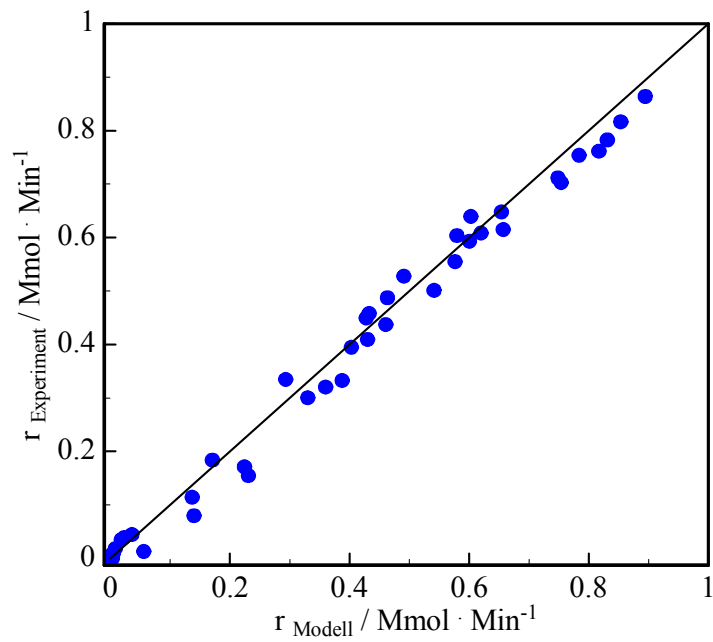


Abbildung 6.89: Vergleich zwischen experimentellen ($r_{\text{Experiment}}$) und berechneten (r_{Modell}) Reaktionsgeschwindigkeiten der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung. (Simulation für einen Rührkesselreaktor)

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Aufbau und Beschreibung der Versuchsanlage PASCAR

Die Durchführung der Experimente zur Hydroformylierung erfolgte in gerührten Hochdruckreaktoren, somit also in diskontinuierlichem Betrieb. Die gesamte Versuchsanlage PASCAR (**Parallel Screening of Catalytically Reactions**), bis auf den Steuerrechner, befand sich unter einer Abzugsvorrichtung, zusätzlich ausgerüstet mit sechs einzelnen Abzugrohren für jeden Hochdruckreaktor.

Die Versuchsanlage PASCAR besteht aus vier Teilen:

- MSR-Einheit mit HC900-Controller und Steuer-PC
- Reaktionsteil (Hochdruckreaktoren);
- Dosierteil (Zuführung der Reaktanden, d. h. Olefin, Synthesegas und Katalysator);
- Analyseteil (Probennahmeverrichtungen und offline-GC)

Abbildung 7. 1 zeigt das Fließbild des Versuchsstands.

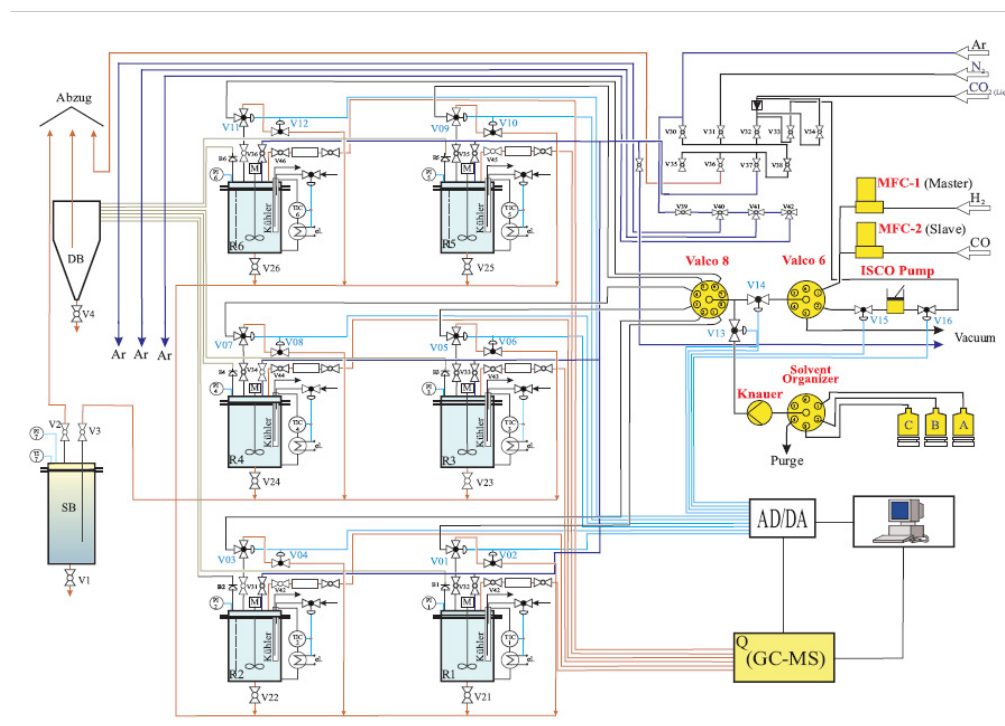


Abbildung 7.1: Fließbild der Versuchsanlage PASCAR.

R1...R6-Reaktoren, SB-Sammelbehälter, BD-Blown-down-Behälter, B1...B6-Berstscheibe, M – Elektromotor, A, B, C – Vorratsgefäße für Flüssigkeiten, TI – Temperaturanzeiger, PI – Druckanzeiger, TIC – Temperaturregler, V01...V16-Elektropneumatische Ventile, V0...V20 – Hochdruck-Ventile

7.1.1 MSR-Einheit

Alle Mess- und Regelwerte werden über einen Hybrid-Controller HC900 der Firma Honeywell kommuniziert. Die im Reaktionsteil erfassten Messwerte Temperatur, Druck und Umdrehungszahl des Rührers werden an den Steuercomputer weitergeleitet und dort protokolliert. Die Regelung von Dosier- und Reaktionsteil wird zunächst über das Programm *Hybrid Control Designer v.1* programmiert und konfiguriert, anschließend an den mit dem HC900 kommunizierenden Steuerrechner (Programm *Speckview*) übergeben. Von dort erfolgt die Regelung der Dosierung (Mengen, zeitliche Abfolge) und der Betriebsparameter Temperatur und Druck auf ihre jeweiligen Sollwerte. Mittels einer Skriptsprache werden die Experimente in Form von Rezepten programmiert, so dass die Versuchsanlage weitgehend automatisch betrieben werden kann und die dauernde Anwesenheit eines Operators nicht mehr notwendig ist.

Innerhalb eines Rezeptes sind für jeden Einzelreaktor unterschiedliche Dosierungen und Betriebsbedingungen möglich.

7.1.2 Reaktionsteil

Abbildung 7.2 zeigt eine schematische Schnittzeichnung eines Reaktors.

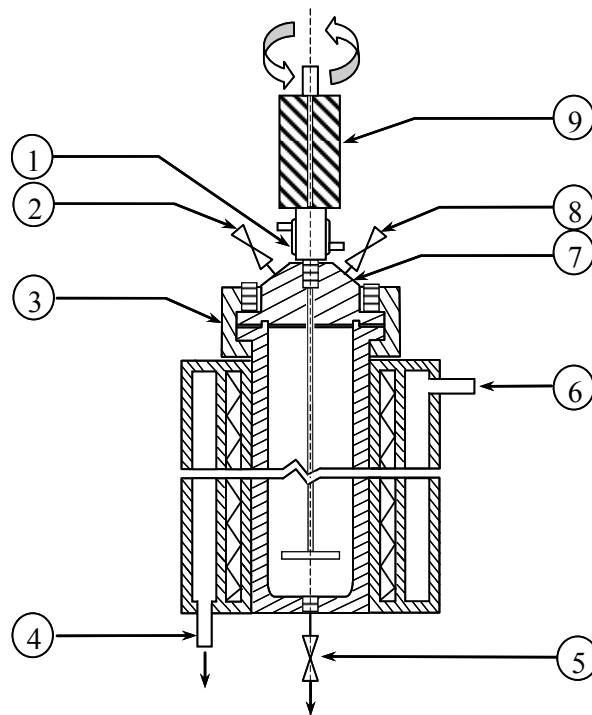


Abbildung 7.2: Reaktor PARR 4500 in der in dieser Arbeit verwendeten Konfiguration.
 1) Wasserkühlung für Magnetantrieb, 2) Einlassventil, 3) Flanschdichtung, 4) und 6) Ein- und Auslass für Temperiermedium, 7) Reaktordeckel, 8) Auslassventil, 9) Magnetantrieb.

Der Reaktionsteil besteht aus 6 identischen Einzelreaktoren, die unabhängig voneinander (parallel) oder in Reihe (Reaktorkaskade) betrieben werden können. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich der Parallel-Betrieb verwendet. Der Einzelreaktor ist ein Modell PARR 4500 mit 110 mL Volumen (bei der hier verwendeten Konfiguration). Der Reaktorinhalt wird mittels magnetisch gekuppelter Anker- oder Blattrührer durchmischt. Der Magnetantrieb wird mit Wasserkühlung bei 20°C betrieben. Die für den Reaktor zulässigen Höchstwerte von Druck und Temperatur betragen 350 bar und 350°C. Die Temperierung des Reaktors erfolgt mittels eines 450W-Heizmantels, der seinerseits durch einen weiteren wassergekühlten Mantel umschlossen ist. Über ein Thermoelement (PARR A472EE) wird das Temperatursignal zu einem PID-Regler geführt, das die Heizung auf den eingestellten Sollwert regelt^{xviii}. Der Druck im Reaktor wird über einen elektronischen Druckaufnehmer (Ashcroft - K25F01S2B65000#-#23) erfasst und ist zusätzlich über ein Manometer (0 bis 350 bar) direkt ablesbar.

7.1.3 Dosierteil

Der Dosierteil (s. **Abbildung 7.3**) besteht aus Zuführungen für gasförmige und flüssige Komponenten, die über entsprechende Multiportventil-Anordnungen sukzessive die Sollmengen jeder Komponente in die Einzelreaktoren verteilt.

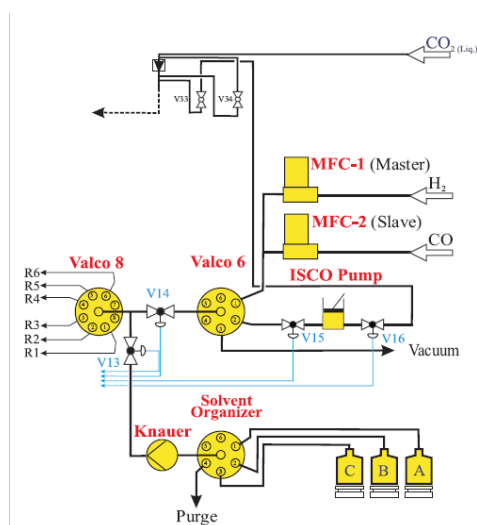


Abbildung 7.3: Dosierteil der PASCAR-Anlage.

Gasförmiges CO₂ wird zum Spülen der Apparatur sowie für Dichtigkeitsproben verwendet. Die Dosierung von flüssigem CO₂ in die Reaktoren erfolgt über die Ventile Valco 8 und 6 bei

^{xviii} Die optionale Gegenkühlung mittels innenliegenden Kühlfingers für die Feinreglung bei stark exothermen Reaktionen wurde nicht benötigt.

konstantem Druck und Temperatur mittels einer thermostatisierten Hochdruckspritzenpumpe ISCO Serie D Modell 260D.

Synthesegas wird in variablen Mischungsverhältnissen aus CO und H₂ zudosiert. H₂ erreicht mit Flaschendruck (150-200 bar) den für H₂ kalibrierten Massendurchflussregler (F-321M-FAC-11-Z) und wird über die Ventile Valco 8 und 6 in die Reaktoren gefördert. Der H₂-Massendurchflussregler ist als „Master“ definiert. CO erreicht mit Flaschendruck (150-200 bar) den für CO kalibrierten Massendurchflussregler (F-321M-FAC-11-V), der als „Slave“ definiert ist, d. h. der CO-Massenfluss wird bezüglich des H₂-Massenflusses geregelt (z. B. wenn der H₂-Durchfluss bei 50% SKT liegt, dann muss für einen gleichen CO-Durchfluss 100% SKT eingestellt werden).

Nach jedem Massendurchflussregler ist ein Rückschlag-Ventil angebracht um die Regler vor Druckschwankungen zu schützen. Die Mischung von H₂ und CO erfolgt in einem vor dem Reaktoreinlass befindlichen Gasmischer.

Die Dosierung der flüssigen Substrate erfolgt mittels einer HPLC-Pumpe (Knauer K-501) gegen den Druck bei konstanter Flussrate. Sofern unterschiedliche Flüssigkeiten bzw. Lösungen benötigt werden, als A, B und C (s. **Abbildung 7.1**) gekennzeichnet, werden diese über ein Multiport-Ventil („Solvent-Organizer“) zur HPLC-Pumpe geführt. Vor jedem Reaktor ist ein Rückschlag-Ventil angebracht, das im Falle von Druckschwankungen die Pumpe vor Beschädigungen schützt.

7.1.4 Analytik

Die Mengenanteile der organischen Komponenten in den bei den Experimenten zur Hydroformylierung anfallenden Proben wurden mittels eines Gaschromatographen Agilent Technologies 6890N-Series auf einer Poly(phenylmethyl)-siloxan-Kapillarsäule DB5[®] getrennt und über das FID-Signal quantifiziert. Die Injektion (1 µl Probe) erfolgte im Splitless-Modus über einen 7683-Series Injektor.

Jede Probe wurde drei Mal gemessen und die erhaltenen Werte wurden statistisch^{xix} ausgewertet. Zur Identifizierung der getrennten Substanzen wurde der Vergleich mit den Retentionszeiten bekannter, unter denselben Bedingungen gemessener Substanzen herangezogen.

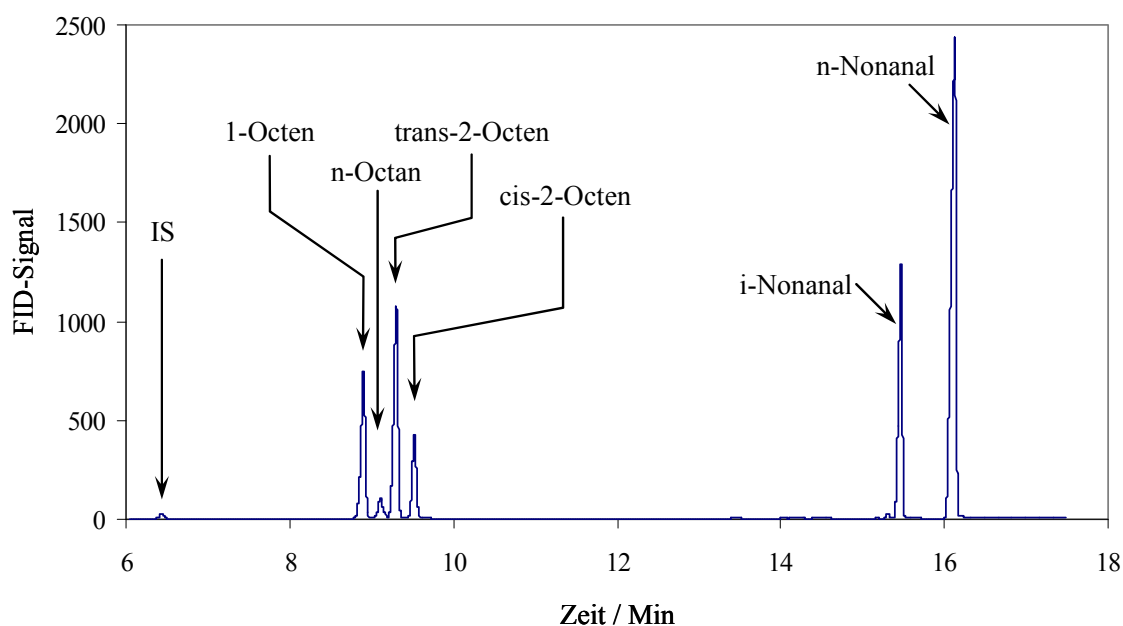
Für die Trennung wurden unterschiedliche Temperaturprogramme getestet. Der beste Trennerfolg wird mit dem in **Tabelle 7.1** dargestellten Temperaturprogramm erzielt.

^{xix} Die Werte wurden mit linearen Methoden¹⁰⁵ (One-Way Analysis of Variance (ANOVA)) analysiert und Grafisch als Box-Plots¹⁰⁵ dargestellt. Für die weitere Auswertung wurden nur Daten innerhalb einer statistischen Abweichung von 5% verwendet.

Tabelle 7.1: Geräteparameter des optimierten Temperaturprogramm.

Parameter	Werte
Temperatur 1	60°C
Zeit 1	6 min
Aufheizgeschwindigkeit	15°C / min
Temperatur 2	90°C
Zeit 2	3 min
Aufheizgeschwindigkeit	18°C / min
Temperatur 3	210°C
Zeit 3	3
Aufheizgeschwindigkeit	15°C / min
Temperatur 4	250°C
Zeit 4	5 min
Injektortemperatur	250°C
Detektortemperatur	250°C
Trägergasstrom	30 ml / min

Ein typisches GC einer Probe der Hydroformylierung von 1-Octen ist in **Abbildung 7.4** dargestellt.

