

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
1.1. Immobilisierungstechniken für homogene Übergangsmetall-Katalysatoren	7
1.1.1. Allgemeine Einführung	7
1.1.2. Immobilisierung homogener Katalysatoren an einer Festphase	8
1.1.3. Mehrphasenkatalyse	10
1.1.4. Immobilisierung homogener Katalysatoren mittels Membrantechnologie	13
1.2. Homogene Katalyse in Gegenwart von überkritischem Kohlendioxid	16
1.2.1. Eigenschaften von überkritischem Kohlendioxid	16
1.2.2. Homogene Katalysatoren in <i>sc</i> CO ₂ -Phasen	18
1.2.3. Nutzung von nah-kritischem und überkritischem Kohlendioxid als Reaktions- und Transportmedium	21
1.3. Wärmetauscher	29
1.3.1. Einleitung	29
1.3.2. Stationäre Wärmeleitung	30
1.3.3. Wärmetübergang durch Konvektion	31
1.3.4. Wärmetübergang bei erzwungener Rohrströmung	33
1.3.5. Wärmedurchgang	33
1.3.6. Schaltungsmöglichkeiten eines Wärmetauschers	35
1.3.7. Wärmekapazitätsstrom	36
1.3.8. Berechnung des Temperaturverlaufs in Wärmetauschern	36
2. Aufgabenstellung	39
2.1. Immobilisierungs-Strategien	39
2.1.1. Allgemeines	39
2.1.2. Reaktion in der flüssigen Phase	40
2.1.3. Reaktion in der überkritischen Phase	42
2.2. Teilaufgaben	45
3. Ergebnisse und Diskussion	46
3.1. Aufbau der Anlage zur kontinuierlichen Reaktionsführung	46
3.1.1. Gesamtkonzept	46
3.1.2. Der Massenflussregler	47
3.1.3. Dosierung des Substrats	53
3.1.4. Der Reaktor - Reaktionszone	53
3.1.5. Der koaxiale Wärmetauscher	54
3.1.6. Der mit Schaugläsern ausgerüstete Wärmetauscher	56
3.1.7. Der Gegendruckregler	58
3.1.8. Produktabtrennung vom CO ₂ -Strom	61
3.1.9. Optische Füllstandserkennung und Regelung	67
3.1.10. Zusammenfassung und Ausblick	70
3.2. Die Isomerisierung von Allylalkoholen	73
3.2.1. Allgemeines	73
3.2.2. Isomerisierung mit Rh(I)-Komplexen	78
3.2.3. Isomerisierung mit Ru-Komplexen	79
3.3. Kontinuierliche Isomerisierung im System expandierte organische Phase / CO ₂ mit einer Phasentrennung innerhalb der Reaktionszone	81
3.3.1. Katalytisches System und Substrat	81
3.3.2. Untersuchung des Phasenverhaltens	82
3.3.3. Optimierung des katalytischen Systems in Batch-Experimenten	84
3.3.4. Ergebnisse der kontinuierlichen Reaktionsführung	86

3.3.5. Zusammenfassung	92
3.4. Kontinuierliche Isomerisierung mit integrierter Katalysatorrückführung.....	93
3.4.1. Das Phasenverhalten des Systems CO ₂ /1-Octen-3-ol	93
3.4.2. Das katalytische System	96
3.4.3. Ergebnisse der kontinuierlichen Reaktionsführung.....	98
3.4.4. Zusammenfassung	103
4. Analyse und Schlussfolgerung	105
4.1. Konzepte.....	105
4.2. Aufbau der Apparatur.....	105
4.3. Das zweiphasige System mit Phasentrennung innerhalb der Reaktionszone.....	106
4.4. Das Reaktionssystem mit integrierter Katalysatorrückführung	107
4.5. Schlussfolgerung	108
5. Experimenteller Teil.....	111
5.1. Chemikalien.....	111
5.2. Analytik	111
5.2.1. NMR.....	111
5.2.2. ICP	114
5.3. Aufbau der Anlage zur kontinuierlichen Reaktionsführung	114
5.3.1. Der Massenflussregler	114
5.3.2. Abschätzung der Effektivität des koaxialen Wärmetauschers	115
5.3.3. Der mit Schaugläsern ausgestattete Wärmetauscher	126
5.3.4. Abschätzung der Kühlfalleneffektivität	129
5.3.5. Die Steuerung- und Regelungssoftware	132
5.4. Batch-Versuche	137
5.4.1. Batch-Versuche im System Rh(I) / 3-H ² F ⁶ TPP bzw. Rh / TPP	137
5.4.2. Batch-Versuche im System Ru(II)Cp.....	138
5.5. Kontinuierliche Versuche	141
5.5.1. Das Zweiphasensystem	141
5.5.2. Das Einphasige Reaktionssystem	148
6. Anhang	152
6.1. Hauptprogramm der Anlagensteuerung	152
7. Literatur	169