6 Modellierung

Ziel dieses Kapitels ist die Anpassung der schon vorgestellten experimentell gewonnenen Ergebnisse an ein, mit einem chemischen Mechanismus im Einklang stehendes, kinetisches Modell.

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass das Verweilzeitverhalten des eingesetzten Spinning-Basket-Reaktors dem eines idealen kontinuierlich betriebenen Rührkessels mit einer, durch das Leitungssystem bewirkten, Totzeit gleicht (siehe Abschnitt 5.4.1.2). Die während eines Experiments zeitlich unveränderte Förderung des Feeds mit konstanter Zusammensetzung suggeriert zunächst den Eindruck einer stationären Reaktionsführung. Die Desaktivierung des heterogenen Katalysators, welche simultan zur eigentlichen Metathese abläuft, bewirkt schließlich eine zeitlich veränderliche Zusammensetzung der Reaktionsprodukte. Durch die Desaktivierung wird das Experiment daher instationär.

Aus der Besonderheit eines eigentlich stationär durchgeführten Experiments mit einer aufgeprägten Instationarität durch die überlagerte Desaktivierung in Verbindung mit dem verzweigten Reaktionssystem resultiert letztendlich die Komplexität der Auswertung.

6.1 Reaktormodell

Bei kontinuierlich durchgeführten Experimenten in realen Reaktoren tragen neben der chemischen Kinetik noch die Konvektion des fluiden Mediums, die Diffusion der Spezies und deren Stoffübergang in andere Phasen zur Stoffmengenänderung der Edukte und Produkte bei. Dabei kommt dem Reaktormodell und dem hydrodynamischen Verhalten des Reaktors besondere Bedeutung zu. Erst mit deren Kenntnis gelingt es die chemische Kinetik von den experimentell zugänglichen Ergebnissen zu separieren. Dies wird anhand der allgemeinen Massenbilanz der chemischen Reaktionstechnik deutlich[Bae99, Vog02]:

$$\frac{\partial c_i(x,y,z,t)}{\partial t} = \underbrace{-\operatorname{div}(c_i \cdot \vec{u})}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\operatorname{div}(D_i \cdot \operatorname{grad} c_i)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\sum_j \nu_{ij} \cdot r_j}_{\text{Reaktionsterm}} . \quad \text{(Gleichung 6-1)}$$

Unter Einbeziehung des Reaktormodells eines kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessels mit Totzeit, welches durch das Verweilzeitverhalten experimentell bestätigt wurde (siehe

5.4.1.2), kann der Beitrag der Diffusion vernachlässigt werden. Weiterhin vereinfacht sich der Konvektionsterm bei idealer Durchmischung zur Bilanzgleichung des idealen Rührkessels.

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{c_{i,0} - c_i}{\tau} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \quad \text{bzw.} \qquad \text{(Gleichung 6-2)}$$

$$\frac{dc_i}{dt} = (c_{i,0} - c_i) \cdot t_{Raum} + \sum_j \nu_{ij} \cdot r_j \qquad \text{(Gleichung 6-3)}$$

Die Katalysatorspezies weisen eine unendliche Verteilzeit, respektive die Raumzeit null, auf, weshalb der Konvektionsterm für diese entfällt.

6.2 Kinetische Modelle

Ausgehend von den Kenntnissen über das Reaktionssystem sind mehrere kinetische Modelle zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse denkbar, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Zur Vereinfachung wird in den weiteren Unterkapiteln nicht zwischen *cis*- und *trans*-Isomeren unterschieden, sondern immer die Summe beider Isomere verwendet.

6.2.1 Metathese mit aktiven Carbenen

Entsprechend dem akzeptierten Mechanismus der Alkenmetathese von Chauvin und Herrison[Cha71] (siehe Abschnitt 3.1.3) verläuft die Reaktion über Rheniumcarbene als katalytisch aktive Spezies. Ziel einer kinetischen Modellierung sollte daher auch sein, diesen Sachverhalt abzubilden.

Die Reaktion startet mit einer initialen Menge des Rheniummethylcarbens (oder eines der anderen Carbene), welches der nicht näher zu untersuchenden Initiierungsreaktion entstammt. In einer zweifachen Abfolge von Cycloaddition und -reversion entstehen die beiden Reaktionsprodukte Ethen und 3-Hexen (Abbildung 6-1). Eine Simulation des kompletten Reaktionssystems hat ergeben, dass die Ergebnisse nahezu unabhängig von der Wahl des eingesetzten Carbens sind.

$$\mathbf{r_1}: \quad \text{1-Buten} + \text{Methylcarben} \underset{k_{1,rück}}{\overset{k_{1,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Ethen} + \text{Propylcarben}$$

$$\mathbf{r_2}: \quad \text{1-Buten} + \text{Propylcarben} \underset{k_{2,rück}}{\overset{k_{2,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{3-Hexen} + \text{Methylcarben}$$

Abbildung 6-1: Reaktionsgleichungen unter Einbeziehung der aktiven Spezies.

Aufgrund der Isomerisierung als Einstiegsreaktion für zahlreiche weitere Folgereaktionen kommt es bei der Mehrheit der durchgeführten Reaktionen zur Bildung geringer Anteile an Nebenprodukten. Die Isomerisierung findet parallel zur Selbstmetathese des 1-Butens statt, wird allerdings - wie sich im Rahmen der Blindversuche mit reinem Trägermaterial gezeigt hat - nicht durch die Rheniumspezies katalysiert und ist daher auch nach Desaktivierung der für die Metathese aktiven Zentren existent (in Abbildung 6-2 brutto zusammengefasst).

$$\mathbf{r_3}: \quad \text{1-Buten} \underset{k_{3,rück}}{\overset{k_{3,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{2-Buten}$$

Abbildung 6-2: Reaktionsgleichungen unter Einbeziehung der aktiven Spezies.

Die Entstehung des 2-Butens eröffnet die Möglichkeit der Bildung eines weiteren Rheniumcarbens (Ethylcarben). Als Folge daraus können durch die Reaktionen der drei Rheniumcarbene mit allen vorhandenen Alkenen eine Reihe weiterer Metathesen auftreten (Abbildung 6-3).

$$\mathbf{r_4}: \quad \text{2-Buten} + \text{Methylcarben} \underset{k_{4,rück}}{\overset{k_{4,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Propen} + \text{Ethylcarben}$$

$$\mathbf{r_5}: \quad \text{2-Buten} + \text{Propylcarben} \underset{k_{5,rück}}{\overset{k_{5,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{2-Penten} + \text{Ethylcarben}$$

$$\mathbf{r_6}: \quad \text{1-Buten} + \text{Ethylcarben} \underset{k_{6,rück}}{\overset{k_{6,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Propen} + \text{Propylcarben}$$

$$\mathbf{r_7}: \quad \text{1-Buten} + \text{Ethylcarben} \underset{k_{7,rück}}{\overset{k_{7,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{2-Penten} + \text{Methylcarben}$$

$$\mathbf{r_8}: \quad \text{Ethen} + \text{Ethylcarben} \underset{k_{8,rück}}{\overset{k_{8,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Propen} + \text{Methylcarben}$$

$$\mathbf{r_9}: \text{3-Hexen} + \text{Ethylcarben} \underset{k_{9,rück}}{\overset{k_{9,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{2-Penten} + \text{Propylcarben}$$

$$\mathbf{r_{10}}: \text{Propen} + \text{Propylcarben} \underset{k_{10,rück}}{\overset{k_{10,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{2-Penten} + \text{Methylcarben}$$

Abbildung 6-3: Weitere Metathesen als Folgereaktionen zur Isomerisierung.