**Abbildung 7.4:** Edukt- und Produkt-Identifizierung für 1-Octen Hydroformylierung.

Zur Quantifizierung der FID-Signale wurde die Interne-Standard-Methode (ISTD) verwendet. Die Bestimmung nach der ISTD-Methode erfordert die Zugabe einer bekannten Menge Cyclohexan als internem Standard (ISTD) vor der Reaktion. Die Fläche des ISTD im Vorkanal (vor Reaktion) wird durch die Fläche des ISTD im Nachkanal (nach der Reaktion) dividiert und der Faktor „ F_{ISTD} “ bestimmt.

$$F_{\text{ISTD}} = \frac{\text{Response}_{\text{ISTD-Vorkanal}}}{\text{Response}_{\text{ISTD-Nachkanal}}} \quad 6.1$$

Zur verbesserten Genauigkeit wurden die substanzspezifischen Korrekturfaktoren (f_i) nach einer von Ackmann^{uk2a} eingeführten Gruppenbeitragsmethode berechnet. Diese Methode berücksichtigt die relative molare Anzeigeempfindlichkeit (RMR) aus Gruppen- und Bindungsinkrementen sowie Beiträgen, welche die Bildungsform der (organischen) Substanzen liefert. Die hier verwendeten RMR-Inkrementen sind in **Tabelle 7.2** aufgeführt:

Tabelle 7.2: Gruppen- und Bindungsinkrementen zur Berechnung von RMR-Werten

INKREMENT	RMR-Wert
- CH ₂ -, - CH ₃	100
- CH = CH -	178
- CH ₂ - OH	55
- CHO-	35
- CHO	0

Mit n-Heptan als internem Standard ergeben sich die FID-Korrekturfaktoren der zu quantifizierenden Komponenten nach der Gleichung:

$$f_i = \frac{\text{RMR}_{\text{Heptan}}}{\text{RMR}_i} \cdot \frac{n_i}{n_{\text{Heptan}}} \quad 6.2$$

- mit:
- f_i - FID-Korrekturfaktor der Substanz „i“
 - $\text{RMR}_{\text{Heptan}}$ - relative molare Anzeigeempfindlichkeit von n-Heptan
 - RMR_i - relative molare Anzeigeempfindlichkeit der Komponente „i“
 - $n_{\text{Heptan}} = 7$ - Anzahl der C-Atome in n-Heptan
 - n_i - Anzahl der C-Atome im Molekül der Substanz „i“

In **Tabelle 7.3** sind die RMR-Beiträge und die berechneten FID-Korrekturfaktoren f_i für die identifizierten organischen Produkte angegeben^{xx}.

Tabelle 7.3: RMR-Beiträge und FID-Korrekturfaktoren identifizierter Substanzen

Substanz	RMR-Beitrag	f_i
1-Hexen	578	1.038
1-Octen	778	1.028
1-Decen	978	1.022
1-Dodecen	1178	1.018
1-Hexan	600	1.000

^{xx} Für weitere nicht identifizierbare Produkte wurde ein FID-Korrekturfaktor von 1 angenommen.

1-Octan	800	1.000
1-Decan	1000	1.000
1-Dodecan	1200	1.000
n-Heptanal	600	1.166
n-Nonanal	800	1.125
n-Undecanal	1000	1.100
n-Tridecanal	1200	1.083
i-Heptanal	600	1.166
i-Nonanal	800	1.125
i-Undecanal	1000	1.100
i-Tridecanal	1200	1.083
n-Heptanol	635	1.102
n-Nonanol	835	1.077
n-Undecanol	1035	1.062
n-Tridecanol	1235	1.052
i-Heptanol	635	1.102
i-Nonanol	835	1.077
i-Undecanol	1035	1.062
i-Tridecanol	1235	1.052

Die verwendeten Begriffe Umsatz und Selektivität wurden zur Auswertung wie folgt definiert. Der Umsatz (U) wird als der Quotient aus der Differenz zwischen eingesetzter (100%) und gefundener Menge 1-Octen, geteilt durch die eingesetzte Menge 1-Octen angegeben.

$$U = \frac{F_V \cdot f_i - F_N \cdot f_i \cdot F_{ISTD}}{F_V \cdot f_i} \cdot 100 \quad 6.3$$

mit: F_V, F_N - Peakfläche von 1-Octen im Edukt- bzw. Produktstrom

Die Ermittlung der Selektivität jeder einzelnen organischer Komponente erfolgte nach der 100%-Methode. Die Anwendung dieser Methode fordert, dass alle Komponenten der analysierten Probe im Injektor verdampft und vom Detektor erfasst werden und bekannt sein müssen. Dann gilt folgende Gleichung:

$$S_i = \frac{F_i \cdot f_i}{\sum_i F_i \cdot f_i} \cdot 100 \quad 6.4$$

Die Konzentration c_i eines organischen Produktes wurde nach **Gleichung 6.5** berechnet:

$$c_i = c_0 \cdot \frac{U_i}{100} \cdot \frac{S_i}{100} \quad 6.5$$

Die Konzentration c_i des Olefins in die Produktmischung ergibt sich nach **Gleichung 6.6**:

$$c_i = c_0 \cdot \frac{(100 - U_i)}{100} \cdot \frac{S_i}{100}$$

6.6

7.1.5 Verwendete Chemikalien

Tabelle 7.4 enthält die bei der Hydroformylierung und bei der Analytik eingesetzten Verbindungen und Chemikalien.

Tabelle 7.4: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Nr.	Substanz ^{xxi}	Hersteller	Reinheit
1	Kohlendioxid	Messer-Griesheim	4.5
2	Wasserstoff	Messer-Griesheim	6.0
3	Argon	Linde A.G.	5.0
4	Co ₂ (CO) ₈ ^{xxii}	Fluka	Mit 1-5% Hexan stabilisiert
5	1-Hexen	Alfa Aesar Merk-Schuchardt	98% 99%
6	cis-2-Hexen	Aldrich	95%
7	trans-2-Hexen	Aldrich	97%
8	n-Hexan	Fluka	>99.5%
9	1-Hexen-3-ol	Aldrich	98%
10	n-Heptanal	Aldrich	95%
11	1-Octen	Aldrich	98%
12	trans-2-Octen	Aldrich	97%
13	trans-3-Octen	Aldrich	98%
14	trans-4-Octen	Aldrich	90%
15	1-Decen	Aldrich	94%
16	1-Decan	Aldrich	99%
17	1-Dodecen	Aldrich	95%
18	Tris(4-trifluoromethylphenyl)phosphan (Lc2)	ABCR GmbH & Co. KG Alfa Aesar	98% 98%
19	L1a ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
20	L1b ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
21	L1c ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
22	L1d ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
23	L1e ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
24	L2a ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
25	L2b ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
26	L2c ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
27	L2d ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
28	L2e ₂	Herstellung am ITC-CPV ⁶⁵	
29	Dichlormethan	Fluka	99.5%
30	Aceton	Fluka	99.5%
31	THF ^{xxiii}	Aldrich	99%

^{xxi} Die Olefine waren O₂-frei.

^{xxii} Co₂(CO)₈ wurde in einem Schlenkgefäß im Argonstrom gespült, im Vakuum getrocknet und bei -30°C aufbewahrt.

^{xxiii} THF wurde vor dem Verwenden destilliert und unter Schutzgasatmosphäre (Argon) zugeführt.

7.2 Arbeitsweise

Vor jedem Versuch wurden Dichtigkeitsprüfungen, zunächst mit gasförmigen CO₂ (bei 40 - 60 bar) und danach mit H₂ (bei 80 - 120 bar) durchgeführt. Die Betriebssicherheit wurde durch folgende Randbedingung festgelegt: Wird der Sollwert eines Prozessparameter um 5% für mehr als 1 Min überschritten, dann schaltet sich die Anlage automatisch aus. Die Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt, weswegen vor Versuchsbeginn alle Apparaturteile und Leitungen mit gasförmigen CO₂ gespült wurden. Der Reaktoren wurden außerdem dreimal evakuiert und jeweils anschließend mit CO₂ gespült.

- Vor Ansetzen der flüssigen Eduktlösungen (d. h. Olefin und 0.5 Massen-% Cyclohexan als ISTD) in den 500 mL Vorlage-Behältern wurde diese sorgfältig mit Argon gespült. Die Dosierung der Flüssigkeiten erfolgte mittels Massendifferenz-Messung, gesteuert über den HC900-Controller. Nach Erreichen des vorgegebenen Sollwertes wird hierbei die HPLC-Pumpe gestoppt und automatisch eine Sequenz zum Spülen der Leitungen initiiert.

- Die Katalysator-Komponenten wurden unter Argon über eine 10mL Spritze, gelöst in einem quantifizierten Anteil des jeweiligen Substrats (Ausnahme für rhodiumkatalysierte Hydroformylierung) durch ein Septum-Ventil in den Reaktor dosiert, jeweils gegen geringen Überdruck und vor der Substrat-Dosierung.

- Der Synthesegas-Dosierung erfolgte über die Massendurchflussregler bei konstanter Flussrate gegen die Zeit bis zu Erreichen der vorgegebenen Sollwerte für die Mengen an H₂ und CO. Vor der Dosierung wurden die Leitungen jeweils mit Synthesegas der Sollzusammensetzung für 4 Min gespült.

- Die Dosierung von flüssigem CO₂ erfolgte über die ISCO-Dosierpumpe, gesteuert ebenfalls über den HC900-Controller, nach der Dosierung aller anderen Komponenten unter konstantem Druck (200 bar) und Temperatur (20°C).

Die Probeentnahme aus laufenden Experimenten wurde über ein Probenahmesystem mit den Ventilen V_{P1}, V_{P2} und V_{P3} realisiert (s. **Abbildung 7.5**). Durch diese Konfiguration wurde gewährleistet, dass bei 110 ml Reaktorvolumen bis zu fünfmal Proben entnommen werden können, ohne den Verlauf des Experiments signifikant zu beeinflussen.

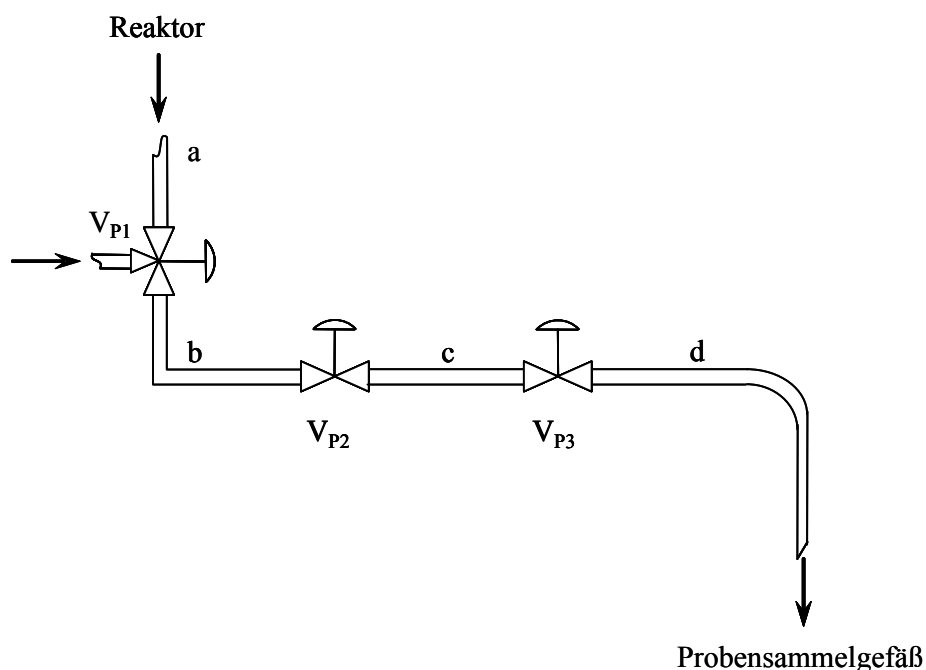


Abbildung 7.5: System für die Probeentnahme unter hohem Druck.

Zur Vorbereitung der Probenahme wurden die Leitungen zwischen V_{P1} und Probensammelgefäß zunächst (vor der Reaktion) gründlich mit Aceton gespült und danach im Argonstrom getrocknet. Am unteren Ende (d) des Probenahmesystem ist eine Kanüle befestigt, die über ein Septum in das Probensammelgefäß (4.8 mL) eintaucht. Zum Druckausgleich ist noch eine zweite Kanüle in das Septum eingeführt. Im Probensammelgefäß befanden sich ca. 2 mL CH_2Cl_2 . Während der Probeentnahme wurde mit Trockeneis gekühlt um einen Austrag flüchtiger organischer Komponenten zu vermeiden.

Die Befüllung des Probenahmesystem mit einem repräsentativen Teilvolumen des Reaktorinhalts geschah wie folgt:

Während der Probenahme wird zuerst das Ventil V_{P1} sehr kurz geöffnet und danach wieder geschlossen, wobei eine kleine Teilmenge des Gemisches aus organischen Komponenten, CO_2 und Katalysator entnommen wird. Dabei tritt ein geringer Druckabfall im Reaktor von ca. 3 bis 4 bar ein. Anschließend wird diese Teilmenge durch sehr langsames Öffnen von V_{P2} und V_{P3} in das Probensammelgefäß überführt. Über V_{P2} wird bei geringem CO_2 -Fluss nachgespült und anschließend werden V_{P3} und V_{P2} geschlossen. In einigen Fällen bildeten die entnommenen Proben keine homogene Lösung in CH_2Cl_2 , sondern lagen als Dispersion vor.

7.3 Kobaltkatalysierte Hydroformylierung

Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle Experimente zur Hydroformylierung in der Versuchsanlage PASCAR (s. **Kapitel 6.3**) durchgeführt, entsprechend der in **Kapitel 7.2** beschriebenen Vorgehensweise. Nachfolgend sind in der Beschreibung der einzelnen Versuchsserien nur die Abweichungen von dieser Arbeitsweise sowie weitere Besonderheiten aufgeführt.

7.3.1 Experimente zur Beschreibung von Phasenzuständen

Es wurde ein 225 ml Hochdruckreaktor (ausgerüstet mit Sichtfenster, Heizung mit PID-Kontroller und Magnetrührer) verwendet. Nach der Beladung des Reaktors mit 1-Octen ($0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), sowie mit Präkatalysator **L2a₂** bis **L2e₂** ($1.92\cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Synthesegas ($1.92 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$) und flüssigem CO_2 (135 g), wurde die Temperatur mit einer Rate von 2°C min^{-1} von 22°C auf 120°C erhöht. Die Werte für Temperatur und Druck, bei denen sich der visuell detektierte Übergang zweiphasig/einphasig vollzieht, wurden notiert (s. **Tabelle 6.1, Kapitel 6.2**).

7.3.2 Vergleichende Experimente in scCO_2 und in Toluol

Hierbei wurde der Einfluss von scCO_2 und Toluol in der Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Präkatalysator auf den Umsatz und die Produktselektivitäten untersucht. Der Reaktor wurde mit 1-Octen ($0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ($1.44\cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Synthesegas ($1.92 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$) und flüssigem CO_2 (67 g) beladen. Mit Toluol als Lösungsmittel wurden hiervon 50 mL eindosiert, anschließend dann 1-Octen. Nach 20 Stunden wurde die Reaktion gestoppt, der Reaktor bis auf 30°C abgekühlt und eine Probe des Inhalts analysiert (s. **Abbildung 6.5, Kapitel 6.4**).

7.3.3 Einfluss von Phosphanliganden in modifizierten Kobaltkatalysatoren

Die ligandmodifizierten Katalysatoren **L1a₂** bis **L1e₂** sowie **L2a₂** bis **L2e₂** wurden untersucht. Nach der Beladung des Reaktors mit dem entsprechenden Präkatalysator ($0.96\cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$), Synthesegas ($1.44 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$) und flüssigem CO_2 (67 g) wurde die Temperatur mit einer Rate von 4°C Min^{-1} von 25°C auf 120°C erhöht. Anschließend erfolgte die Dosierung von 1-Octen ($0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Nach 20 Stunden wurde die Reaktion gestoppt, der Reaktor bis auf 25°C abgekühlt und eine Probe des Inhalts analysiert (s. **Kapitel 6.5, Tabellen 6.2 und 6.3**).

7.3.4 Einfluss des Phosphan : Kobalt-Verhältnisses

Der ligandmodifizierte Präkatalysator **L2c₂** wurde bei Variation der Menge von zusätzlichem Ligand **L2c** untersucht. Die in dieser Versuchsreihe benötigten Mengen an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ($0.96 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), entsprechend P : Co = 0, **L2c₂** ($0.96 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), entsprechend P : Co = 1, **L2c₂** ($0.97 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und **L2c** ($1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), entsprechend P : Co = 6, sowie **L2c₂** ($1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$) und **L2c** ($1.92 \cdot 10^{-2} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), entsprechend P : Co = 11, wurden zu Beginn in die Reaktoren gegeben. Die Synthesegasdosierung ($1.44 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2 : CO = 1 : 1) sowie die CO_2 -Dosierung (67 g) erfolgten anschließend. Nachdem die Reaktionstemperatur (120°C) erreicht war, folgte die 1-Octen-Dosierung ($0.48 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Nach 20 Stunden wurden die Reaktionen gestoppt, die Reaktoren bis auf 25°C abgekühlt und Proben der Inhalte analysiert (s. **Tabellen 6.4** und **6.5**, **Kapitel 6.6**).

