

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
2	Allgemeiner Teil	- 3 -
2.1	Hydrosilylierung	- 3 -
2.1.1.	Bedeutung organischer Silizium-Verbindungen	- 3 -
2.1.2.	Wirtschaftliche Bedeutung und Anwendungsbeispiele von Silanen und Silikonen	- 5 -
2.1.3.	Hydrosilylierung	- 6 -
2.1.4.	Hydrosilylierung mit Übergangsmetallkatalysatoren	- 7 -
2.1.5.	Beispiele für Katalysatoren in der Hydrosilylierung	- 10 -
2.1.6.	Industrielle Herstellung von Organosilanen	- 12 -
2.2	Immobilisierung von homogenen Katalysatoren	- 18 -
2.2.1.	Immobilisierung homogener Katalysatoren auf festen Trägern	- 18 -
2.2.2.	Membranreaktoren	- 18 -
2.2.3.	Zweiphasenreaktionen	- 19 -
2.2.4.	Technische Beispiele für Zweiphasenreaktionen	- 20 -
2.3	Ionische Flüssigkeiten	- 22 -
2.3.1.	Überblick	- 22 -
2.3.2.	Eigenschaften	- 25 -
2.3.3.	Synthese	- 29 -
2.3.4.	Anwendungen	- 30 -
2.3.5.	Ionische Flüssigkeiten in der Katalyse	- 31 -
2.3.6.	Ionische Flüssigkeiten in der Hydrosilylierung	- 33 -
2.3.7.	Weitere Immobilisierungskonzepte in der Hydrosilylierung	- 36 -
2.3.8.	Bildung und Stabilisierung von Platin-Nanopartikeln in ionischen Flüssigkeiten und Auswirkungen auf die Hydrosilylierung	- 37 -
2.3.9.	Carbenbildung mit ionischen Flüssigkeiten	- 38 -
2.4	Stofftransport in flüssig-flüssig Mehrphasenreaktionen	- 40 -
2.4.1.	Kinetik des Stoffaustauschs	- 40 -
2.4.2.	Mehrphasenreaktionen und Stofftransport	- 42 -
2.5	COSMO-RS	- 43 -
2.5.1.	Prinzip und Rechenschritte	- 43 -
2.5.2.	Qualität und Anwendbarkeit von COSMO-RS-Rechnungen	- 46 -
2.6	Verweilzeitverhalten eines Schlaufenreaktors	- 47 -
2.6.3.	Verweilzeitverhalten idealer Reaktoren	- 48 -
2.6.4.	Verweilzeitverhalten unter Einbeziehung von Totzonen und Bypass	- 49 -

2.6.5. Modell von Cholette und Cloutier zur Parameterbestimmung von Kurzschlussströmung und Totvolumen	50 -
3 Ziel und Umfang der Untersuchungen	51 -
3.1 Zielsetzung der Arbeit.....	51 -
3.2 Übersicht über die durchgeführten Arbeiten.....	52 -
3.2.1. Untersuchungen zur Hydrosilylierung von Allylchlorid mit Trichlorsilan	52 -
3.2.2. Untersuchungen zur Hydrosilylierung von Hexadecen mit Trichlorsilan	54 -
3.2.3. Untersuchungen zur vollkontinuierlichen Hydrosilylierung im Schlaufenreaktor	55 -
3.2.4. Weitere Untersuchungen.....	56 -
4 Diskontinuierliche Versuche zur Synthese von 3-Chlorpropyltrichlorsilan.....	57 -
4.1 Vorversuche zur Auswahl der ionischen Flüssigkeit.....	57 -
4.2 Phasenverteilung der einzelnen Reaktionskomponenten im System 3- Chlorpropyl-Trichlorsilan nach COSMOtherm.....	61 -
4.3 Vergleich verschiedener Katalysatorprecursoren	64 -
4.4 Rezyklisierungsexperimente und Katalysatorleaching.....	67 -
4.5 Sedimentationsversuche der ionischen Flüssigkeit und Querlöslichkeit der Phasen	69 -
4.6 Konzentrations-Zeit-Verlauf einer Hydrosilylierung mit ionischen Flüssigkeiten	71 -
4.7 Parametervariation	74 -
4.7.1. Einfluss der Reaktionstemperatur.....	74 -
4.7.2. Einfluss von Dispergierung und Segregationsgrad im Rührkessel.....	76 -
4.7.3. Variation des Edukteinsatzverhältnisses	79 -
4.7.4. Variation der Katalysatorkonzentration in der ionischen Flüssigkeit.....	80 -
4.7.5. Effekte der Verdünnung mit Toluol.....	82 -
4.7.6. Variation der Einsatzmenge an ionischer Flüssigkeit.....	84 -
4.8 Verfahrensalternative: Homogene Katalyse und Produktabtrennung durch Vakuumdestillation	86 -
5 Diskontinuierliche Versuche zur Synthese von Hexadecyltrichlorsilan	91 -
5.1 IL-Screening im Batch-Autoklaven.....	91 -
5.2 Löslichkeits- und Separationsversuche.....	92 -
5.3 Einfluss der Kationenstruktur auf die Phasenverteilung im System Hexadecyltrichlorsilan nach COSMOtherm	93 -
5.4 Einfluss der Anionen auf die Phasenverteilung im System Hexadecyltrichlorsilan nach COSMOtherm.....	96 -
5.5 Hydrosilylierungsreaktionen in ionischen Flüssigkeiten unterschiedlicher Polarität im diskontinuierlichen Schlaufenreaktor.....	98 -