Die Desaktivierung stellt in diesem Modell die Reaktion eines bestimmten oder mehrerer Rheniumcarbene zu einer desaktivierten Spezies dar, wie in Abbildung 6-4 exemplarisch für das Methylcarben aufgezeigt ist. Die Simulation des Modells hat gezeigt, dass der zeitliche Konzentrationsverlauf der Komponenten nahezu unabhängig von der Wahl des an der Desaktivierung beteiligten Carbens ist, da die Mengen aller beteiligten Carbene durch die Gleichgewichtsreaktionen gleichförmig abnehmen.

$$\mathbf{r_D}: \text{Methylcarben} \overset{k_D}{\rightleftharpoons} \text{desaktiviertes Zentrum}$$

Abbildung 6-4: Desaktivierung am Beispiel des Methylcarbens.

Alternativ können an dem Desaktivierungsschritt noch weitere Spezies beteiligt sein, wie in Abbildung 6-5 am Beispiel des Wassers gezeigt. Spronk et. al.[Spr92] bezogen die Gesamtkonzentration aller vorhandenen Alkene (bleibt bei der Metathese unverändert) in die Desaktivierung mit ein, was nach den Ergebnissen zum positiven Einfluss von zusätzlich zugesetztem Ethen aus Abschnitt 5.5.17 hier nicht verfolgt werden soll.

$$\mathbf{r_D}: \text{Methylcarben} + \text{Wasser} \overset{k_D}{\rightleftharpoons} \text{desaktiviertes Zentrum}$$

Abbildung 6-5: Desaktivierung unter Einbeziehung weiterer Spezies (exemplarisch).

Aus dem dargestellten chemischen Modell können die in Abbildung 6-6 aufgelisteten Beziehungen für die Geschwindigkeiten der Einzelreaktionen r_1 bis r_{10} aufgestellt werden.

$$
\begin{aligned}
r_{1,hin} &= k_{1,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{1,rück} &= k_{1,rück} \cdot c_{Ethen} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{2,hin} &= k_{2,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{2,rück} &= k_{2,rück} \cdot c_{3-Hexen} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{3,hin} &= k_{3,hin} \cdot c_{1-Buten} \\
r_{3,rück} &= k_{3,rück} \cdot c_{2-Buten} \\
r_{4,hin} &= k_{4,hin} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{4,rück} &= k_{4,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{5,hin} &= k_{5,hin} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{5,rück} &= k_{5,rück} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{6,hin} &= k_{6,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{6,rück} &= k_{6,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{7,hin} &= k_{7,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{7,rück} &= k_{7,rück} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{8,hin} &= k_{8,hin} \cdot c_{Ethen} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{8,rück} &= k_{8,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{9,hin} &= k_{9,hin} \cdot c_{3-Hexen} \cdot c_{Ethylcarben} \\
r_{9,rück} &= k_{9,rück} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{10,hin} &= k_{10,hin} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Propylcarben} \\
r_{10,rück} &= k_{10,rück} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Methylcarben} \\
r_{D} &= k_{D} \cdot c_{Methylcarben} [\cdot c_{Wasser}]
\end{aligned}
$$

Abbildung 6-6: Reaktionsgeschwindigkeiten des kinetischen Modells auf Basis der Rheniumcarbene.

Aus den definierten Reaktionsgeschwindigkeiten resultiert für die Konzentrationsänderungen der einzelnen Spezies ein Satz von Differentialgleichungen, welcher in der nachfolgenden Abbildung 6-7 aufgeführt ist.

$$\frac{dc_{1-Buten}}{dt} = \frac{c_{1-Buten,0} - c_{1-Buten}}{\tau} - r_{1,hin} + r_{1,rück} - r_{2,hin} + r_{2,rück} - r_{3,hin} + r_{3,rück} - r_{6,hin} + r_{6,rück} - r_{7,hin} + r_{7,rück}$$

$$\frac{dc_{Ethen}}{dt} = \frac{c_{Ethen,0} - c_{Ethen}}{\tau} + r_{1,hin} - r_{1,rück} - r_{8,hin} + r_{8,rück}$$

$$\frac{dc_{3-Hexen}}{dt} = \frac{c_{3-Hexen,0} - c_{3-Hexen}}{\tau} + r_{2,hin} - r_{2,rück} - r_{9,hin} + r_{9,rück}$$

$$\frac{dc_{2-Buten}}{dt} = \frac{c_{2-Buten,0} - c_{2-Buten}}{\tau} + r_{3,hin} - r_{3,rück} - r_{4,hin} + r_{4,rück} - r_{5,hin} + r_{5,rück}$$

$$\frac{dc_{Propen}}{dt} = \frac{c_{Propen,0} - c_{Propen}}{\tau} + r_{4,hin} - r_{4,rück} + r_{6,hin} - r_{6,rück} + r_{8,hin} - r_{8,rück} - r_{10,hin} + r_{10,rück}$$

$$\frac{dc_{2-Penten}}{dt} = \frac{c_{2-Penten,0} - c_{2-Penten}}{\tau} + r_{5,hin} - r_{5,rück} + r_{7,hin} - r_{7,rück} + r_{9,hin} - r_{9,rück} + r_{10,hin} - r_{10,rück}$$

$$\frac{dc_{Methylcarben}}{dt} = -r_{1,hin} + r_{1,rück} + r_{2,hin} - r_{2,rück} - r_{4,hin} + r_{4,rück} + r_{7,hin} - r_{7,rück} + r_{8,hin} - r_{8,rück} + r_{10,hin} - r_{10,rück} - r_D$$

$$\frac{dc_{Ethylcarben}}{dt} = +r_{4,hin} - r_{4,rück} + r_{5,hin} - r_{5,rück} - r_{6,hin} + r_{6,rück} - r_{7,hin} + r_{7,rück} - r_{8,hin} + r_{8,rück} - r_{9,hin} + r_{9,rück}$$

$$\frac{dc_{Propylcarben}}{dt} = +r_{1,hin} - r_{1,rück} - r_{2,hin} + r_{2,rück} - r_{5,hin} + r_{5,rück} + r_{6,hin} - r_{6,rück} + r_{9,hin} - r_{9,rück} - r_{10,hin} + r_{10,rück}$$

Abbildung 6-7: Differentialgleichungen des kinetischen Modells auf Basis der Rheniumcarbene.