7.3.5 Hydroformylierung in scCO_2 mit Olefinen C_6 bis C_{12}

Die Hydroformylierung anderer Olefine (1-Hexen, 1-Decen und 1-Dodecen) wurde mit dem Präkatalysator **L2c₂** untersucht. Der Katalysator ($0.96 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Synthesegas ($1.44 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2 : CO = 1 : 1), 1-Octen ($0.48 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$), und flüssiges CO_2 (67 g) wurden in dieser Reihenfolge eindosiert. Nach 20 Stunden wurden die Reaktionen gestoppt, die Reaktoren bis auf 30°C abgekühlt und Proben der Inhalte analysiert (s. **Tabelle 6.6**, **Kapitel 6.7**).

7.3.6 Katalysatorrückführung

Die Versuche wurden mit $1.08 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ **L2c₂**, $0.48 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1-Octen, und 67g CO_2 durchgeführt. Es wurden Experimente bei Synthesegaskonzentrationen von $0.98 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (H_2 : CO = 1 : 1) und $1.45 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (H_2 : CO = 1 : 1) durchgeführt. Nach 20 Stunden wurden die Reaktionen gestoppt und die Reaktoren innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Der sich aus **L2c₂** bildende Katalysator besitzt die Eigenschaft, dass er nach der Reaktion durch einfache Filtration vom Produktgemisch abgetrennt und für eine erneute Reaktion eingesetzt werden kann. Das Produktgemisch wurde zusammen mit überschüssigem Synthesegas und CO_2 zu einem Gas-Flüssigkeits-Abscheider geleitet, in dem die flüssigen organischen Bestandteile gesammelt wurden. Der abgetrennte Katalysator wurde sechsmal rückgeführt (Durchläufe **V5a** bis **V5f** bzw. **V6a** bis **V6f**) und unter analogen Bedingungen wieder eingesetzt (s. **Kapitel 6.8**, **Tabellen 6.7** und **6.8**).

7.4 Durchführung der kinetische Untersuchungen

Nach der Beladung des Reaktors mit Präkatalysator, Synthesegas, flüssigem CO₂ (67 g) wurde die Temperatur mit einer Rate von 4°C Min⁻¹ von 25°C bis auf die Solltemperatur erhöht. Anschließend erfolgte die 1-Octen-Dosierung, die unmittelbar nach Dosierende gleichzeitig den Startpunkt des Experiments definierte.

7.4.1 Formalkinetik für kobaltkatalysierte Hydroformylierung in scCO₂

Die Produktverteilung für die Hydroformylierung mit Co₂(CO)₈ als Katalysator unter Variation der Reaktand-Konzentrationen ist in den **Tabellen 7.5 bis 7.12** dargestellt.

Tabelle 7.5: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.09 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	30	7.5	0.4	0.2	0.2	0.6	0.1
2	60	5.7	0.7	0.3	0.2	1	0.1
3	120	4.2	1.9	0.9	0.6	1.2	0.2
4	180	2.6	3.3	1.2	0.7	0.8	0.3
5	300	1.3	3.9	1.6	1	0.8	0.4
6	780	0.03	4.6	1.7	1.3	0.6	0.7
7	900	0.03	4.6	1.8	1.3	0.5	0.7
8	1020	0.02	4.7	1.8	1.3	0.3	0.8
9	1200	0.01	4.8	1.9	1.4	0.1	0.8

Tabelle 7.6: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.12 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	30	9.1	0.4	0.3	0.2	1	0.9
2	60	7.2	1.3	0.8	0.4	1.4	0.9
3	120	4.3	3.4	1.3	0.7	1.3	1.0
4	180	2.3	4.8	1.8	1.1	0.9	1.1
5	300	1.1	5.2	2.2	1.4	0.9	1.1
6	780	0.05	5.8	2.4	1.6	0.8	1.2
7	900	0.04	5.9	2.5	1.6	0.7	1.2
8	1020	0.02	6.0	2.5	1.7	0.5	1.2
9	1200	0.01	6.1	2.6	1.8	0.3	1.2

Tabelle 7.7: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,H_2} = 0.09 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	30	70.3	0.3	0.3	0.2	0.7	0.2
2	60	69.7	0.3	0.3	0.2	1.2	0.3
3	90	67.9	0.7	0.8	0.4	1.8	0.4
4	120	66.8	1.0	1.1	0.6	1.8	0.7
5	150	63.6	1.2	1.4	0.7	4.4	0.7
6	180	63.2	1.3	1.4	0.7	4.7	0.7
7	210	62.3	1.4	1.5	1.0	4.9	1.0
8	400	54.5	1.9	2.0	1.1	11.0	1.5
9	600	48.5	2.3	2.4	1.2	15.8	1.8
10	900	42.8	2.7	2.9	1.3	20.3	2.0
11	960	42.0	2.8	2.9	1.3	21.0	2.0
12	1020	40.6	2.8	2.9	1.3	22.4	2.0
13	1200	40.4	2.9	3	1.3	22.4	2.0

Tabelle 7.8: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,H_2} = 0.12 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	33	70.2	0.4	0.4	0.1	0.7	0.2
2	93	65.8	0.6	0.6	0.5	4.1	0.4
3	150	62.2	1.3	1.3	0.7	5.8	0.7
4	240	54.0	2.7	2.5	0.8	11.2	0.8
5	400	50.2	3.1	3.0	0.9	13.6	1.2
6	600	40.4	3.9	3.8	1.0	21.3	1.6
7	780	34.2	4.5	4.5	1.0	25.8	2.0
8	900	33.4	4.5	4.5	1.0	26.6	2.0
9	960	30.4	4.5	4.5	1.0	29.6	2.0
10	1020	31.4	4.5	4.5	1.0	28.6	2.0
11	1200	28.9	4.5	4.5	1.0	31.1	2.0

Tabelle 7.9: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,CO} = 0.09 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	10	65.8	2.3	2.1	0.2	1.0	0.6
2	20	55.1	3.1	2.3	1.7	8.9	0.9
3	50	51.8	3.2	2.3	1.7	10.0	3.0
4	80	50.5	3.2	2.4	1.7	10.2	4.0
5	120	49.0	3.3	2.8	1.8	11.1	4.0
6	150	49.0	3.3	3.2	1.8	10.6	4.1
7	210	48.1	3.6	3.4	1.8	10.9	4.2

Tabelle 7.10: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,\text{CO}} = 0.12 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{\text{n-Nonanal}}$	$S_{\text{i-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{\text{n-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	10	67.8	2.1	1.1	0.2	0.3	0.5
2	20	62.1	3.3	2.5	1.8	1.4	0.9
3	50	49.2	4.0	3.3	1.8	10.9	2.8
4	80	47.5	4.2	3.4	1.8	11.8	3.3
5	120	47.0	4.5	3.4	1.9	11.5	3.7
6	150	46.1	4.9	3.9	1.9	11.3	3.9
7	210	46.0	5.0	4.5	1.9	10.7	3.9

Tabelle 7.11: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 0.17 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{\text{n-Nonanal}}$	$S_{\text{i-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{\text{n-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	60	69.8	1.3	0.4	0.2	0.2	0.1
2	120	68.0	1.9	0.9	0.5	0.5	0.1
3	180	62.1	3.9	1.9	1.0	1.6	1.4
4	300	57.2	6.3	2.8	1.4	2.8	1.5
5	400	48.9	8.9	4.2	1.9	5.2	2.9
6	600	40.5	12.4	7.2	2.1	6.8	3.0
7	780	37.8	14.6	7.3	2.3	7.0	3.0
8	900	29.8	17.8	8.5	3.6	9.1	3.2
9	1020	28.1	18.9	8.6	3.9	9.3	3.2
10	1200	24.3	21.2	9.6	4.1	9.6	3.2

Tabelle 7.12: Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,\text{CO}_2(\text{CO})_8} = 0.23 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{\text{n-Nonanal}}$	$S_{\text{i-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{\text{n-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	60	68.9	1.4	0.5	0.5	0.5	0.2
2	120	62.3	4.7	2.0	0.8	1.2	0.9
3	180	60.5	5.4	2.5	1.0	1.4	1.2
4	300	52.3	9.8	4.2	1.4	2.9	1.4
5	400	45.2	12.3	5.3	1.9	5.2	2.9
6	600	36.8	17.3	6.4	2.1	6.4	3.0
7	780	31.8	19.8	8.4	2.3	6.6	3.1
8	900	25.5	22.8	9.8	3.6	7.1	3.2
9	1020	20.4	24.2	10.7	3.9	9.3	3.5
10	1200	17.9	25.7	11.1	4.1	9.6	3.6

7.4.2 Einfluss der Temperatur in der Hydroformylierung von 1-Octen in scCO₂

Die Produktverteilungen für die Hydroformylierung mit Co₂(CO)₈ als Katalysator ($c_{0,1\text{-Octen}} = 0.48 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Synthesegas}} (1 : 1) = 0.96 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Co}_2(\text{CO})_8} = 0.48 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 67 \text{ g}$) unter Variation der Temperatur für die Bestimmung der Aktivierungsenergie sind in den **Tabellen 7.13 bis 7.16** dargestellt.

Tabelle 7.13: Hydroformylierung von 1-Octen bei T = 90°C.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	30	47.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
2	60	47.5	0.2	0.1	0.0	0.1	0.1
3	90	47.0	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2
4	120	46.7	0.4	0.3	0.1	0.3	0.2
5	180	46.1	0.5	0.3	0.2	0.4	0.2
6	240	46.0	0.6	0.4	0.2	0.4	0.2
7	480	45.0	1.1	0.5	0.5	0.7	0.2
8	1200	43.2	1.9	0.9	0.7	0.9	0.4

Tabelle 7.14: Hydroformylierung von 1-Octen bei T = 100°C.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	50	47.0	0.5	0.3	0.0	0.2	0.0
2	100	45.1	1.3	0.6	0.2	0.7	0.1
3	200	42.2	2.6	0.9	0.2	1.9	0.2
4	300	40.8	3.5	1.1	0.4	2.0	0.2
5	480	37.5	4.1	1.8	0.5	3.8	0.3
6	1200	33.6	6.3	3.2	1.3	3.2	0.4

Tabelle 7.15: Hydroformylierung von 1-Octen bei T = 120°C.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	60	40.3	4.4	3.1	0.1	0.1	0.0
2	120	36.5	7.3	3.8	0.1	0.2	0.1
3	135	33.6	9.4	4.3	0.1	0.4	0.2
4	240	23.5	14.5	6.8	1.2	1.7	0.3
5	300	18.2	18.8	7.4	1.3	2.0	0.3
6	435	12.4	22.3	9.2	1.7	2.0	0.4
7	740	5.3	25.4	11.6	1.9	2.0	1.8
8	1200	2.8	26.6	12.3	2.1	2.0	2.1

Tabelle 7.16: Hydroformylierung von 1-Octen bei $T = 150^{\circ}\text{C}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	5	24.0	3.3	3.0	0.3	15.0	2.4
2	7	20.6	5.3	4.4	0.5	11.8	5.4
3	100	9.6	10.4	8.5	2.2	7.3	10.1
4	200	2.1	11.2	12.2	3.6	3.4	15.5
5	300	1.8	12.3	13.1	4.1	0.6	16.1
6	1200	1.0	12.5	13.7	4.5	0.2	16.1

7.4.3 Formalkinetik der rhodiumkatalysierte Hydroformylierung in scCO_2

Die Produktverteilungen für die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf}/\text{L3}$ als Katalysator unter Variation der Reaktand-Konzentrationen sind in den **Tabellen 7.17 bis 7.24** dargestellt. Für die Experimente wurden Katalysatorlösungen von $1\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf}$ sowie $1\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **L3**, jeweils in THF, eingesetzt, und die entsprechenden Mengen via Kanüle in die Reaktoren dosiert. Anschließend wurde das THF bei 25°C im Vakuum entfernt, bevor die Dosierung der anderen Komponenten erfolgte.

Tabelle 7.17: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.16 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	30	2.2	4.8	2.6	0.2	6.2	0.0
2	60	0.6	8.9	4.9	1.2	0.3	0.0
3	90	0.2	8.6	5.2	1.8	0.1	0.0
4	120	0.2	8.3	5.3	2.2	0.1	0.0
5	150	0.1	8.1	5.4	2.4	0.0	0.1
6	240	0.0	7.2	5.7	3.0	0.0	0.1

Tabelle 7.18: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.32 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{n\text{-Nonanal}}$	$S_{i\text{-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{n\text{-Octan}}$
		$\text{Mol}\cdot\text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	30	13.7	10.3	3.6	0.0	4.4	0.0
2	60	3.6	17.1	8.9	0.9	1.5	0.0
3	90	0.6	16.7	10.3	3.4	0.6	0.1
4	120	0.3	16.1	10.7	4.5	0.3	0.1
5	150	0.2	15.3	11.0	5.2	0.2	0.2
6	240	0.1	14.3	11.3	6.1	0.0	0.3

Tabelle 7.19: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,H_2} = 0.27$ Mol·L⁻¹.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	30	85.3	2.7	1.3	0.0	6.7	0.0
2	60	75.4	5.6	2.2	0.0	12.8	0.0
3	90	62.0	9.5	3.3	0.0	21.2	0.0
4	120	49.1	10.3	3.6	0.0	33.0	0.0
5	150	43.3	11.9	4.1	0.0	36.7	0.0
6	240	33.0	12.5	5.0	0.0	45.5	0.0

Tabelle 7.20: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,H_2} = 0.54$ Mol·L⁻¹.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	30	78.4	6.2	2.5	0.0	8.9	0.0
2	60	58.0	16.2	5.7	0.0	16.1	0.0
3	90	46.3	19.0	6.9	0.0	23.8	0.0
4	120	40.3	22.1	7.0	0.0	26.5	0.1
5	150	36.0	24.6	8.1	0.0	27.2	0.1
6	240	22.4	28.2	11.1	0.1	34.1	0.1

Tabelle 7.21: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,CO} = 0.27$ Mol·L⁻¹.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	15	50.2	8.0	3.5	2.7	31.4	0.2
2	30	40.1	13.1	4.4	2.9	34.5	1.0
3	75	13.9	18.2	5.8	3.3	52.4	2.4
4	135	6.9	16.4	6.2	4.4	57.6	4.5

Tabelle 7.22: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,CO} = 0.54$ Mol·L⁻¹.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	S _n -Nonanal	S _i -Nonanal	S _Σ Alkohole	S _Σ Isomere	S _n -Octan
		Mol·L ⁻¹ (·10 ⁻²)					
1	15	60.3	11.2	4.1	0.0	20.1	0.3
2	30	46.0	17.1	6.3	0.1	25.5	1.0
3	75	23.1	21.2	6.6	3.1	39.1	2.9
4	135	2.3	27.0	10.9	7.6	43.5	4.7

Tabelle 7.23: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf/L3}} = 0.26 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{\text{n-Nonanal}}$	$S_{\text{i-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{\text{n-Octan}}$
		$\text{Mol} \cdot \text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	30	88.2	4.0	0.8	0.0	3.0	0.0
2	60	81.7	7.8	2.8	0.0	3.6	0.1
3	90	72.9	13.1	5.2	0.0	4.7	0.1
4	120	67.8	16.0	6.2	0.0	5.9	0.1
5	150	58.5	21.4	7.6	0.0	8.3	0.2
6	240	43.0	30.7	11.7	0.1	10.2	0.3

Tabelle 7.24: Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von 1-Octen bei $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf/L3}} = 0.54 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nr.	Zeit (Min)	1-Octen	$S_{\text{n-Nonanal}}$	$S_{\text{i-Nonanal}}$	$S_{\Sigma\text{Alkohole}}$	$S_{\Sigma\text{Isomere}}$	$S_{\text{n-Octan}}$
		$\text{Mol} \cdot \text{L}^{-1} (\cdot 10^{-2})$					
1	30	81.7	7.4	3.2	0.1	3.5	0.1
2	60	65.7	15.7	7.4	0.1	6.9	0.2
3	90	54.1	24.3	8.4	0.1	8.8	0.3
4	120	43.0	28.7	10.6	0.1	13.1	0.5
5	150	29.3	37.0	14.5	0.2	14.4	0.6
6	240	17.1	43.8	17.3	0.4	15.8	1.6

Die in **Tabelle 6.22** (s. **Kapitel 6.11**) dargestellten Ergebnisse der Rhodiumkatalysierten 1-Octen Hydroformylierung wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: $c_{0,1\text{-Octen}} = 0.96 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Synthesegas}} (\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1) = 1.93 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{0,\text{Rh}(\text{COD})_2\text{OTf/L3}}^{\text{xxiv}} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $m_{\text{CO}_2} = 42\text{g}$.

7.5 Berechnung der Kinetik

Das Softwarepaket Matlab^{xxv} mit Simulink-Toolbox besitzt vielfältige Möglichkeiten um unterschiedliche lineare, nichtlineare oder dynamische Systeme mit Hilfe von graphischen Darstellungen zu modellieren. Für die graphische Darstellung des nichtlinearen Systems der Hydroformylierung, stehen in Simulink^{102, 103, 104} verschiedene Bibliotheken bereit, von denen in dieser Arbeit die programmierbaren S-Funktionen verwendet wurden.