5.6	Variation der Reaktionstemperatur und Einfluss interner Isomere auf die Reaktionsgeschwindigkeit	- 101 -
5.7	Variation der Katalysator-Konzentration in der Reaktionsphase	- 105 -
6	Entwurf und Aufbau des Schlaufenreaktors	- 109 -
6.1	Anforderungen und Konzept	- 109 -
6.2	Auswahl der Reaktortypen	- 110 -
6.3	Beschreibung der kontinuierlichen Versuchsanlage	- 112 -
7	Versuche im Schlaufenreaktor	- 119 -
7.1	Inbetriebnahme des Schlaufenreaktors	- 119 -
7.2	Kontinuierliche Produktion von 3-Chloropropyl-Trichlorsilan und Variation des Edukteinsatzverhältnisses	- 122 -
7.3	Auswertung der Versuchsergebnisse zur Bestimmung des Verweilzeitverhaltens	- 127 -
7.4	Untersuchung des Kreislaufvolumenstromes und Einfluss auf die Hydrosilylierungsreaktion	- 133 -
8	Zusammenfassung	- 139 -
8.1	Ergebnisse zur Synthese geeigneter ionischer Flüssigkeiten	- 139 -
8.2	Ergebnisse der Optimierung der diskontinuierlichen Fahrweise	- 141 -
8.3	Konzept und Aufbau eines geeigneten Reaktors	- 142 -
8.4	Ergebnisse der Hydrosilylierung im kontinuierlich betriebenen Schlaufenreaktor	- 142 -
8.5	Ausblick	- 143 -
9	Anhang A: Formelerklärung und Modellierung	- 145 -
9.1	Berechnung des Gesamtumsatzes und der Einzelausbeuten	- 145 -
9.2	Verweilzeit-Berechnungen	- 147 -
9.3	Berechnung der Tropfengrößenverteilung bei der Synthese von Hexadecyltrichlorsilan	- 147 -
9.4	Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_{ij}	- 150 -
9.5	Berechnung der thermodynamischen Datensätze ¹⁸¹	- 151 -
10	Anhang B: Versuchsdurchführung	- 152 -
10.1	Diskontinuierliche Versuchsdurchführung in der Glasapparatur	- 152 -
10.2	Eingesetzte Rührkesselreaktoren	- 154 -
10.3	Diskontinuierliche Versuchsdurchführung im Batchautoklaven	- 156 -
10.4	Versuchsdurchführung im Schlaufenreaktor	- 157 -
10.5	Synthese der ionischen Flüssigkeit	- 158 -
10.5.1.	Synthese von [BMIM]Cl	- 158 -
10.5.2.	Synthese von [BMIM][NTf ₂]	- 159 -
10.6	Anhang C: Analytik	- 160 -

10.6.1. NMR-Spektroskopie	162 -
10.6.2. Gaschromatographie	162 -
10.6.3. Induktiv gekoppeltes Plasma Atomemissionsspektroskopie (ICP-OES)....	163 -
10.6.4. Karl-Fischer-Titration	165 -
10.7 Spektrenanhang	166 -
11 Literaturanhang	-172-