6.2.2 Metathese ohne aktive Carbene

In einem zweiten chemischen Modell können lediglich die Bruttoreaktionen der Alkene ohne direkte Einbeziehung der katalytisch aktiven Carbene in den Mechanismus betrachtet werden. Eine vollständig Auflistung der auftretenden Bruttoreaktionen unter Beachtung der Isomerisierungsreaktion sind in den folgenden drei Abbildungen zu sehen. Die Gleichgewichtsreaktionen r_1 bis r_7, die zu einem messbaren Ergebnis führen, sind in Abbildung 6-8 aufgeführt.

r_1: 2 1-Buten $\underset{k_{1,rück}}{\overset{k_{1,hin}}{\rightleftharpoons}}$ 3-Hexen + Ethen

r_2: 1-Buten $\underset{k_{2,rück}}{\overset{k_{2,hin}}{\rightleftharpoons}}$ 2-Buten

r_3: 1-Buten + 2-Buten $\underset{k_{3,rück}}{\overset{k_{3,hin}}{\rightleftharpoons}}$ Propen + 2-Penten

$$\mathbf{r_4}: \quad \text{Ethen} + \text{2-Buten} \underset{k_{4,rück}}{\overset{k_{4,hin}}{\rightleftharpoons}} 2\ \text{Propen}$$

$$\mathbf{r_5}: \quad \text{3-Hexen} + \text{2-Buten} \underset{k_{5,rück}}{\overset{k_{5,hin}}{\rightleftharpoons}} 2\ \text{2-Penten}$$

$$\mathbf{r_6}: \quad \text{1-Buten} + \text{Propen} \underset{k_{6,rück}}{\overset{k_{6,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Ethen} + \text{2-Penten}$$

$$\mathbf{r_7}: \quad \text{1-Buten} + \text{2-Penten} \underset{k_{7,rück}}{\overset{k_{7,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{Propen} + \text{3-Hexen}$$

Abbildung 6-8: Bruttoreaktionsgleichungen ohne aktive Spezies.

Dabei sollen die Metathesen der symmetrischen Alkene (Abbildung 6-9) und die Metathesen zwischen Alkenen mit gleichen Alkylidengruppen (Abbildung 6-10) nicht berücksichtigt werden, da sie zwar ablaufen, aber zu keinen messbaren Umsätzen führen.

$$\text{Ethen} + \text{Ethen} \rightleftharpoons \text{Ethen} + \text{Ethen}$$

$$\text{2-Buten} + \text{2-Buten} \rightleftharpoons \text{2-Buten} + \text{2-Buten}$$

$$\text{3-Hexen} + \text{3-Hexen} \rightleftharpoons \text{3-Hexen} + \text{3-Hexen}$$

Abbildung 6-9: Metathesen symmetrischer Edukte.

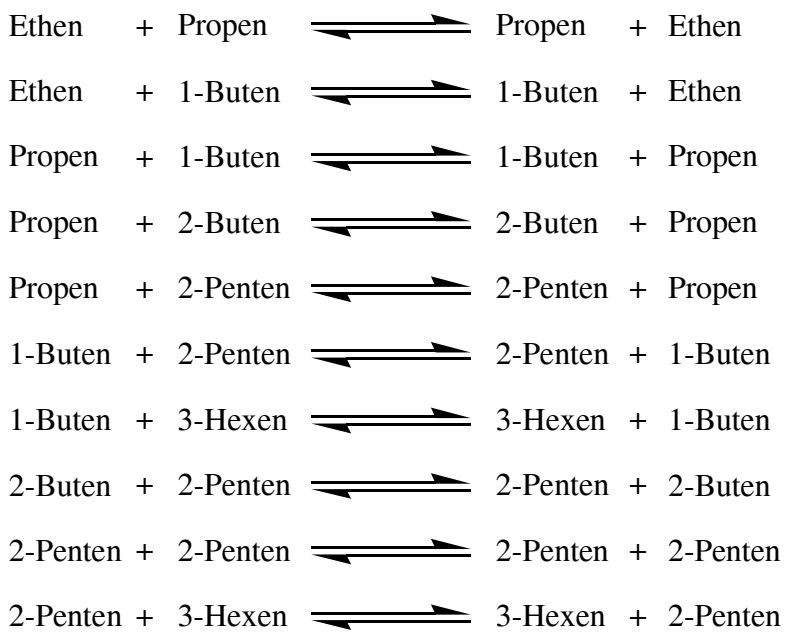


Abbildung 6-10: Metathesen, die nicht zum messbaren Umsatz beitragen.

Bisher wurden die einzelnen Reaktionsschritte immer ohne den Katalysator dargestellt. Da die Metathesen nur katalytisch verlaufen, muss der aktive Katalysator Kat_{akt} in das Reaktionssystem miteinbezogen werden. Erst dadurch wird die zeitliche Änderung des Produktspektrums ermöglicht. Er wird in diesem Modell entsprechend der Definition eines Katalysators nicht verbraucht, sondern liegt unverändert als Edukt und als Produkt vor. Dies gilt für alle aufgeführten Metathesen (für alle Reaktionen mit Ausnahme der Isomerisierungsreaktion r_2), wie anhand der ersten Teilreaktion r_1 des Reaktionssystems in Abbildung 6-11 verdeutlicht wird.

$$\mathbf{r_1}\mathbf{:}\ 2\ \text{1-Buten} + Kat_{akt} \underset{k_{1,rück}}{\overset{k_{1,hin}}{\rightleftharpoons}} \text{3-Hexen} + \text{Ethen} + Kat_{akt}$$

Abbildung 6-11: Einbeziehung des Katalysators in das chemische Modell (exemplarisch).

Die Desaktivierung wird hierbei interpretiert als die Abnahme der Menge des aktiven Katalysators mit der Zeit[Ami91]. Erreicht wird dies durch die Umwandlung eines aktiven Zentrums Kat_{akt} in ein desaktiviertes Zentrum Kat_{desakt}, die mit dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_D und der Ordnung n_D verlaufen kann.

$$\mathbf{r_D}\mathbf{:}\quad \nu_D\ \mathrm{Kat_{akt}} \xrightleftharpoons{k_D} \mathrm{Kat_{desakt}}$$

Abbildung 6-12: Desaktivierung als Reaktion des Katalysators zu einem inaktiven Zentrum.

Aus dem chemischen Modell lassen sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktionen ableiten, die in Abbildung 6-13 gezeigt sind.

$$\begin{aligned}
r_{1,hin} &= k_{1,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{1,rück} &= k_{1,rück} \cdot c_{Ethen} \cdot c_{3-Hexen} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{2,hin} &= k_{2,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{2,rück} &= k_{2,rück} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{3,hin} &= k_{3,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{3,rück} &= k_{3,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{4,hin} &= k_{4,hin} \cdot c_{Ethen} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{4,rück} &= k_{4,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{5,hin} &= k_{5,hin} \cdot c_{3-Hexen} \cdot c_{2-Buten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{5,rück} &= k_{5,rück} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{6,hin} &= k_{6,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{Propen} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{6,rück} &= k_{6,rück} \cdot c_{Ethen} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{7,hin} &= k_{7,hin} \cdot c_{1-Buten} \cdot c_{2-Penten} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_{7,rück} &= k_{7,rück} \cdot c_{Propen} \cdot c_{3-Hexen} \cdot c_{Kat,akt} \\
r_D &= k_D \cdot c_{Kat,akt}^{\ n_D}
\end{aligned}$$

Abbildung 6-13: Reaktionsgeschwindigkeiten des kinetischen Modells auf Basis der Bruttoreaktionen.