Das Ausführen des Modells wird über eine S-Funktion realisiert, die das Modell ordnet und in eine interne Matlab-Modellstruktur überführt. Danach erfolgt die Ausführung des Modells durch Aufrufen der definierten Eingänge.

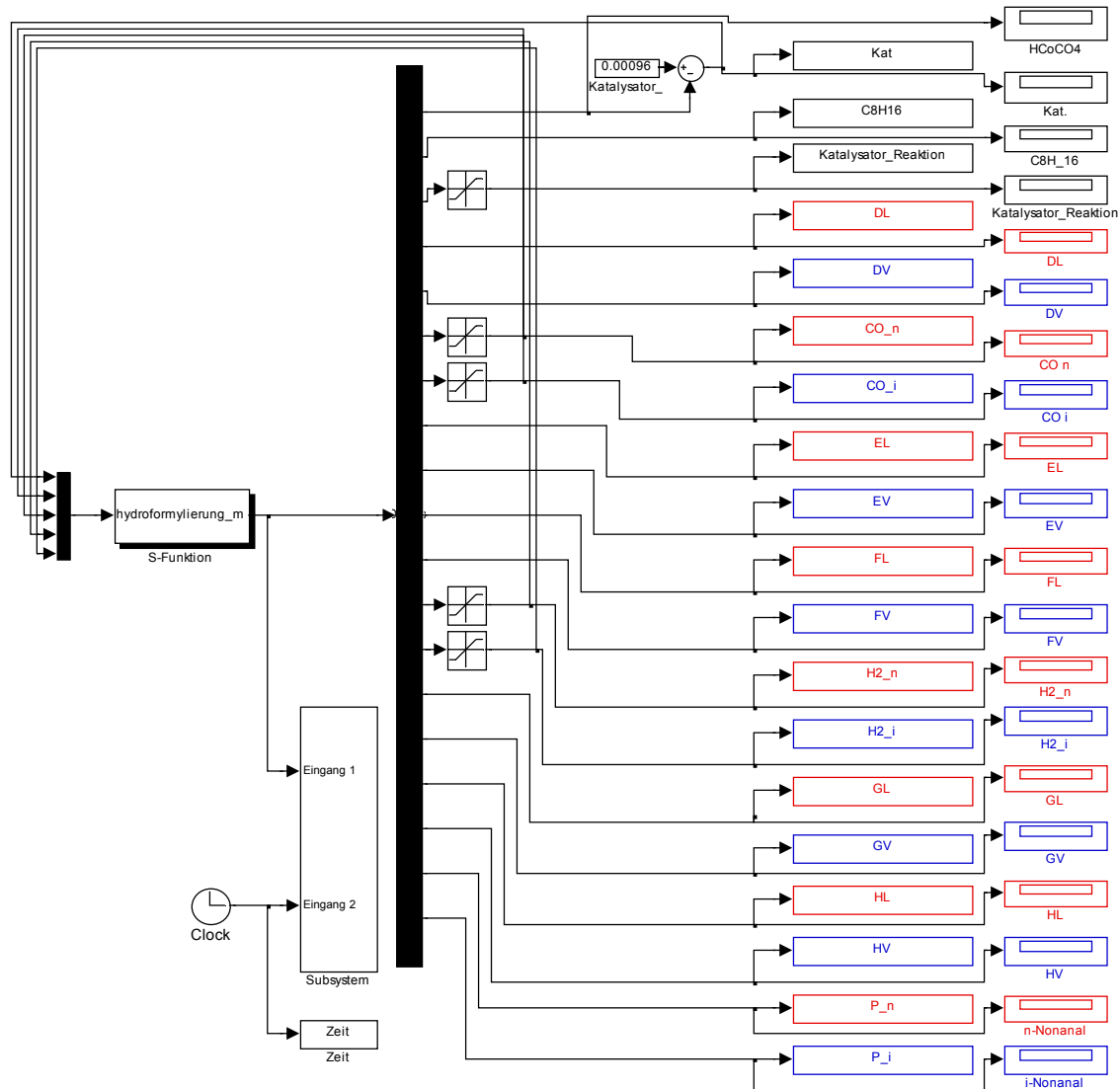
^{xxiv} Für jedes Experiment wurde in 1mL THF die entsprechende Katalysatormenge gelöst.

^{xxv} Version 7.1.0.246 (R14) Service Pack 3, August 02, 2005 (www.mathworks.com)

Für die Modellierung von Formal- sowie Mikrokinetik wurden Level-1-M-Files verwendet, basierend auf einer Level-1 API. Der Zusatzparameter wurde als Variable direkt an die genannte S-Funktion übergeben.

7.5.1 Berechnung der Mikrokinetik

Das Programm Simulink wurde für die mikrokinetische Berechnungen der Hydroformylierung von 1-Octen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ angepasst, dargestellt in **Schema 7.1**.



Schema 7.1: Mikrokinetisches Modell in Simulink.

Die Modellstruktur (Level-1-M-File *hydroformylierung_m*) enthält folgende Etappen:

- Etappe 1 - die Definition der Ein- und Ausgänge:

```
function [sys,x0,str,ts] = csfunc(t,x,u,flag)
```

➤ Etappe 2 - die Bestimmung der Flag-Argumente:

```
switch flag,
    case 0
        [sys,x0,str,ts] = mdlInitializeSizes;
    case 1
        sys = mdlDerivatives(t,x,u);
    case 3
        sys = mdlOutputs(t,x,u);
    case { 2, 4, 9 }
        sys = [];
    otherwise
        error(['Unhandled flag = ',num2str(flag)]);
end
```

➤ Etappe 3 - Initialisierung (stellt die Zahl und die Masse für Eingangs- und Ausgangsanschlüsse ein):

```
function [sys,x0,str,ts] = mdlInitializeSizes
    sizes          = simsizes;
    sizes.NumContStates = 19;
    sizes.NumDiscStates = 0;
    sizes.NumOutputs  = 19;
    sizes.NumInputs   = 5;
    sizes.DirFeedthrough = 1;
    sizes.NumSampleTimes = 1;
    sys              = simsizes(sizes);
```

➤ Etappe 4 - Ausgangszustände der kontinuierlichen und diskreten Zustände:

```
x0 (1)      = 0.00096;
x0 (2)      = 0.72;
x0 (3)      = x0 (1)
x0 (4)      = 0;
x0 (5)      = 0;
x0 (6)      = 0.72;
x0 (7)      = x (6);
x0 (8)      = 0;
x0 (9)      = 0;
x0 (10)     = 0;
x0 (11)     = 0;
x0 (12)     = 0.72;
x0 (13)     = x (12);
x0 (14)     = 0;
```

```

x0 (15)      = 0;
x0 (16)      = 0;
x0 (17)      = 0;
x0 (18)      = 0;
x0 (19)      = 0;
str = []; ts = [0 0];

```

➤ **Etappe 5 - Differenzialberechnung der Zustände:**

```

function sys = mdlDerivatives(t,x,u)
for i = 1:7
    for j = 1:7
        k(i,j)=[k(1,1)...k(n,n)]xxvi
    end
end
A          = x (1);
C8H16     = x (2);
B         = x (3);
DL        = x (4);
DV        = x (5);
CO_n     = x (6);
CO_i     = x (7);
EL        = x (8);
EV        = x (9);
FL        = x (10);
FV        = x (11);
H2_n     = x (12);
H2_i     = x (13);
GL        = x (14);
GV        = x (15);
HL        = x (16);
HV        = x (17);
P_n      = x (18);
P_i      = x (19);

sys(1) = -k(i,j).*(A);

sys(2) = -(k(i,j)+k(i,j)).*C8H16.*u(1)+k(i,j).*(DL)+k(i,j).*(DV);

sys(3) = -(k(i,j)+k(i,j)).*C8H16.*B+k(i,j).*(DL)+k(i,j).*(DV)+k(i,j)...
        *(HL)+k(i,j).*(HV);

```

^{xxvi} Die Reaktionskonstanten für jede Reaktion

```
sys(4) = +k(i,j).*C8H16.*u(1)-k(i,j).*(DL)-k(i,j).*(DL)+k(i,j).*(EL);

sys(5) = +k(i,j).*C8H16.*u(1)-k(i,j).*(DV)-k(i,j).*(DV)+k(i,j).*(EV);

sys(6) = -k(i,j).*(DL)-k(i,j).*(EL).*(CO)+k(i,j).*(EL).*(CO);

sys(7) = -k(i,j).*(DV)-k(i,j).*(EV).*(CO)+k(i,j).*(EV).*(CO);

sys(8) = +k(i,j).*(DL)-k(i,j).*(EL).*(u(2))+k(i,j).*(EL).*(u(2));

sys(9) = +k(i,j).*(DV)-k(i,j).*(EV).*(u(3))+k(i,j).*(EV).*(u(3));

sys(10)= +k(i,j).*(EL).*(u(2))-k(i,j).*(EL).*(u(2))-k(i,j).*(FL)+...
        k(i,j).*(FL);

sys(11)= +k(i,j).*(EV).*(u(3))-k(i,j).*(EV).*(u(3))-k(i,j).*(FV)+...
        k(i,j).*(FV);

sys(12)= -k(i,j).*(FL)+k(i,j).*(FL)-k(i,j).*(GL).*(H2)+k(i,j).*(GL).*(H2);

sys(13)= -k(i,j).*(FV)+k(i,j).*(FV)-k(i,j).*(GV).*(H2)+k(i,j).*(GV).*(H2);

sys(14)= +k(i,j).*(FL)+k(i,j).*(FL)-k(i,j).*(GL).*(u(4))+k(i,j).*(GL).*(
        u(4));

sys(15)= +k(i,j).*(FV)+k(i,j).*(FV)-k(i,j).*(GV).*(u(5))+k(i,j).*(GV).*(
        u(5));

sys(16)= +k(i,j).*(GL).*u(4)-k(i,j).*(GL).*u(4)-k(i,j).*(HL);

sys(17)= +k(i,j).*(GV).*u(5)-k(i,j).*(GV).*u(5)-k(i,j).*(HV);

sys(18)= +k(i,j).*(HL);

sys(19)= +k(i,j).*(HV);
```

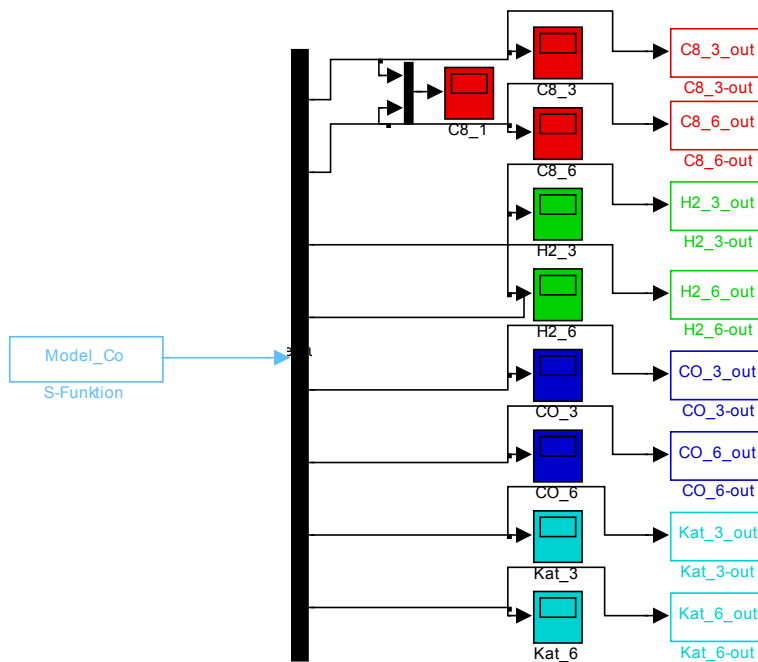
➤ Etappe 6 - Berechnet die Ausgänge für die S-Funktion

```
function sys = mdlOutputs(t,x,u)
```

```
sys=[x(1) x(2) x(3) x(4) x(5) x(6) x(7) x(8) x(9) x(10) x(11) x(12) x(13)...  
x(14) x(15) x(16) x(17) x(18) x(19)];
```

7.5.2 Berechnung der Formalkinetik

Die Verwendung von Simulink für das makrokinetische Modell ist in **Schema 7.2** dargestellt.



Schema 7.2: Makrokinetisches Modell in Simulink.

Die Modellstruktur ist, wie auch bei dem mikrokinetischen Modell, ein Level-1-M-File (*Model_Co*), wobei der Einfluss von CO, H₂ und Präkatalysator (Co₂(CO)₈) nicht berücksichtigt wurde.

```
function [sys,x0]=sfmodell1(t,x,u,flag);  
if abs(flag)==1
```

```
a           =0.58;  
b           =0.9;  
c           =-1.68;  
d           =0.88;  
C_H2        =0.722;  
C_H2_3      =C_H2./6;  
C_H2_6      =C_H2./8;  
C_CO        =0.72272;  
C_CO_3      =C_CO./6;  
C_CO_6      =C_CO./8;  
C_Kat       =0.00144;  
C_Kat_3     =C_Kat./6;
```

```

C_Kat_6      =C_Kat./8;
C_C8H16_C8_3  =x(1);
C_C8H16_C8_6  =x(2);
C_C8H16_H2_3  =x(3);
C_C8H16_H2_6  =x(4);
C_C8H16_CO_3  =x(5);
C_C8H16_CO_6  =x(6);
C_C8H16_Kat_3 =x(7);
C_C8H16_Kat_6 =x(8);

sys (1) = - ((13.*((C_C8H16_C8_3)).^(a).*((C_H2).^b).*(C_CO).^c).*...
  (((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a));

sys (2) = - ((13.*((C_C8H16_C8_6)).^a.*((C_H2).^b).*((C_CO).^c)).* ...
  (((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (3) = - ((13.*((C_C8H16_H2_3)).^(a).*((C_H2_3).^b).*((C_CO).^c)).*
  (((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (4) = - ((13.*((C_C8H16_H2_6)).^(a).*((C_H2_6).^b).*((C_CO).^c)).*
  (((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (5) = - ((13.*((C_C8H16_CO_3)).^(a).*((C_H2).^b).*((C_CO_3).^c))
  .*(((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO_3))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (6) = - ((13.*((C_C8H16_CO_6)).^(a).*((C_H2).^b).*((C_CO_6).^c))
  .*(((C_Kat).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO_6))^c).*(1+0.3.* ...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (7) = - ((13.*((C_C8H16_Kat_3)).^(a).*((C_H2).^b).*((C_CO).^c))
  .*(((C_Kat_3).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*...
  (C_C8H16_C8_3).^a);

sys (8) = - ((13.*((C_C8H16_Kat_6)).^(a).*((C_H2).^b).*((C_CO).^c))
  .*(((C_Kat_6).^d))))/(((1+0.2.*(C_CO))^c).*(1+0.3.*
  C_C8H16_C8_3).^a);

    elseif flag==0
        sys=[8 0 8 0 0 0 ];
        x0=[0.1204 0.0903 0.72272 0.72272 0.72272 0.72272 0.72272
0.72272];
    elseif flag==3
        sys=[x(1) x(2) x(3) x(4) x(5) x(6) x(7) x(8)];
    else
        sys=[];
    end
end

```

8. ANHANG

H₂

Tabelle 8.1: Berechnete Eigenschaften von H₂.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.009999
Korrektur der thermischen Energie	0.012360
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.013304
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	-0.001490
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-1.202275
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-1.199914
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-1.198970
Summe aus elektronischer und freier Energie	-1.213764

$$E_{\text{Total}} = 32.5 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 20.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 130.3 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

CO

Tabelle 8.2: Berechnete Eigenschaften von CO.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.004718
Korrektur der thermischen Energie	0.007079
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.008023
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	-0.014434
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-113.539109
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-113.536748
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-113.558183
Summe aus elektronischer und freier Energie	-113.558260

$$E_{\text{Total}} = 18.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 20.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 197.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

1-Octen

Tabelle 8.3: Berechnete Eigenschaften von 1-Octen.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.222943
Korrektur der thermischen Energie	0.233501
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.234445
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.186221
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-315.426087
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-315.415528
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-315.414584

Summe aus elektronischer und freier Energie	-315.462808
---	-------------

$$E_{\text{Total}} = 613.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 153.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 424.7 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

B**Tabelle 8.4:** Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-0.000025	-0.000062	-0.181369
2	C	0.719974	1.597730	-0.457127
3	8	1.186550	2.631375	-0.698766
4	C	1.024528	-1.421840	-0.457232
5	8	1.687835	-2.341679	-0.698939
6	C	-0.001541	-0.000325	1.595624
7	8	-0.002623	-0.000318	2.752603
8	C	-1.743391	-0.175622	-0.459200
9	8	-2.871510	-0.289140	-0.702024
10	H	0.001230	0.000123	-1.658413

Tabelle 8.5: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.040259
Korrektur der thermischen Energie	0.050185
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.051129
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.003539
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-1838.310865
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-1838.300938
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-1838.299994
Summe aus elektronischer und freier Energie	-1838.347585

$$E_{\text{Total}} = 131.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 138.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 419.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

