

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 Allychlchlorid 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-Chloropropyltrichlorsilan.....	- 57 -
4.1 Vorversuche zur Auswahl der ionischen Flüssigkeit.....	- 57 -
4.2 Phasenverteilung der einzelnen Reaktionskomponenten im System 3-Chloropropyl-Trichlorsilan nach COSMOtherm	- 61 -
4.3 Vergleich verschiedener Katalysatorprecursoren	- 64 -
4.4 Rezyklierungsexperimente 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 $K_{i,j}$	- 150 -
9.5 Berechnung der thermodynamischen Datensätze ^[81]	- 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-