Ausgehend von den in Abbildung 6-13 definierten Reaktionsgleichungen resultiert das Modell in einem Satz von Differentialgleichungen, der in Abbildung 6-14 dargestellt ist.

$$\frac{dc_{1-Buten}}{dt} = \frac{c_{1-Buten,0} - c_{1-Buten}}{\tau} - 2 \cdot r_{1,hin} + 2 \cdot r_{1,rück} - r_{2,hin} + r_{2,rück} - r_{3,hin} + r_{3,rück} - r_{6,hin} + r_{6,rück} - r_{7,hin} + r_{7,rück}$$

$$\frac{dc_{Ethen}}{dt} = \frac{c_{Ethen,0} - c_{Ethen}}{\tau} + r_{1,hin} - r_{1,rück} - r_{4,hin} + r_{4,rück} + r_{6,hin} - r_{6,rück}$$

$$\frac{dc_{3-Hexen}}{dt} = \frac{c_{3-Hexen,0} - c_{3-Hexen}}{\tau} + r_{1,hin} - r_{1,rück} - r_{5,hin} + r_{5,rück} - r_{7,hin} + r_{7,rück}$$

$$\frac{dc_{2-Buten}}{dt} = \frac{c_{2-Buten,0} - c_{2-Buten}}{\tau} + r_{2,hin} - r_{2,rück} - r_{3,hin} + r_{3,rück} - r_{4,hin} + r_{4,rück} - r_{5,hin} + r_{5,rück}$$

$$\frac{dc_{Propen}}{dt} = \frac{c_{Propen,0} - c_{Propen}}{\tau} + r_{3,hin} - r_{3,rück} + 2 \cdot r_{4,hin} - 2 \cdot r_{4,rück} - r_{6,hin} + r_{6,rück} + r_{7,hin} - r_{7,rück}$$

$$\frac{dc_{2-Penten}}{dt} = \frac{c_{2-Penten,0} - c_{2-Penten}}{\tau} + r_{3,hin} - r_{3,rück} + 2 \cdot r_{5,hin} - 2 \cdot r_{5,rück} + r_{6,hin} - r_{6,rück} - r_{7,hin} + r_{7,rück}$$

$$\frac{dc_{Kat,akt}}{dt} = -r_{1,hin} + r_{1,rück} - \ldots + r_{7,rück} + \nu_D r_D$$

Abbildung 6-14: Differentialgleichungen des kinetischen Modells auf Basis der Bruttoreaktionen.

6.2.3 Berechnungsgrundlagen

6.2.3.1 Dichte des Reaktionsmediums

Bei der kinetischen Modellierung kommt der Dichte des Rektionsmediums eine zentrale Rolle zu. Aus der Dichte leiten sich unter anderem die Konzentrationen der analysierten Produkte und die mittlere Verweilzeit des Reaktors ab. Da insbesondere bei Vielstoffgemischen infolge komplexer Produktspektren in der Regel keine thermodynamischen Daten vorliegen, müssen die Dichten approximiert werden.

Eine Simulation des Reaktionssystems mit der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus (Aspen Technology Inc., Version 11.1) hat gezeigt, dass sich die Dichten des Reaktionsmediums während der Reaktion bei Umsätzen bis etwa 25 % kaum ändern. Daher wurden in erster Näherung für die Dicht des Reaktionsmediums die Dicht des Feeds unter Reaktionsbedingungen eingesetzt. Im Fall von Reinstoffen wurden die Dichten auf die Temperatur und den Druck der zugehörigen Reaktion interpoliert. Die Dichte von Mischungen kann nach der Regel von Amagat[VDI97] unter Vernachlässigung des Exzessvolumens durch Addition der molaren Volumina $V_{m,i}$ der Mischungskomponenten errechnet werden:

$$V_{m,\,Mischung} = \sum_i x_i \cdot V_{m,i} \quad . \qquad \text{(Gleichung 6-4)}$$

Aufgrund der vernachlässigbaren Abweichung wurden die Mischungsdichten beim Einsatz von Eduktmischungen in dieser Arbeit vereinfacht ebenfalls unter Vernachlässigung des Exzessvolumens durch eine gewichtete Mittelung der Reinstoffdichten errechnet:

$$\rho_{Mischung} = \sum_i w_i \cdot \rho_i \quad . \qquad \text{(Gleichung 6-5)}$$

Aufgrund fehlender Literaturdaten[Bea50, Leg42] für den kompletten benötigten Bereich der Betriebsbedingungen wurden die Dichten des 1-Butens in der Arbeitsgruppe von Prof. Vogel mittels Schwingungsdensitometrie (Prototyp eines Hochdruck-Schwingungsdensitometers, von Anton Paar) bestimmt. Die experimentellen Daten sind in Tabelle 6-1 dargestellt.

Tabelle 6-1: 1-Butendichten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur (in g cm^{-3}).

	40 bar	60 bar	80 bar	100 bar
25 °C	0,5910	0,5944	0,5975	0,6005
40 °C	0,5734	0,5772	0,5809	0,5844
60 °C	0,5515	0,5585	0,5646	0,5703
120 °C	0,4354	0,4573	0,4703	0,4807
160 °C	0,1037	0,3352	0,3837	0,4084

Zur automatischen Generierung der Dichten in der Modellierung und zur Berechnung von Zwischenwerten wurden die experimentell bestimmten Daten an eine empirische Funktion angepasst. Die Dichten zeigen einen nahezu parabolischen Temperaturverlauf und eine annähernd lineare Abhängigkeit vom Druck (siehe Abbildung 6-15)