C**Tabelle 8.6:** Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	0.000000	-0.238044	0.000000
2	C	0.000000	1.520871	-0.000001
3	O	0.000000	2.681750	0.000001
4	C	1.716622	-0.613597	0.000000
5	O	2.829145	-0.940233	0.000000
6	C	-1.716622	-0.613597	0.000000
7	O	-2.829145	-0.940233	0.000000
8	H	0.000000	-1.745128	0.000003

Tabelle 8.7: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.030802
Korrektur der thermischen Energie	0.038863
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.039807
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	-0.004416
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-1724.719179
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-1724.711118
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-1724.710174
Summe aus elektronischer und freier Energie	-1724.754398

$$E_{\text{Total}} = 102.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 108.6 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 389.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

C'

Tabelle 8.8: Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-0.000167	-0.000090	-0.183825
2	C	1.124516	-1.368931	-0.027470
3	O	1.851176	-2.253315	0.176023
4	C	0.623580	1.658155	-0.027646
5	O	1.026661	2.729410	0.176089
6	C	-1.748016	-0.289137	-0.027519
7	O	-2.877296	-0.475824	0.176093
8	H	-0.000298	-0.000259	1.233452

Tabelle 8.9: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.030694
Korrektur der thermischen Energie	0.038829
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.039773
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	-0.003407
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-1724.700566
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-1724.692431
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-1724.691487
Summe aus elektronischer und freier Energie	-1724.734667

$$E_{\text{Total}} = 101.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 110.7 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 380.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

D_L**Tabelle 8.10:** Optimierte Geometrie von HCo(CO)₃-C₈H₁₆.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.075242	0.176673	-0.133465
2	C	1.247197	1.649656	-0.616652
3	O	0.758030	2.635290	-0.994754
4	C	3.782283	0.281926	0.289447
5	O	4.924055	0.362580	0.494009
6	C	1.399418	-0.043977	1.494981
7	O	0.975705	-0.172500	2.567584
8	C	2.007550	-1.850239	-0.698389
9	C	0.821069	-1.263230	-1.125871
10	C	-0.516067	-1.569997	-0.501525
11	C	-1.547096	-0.442437	-0.556250
12	C	-2.930794	-0.885470	-0.081685
13	C	-3.968617	0.236261	-0.118199
14	C	-5.356871	-0.208541	0.343224
15	C	-6.387165	0.918251	0.301575
16	H	2.665907	0.408285	-1.470277
17	H	2.828493	-2.002419	-1.384161
18	H	2.005741	-2.496602	0.170867
19	H	0.770954	-0.908202	-2.150378
20	H	-0.381660	-1.903112	0.532535
21	H	-0.927989	-2.433140	-1.042972
22	H	-1.618059	-0.064534	-1.582467
23	H	-1.206546	0.397049	0.056966
24	H	-2.856325	-1.275322	0.940196
25	H	-3.277846	-1.718850	-0.703774
26	H	-4.037516	0.633021	-1.137875
27	H	-3.628263	1.066938	0.510663
28	H	-5.287473	-0.604575	1.362059
29	H	-5.695504	-1.038985	-0.285695
30	H	-7.368700	0.575199	0.633972
31	H	-6.497019	1.311654	-0.711926
32	H	-6.087515	1.747262	0.947175

Tabelle 8.11: Berechnete Eigenschaften von HCo(CO)₃-C₈H₁₆.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.257975
Korrektur der thermischen Energie	0.276763
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.280707
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.208508
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.172236
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.153448
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.152504
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.221703

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 726.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_V &= 275.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 609.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

TS1

Tabelle 8.12: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-H-C}_8\text{H}_{16}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-1.967861	0.163689	0.165032
2	C	-1.067166	1.540327	-0.434039
3	O	-0.452306	2.476803	-0.758043
4	C	-2.696046	-0.089166	1.741907
5	O	-3.130576	-0.194180	2.818382
6	C	-3.444090	0.433927	-0.755594
7	O	-4.420975	0.623062	-1.356999
8	C	-1.834449	-1.691207	-0.992495
9	C	-0.664479	-1.628326	-0.274881
10	C	0.669089	-1.298443	-0.891110
11	C	1.725756	-0.772153	0.079530
12	C	3.083999	-0.555366	-0.587155
13	C	4.150251	-0.034993	0.376642
14	C	5.509985	0.186389	-0.287147
15	C	6.569359	0.701751	0.684991
16	H	-0.769241	0.117051	1.039439
17	H	-2.666032	-2.284372	-0.639721
18	H	-1.839169	-1.442108	-2.046264
19	H	-0.622027	-2.143854	0.679346
20	H	0.534098	-0.597797	-1.719970
21	H	1.050195	-2.227779	-1.336294
22	H	1.837486	-1.478312	0.910321
23	H	1.386036	0.169807	0.519654
24	H	2.970374	0.152662	-1.415841
25	H	3.426961	-1.497412	-1.030922
26	H	4.265705	-0.741936	1.206612
27	H	3.808693	0.906860	0.820986
28	H	5.394725	0.895242	-1.113908
29	H	5.849315	-0.754051	-0.734664
30	H	7.528811	0.853282	0.187008
31	H	6.726599	-0.004425	1.503863
32	H	6.267326	1.655625	1.123881

Tabelle 8.13: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-H-C}_8\text{H}_{16}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.257446
Korrektur der thermischen Energie	0.276529
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.277473
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.207287
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.165769
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.146686
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.145742
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.215928

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 726.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_v &= 278.6 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 618.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

D_v**Tabelle 8.14:** Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{16}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-1.989345	0.129157	-0.147860
2	C	-0.975277	1.562071	-0.164208
3	O	-0.337709	2.531364	-0.257046
4	C	-3.364025	0.127763	-1.251280
5	O	-4.222844	0.113668	-2.034624
6	C	-2.826754	0.419648	1.394764
7	O	-3.371891	0.616023	2.399745
8	H	-1.281985	-0.074650	-1.429208
9	C	-1.853241	-1.955288	0.092479
10	H	-2.666695	-2.260392	0.736451
11	H	-1.825822	-2.439718	-0.875155
12	C	-0.687766	-1.412120	0.624152
13	C	0.658932	-1.574034	-0.034247
14	C	1.718329	-0.553077	0.376364
15	C	3.095053	-0.859831	-0.213111
16	C	4.161815	0.158656	0.188494
17	C	5.539009	-0.140202	-0.404835
18	C	6.597370	0.883368	0.001318
19	H	-0.645997	-1.243944	1.696777
20	H	0.544071	-1.578502	-1.121896
21	H	1.027414	-2.572968	0.239688
22	H	1.790400	-0.525645	1.469866
23	H	1.409365	0.446483	0.062416
24	H	3.021265	-0.892417	-1.306392
25	H	3.412839	-1.860465	0.103084
26	H	4.239733	0.190495	1.281615
27	H	3.843606	1.159658	-0.124704
28	H	5.460229	-0.172663	-1.496832
29	H	5.856661	-1.140582	-0.091215
30	H	7.570324	0.646365	-0.433250
31	H	6.716099	0.914707	1.087088
32	H	6.319690	1.886824	-0.330068

Tabelle 8.15: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.257684
Korrektur der thermischen Energie	0.276622
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.277566
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.207000
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.171455
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.152518
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.151573
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.222139

$$E_{\text{Total}} = 726.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 276.7 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 621.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS2

Tabelle 8.16: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-H-C}_8\text{H}_{16}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-1.931732	1.656860	-1.325226
2	C	-2.921280	2.125793	-2.914536
3	O	-3.552994	2.467255	-3.833374
4	C	-2.327682	2.047700	0.522827
5	O	-2.620636	2.343582	1.611526
6	C	-2.367905	-0.220825	-1.420456
7	O	-2.642838	-1.349106	-1.475739
8	C	-0.291626	2.669098	-1.427231
9	C	-0.042618	1.327835	-1.544464
10	C	0.481873	0.593903	-0.339798
11	C	0.254440	-0.917343	-0.344498
12	C	0.899826	-1.615173	0.852417
13	C	0.683792	-3.128357	0.854126
14	C	1.325211	-3.830124	2.051758
15	C	1.107651	-5.341858	2.041672
16	H	-1.803391	3.161331	-1.246323
17	H	-0.306183	3.293381	-2.315765
18	H	-0.114792	3.168320	-0.479141
19	H	0.128448	0.813950	-2.485748
20	H	0.072983	1.035263	0.573410
21	H	1.565186	0.773804	-0.306915
22	H	0.656555	-1.340759	-1.272003
23	H	-0.818665	-1.128998	-0.349243
24	H	0.494675	-1.191925	1.778549
25	H	1.975616	-1.403793	0.861298
26	H	1.088470	-3.554016	-0.071564
27	H	-0.391357	-3.341034	0.845306
28	H	0.917969	-3.406967	2.976105
29	H	2.398941	-3.614090	2.062729
30	H	1.572739	-5.818298	2.906662
31	H	1.534515	-5.793243	1.142776
32	H	0.042557	-5.584457	2.060135

Tabelle 8.17: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-H-C}_8\text{H}_{16}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.257306
Korrektur der thermischen Energie	0.276381
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.277326
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.207164
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.166797
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.147722
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.146778
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.216939

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 725.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_V &= 278.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 617.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

E_L **Tabelle 8.18:** Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.185264	0.108161	-0.015477
2	C	2.188263	0.191074	1.740036
3	O	2.300385	0.215798	2.900079
4	C	2.252698	1.842592	-0.345857
5	O	2.305577	2.983582	-0.559394
6	C	3.568422	-0.371628	-0.986261
7	O	4.542418	-0.703585	-1.533878
8	C	1.601250	-1.779625	0.078060
9	C	0.418475	-1.166034	-0.609220
10	C	-0.908526	-1.266358	0.142909
11	C	-2.035597	-0.455339	-0.493037
12	C	-3.366987	-0.600888	0.244193
13	C	-4.500965	0.203571	-0.391288
14	C	-5.836099	0.047871	0.337864
15	C	-6.963695	0.851912	-0.306087
16	H	1.405974	-2.166789	1.073252
17	H	2.185249	-2.480814	-0.507493
18	H	0.579893	-0.022020	-0.770393
19	H	0.325234	-1.514748	-1.638553
20	H	-0.755382	-0.938700	1.176107
21	H	-1.196176	-2.321625	0.188143
22	H	-2.164640	-0.767411	-1.535832
23	H	-1.750888	0.603105	-0.520422
24	H	-3.240518	-0.286815	1.286578
25	H	-3.649190	-1.659630	0.274655
26	H	-4.623211	-0.105364	-1.436084
27	H	-4.225051	1.264222	-0.415794
28	H	-5.714287	0.357584	1.381332
29	H	-6.109855	-1.012376	0.363360
30	H	-7.904427	0.722297	0.232142
31	H	-7.126128	0.540445	-1.340756
32	H	-6.729202	1.919057	-0.314682

Tabelle 8.19: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.260282
Korrektur der thermischen Energie	0.279086
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.280030
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.209721
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.177313
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.158509
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.157565
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.227874

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 732.7 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_V &= 272.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 619.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

E_v **Tabelle 8.20:** Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.293666	-0.017835	0.134709
2	C	2.698611	-1.396348	-0.868961
3	O	2.952272	-2.247238	-1.625632
4	C	3.942694	0.432415	0.597097
5	O	5.029913	0.727406	0.883347
6	C	1.809149	1.524871	-0.558411
7	O	1.544606	2.499288	-1.141619
8	C	0.416723	-0.679432	0.237599
9	C	0.815607	-0.643161	1.685720
10	C	-0.772787	0.161453	-0.180147
11	C	-2.106951	-0.491633	0.210949
12	C	-3.322578	0.333616	-0.212116
13	C	-4.652417	-0.317442	0.168701
14	C	-5.872418	0.502899	-0.252278
15	C	-7.194783	-0.157304	0.132761
16	H	1.892376	-0.251193	1.852139
17	H	0.327675	-1.689320	-0.157482
18	H	0.836514	-1.619989	2.162514
19	H	0.216409	0.055850	2.266193
20	H	-0.759034	0.311541	-1.263240
21	H	-0.711010	1.154120	0.276892
22	H	-2.133635	-0.646410	1.295448
23	H	-2.167730	-1.486436	-0.244531
24	H	-3.293149	0.490589	-1.296297
25	H	-3.262448	1.328666	0.243413
26	H	-4.681773	-0.475865	1.253223
27	H	-4.712774	-1.312449	-0.287616
28	H	-5.842764	0.660636	-1.335646
29	H	-5.811962	1.497099	0.203345
30	H	-8.048784	0.446966	-0.178800
31	H	-7.262858	-0.297780	1.214282
32	H	-7.293461	-1.139753	-0.335256

Tabelle 8.21: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.259878
Korrektur der thermischen Energie	0.278931
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.279875
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.209592
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.177386
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.158333
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.157389
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.227672

$$E_{\text{Total}} = 732.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_v = 275.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 618.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS3

Tabelle 8.22: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.353834	0.225354	0.201570
2	C	-3.734952	1.059842	-0.529173
3	O	-4.656507	1.610929	-0.971831
4	C	-2.436141	-1.210177	-0.815810
5	O	-2.416411	-2.069415	-1.599226
6	C	-1.384489	1.649137	0.510027
7	O	-0.670438	2.562268	0.613390
8	C	-1.112089	-0.695544	1.446092
9	C	-0.323988	-1.954884	1.112795
10	C	0.824617	-1.744007	0.118944
11	C	1.925036	-0.803654	0.612612
12	C	3.100115	-0.703785	-0.360884
13	C	4.209017	0.232662	0.119341
14	C	5.383212	0.331615	-0.855162
15	C	6.488528	1.264294	-0.363661
16	H	-2.003278	-0.924289	2.068361
17	H	-0.484815	-0.007816	2.012743
18	H	-0.991286	-2.730456	0.727892
19	H	0.100740	-2.355595	2.043916
20	H	0.419649	-1.361546	-0.824385
21	H	1.270097	-2.718479	-0.108458
22	H	2.290300	-1.153965	1.585634
23	H	1.517077	0.198681	0.778124
24	H	2.733218	-0.359852	-1.334975
25	H	3.517824	-1.703739	-0.526732
26	H	4.577181	-0.111042	1.093294
27	H	3.792605	1.233089	0.285143
28	H	5.015261	0.678692	-1.826674
29	H	5.795596	-0.669025	-1.024046
30	H	7.313189	1.318920	-1.076948
31	H	6.895388	0.920696	0.590547
32	H	6.108447	2.277935	-0.215254

Tabelle 8.23: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.260124
Korrektur der thermischen Energie	0.279263
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.280207
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.207928
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.165460
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.146321
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.152982
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.217656

$$E_{\text{Total}} = 733.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 274.5 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 636.5 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS4

Tabelle 8.23: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.118773	-0.004047	-0.020629
2	C	3.536909	-0.454280	-0.995600
3	O	4.498058	-0.746231	-1.578374
4	C	1.878766	1.594601	-0.708259
5	O	1.605859	2.574774	-1.274853
6	C	1.335598	-1.576314	-0.054013
7	O	0.760350	-2.572330	-0.236611
8	C	0.967495	-0.505569	2.584750
9	C	0.910472	0.558663	1.490226
10	C	-0.499920	1.084955	1.228859
11	C	-1.455890	0.119150	0.526724
12	C	-2.874099	0.676510	0.400243
13	C	-3.835267	-0.277351	-0.309088
14	C	-5.256086	0.274304	-0.433334
15	C	-6.209612	-0.689621	-1.136599
16	H	0.299510	-1.344627	2.386823
17	H	1.975398	-0.904201	2.723119
18	H	0.667895	-0.065500	3.544552
19	H	1.541450	1.403204	1.808257
20	H	-0.447598	2.008443	0.644378
21	H	-0.940517	1.365217	2.197270
22	H	-1.495512	-0.832292	1.066811
23	H	-1.065543	-0.106472	-0.471250
24	H	-2.842368	1.628638	-0.142164
25	H	-3.263970	0.905235	1.399045
26	H	-3.864880	-1.230490	0.231875
27	H	-3.448234	-0.505825	-1.308920
28	H	-5.226721	1.224253	-0.977808
29	H	-5.639880	0.506358	0.566060
30	H	-7.215570	-0.272670	-1.213767
31	H	-6.281284	-1.635279	-0.593806
32	H	-5.863377	-0.914717	-2.148230

Tabelle 8.24: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.259935
Korrektur der thermischen Energie	0.279231
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.280175
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.209148
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2040.163336
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2040.144040
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2040.150719
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2040.214123

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 733.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_V &= 277.0 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 625.5 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