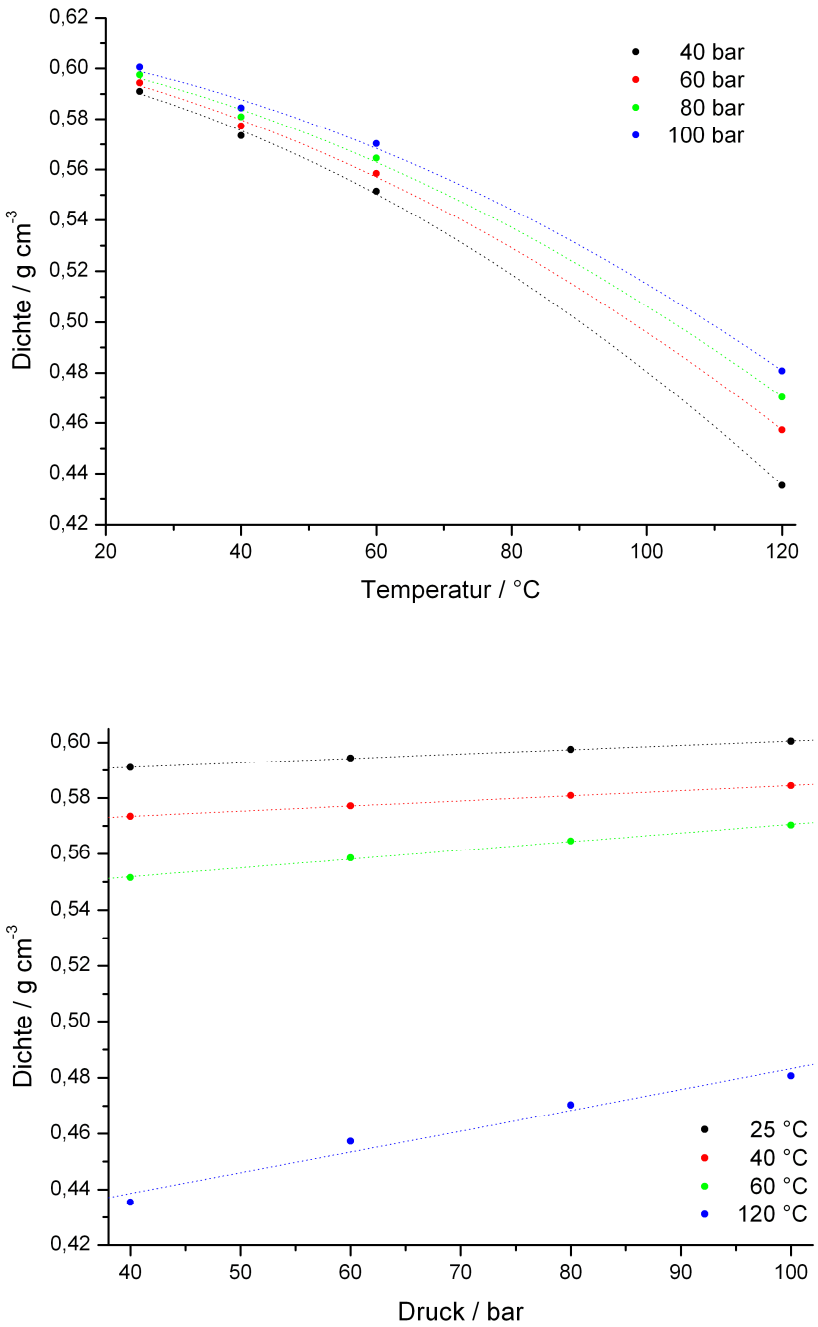


Abbildung 6-15: Temperatur- (oben) und Druckabhängigkeit (unten) der Dichte von 1-Buten.

An die von der Dichte aufgespannte Fläche wurde ausgehend von diesen Abhängigkeiten eine empirische Funktion angepasst:

$$\rho(T,p) = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + (a_4 + a_5 T) \cdot p \,. \qquad \text{(Gleichung 6-6)}$$

Für die Dichte (in g cm^{-3}) von 1-Buten in Abhängigkeit von der Temperatur (in °C) und dem Druck (in bar) wurden die in der folgende Tabelle aufgeführten Parameter bestimmt.

Tabelle 6-2: Parameter zur Berechnung der Dichte von 1-Buten.

a_1	$5{,}943 \cdot 10^{-1}$	g cm^{-3}
a_2	$-3{,}124 \cdot 10^{-4}$	g cm^{-3} $°C^{-1}$
a_3	$-1{,}024 \cdot 10^{-5}$	g cm^{-3} $°C^{-2}$
a_4	$-8{,}528 \cdot 10^{-5}$	g cm^{-3} bar^{-1}
a_5	$6{,}847 \cdot 10^{-6}$	g cm^{-3} bar^{-1} $°C^{-1}$

Die Dichten der übrigen Reaktanten wurden der thermodynamiscen Stoffdatenbank Fluidat on the Net® der Firma Bronkhorst[Flu04] entnommen und gegebenenfalls auf analoge Weise interpoliert.

6.2.3.2 Katalysatorvolumen

Zur Berechnung des Katalysatorvolumens wurde in erster Näherung davon ausgegangen, dass der Katalysator nur sein äußeres geometrisches Volumen verdrängt. Das Porenvolumen soll hierbei vernachlässigt werden, da es nicht durch eigene Messungen bestimmt wurde. Anhand einer statistischen Auswertung wurde die Dichte der der Katalysatorpellets bestimmt. Dazu wurden zehn der als zylindrisch angenommenen Pellets zur Berechnung des Volumens geometrisch vermessen und die Masse bestimmt.

Als Ergebnis der statistischen Auswertung erhält man eine mittlere Katalysatordichte ρ_{Kat} von 1,076 g cm^{-3} bei einer Standartabweichung von 0,013 g cm^{-3}. Das vom Katalysator verdrängte Volumen V_{Kat} errechnet sich damit aus der eingewogenen Katalysatormasse m_{Kat} zu:

$$V_{Kat} = \frac{m_{Kat}}{\rho_{Kat}} \qquad \text{(Gleichung 6-7)}$$

6.2.3.3 Hydrodynamische Verweilzeit

Die hydrodynamische Verweilzeit errechnet sich als Quotient des Leerraumvolumens des Reaktors und dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen. Dabei ist das

Leerraumvolumen gleich dem Reaktorvolumen (mit Rührer etwa 3837 µL) abzüglich des vom Katalysator verdrängten Volumens:

$$\tau = \frac{V_{Reaktor}}{\dot{V}} = \frac{V_{Reaktor,\,leer} - V_{Kat}}{\dot{V}}. \qquad \text{(Gleichung 6-8)}$$

Besser geeignet für die anschließende Modellierung ist allerdings die Raumzeit der Komponenten, die reziproke mittlere Verweilzeit.

$$t_{Raum} = \frac{1}{\tau} \qquad \text{(Gleichung 6-9)}$$

6.2.3.4 Analysenzeitpunkte

Die Analysenzeiten ergeben sich als Differenz der Zeitpunkte der Injektion für die gaschromatographische Analyse und des Versuchsbeginns, bei dem der Katalysator zum ersten Mal in Kontakt mit dem Alken kommt. Aus den Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der Versuchsanlage resultierte das Reaktormodell eines idealen Rührkessels mit Totzeit (siehe Abschnitt 5.4.1.2). Für die kinetische Anpassung wurden die Analysenzeitpunke $t_{Analyse}$ um die Totzeit t_{tot} korrigiert:

$$t_{korr} = t_{Analyse} - t_{tot}. \qquad \text{(Gleichung 6-10)}$$

Die durch die Rohrleitungen verursachte Totzeit ergibt sich in Analogie zur hydrodynamischen Verweilzeit des Reaktors als Quotient aus dem Leitungsvolumen und dem Volumenstrom:

$$t_{tot} = \frac{V_{Rohr}}{\dot{V}}. \qquad \text{(Gleichung 6-11)}$$

6.2.3.5 Konzentrationen

Da die kinetischen Gleichungen (siehe Abschnitt 6.2) auf Basis von Konzentrationen formuliert sind, erfolgte zunächst eine Umrechnung der experimentellen Daten in die Konzentrationen der einzelnen Spezies. Die Konzentration einer reinen Substanz ist gleich

ihrer Dichte geteilt durch ihre Molmasse. Die Konzentrationen der Komponenten einer Mischung c_i ergeben sich unter Einbeziehung des obigen Zusammenhangs aus den chromatographisch direkt zugänglichen Massenanteilen w_i:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\rho}{M} \qquad \text{(Gleichung 6-12)}$$

$$c_i = \frac{w_i \cdot \rho}{M_i} . \qquad \text{(Gleichung 6-13)}$$

Alternativ ist die Konzentrationen des Edukts auch über den Umsatz bzw. die Konzentrationen der Produkte über die zuvor berechneten Ausbeuten (siehe Abschnitt 4.1.6) zugänglich.

$$c_{Edukt} = c_{Edukt,0} \cdot (1 - U_{Edukt}) \qquad \text{(Gleichung 6-14)}$$

$$c_i = A_i \cdot c_{1-Buten,0} \qquad \text{(Gleichung 6-15)}$$

6.2.3.6 Katalysatorkonzentration

Die Konzentration des aktiven Katalysators $c_{Kat,akt}$ im Reaktor stellt einen wichtigen Modellparameter dar. Sie kann nicht durch Anpassung an die experimentellen Daten gewonnen werden, da sie von den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_i linear abhängig ist. Wie aus dem folgenden einfachen Zeitgesetz ersichtlich ist, kann einer der beiden Parameter unabhängig variiert werden:

$$\frac{dc_i}{dt} = -k_i \cdot c_i \cdot c_{Kat,akt} . \qquad \text{(Gleichung 6-16)}$$

Die Katalysatorkonzentration muss daher im Vorfeld approximiert werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Menge der aktiven Zentren proportional zur Masse des eingesetzten Katalysators ist. Mit dem Massenanteil an Rhenium im Katalysator kann zunächst auf die Masse (respektive die Stoffmenge) der Rheniumatome auf der Oberfläche geschlossen werden. Wie in Abschnitt 3.4.5 dargelegt wurde, bildet nur ein geringer Teil der Rheniumatome von weniger als 1 % aktive Zentren für die Alkenmetathese aus. Da allerdings keine Klarheit über den exakten Anteil der Aktivspezies besteht, wurde hier trotzdem die gesamte Stoffmenge der Rheniumatome zur Berechnung herangezogen. Die in der Anpassung

ermittelten Geschwindigkeitskoeffizienten sind dann vergleichbar und weichen lediglich um einen konstanten Proportionalitätsfaktor ab:

$$n_{Kat,akt} = \frac{m_{Kat} \cdot w_{Rhenium}}{M_{Rhenium}} . \qquad \text{(Gleichung 6-17)}$$

Mit dem zuvor errechneten Leerraumvolumen des Reaktors (siehe Abschnitt 6.2.3.3) ist die Berechnung der geschätzten Katalysatorkonzentration möglich:

$$c_{Kat,akt} = \frac{n_{Kat,akt}}{V_{Reaktor}} . \qquad \text{(Gleichung 6-18)}$$

6.3 Modelldiskriminierung

Die Anpassung der experimentellen Ergebnisse an das zugrundeliegende Modell erfolgte mit der kommerziellen Software Presto Kinetics (CiT GmbH). Die Software erlaubt die Aufstellung kinetischer Modelle durch Eingabe der Reaktionsgleichungen, der stöchiometrischen Koeffizienten und den Reaktionsordnungen und ermöglicht die gleichzeitige Anpassung einer großen Anzahl von Modellparametern an mehrere Datensätze. Die Funktionsweise der Software ist in Abbildung 6-16 verdeutlicht.

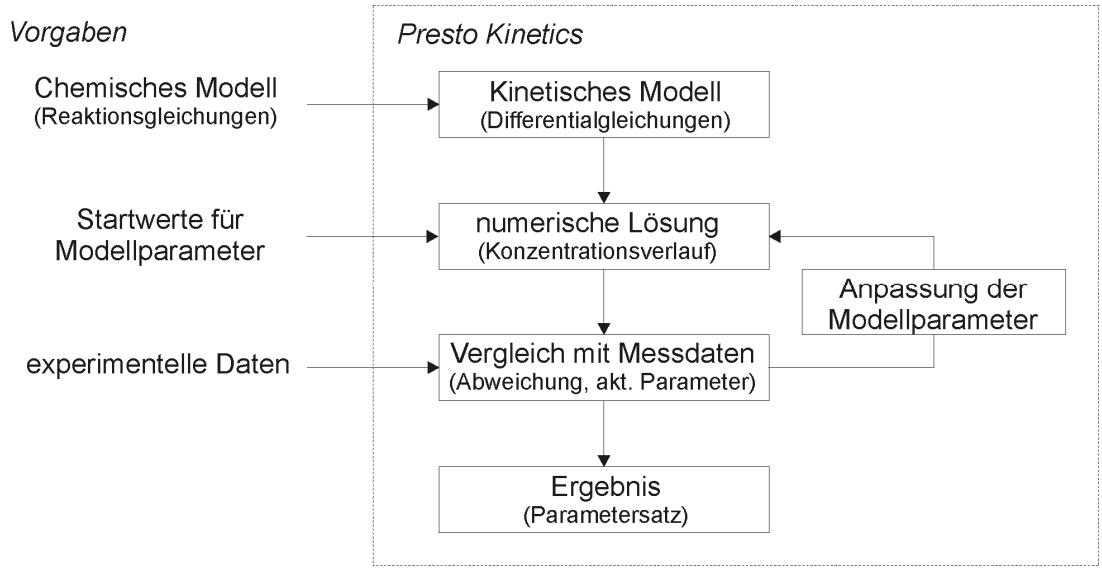


Abbildung 6-16: Funktionsweise der Software Presto Kinetics.

Zur Anpassung wurden entsprechend der formulierten kinetischen Gleichungen die gaschromatographisch bestimmten Konzentrationen der Reaktanten gemäß Abschnitt 6.2.3.5 herangezogen. Zweifelsfrei als Ausreißer erkannte Datenpunkte wurden vor der Modellierung entfernt.

6.3.1 Kinetische Modelle der Metathese

Versuche zur Anpassung der Modellparameter der diskutierten Modelle an die experimentellen Daten haben gezeigt, dass eine vollständige Modellierung der Ergebnisse mit keinem der beiden chemischen Modelle für die Metathese Erfolg versprechend ist.

Als Ursache dafür ist hauptsächlich die große Anzahl anzupassender Modellparameter verglichen mit der dahingegen relativ geringen Anzahl an Datenreihen zu sehen. Das chemische Modell unter Einbeziehung der aktiven Rheniumcarbene aus Abschnitt 6.2.1 weist mit der Isomerisierung und deren Folgereaktion bereits 10 Reaktionsgleichungen auf. Da es sich sowohl bei der Metathese als auch bei der Isomerisierung um Gleichgewichtsreaktionen handelt, sind dies alleine 20 Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Hinzu kommt mindestens eine Desaktivierungsreaktion mit einer weiteren Geschwindigkeitskonstante. Weiterhin problematisch ist, dass keinerlei Informationen über die Konzentrationen der Katalysatorspezies vorliegen.

Für den Mechanismus der Bruttoreaktionen ohne Carbene in Abschnitt 6.2.2 reduziert sich das Reaktionsnetzwerk auf 7 Reaktionen, respektive 14 Geschwindigkeitskoeffizienten, zuzüglich der Desaktivierungreaktion. Zudem könnten die Koeffizienten der Rückreaktionen ($k_{i,rück}$) unter Einbeziehung der Gleichgewichtskonstanten (K_{eq}) durch die Koeffizienten der Hinreaktionen ($k_{i,hin}$) ausgedrückt werden:

$$k_{i,hin} = K_{eq,i} \cdot k_{i,rück} \,. \qquad \text{(Gleichung 6-19)}$$

Allerdings sind die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten notwendigen freien Reaktionsenthalpien nicht für alle Teilreaktionen und die freien Bildungsenthalpien nicht für alle Spezies unter den relevanten Reaktionsbedingungen in der Literatur verfügbar.

Nach additiver Zusammenfassung der Isomere stehen lediglich 6 Datenreihen für die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten zur Verfügung (Konzentrationen von Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 2-Penten und 3-Hexen). Im Hinblick auf eine Bestimmung der Modellparameter ist das System damit unterbestimmt. Wie Eingangs erwähnt, ist eine

Abstimmung aller Modellparameter aus den genannten Gründen mit der gewonnenen Datenbasis daher nicht zweckmäßig. Eine Anpassung der Parameter an die experimentellen Daten ist zwar mathematisch problemlos möglich, allerdings wäre die erhaltene Lösung belanglos.