F_L **Tabelle 8.25:** Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.093273	-0.247366	0.010071
2	C	3.081530	-1.398915	-0.921971
3	O	3.728899	-2.143911	-1.528522
4	C	2.665411	1.183151	-0.866809
5	O	3.052324	2.132388	-1.414602
6	C	2.835801	-0.581818	1.595840
7	O	3.289533	-0.769319	2.647781
8	C	0.566557	-1.105424	-0.296884
9	O	-0.398112	-1.736161	-0.448350
0	C	0.942356	1.145134	1.098042
11	C	0.097551	2.169915	0.343151
12	C	-1.084095	1.650717	-0.476905
13	C	-2.206005	1.028451	0.355383
14	C	-3.377166	0.536858	-0.495565
15	C	-4.520620	-0.052482	0.329805
16	C	-5.692574	-0.543273	-0.521021
17	C	-6.832571	-1.124343	0.312889
18	H	1.677363	1.670499	1.708181
19	H	0.328293	0.537034	1.762348
20	H	0.732990	2.785661	-0.296807
21	H	-0.298860	2.857016	1.105733
22	H	-0.731250	0.932899	-1.224506
23	H	-1.499079	2.490051	-1.045010
24	H	-2.567977	1.772058	1.075588
25	H	-1.824604	0.190215	0.946916
26	H	-3.015613	-0.218242	-1.202434
27	H	-3.758179	1.368749	-1.099671
28	H	-4.881983	0.701093	1.039846
29	H	-4.140611	-0.885269	0.932935
30	H	-5.331823	-1.299592	-1.226244
31	H	-6.068466	0.287189	-1.128374
32	H	-7.652653	-1.472881	-0.317822
33	H	-7.235881	-0.377246	1.001002
34	H	-6.488260	-1.972148	0.910220

Tabelle 8.26: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.269464
Korrektur der thermischen Energie	0.290678
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.291623
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.215602
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.746125
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.724910
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.723966
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.799987

$$E_{\text{Total}} = 763.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 306.4 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S = 669.4 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

F_V

Tabelle 8.27: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-1.845428	-0.266313	0.001705
2	C	-2.787763	-1.749060	-0.302822
3	O	-3.402745	-2.710621	-0.502715
4	C	-1.267748	-0.794103	1.596964
5	O	-0.922102	-1.140646	2.651344
6	C	-3.246555	0.832535	0.005833
7	O	-4.151611	1.560735	0.030581
8	C	-0.888992	-0.415222	-1.484460
9	O	-0.315566	-0.516463	-2.490778
10	C	-0.759533	2.477423	-0.823757
11	C	-0.720159	1.519285	0.364057
12	C	0.705326	1.310576	0.890208
13	C	1.703018	0.556182	0.013394
14	C	3.121501	0.596459	0.586210
15	C	4.128977	-0.202295	-0.240394
16	C	5.551168	-0.145210	0.318770
17	C	6.547884	-0.958997	-0.504097
18	H	-0.204996	2.107987	-1.685901
19	H	-1.774089	2.696285	-1.154535
20	H	-0.299831	3.428137	-0.528999
21	H	-1.304658	1.949255	1.179809
22	H	0.677250	0.837881	1.874789
23	H	1.105996	2.321055	1.064536
24	H	1.717163	0.975121	-0.997345
25	H	1.390335	-0.487984	-0.084828
26	H	3.109122	0.210525	1.612155
27	H	3.454877	1.638598	0.654298
28	H	4.131147	0.171095	-1.271034
29	H	3.804691	-1.248053	-0.294951
30	H	5.545796	-0.507816	1.352296
31	H	5.878191	0.899304	0.362689
32	H	7.555758	-0.894230	-0.089793
33	H	6.587750	-0.601963	-1.536022
34	H	6.265515	-2.014224	-0.530090

Tabelle 8.28: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.268860
Korrektur der thermischen Energie	0.290361
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.291305
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.215594
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.745047
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.723547

Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.722602
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.798313

$$E_{\text{Total}} = 762.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 309.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 666.7 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

F'_L

Tabelle 8.29: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.615751	0.174815	-0.076870
2	C	2.843992	1.893348	0.214884
3	O	3.075338	2.997183	0.499272
4	C	0.888412	0.255090	0.576268
5	O	0.233738	0.518945	1.560082
6	C	3.035229	-1.044216	1.115951
7	O	3.389334	-1.760729	1.961459
8	C	3.953468	-0.097592	-1.243807
9	O	4.841901	-0.264714	-1.970530
10	C	0.407782	-0.215523	-0.799750
11	C	-0.344245	-1.556713	-0.748872
12	C	-1.660839	-1.528243	0.031713
13	C	-2.705428	-0.562926	-0.530009
14	C	-4.058105	-0.680638	0.173649
15	C	-5.106060	0.292944	-0.365200
16	C	-6.461683	0.171752	0.332045
17	C	-7.501584	1.147972	-0.214145
18	H	1.257750	-0.320984	-1.510843
19	H	-0.205766	0.587175	-1.211622
20	H	0.319263	-2.314788	-0.324057
21	H	-0.542561	-1.860802	-1.781816
22	H	-1.469441	-1.283837	1.079291
23	H	-2.073089	-2.542855	0.020594
24	H	-2.838941	-0.749282	-1.602935
25	H	-2.350858	0.468669	-0.432146
26	H	-3.921178	-0.508148	1.246884
27	H	-4.430584	-1.706610	0.071278
28	H	-5.238027	0.125892	-1.440907
29	H	-4.736311	1.319335	-0.257188
30	H	-6.329004	0.339565	1.406112
31	H	-6.830095	-0.854289	0.225767
32	H	-8.459398	1.039973	0.298206
33	H	-7.673271	0.981771	-1.280450
34	H	-7.171883	2.182201	-0.089304

Tabelle 8.30: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.270347
Korrektur der thermischen Energie	0.291309

Thermische Enthalpie-Korrektur	0.292253
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.216131
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.750164
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.729202
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.728258
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.804380

$$E_{\text{Total}} = 764.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 301.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 670.3 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

F^*_v

Tabelle 8.31 Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.191256	-0.033799	-0.092902
2	C	-2.741085	1.450210	-0.859257
3	O	-3.154830	2.358150	-1.457467
4	C	-0.427013	0.387797	-0.462162
5	O	0.337807	0.638560	-1.367042
6	C	-2.042233	-1.540764	-0.981537
7	O	-2.020093	-2.487493	-1.658004
8	C	-3.652539	-0.416084	0.878141
9	O	-4.616027	-0.667608	1.473340
10	C	-0.154304	0.376414	1.049242
11	C	0.748873	-0.811459	1.468372
12	C	1.995819	-1.120697	0.631378
13	C	3.075481	-0.038289	0.586373
14	C	4.378490	-0.540743	-0.037803
15	C	5.453970	0.541405	-0.139672
16	C	6.752174	0.034503	-0.764759
17	C	0.333009	1.766232	1.480176
18	H	-1.119250	0.209401	1.591874
19	H	0.125886	-1.709364	1.486537
20	H	1.047702	-0.622236	2.505576
21	H	1.704956	-1.375839	-0.391258
22	H	2.434310	-2.031717	1.054668
23	H	3.277790	0.327064	1.600487
24	H	2.716746	0.813718	0.003947
25	H	4.168627	-0.935537	-1.038339
26	H	4.765134	-1.381420	0.550581
27	H	5.659493	0.940281	0.859767
28	H	5.064911	1.377544	-0.730055
29	H	7.500830	0.826369	-0.828575
30	H	6.578494	-0.342211	-1.775488
31	H	7.178998	-0.781175	-0.176123
32	H	1.238222	2.042207	0.943639
33	H	0.547227	1.766630	2.549967
34	H	-0.424868	2.524843	1.283562

Tabelle 8.32: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_4\text{-C}_8\text{H}_{17}$

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.270023
Korrektur der thermischen Energie	0.291082
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.292027
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.217247
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.748045
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.726985
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.726041
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.800821

$$E_{\text{Total}} = 764.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 304.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 658.5 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS5**Tabelle 8.33:** Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-3.386810	-0.206426	0.066569
2	C	-3.134509	-1.352170	-1.250822
3	O	-3.015733	-2.172660	-2.072154
4	C	-1.678934	0.533668	-0.148020
5	O	-1.719283	1.733284	-0.356514
6	C	-4.498873	1.237401	-0.237129
7	O	-5.187878	2.146793	-0.434971
8	C	-3.046876	-0.670937	1.737824
9	O	-2.856319	-1.057939	2.821697
10	C	-0.419411	-0.297807	-0.071433
11	C	0.860908	0.536307	-0.091711
12	C	2.110865	-0.342824	-0.047396
13	C	3.406327	0.470200	-0.050675
14	C	4.662681	-0.400527	-0.018962
15	C	5.958949	0.409921	-0.015752
16	C	7.216990	-0.459172	0.012699
17	C	8.506153	0.359917	0.017212
18	H	-0.442718	-0.994424	-0.915304
19	H	-0.474530	-0.919808	0.824008
20	H	0.860019	1.223530	0.758461
21	H	0.874150	1.159256	-0.989324
22	H	2.110450	-1.023612	-0.906372
23	H	2.084905	-0.974927	0.847616
24	H	3.411693	1.145409	0.812336
25	H	3.430447	1.108988	-0.940682
26	H	4.659238	-1.073067	-0.884577
27	H	4.636212	-1.042945	0.868890
28	H	5.964958	1.081093	0.851016
29	H	5.985981	1.054609	-0.902029
30	H	7.210543	-1.129045	-0.853838
31	H	7.188408	-1.103676	0.897878
32	H	8.549655	1.016938	0.889186

33	H	8.574321	0.988235	-0.874112
34	H	9.388227	-0.282723	0.039997

Tabelle 8.34: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.269228
Korrektur der thermischen Energie	0.290983
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.291336
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.213683
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.738011
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.715630
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.712398
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.796148

$$E_{\text{Total}} = \text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = \text{J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = \text{J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS6

Tabelle 8.35: Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.676962	-0.378597	-0.371020
2	C	-2.955537	1.165194	-1.193377
3	O	-3.151856	2.144023	-1.796620
4	C	-1.356098	0.351874	0.736441
5	O	-1.592543	0.276956	1.928447
6	C	-3.878798	-0.946051	0.897251
7	O	-4.654647	-1.314010	1.675392
8	C	-1.554521	-1.552236	-1.077104
9	O	-0.855876	-2.320965	-1.607975
10	C	-0.092268	0.982641	0.158106
11	C	1.120827	0.167141	0.651880
12	C	2.443043	0.609050	0.023314
13	C	3.612320	-0.284544	0.442031
14	C	4.945891	0.148565	-0.167133
15	C	6.117485	-0.743061	0.246478
16	C	7.445091	-0.303449	-0.367439
17	C	-0.045131	2.455439	0.585939
18	H	-0.143820	0.918471	-0.927289
19	H	0.960551	-0.890649	0.421230
20	H	1.174255	0.245004	1.741347
21	H	2.667233	1.642008	0.304934
22	H	2.351059	0.594222	-1.068645
23	H	3.400045	-1.319222	0.150496
24	H	3.695776	-0.283448	1.534738
25	H	5.159920	1.183307	0.125104
26	H	4.862347	0.149506	-1.260204
27	H	5.902719	-1.776650	-0.045046
28	H	6.200470	-0.743970	1.338531

29	H	8.263839	-0.955047	-0.056821
30	H	7.698091	0.716058	-0.066503
31	H	7.398376	-0.324424	-1.458913
32	H	0.022465	2.534441	1.671305
33	H	-0.932521	2.997732	0.257469
34	H	0.822736	2.943366	0.143541

Tabelle 8.36: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-CO-C}_8\text{H}_{17}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.269193
Korrektur der thermischen Energie	0.291063
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.292007
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.213968
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.739541
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.717671
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.716727
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.794765

$$E_{\text{Total}} = 764.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 308.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 687.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

G_L**Tabelle 8.37:** Optimierte Geometrie von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X (X) ^{xxvii}	Y (Y) ^{xviii}	Z (Z) ^{xviii}
1	Co	3.248188 (3.327049)	-0.079821 (-0.000173)	-0.125688 (-0.125945)
2	C	3.484939 (3.299550)	1.638826 (1.569916)	0.131194 (0.724557)
3	O	3.725356 (3.314961)	2.742338 (2.506622)	0.422635 (1.384203)
4	C	1.398641 (1.475049)	-0.031322 (0.000404)	-0.046732 (-0.433632)
5	O	1.370134 (1.588909)	-0.522692 (0.000587)	-1.186544 (-1.637232)
6	C	4.662402 (5.069677)	-0.444910 (-0.000804)	-1.161617 (-0.691669)
7	O	5.487800 (6.139938)	-0.715922 (-0.001120)	-1.928119 (-1.080869)
8	C	3.521646 (3.298190)	-1.216576 (-1.570215)	1.193629 (0.724682)
9	O	3.821607 (3.312645)	-1.848629 (-2.506188)	2.126289 (1.385472)
10	C	0.206639 (0.197685)	0.351056 (0.000708)	0.759226 (0.356126)
11	C	-1.091004 (-1.086378)	0.158882 (0.000055)	-0.028242 (-0.479558)

^{xxvii} Optimierte Geometrie mit der Methode B3LYP/6-311+G(d).

12	C	-2.380432 (-2.346742)	0.421905 (0.000872)	0.748573 (0.391764)
13	C	-3.594332 (-3.644448)	0.140033 (-0.000345)	-0.141803 (-0.423304)
14	C	-4.956639 (-4.908663)	0.264313 (0.000629)	0.539210 (0.442503)
15	C	-6.098038 (-6.207461)	-0.110042 (-0.000554)	-0.409248 (-0.370218)
16	C	-7.488047 (-7.473175)	-0.056939 (0.000564)	0.223914 (0.493581)
17	C	-8.589761 (-8.765307)	-0.474537 (-0.000693)	-0.749092 (-0.326498)
18	H	0.224145 (0.245402)	-0.254880 (-0.866693)	1.672342 (1.026448)
19	H	0.342632 (0.245261)	1.383979 (0.869091)	1.094157 (1.025215)
20	H	-1.112645 (-1.088935)	-0.864735 (-0.874682)	-0.410814 (-1.138252)
21	H	-1.063238 (-1.088863)	0.803753 (0.873622)	-0.911106 (-1.139795)
22	H	-2.410279 (-2.334335)	1.456863 (0.877864)	1.106092 (1.052262)
23	H	-2.420515 (-2.334047)	-0.218999 (-0.874535)	1.636620 (1.054358)
24	H	-3.498896 (-3.656583)	-0.874646 (-0.877049)	-0.545632 (-1.083754)
25	H	-3.564471 (-3.656807)	0.812446 (0.874635)	-1.006972 (-1.086035)
26	H	-5.100897 (-4.895408)	1.286918 (0.877476)	0.905357 (1.103301)
27	H	-4.987720 (-4.895222)	-0.388178 (-0.874500)	1.419455 (1.105572)
28	H	-5.922066 (-6.221859)	-1.121773 (-0.877291)	-0.793962 (-1.031358)
29	H	-6.074755 (-6.221953)	0.553893 (0.874366)	-1.281579 (-1.033759)
30	H	-7.683599 (-7.460425)	0.956745 (0.876960)	0.589101 (1.153693)
31	H	-7.508985 (-7.460290)	-0.709932 (-0.873964)	1.103068 (1.156163)
32	H	-9.575259 (-9.649560)	-0.435843 (0.000145)	-0.281551 (0.317289)
33	H	-8.429900 (-8.828023)	-1.495326 (-0.883786)	-1.105191 (-0.970474)
34	H	-8.609875 (-8.828162)	0.179995 (0.880569)	-1.623971 (-0.972963)

Tabelle 8.38: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktkorrektur	0.270357 (0.270175) ^{xxviii}
Korrektur der thermischen Energie	0.290789 (0.291701) ^{xix}
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.291733 (0.292645) ^{xix}

^{xxviii} Berechnete Eigenschaften mit der Methode B3LYP/6-311+G(d).

Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.217741 (0.215316) ^{xix}
Summe aus elektronischer und Nullpunktenergie	-2153.751684 (-2151.163129) ^{xix}
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.731252 (-2151.141603) ^{xix}
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.730307 (-2151.140659) ^{xix}
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.804299 (-2151.217988) ^{xix}

$$E_{\text{Total}} = 763.5 (765.8)^{\text{xix}} \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 293.2 (304.5)^{\text{xix}} \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 651.6 (680.9)^{\text{xix}} \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

G_v

Tabelle 8.39: Optimierte Geometrie von Co(CO)₃-C₉H₁₇O.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.329898	-0.290000	0.179321
2	C	1.394216	-1.485906	-0.712008
3	O	0.880729	-2.258663	-1.418111
4	C	0.863481	0.796871	0.565588
5	O	0.915798	0.543237	1.774928
6	C	3.214992	1.031341	-0.554251
7	O	3.791320	1.844327	-1.160903
8	C	3.717365	-1.316786	0.655048
9	O	4.610748	-1.973492	0.991602
10	C	-0.087005	1.732601	-0.116502
11	C	-0.906186	0.966052	-1.180103
12	C	-1.898122	-0.072919	-0.626373
13	C	-3.344241	0.423081	-0.534339
14	C	-4.304210	-0.638144	0.002354
15	C	-5.755646	-0.161681	0.073727
16	C	-6.706627	-1.229991	0.609372
17	C	-0.933121	2.505628	0.893700
18	H	0.553590	2.432756	-0.666768
19	H	-0.202029	0.486668	-1.863460
20	H	-1.445465	1.710065	-1.773303
21	H	-1.572806	-0.418241	0.361938
22	H	-1.880622	-0.958055	-1.268410
23	H	-3.675239	0.737013	-1.531262
24	H	-3.397699	1.313154	0.100395
25	H	-3.977774	-0.951943	1.000691
26	H	-4.247806	-1.530572	-0.631839
27	H	-6.080492	0.151966	-0.924225
28	H	-5.810756	0.729842	0.707792
29	H	-7.734491	-0.865113	0.652263
30	H	-6.420313	-1.539601	1.617303
31	H	-6.694639	-2.119076	-0.025607
32	H	-1.539835	1.832070	1.497890
33	H	-1.596068	3.197226	0.372834
34	H	-0.302947	3.077672	1.574685

Tabelle 8.40: Berechnete Eigenschaften von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.270706
Korrektur der thermischen Energie	0.291809
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.292753
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.217190
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2153.750349
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2153.729246
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2153.728302
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2153.803865

$$E_{\text{Total}} = 766.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 303.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 665.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS7**Tabelle 8.41:** Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X (X) ^{xviii}	Y (Y) ^{xviii}	Z (Z) ^{xviii}
1	Co	-3.365924 (-3.387929)	-0.000052 (-0.000011)	0.202349 (0.202957)
2	C	-2.952252 (-2.978829)	1.605083 (1.633812)	-0.386979 (-0.411140)
3	O	-2.688517 (-2.728319)	2.655185 (2.661808)	-0.814576 (-0.846061)
4	C	-1.502721 (-1.498324)	-0.000601 (-0.000156)	0.947148 (0.975849)
5	O	-1.390377 (-1.391245)	-0.001637 (-0.000382)	2.165650 (2.169234)
6	C	-5.016115 (-5.081634)	0.000379 (0.000116)	-0.512279 (-0.513909)
7	O	-6.056757 (-6.112304)	0.000682 (0.000203)	-1.019851 (-0.996451)
8	C	-2.952301 (-2.978803)	-1.604602 (-1.633943)	-0.388607 (-0.410713)
9	O	-2.688566 (-2.728296)	-2.654260 (-2.662051)	-0.817292 (-0.845371)
10	C	-0.311088 (-0.291821)	0.000263 (0.000035)	0.014930 (0.041178)
11	C	1.036743 (1.064148)	-0.000954 (-0.000273)	0.728982 (0.750419)
12	C	2.210485 (2.239097)	0.000377 (0.000045)	-0.250492 (-0.233317)
13	C	3.569814 (3.606629)	-0.000823 (-0.000248)	0.449643 (0.458285)
14	C	4.750126 (4.787135)	0.000670 (0.000139)	-0.521957 (-0.518366)
15	C	6.109593 (6.154702)	-0.000513 (-0.000115)	0.177138 (0.172336)
16	C	7.291204 (7.336752)	0.001148 (0.000308)	-0.793469 (-0.802569)

17	C	8.644732 (8.698682)	-0.000054 (-0.000039)	-0.085818 (-0.104535)
18	H	-0.402801 (-0.389993)	-0.867844 (-0.867870)	-0.646133 (-0.621862)
19	H	-0.402374 (-0.390109)	0.870152 (0.867356)	-0.643858 (-0.622422)
20	H	1.098775 (1.128516)	-0.874507 (-0.872331)	1.383238 (1.408772)
21	H	1.098970 (1.128451)	0.870624 (0.873361)	1.385844 (1.408139)
22	H	2.142871 (2.166618)	0.878586 (0.875799)	-0.903358 (-0.891846)
23	H	2.142667 (2.166673)	-0.875859 (-0.876371)	-0.905984 (-0.891208)
24	H	3.639016 (3.679209)	-0.878446 (-0.875178)	1.102397 (1.116750)
25	H	3.639119 (3.679193)	0.874708 (0.876199)	1.105191 (1.116052)
26	H	4.680681 (4.713808)	0.878602 (0.875536)	-1.174924 (-1.176985)
27	H	4.680587 (4.713794)	-0.875165 (-0.876323)	-1.177725 (-1.176305)
28	H	6.180679 (6.229283)	-0.878246 (-0.875383)	0.830221 (0.831181)
29	H	6.180676 (6.229317)	0.875011 (0.876146)	0.833181 (0.830469)
30	H	7.219266 (7.264065)	0.878234 (0.874810)	-1.445732 (-1.460642)
31	H	7.219276 (7.264036)	-0.873702 (-0.875972)	-1.448730 (-1.459912)
32	H	9.469684 (9.520113)	0.001214 (0.000363)	-0.800813 (-0.826890)
33	H	8.754810 (8.820752)	-0.883006 (-0.881946)	0.548396 (0.532571)
34	H	8.754766 (8.820789)	0.880687 (0.882403)	0.551472 (0.531820)
35	H	-3.946126 (-3.967775)	0.400077 (0.398247)	1.781705 (1.800222)
36	H	-3.946170 (-3.967753)	-0.401725 (-0.397777)	1.781304 (1.800342)

Tabelle 8.42: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.286584 (0.286083) ^{xix}
Korrektur der thermischen Energie	0.308687 (0.308468) ^{xix}
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309631 (0.309412) ^{xix}
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.231439 (0.230028) ^{xix}
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.950844 (-2152.320553) ^{xix}
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.928741 (-2152.298168) ^{xix}
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.927797 (-2152.297224) ^{xix}
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2155.005989 (-2152.376608) ^{xix}

$$E_{\text{Total}} = 810.5 (809.9)^{\text{xix}} \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_v = 320.6 \text{ (324.1)}^{\text{xix}} \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 390.4 \text{ (699.0)}^{\text{xix}} \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS7'

Tabelle 8.43: Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.613590	0.305782	-0.206457
2	C	3.903982	-0.714744	0.438196
3	O	4.761629	-1.351405	0.893690
4	C	3.689140	1.670244	-0.671086
5	O	4.397559	2.552840	-0.915883
6	C	1.448054	-1.209281	0.386318
7	C	-0.500974	-1.320523	-1.255252
8	O	1.293336	-1.486780	1.569085
9	C	-1.600403	-1.121080	-0.212063
10	C	-2.875183	-0.521632	-0.806204
11	C	-3.983939	-0.325914	0.228379
12	C	-5.265219	0.262503	-0.362179
13	C	-6.374958	0.457587	0.671984
14	C	-7.651419	1.042985	0.071352
15	C	1.496969	1.297297	0.736167
16	O	0.794843	1.955454	1.385820
17	C	0.757534	-2.013793	-0.706910
18	H	-0.886442	-1.935324	-2.074286
19	H	-0.235994	-0.354025	-1.696418
20	H	-1.239895	-0.476073	0.594976
21	H	-1.833348	-2.084448	0.253993
22	H	-3.242074	-1.170745	-1.609998
23	H	-2.642129	0.443200	-1.271868
24	H	-3.619922	0.327624	1.028993
25	H	-4.211911	-1.289202	0.699057
26	H	-5.630179	-0.391699	-1.162801
27	H	-5.039043	1.226390	-0.833335
28	H	-6.010161	1.112047	1.470699
29	H	-6.599222	-0.505053	1.143806
30	H	-8.428027	1.170584	0.827826
31	H	-8.050765	0.391739	-0.709970
32	H	-7.460548	2.020472	-0.378328
33	H	1.461231	-2.207947	-1.516913
34	H	0.477850	-2.970798	-0.258647
35	H	2.516413	-0.221603	-1.796929
36	H	1.866805	0.275983	-1.709420

Tabelle 8.44: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287303
Korrektur der thermischen Energie	0.309038
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309983
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.232864
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.946000

Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.924265
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.923321
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2155.000439

$$E_{\text{Total}} = 811.4 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 317.7 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 679.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS8

Tabelle 8.45: Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.846694	0.079192	0.359212
2	C	-4.574011	0.424598	0.003667
3	O	-5.678788	0.639142	-0.269678
4	C	-2.303234	1.693691	-0.080757
5	O	-1.974691	2.761636	-0.408222
6	C	-0.929278	-0.402618	0.743550
7	C	1.563658	-0.488612	0.394005
8	O	-0.752420	-1.034861	1.776879
9	C	2.790351	0.104523	-0.300747
10	C	4.097535	-0.298959	0.384153
11	C	5.340575	0.276606	-0.294056
12	C	6.644466	-0.113691	0.403381
13	C	7.882364	0.465021	-0.278769
14	C	-0.010713	-0.410620	-1.617207
15	C	-2.818927	-1.441567	-0.529342
16	O	-2.836451	-2.424807	-1.151223
17	C	0.226953	0.015414	-0.165671
18	H	1.588398	-1.580723	0.327666
19	H	1.606481	-0.253857	1.460168
20	H	2.712414	1.198628	-0.309121
21	H	2.828186	-0.211518	-1.347845
22	H	4.170856	-1.392288	0.407240
23	H	4.071850	0.027869	1.429881
24	H	5.262910	1.369811	-0.326977
25	H	5.375046	-0.059523	-1.337078
26	H	6.720617	-1.205816	0.437430
27	H	6.608325	0.222755	1.445079
28	H	8.797641	0.174150	0.240179
29	H	7.843789	1.556836	-0.299838
30	H	7.960090	0.116842	-1.311610
31	H	0.777754	-0.015838	-2.256645
32	H	-0.005821	-1.498390	-1.708620
33	H	-0.961850	-0.040017	-1.998664
34	H	0.233656	1.112986	-0.135252
35	H	-3.207502	-0.455478	1.969598
36	H	-3.041739	0.323805	2.060407

Tabelle 8.46: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.286256
Korrektur der thermischen Energie	0.308359
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309303
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.231837
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.948202
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.926099
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.925155
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2155.002622

$$E_{\text{Total}} = 809.6 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 323.3 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 682.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS8'**Tabelle 8.47:** Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.169546	-0.443749	-0.208913
2	C	-3.432338	0.585000	0.476378
3	O	-4.273246	1.225966	0.956982
4	C	-3.275904	-1.784035	-0.672365
5	O	-4.002957	-2.652941	-0.912044
6	C	-0.968418	1.043038	0.402755
7	C	0.970652	1.098727	-1.211534
8	O	-0.802738	1.281404	1.591832
9	C	2.092720	0.884792	-0.195364
10	C	3.246295	0.060220	-0.769085
11	C	4.397548	-0.125963	0.219337
12	C	5.548439	-0.963263	-0.339547
13	C	6.694988	-1.135256	0.654820
14	C	0.084098	3.259535	-0.161630
15	C	-1.041918	-1.469673	0.681598
16	O	-0.330174	-2.151900	1.295383
17	C	-0.265368	1.865825	-0.685458
18	H	1.359790	1.659406	-2.067737
19	H	0.655632	0.125307	-1.602044
20	H	1.703209	0.386042	0.697433
21	H	2.479410	1.851265	0.139826
22	H	3.624676	0.544340	-1.677414
23	H	2.872723	-0.923327	-1.077234
24	H	4.017442	-0.598475	1.132239
25	H	4.779221	0.856866	0.519629
26	H	5.924277	-0.493628	-1.255149
27	H	5.167198	-1.946924	-0.633948
28	H	6.351683	-1.630126	1.566432
29	H	7.113142	-0.167289	0.941547
30	H	7.503376	-1.735886	0.233670
31	H	-0.817224	3.821508	0.085043
32	H	0.637284	3.814774	-0.921677

33	H	0.688483	3.199982	0.740945
34	H	-0.963694	1.966569	-1.518946
35	H	-2.094818	0.115356	-1.790967
36	H	-1.455895	-0.398464	-1.727635

Tabelle 8.48: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.286610
Korrektur der thermischen Energie	0.308591
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309535
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.231755
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.946742
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.924760
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.923816
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2155.001597

$$E_{\text{Total}} = 810.2 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 321.3 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 684.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

H_L

Tabelle 8.49: Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.430726	0.395096	-0.126184
2	C	3.905250	-0.582075	-0.313026
3	O	4.835782	-1.246035	-0.493243
4	C	2.807816	1.906608	-1.021067
5	O	2.930290	2.847129	-1.682170
6	C	1.460550	-1.224572	0.492017
7	C	-0.491283	-1.472459	-1.127706
8	O	1.445893	-1.491883	1.690253
9	C	-1.579406	-1.163023	-0.100572
10	C	-2.859379	-0.627875	-0.742007
11	C	-3.957496	-0.308719	0.272697
12	C	-5.239617	0.219317	-0.370495
13	C	-6.339637	0.540763	0.641940
14	C	-7.616545	1.065503	-0.011330
15	C	2.521164	1.014538	1.561653
16	O	2.516797	1.439382	2.632011
17	C	0.766252	-2.110466	-0.522274
18	H	2.029293	-0.054058	-1.460471
19	H	1.012959	0.803311	-0.150862
20	H	-0.885360	-2.163240	-1.879392
21	H	-0.217204	-0.557472	-1.660189
22	H	-1.205467	-0.433028	0.625472
23	H	-1.807755	-2.069135	0.471442
24	H	-3.237335	-1.362111	-1.463207
25	H	-2.626189	0.275404	-1.318012
26	H	-3.582615	0.428591	0.991871

27	H	-4.187941	-1.210659	0.851510
28	H	-5.615770	-0.518911	-1.088764
29	H	-5.009835	1.120787	-0.950933
30	H	-5.963571	1.278874	1.358487
31	H	-6.567805	-0.359714	1.222555
32	H	-8.384449	1.286549	0.732369
33	H	-8.029380	0.332923	-0.709087
34	H	-7.421657	1.982992	-0.571921
35	H	1.474571	-2.345210	-1.319899
36	H	0.499790	-3.037464	-0.007788

Tabelle 8.50: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287578
Korrektur der thermischen Energie	0.309018
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309962
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.232946
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.941166
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.919726
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.923596
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2155.002773

$$E_{\text{Total}} = 811.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 312.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 678.2 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

H_V

Tabelle 8.51: Optimierte Geometrie von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.246216	0.530884	-0.063687
2	C	-3.095458	-0.341440	-1.360949
3	O	-3.587454	-0.905029	-2.244172
4	C	-3.278631	0.287815	1.390628
5	O	-3.891757	0.167413	2.358126
6	C	-1.226928	-1.128086	0.348279
7	C	1.213695	-0.655811	0.396661
8	O	-1.671556	-1.906475	1.185827
9	C	2.570847	-0.686981	-0.307206
10	C	3.622911	0.151163	0.421153
11	C	4.992314	0.124010	-0.257615
12	C	6.043641	0.965218	0.467517
13	C	7.409151	0.930469	-0.215741
14	C	0.351636	-2.905320	-0.461504
15	C	-2.611534	2.257514	-0.397834
16	O	-2.696821	3.387744	-0.626666
17	C	0.097488	-1.400579	-0.364336
18	H	-1.165358	0.791347	-1.016464
19	H	-1.164201	0.985494	0.830077
20	H	1.302584	-1.092423	1.396778

21	H	0.915009	0.387566	0.535100
22	H	2.456582	-0.314495	-1.331874
23	H	2.931192	-1.716579	-0.387915
24	H	3.722724	-0.209882	1.451196
25	H	3.274383	1.187948	0.492084
26	H	4.893575	0.481346	-1.289401
27	H	5.343912	-0.912222	-0.324831
28	H	6.139996	0.608704	1.498666
29	H	5.692141	2.000484	0.533462
30	H	8.140144	1.538547	0.320398
31	H	7.345711	1.310078	-1.238411
32	H	7.796751	-0.089981	-0.265241
33	H	1.260580	-3.103011	-1.029639
34	H	0.456371	-3.342085	0.531489
35	H	-0.474881	-3.413200	-0.960089
36	H	0.026532	-0.968548	-1.365056

Tabelle 8.52: Berechnete Eigenschaften von $\text{H}_2\text{Co}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.286974
Korrektur der thermischen Energie	0.308709
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309653
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.232393
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.941980
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.920246
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.920859
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2154.997503

$$E_{\text{Total}} = 807.5 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 316.8 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 680.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

TS9

Tabelle 8.53: Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-H-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	2.430744	0.395160	-0.126138
2	C	3.905273	-0.582062	-0.312748
3	O	4.835795	-1.246027	-0.492729
4	C	2.807836	1.906645	-1.021029
5	O	2.930523	2.847116	-1.682249
6	C	1.460593	-1.224673	0.491888
7	C	-0.491254	-1.472317	-1.127958
8	O	1.446118	-1.492171	1.690059
9	C	-1.579430	-1.162999	-0.100784
10	C	-2.859322	-0.627737	-0.742224
11	C	-3.957548	-0.308835	0.272548
12	C	-5.239595	0.219417	-0.370512
13	C	-6.339699	0.540428	0.642058
14	C	-7.616461	1.065613	-0.011027

15	C	2.520955	1.014494	1.561701
16	O	2.516326	1.439343	2.632074
17	C	0.766217	-2.110403	-0.522526
18	H	2.029446	-0.053990	-1.460524
19	H	1.012950	0.803282	-0.150746
20	H	-0.885324	-2.162923	-1.879742
21	H	-0.217035	-0.557236	-1.660253
22	H	-1.205538	-0.433069	0.625350
23	H	-1.807779	-2.069170	0.471078
24	H	-3.237310	-1.361850	-1.463602
25	H	-2.626195	0.275649	-1.318038
26	H	-3.582622	0.428206	0.992003
27	H	-4.188016	-1.210961	0.851031
28	H	-5.615742	-0.518463	-1.089071
29	H	-5.009805	1.121155	-0.950512
30	H	-5.963581	1.278182	1.358984
31	H	-6.567962	-0.360267	1.222151
32	H	-8.384501	1.286328	0.732688
33	H	-8.029339	0.333445	-0.709300
34	H	-7.421534	1.983401	-0.571148
35	H	1.474603	-2.345068	-1.320112
36	H	0.499714	-3.037478	-0.008075