Eine weitere Vereinfachung des Modells auf die Hauptreaktion unter Vernachlässigung der Nebenprodukte aus der Isomerisierung und ihrer Folgereaktionen ist ebenfalls nicht zweckmäßig. Diese führt ebenfalls zu größeren Abweichungen bei der kinetischen Modellierung aufgrund von Abweichungen in der Eduktbilanz. Da 1-Buten noch auf weiteren Reaktionswegen verbraucht werden kann, würden die gemessenen Konzentrationen geringer ausfallen als die durch die Modellierung berechneten Konzentrationen.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass aus mathematischer Sicht keines der beiden Modell für die Metathese zufrieden stellend an die Messwerte angepasst werden konnte. Daher ist auch keine Unterscheidung beider Modelle möglich. Eine weitere Vereinfachung der Modelle um die Nebenreaktionen bei gleichzeitiger Anpassung der Konzentrationen der Edukte und Produkte führt aufgrund der zu erwartenden Abweichungen ebenfalls nicht zum Ziel.

Die Modellierung wurde trotzdem nur unter Verwendung der Metathese von 1-Buten zu Ethen und 3-Hexen (Reaktion r_1) durchgeführt, wobei das Modell allerdings nur an die Konzentrationen der Produkte (Ethen und 3-Hexen) angepasst wurde um die Fehler in der Butenbilanz zu umgehen:

$$\mathbf{r_1}\mathbf{:}\ 2\ \text{1-Buten} + \text{Kat}_{\text{akt}} \underset{}{\overset{k_{1,\text{brutto}}}{\rightleftharpoons}} \text{3-Hexen} + \text{Ethen} + \text{Kat}_{\text{akt}}$$

Die berechneten Eduktkonzentrationen weichen dabei aus den oben genannten Gründen von den experimentellen Daten ab, weshalb das 1-Buten bei der Anpassung außer Acht gelassen wurde. Zur Bestimmung der Desaktivierungskinetiken sollte diese Art der Auswertung allerdings hinreichend gut geeignet sein.

6.3.2 Kinetisches Modell der Desaktivierung

Ausgehend vom verwendeten kinetischen Modell für die Metathesereaktionen erfolgt die Beschreibung der Desaktivierung gemäß Abschnitt 6.2.2 durch die Abnahme der aktiven Katalysatorspezies mit der Zeit. Der Vergleich des Modells mit den experimentellen Daten

ergab, dass die Ordnung der Desaktivierungsreaktion hinsichtlich des aktiven Katalysators bei der Mehrheit der durchgeführten Versuche entweder 1 oder 1,5 beträgt:

$$\frac{dc_{Kat,akt}}{dt} = -k_D \cdot c_{Kat,akt}{}^{n_D}\ , n_D = 1 \text{ oder } 1{,}5\,. \qquad \text{(Gleichung 6-20)}$$

Bei der Anpassung der Geschwindigkeitkoeffizienten zeigt sich in der Regel eine gute Übereinstimmung des kinetischen Modells mit den experimentellen Daten, die exemplarisch für alle Versuche Anhand der Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss in Abbildung 6-21 (Abschnitt 6.4.3) dargestellt ist.

6.4 Versuchsergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten experimentellen Ergebnisse anhand des vorgestellten chemischen und kinetischen Modells interpretiert und die Ergebnisse der Versuchsreihen aufgezeigt.

6.4.1 Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung

Aus der qualitativen Erkenntnis einer mit der Temperatur ansteigenden Geschwindigkeit der Metathese und der Desaktivierung führte zunächst zur Vermutung einer konstanten Anzahl katalytischer Zyklen für jedes aktive Zentrum, bevor es durch die Desaktivierung zerstört wird. Dies würde in einer konstanten Turn-over-Number (TON) des Katalysators resultieren, wobei bei jeder untersuchten Temperatur integral die gleiche Stoffmenge an Produkten gebildet werden müsste.

Zur Quantifizierung der absolut gebildeten Stoffmenge in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur wurden die schon im Abschnitt 5.5.4 beschriebenen experimentellen Ergebnisse zunächst in Stoffmengenströme der Produkte umgerechnet und diese anschließend numerisch integriert.

$$n_i(t') = \dot{V}_{ges} \cdot \int_0^{t'} c_i(t) \cdot dt = \frac{\dot{m}_{ges}}{M_i} \cdot \int_0^{t'} w_i(t) \cdot dt \qquad \text{(Gleichung 6-21)}$$

Als Ergebnis erhält man die zum Zeitpunkt t' integral gebildeten Produktmengen. Diese sind bei verschiedenen Temperaturen exemplarisch für das *trans*-Isomer des 3-Hexens in Abbildung 6-17 zu sehen.

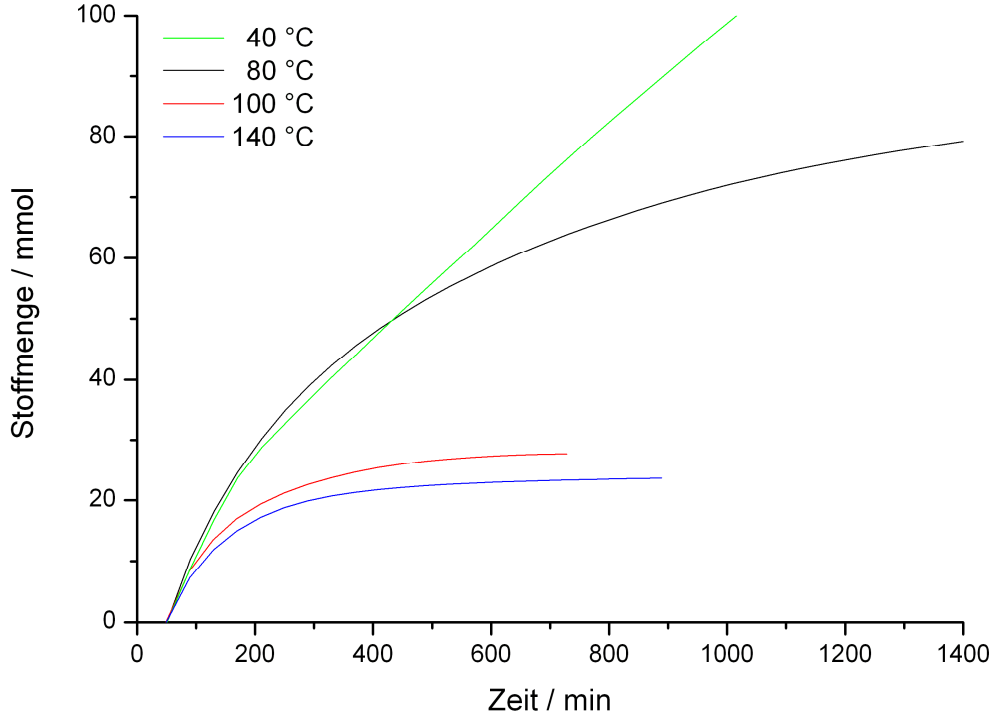


Abbildung 6-17: Integral gebildete Stoffmengen an *trans*-3-Hexen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abgesehen von dem Experiment bei 100 °C steigen die produzierten Stoffmengen mit sinkender Reaktionstemperatur an. Die deutlich von null verschiedene Steigung der beidem Kurven für die niedrigsten Temperaturen (40 und 80 °C) verdeutlichen nochmals, dass die Desaktivierung bei diesen Versuchen noch nicht abgeschlossen war. Die anfängliche Annahme einer von den Reaktionsbedingungen unabhängigen TON konnte damit nicht bestätigt werden.