Tabelle 8.54: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-H-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287578
Korrektur der thermischen Energie	0.309017
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309961
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.232951
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.941166
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.919728
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.910760
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2154.985525

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 811.3 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_v &= 312.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 678.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

TS10

Tabelle 8.55: Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-H-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Atomnummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.002014	-0.538547	-0.122647
2	C	-3.429007	0.501625	-0.332445
3	O	-4.326791	1.205298	-0.528983
4	C	-2.438536	-2.049036	-0.992511
5	O	-2.596472	-2.995338	-1.637976
6	C	-0.958786	1.049211	0.471489
7	C	0.985696	1.189224	-1.132550
8	O	-0.912249	1.308724	1.669828

9	C	2.069797	0.845289	-0.111631
10	C	3.271613	0.153840	-0.757326
11	C	4.374990	-0.197008	0.240985
12	C	5.579297	-0.883326	-0.404860
13	C	6.676953	-1.228520	0.599668
14	C	-2.126840	-1.123459	1.575201
15	O	-2.147006	-1.530040	2.652563
16	C	-0.252506	1.918107	-0.565821
17	C	0.083050	3.293473	0.012031
18	H	-1.578478	-0.131806	-1.463426
19	H	-0.601785	-1.003176	-0.131526
20	H	1.409212	1.831300	-1.911700
21	H	0.660710	0.271789	-1.630582
22	H	1.655016	0.195630	0.666308
23	H	2.411000	1.751586	0.396749
24	H	3.685096	0.801974	-1.539094
25	H	2.936459	-0.759810	-1.262142
26	H	3.964712	-0.847107	1.022329
27	H	4.709390	0.715847	0.747632
28	H	5.987046	-0.232411	-1.185726
29	H	5.244322	-1.795280	-0.910649
30	H	6.300758	-1.900305	1.375011
31	H	7.523410	-1.719188	0.115515
32	H	7.051467	-0.329448	1.095118
33	H	-0.953829	2.037268	-1.397218
34	H	0.601958	3.894496	-0.737006
35	H	-0.821616	3.823545	0.311255
36	H	0.715340	3.210193	0.893768

Tabelle 8.56: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-H-C}_9\text{H}_{17}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287104
Korrektur der thermischen Energie	0.308708
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.309652
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.233054
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.941580
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.919976
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.906309
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2154.976683

$$E_{\text{Total}} = 810.5 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$$

$$C_V = 316.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$S = 674.5 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

I_L

Tabelle 8.57: Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.557972	-0.697745	-0.247931
2	C	-3.919326	-0.182002	-1.218387

3	O	-4.794530	0.075337	-1.939078
4	C	-1.275542	-1.885819	-0.208757
5	O	-0.462708	-2.713858	-0.284112
6	C	-1.409355	1.884382	0.764294
7	C	0.450663	1.915368	-0.920450
8	O	-1.621370	2.186194	1.928922
9	C	1.579106	1.555781	0.046065
10	C	2.732102	0.821074	-0.637717
11	C	3.863737	0.449269	0.320989
12	C	5.019942	-0.278637	-0.364855
13	C	6.152031	-0.654413	0.592271
14	C	7.303106	-1.379010	-0.102765
15	C	-3.376124	-1.065444	1.278897
16	O	-3.924694	-1.337156	2.262158
17	C	-0.691504	2.700167	-0.259370
18	H	-1.916815	-0.493351	-1.584339
19	H	-1.778062	0.877576	0.373919
20	H	0.848439	2.514190	-1.743973
21	H	0.045299	1.003185	-1.371003
22	H	1.187700	0.933544	0.859319
23	H	1.957906	2.468997	0.518294
24	H	3.131793	1.447254	-1.443750
25	H	2.349933	-0.088100	-1.115599
26	H	3.465477	-0.181152	1.124099
27	H	4.243511	1.357397	0.803310
28	H	5.420539	0.351869	-1.167293
29	H	4.640493	-1.186155	-0.848642
30	H	5.750863	-1.284942	1.392868
31	H	6.528995	0.252646	1.076937
32	H	8.097890	-1.633784	0.600749
33	H	7.739424	-0.757360	-0.888305
34	H	6.958938	-2.306194	-0.567192
35	H	-1.425025	2.981718	-1.024015
36	H	-0.328658	3.613346	0.214333

Tabelle 8.58: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287581
Korrektur der thermischen Energie	0.310188
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.311133
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.229020
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.952999
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.930392
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.933223
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2154.994543

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Total}} &= 814.4 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\
 C_V &= 316.6 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\
 S &= 723.1 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

Iv

Tabelle 8.59: Optimierte Geometrie von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{O}$.

Atom- nummer	Element	Koordinaten (Å)		
		X	Y	Z
1	Co	-2.217680	-0.799917	-0.234815
2	C	-3.601510	-0.157780	-1.092223
3	O	-4.504579	0.183102	-1.740232
4	C	-1.047998	-2.096461	-0.312742
5	O	-0.321955	-2.992377	-0.463528
6	C	-0.830236	1.680430	0.694036
7	C	0.984756	1.512440	-0.993701
8	O	-0.996995	2.026923	1.853269
9	C	2.123786	1.139369	-0.044752
10	C	3.125019	0.175823	-0.683531
11	C	4.275042	-0.202312	0.250043
12	C	5.271106	-1.176182	-0.380548
13	C	6.411870	-1.553298	0.562428
14	C	-2.948214	-1.131313	1.343955
15	O	-3.442397	-1.378218	2.362062
16	C	-0.097788	2.428066	-0.379404
17	C	0.419789	3.773219	0.116360
18	H	-1.660443	-0.622710	-1.612034
19	H	-1.254762	0.680495	0.344213
20	H	1.389201	2.015973	-1.876455
21	H	0.501820	0.598554	-1.356310
22	H	1.716052	0.681251	0.864204
23	H	2.651352	2.041672	0.277924
24	H	3.532359	0.628093	-1.595299
25	H	2.601855	-0.733981	-0.999072
26	H	3.867273	-0.646866	1.165270
27	H	4.805291	0.705597	0.560413
28	H	5.681277	-0.730815	-1.293365
29	H	4.739363	-2.081034	-0.693272
30	H	6.030017	-2.030981	1.467838
31	H	7.108531	-2.247273	0.088611
32	H	6.977504	-0.669637	0.867713
33	H	-0.844194	2.592878	-1.170206
34	H	-0.401819	4.414280	0.435651
35	H	1.084392	3.652683	0.971099
36	H	0.965970	4.282143	-0.679010

Tabelle 8.60: Berechnete Eigenschaften von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{-C}_9\text{H}_{18}\text{O}$.

Eigenschaften	(Hartree / Particle)
Nullpunktskorrektur	0.287329
Korrektur der thermischen Energie	0.309993
Thermische Enthalpie-Korrektur	0.310938
Korrektur der thermischen freie Gibbs Energie	0.229178
Summe aus elektronischer und Nullpunktsenergie	-2154.954071
Summe aus elektronischer und thermischer Energie	-2154.931406
Summe aus elektronischer und thermischer Enthalpie	-2154.930462
Summe aus elektronischer und freier Energie	-2154.983433

$$\begin{aligned} E_{\text{Total}} &= 813.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} \\ C_V &= 318.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \\ S &= 719.9 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

9 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Roelen, O. Holten, *DE 849548*, **1952**.
- [2] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2006**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 7th Edition.
- [3] C.D. Frohning, C. W. Kohlpainter in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (Ed.) 2002, *Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, 32.
- [4] B. Cornils, M. Beller, C. D. Frohning, C. W. Kohlpainter, *J. Mol. Catal. A*, **1995**, 104, 17.
- [5] R.L. Pruett, J.A. Smith, *J. Org. Chem*, **1969**, 34, 327.
- [6] R.L. Pruett, J. A. Smith, *US 3 527 809*, **1970**, Union Carbide Corp.
- [7] R.L. Pruett, J. A. Smith, *DE 1 793 069*, **1972**, Union Carbide Corp.
- [8] G. Dümbgen, D. Neubauer, *Chem. Ing. Techn.*, **1969**, 41, 974.
- [9] K.-D. Wiese, G. Protzmann, J. Koch, D. Röttger, M. Trocha, *DE 199 25 384 A1*, **1999**, Oxeno Olefinchemie GmbH.
- [10] W. Kniese, J. Plückhan, R. Kummer, H. J. Niemburg, P. Tavs, *DE 2 103 454*, **1972**.
- [11] H. J. Niemburg, R. Kummer, H. Hohenschutz, M. Strohmeyer, *DE 2 206 252*, **1973**.
- [12] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, *US 3 239 569*, **1966**.
- [13] L. H. Slauch, R. D. Mullineaux, *US 3 239 570*, **1966**.
- [14] R.L. Pruett, J. A. Smith, *DE 2 715 685* **1977**, Union Carbide Corp.
- [15] B. Cornils, Wolfgang A. Herrmann, R. W. Eckl, *J. Mol. Catal. Chem. A*, **1995**, 116, 27
- [16] O. Wachsen, K. Himmler, B. Cornils, *Catal. Today*, **1998**, 42, 373.
- [17] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2953.
- [18] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2956.
- [19] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313.
- [20] C. A. Tolman, W. Seidel, L. W. Gosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 53.
- [21] K. Burgemeister, G. Francio, V. H. Gego., L. Greiner, H. Hugl, W. Leitner, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 2798.
- [22] V. Y. Gankin, N. Y. Gordina, D. P. Krinkin, D. M. Rudkovskii, A. G. Trifel, *All-Union Scientific Research Institute of Petroleum Chemistry, Translated from Khimiya I Tekhnologiya Topliv I Masel* **1966**, 4, 8.
- [23] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri, *J. Am. Chem. Soc*, **1954**, 76, 4049.

-
- [24] P. Pino, A. Major, F. Spindler, R. Tannenbaum, G. Bor, I. T. Horvath, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 417, 65.
- [25] Y. Matsui, M. Orchin, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, 246, 57.
- [26] M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, A. Saus, N. Topalsavoglou, T. N. Phu, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 7590.
- [27] M. Bianchi, P. Frediani, F. Piacenti, L. Rosi, A. Salvini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 5, 1155.
- [28] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin/New York **1995**.
- [29] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2660.
- [30] D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 3133.
- [31] M. Tirpak, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 4265.
- [32] R. H. Perry, D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook 1973*, 6-th Ed.
- [33] G. Natta, R. Ercoli, *Chem. Ind. (Milan)*, **1952**, 34, 503.
- [34] B. Heil, L. Marko, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 2209.
- [35] G. Csontos, B. Heil, L. Marko, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1974**, 239, 47.
- [36] T. Davis, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3671.
- [37] D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 3786.
- [38] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvath, W. Leitner, S. Mecking, *Multiphase Homogeneous Catalysis Vol. 1, 2*, Wiley-VCH, **2005**
- [39] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 241.
- [40] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- [41] J. F. Knifton, *J. Mol. Catal.*, **1987**, 43, 65.
- [42] Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L.C. Simon, R. F. de Souza, *J. Catal.*, **1997**, 165, 275.
- [43] K.A. Kobe, R.E. Lynn, *Chem. Rev.*, **1953**, 52, 117.
- [44] K. Zosel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 702.
- [45] P. G. Jessop, D. C. Wynne, *Chem. Commun*, **2000**, 693.
- [46] A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 2562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2466.
- [47] A. Fürstner, L. Ackermann, K. Beck, H. Hori, D. Koch, K. Langemann, M. Liebl, C. Six, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9000.
- [48] I. Kani, R. Flores, *J. Supercrit. Fluids.*, **2004**, 31, 287.

-
- [49] A. J. Sandee, V. F. S. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Comm.*, **1999**, 1633.
- [50] A. J. Sandee, L. A. van der Veen, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, M. Lutz, A. L. Spek, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3231.
- [51] N. J. Meehan, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P.C.J. Kamer, M. Lutz, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Poliakoff, *Chem. Comm.*, **2000**, 1497.
- [52] Z. Lopez-Castillo, R. Flores, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 3893.
- [53] J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Krause, **1992**, 11, 585.
- [54] J. W. Rathke, R. J. Klinger, *US 5 198 589*, **1992**.
- [55] Y. Guo, A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 4581.
- [56] J. W. Rathke, R. J. Klingler, T. R. Krause, *Organomet.*, **1991**, 10, 1350.
- [57] S. Fujita, S. Fujisawa, B. M. Bhanage, Y. Ikushima, M. Arai, *New J. Chem.*, **2002**, 26, 1479.
- [58] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1628.
- [59] K. D. Wagner, N. Dahmen, E. Dinjus, *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 672.
- [60] D. R. Palo, C. Erkey, *Organometallics*, **2000**, 19, 81.
- [61] W. Cross Jr., A. Akgerman, D. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 1765.
- [62] C. Erkey, *J. Supercrit. Fluids*, **2000**, 17, 259.
- [63] P. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikarya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 344.
- [64] J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3661.
- [65] P. Makaczyk, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2004**.
- [66] J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3661.
- [67] I. Bach, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun*, **1998**, 1463.
- [68] D. J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, 299, 1702.
- [69] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13398.
- [70] J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Kruse, *Organomet.*, **1992**, 10, 1350.
- [71] M. Orchin, L. Kirch, I. J. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 5450.
- [72] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 4428.
- [73] L. Kirch, M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, 81, 3597.
- [74] R. Tannenbaum, G. Bor, *J. Mol. Cat. A*, **2004**, 215, 33.
- [75] Yang G., A. Akgerman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 4581.

-
- [76] I. Wender, P. Pino, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*; John Wiley & Sons: New York, Vol. 2, **1977**, 44.
- [77] J. Ph. Grima, F. Choplin, G. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 129, 221.
- [78] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring chemistry with electronic structure methods*, Pittsburg, Pa, **1996**.
- [79] A. P. Scott, L. Random, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 16502.
- [80] Joseph W. Ochterski, *Thermochemistry in Gaussian*, **2000**, June 2.
- [81] Ph. Grima, F. Choplin, G. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.*, **1977**, 129, 221.
- [82] T. Ziegler, L. Versluis, L. Fan, *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 4530.
- [83] L. Versluis, T. Ziegler, E. J. Baerends, W. Ravenek, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2018.
- [84] M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics*, **1996**, 15, 2611.
- [85] J. W. Rathke, R. J. Klinger, T. R. Krause, *Organometallics*, **1992**, 11, 585.
- [86] C. Huo, Y. Li, G. Wu, M. Beller, H. Jiao, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 12161.
- [87] C. Huo, Y. Li, M. Beller, H. Jiao, *Organometallics*, **2003**, 22, 4665.
- [88] R. L. Sweany, F. N. Russell, *Organometallics*, **1988**, 7, 719.
- [89] P. Pino, A. Major, F. Spindler, R. Tannenbaum, G. Bor, I. T. Horvath, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 417, 65.
- [90] E. P. Van Elk, P. C. Borman, J. A. M. Kuipers, G. F. Versteeg, *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 1491.
- [91] J. Xing, H. Wang, G. Oster, *J. Biophys.*, **2005**, Juli 1.
- [92] D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38, 3786.
- [93] D. Koch, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13398.
- [94] D. R. Palo, C. Erkey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 4203.
- [95] E. Piras, *Dissertation*, ETH Zürich No 16317, **2005**.
- [96] R. M. Deshpande, B. M. Bhanage, S. S. Divekar, S. Kanagasabapathy, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2391.
- [97] B. M. Bhanage, S. S. Divekar, R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal. A*, **1977**, 115, 247.
- [98] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Catal.*, **1989**, 115, 326.
- [99] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.*, **1989**, 57, 177.
- [100] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 1996.
- [101] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 2753.
- [102] J. B. Dabney, Th. L. Harman, *Mastering Simulink (Paperback)*, *Prentice Hall*, **2004**.

- [103] W. J. Palm III, Introduction to MATLAB 7 for Engineers, *McGraw-Hill*, **2005**.
- [104] S. J. Chapman, MATLAB Programming for Engineers, 3e, *Thomson Engineering*, **2005**
- [105] W. L. Martinez, A. R. Martinez, Computational Statistics Handbook with MATLAB, *Chapman & Hall/CRC*, **2002**.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater und Leiter des ITC-CPV, Herrn Prof. Dr. Eckhard Dinjus, für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie für die Unterstützung und Betreuung.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Florian Patcas und Herrn Dr. Stephan Pitter für die interessante Themenstellung, für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit, für das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie für die kompetente Unterstützung beim Verfassen der Dissertation.

Bei Herrn Dr. Olaf Walter bedanke ich mich ganz herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie für die kritische Betrachtung meiner Ergebnisse.

Für die Unterstützung beim Aufbau meiner Versuchapparatur möchte ich insbesondere Herrn Dr. Florian Patcas sowie Parr Instrument (Deutschland) GmbH danken.

Bei meinen Laborkollegen Herrn Cezar Ionescu und Piotr Makaczyk möchte ich mich für die Zurverfügungstellung von Katalysatoren herzlich bedanken.

Bei Herrn Dr. Peter Deglmann bedanke ich mich für wertvolle Tipps zur Interpretation von DFT-Rechnungen.

Unseren Werkstätten danke ich für die hilfreiche technische Unterstützung und die Anfertigung von Hochdruckbauteilen.

Abschließend danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die angenehme Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern Liviu und Cornelia und meiner Frau Elena für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.