Weiterhin wurden die experimentellen Konzentrationen entsprechend dem Modell zur Desaktivierung in Abschnitt 6.3.2 ausgewertet. Die Ordnung der Desaktivierungsreaktion wurde über alle Experimente der Versuchsreihe zu 1,5 ermittelt. Die durch eine Anpassung des Modells an die Messpunkte erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizienten der Metathese und der Desaktivierungsreaktionen sind zusammen mit den relevanten Reaktionsbedingungen Bedingungen in Tabelle 6-3 aufgeführt.

Tabelle 6-3: Daten der Modellierung zur Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung (n_D=1,5).

T / °C	ρ / g cm^{-3}	c_{Buten} / mol L^{-1}	τ / min^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / (L/mol)^{0,5} s^{-1}
40	0,57	10,21	11,05	$1{,}01\cdot10^{-4}$	$4{,}90\cdot10^{-5}$
80	0,52	9,31	10,08	$4{,}13\cdot10^{-4}$	$6{,}44\cdot10^{-4}$
100	0,48	8,64	9,35	$6{,}85\cdot10^{-3}$	$6{,}82\cdot10^{-3}$
140	0,39	6,86	7,42	$1{,}78\cdot10^{-3}$	$1{,}91\cdot10^{-3}$

Die Werte aus obiger Tabelle wurden nach Arrhenius ausgewertet. Die entsprechende Auftragung zeigt die Temperaturabhängigkeit der Desaktivierung (Abbildung 6-18, links) und der Metathese (Abbildung 6-18, rechts).

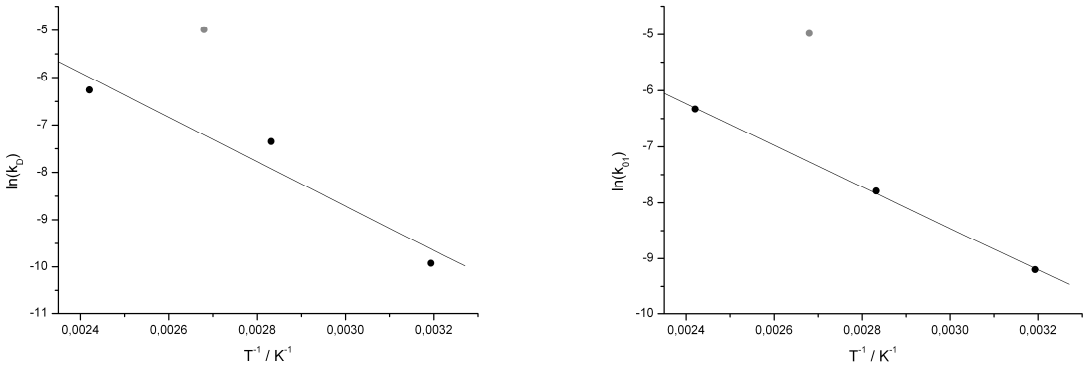


Abbildung 6-18: Arrhenius-Auftragung Geschwindigkeiten der Desaktivierung und der Metathese.

Die Ergebnisse der Messung bei 100 °C wurden im weiteren Verlauf nicht mehr beachtet, da sich bereits während der Anpassung größere Abweichungen zum Modell ergaben. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden können die Aktivierungsenergie der Desaktivierung zu 39,0 ± 10,7 kJ mol^{-1} und die Aktivierungsenergie der Metathese zu 30,8 ± 0,8 kJ mol^{-1} bestimmt werden.

6.4.2 Einfluss von Ethen

Analog der Vorgehensweise im vorherigen Abschnitt wurden die gebildeten Stoffmengen des *trans*-3-Hexens durch Integration ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit vom Massenanteil an zugesetztem Ethen in Abbildung 6-19 zu sehen.

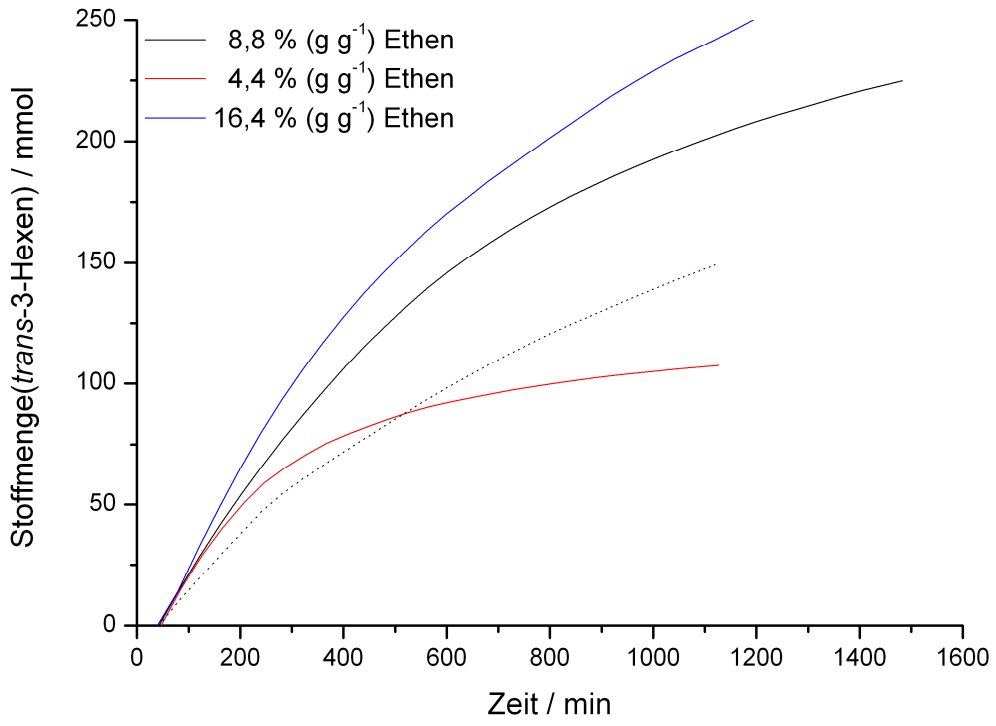


Abbildung 6-19: Integral gebildete Stoffmengen an *trans*-3-Hexen in Abhängigkeit vom Ethengehalt.

Mit steigendem Ethengehalt nimmt sowohl die absolut produzierte Stoffmenge des Hexenisomers als auch die Steigung der Kurve zum Versuchsende zu. Zur qualitativen Auswertung wurde erneut eine Desaktivierungskinetik der Ordnung 1,5 an die experimentellen Ergebnisse angepasst. Die Resultate der Modellierung sind in Tabelle 6-4 zu finden.

Tabelle 6-4: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von Ethen (n_D = 1,5).

w_{Ethen} / g g^{-1}	ρ / g cm^{-3}	τ / min^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / $(L/mol)^{0,5}$ s^{-1}
0 %	0,513	10,39	$3,17 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-4}$
4,4 %	0,492	9,53	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$
8,8 %	0,472	8,71	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$8,24 \cdot 10^{-5}$
16,4 %	0,436	7,39	$2,88 \cdot 10^{-4}$	$7,61 \cdot 10^{-5}$

Deutlich zu erkennen ist die Verringerung der Geschwindigkeit der Desaktivierung bei höheren Gehalten an zusätzlichem Ethen, die schon in Abschnitt 5.5.17 und anhand Abbildung 6-19 diskutiert wurde.

6.4.3 Einfluss von Wasserstoff

Auch für die Versuchsreihe unter Wasserstoffzusatz wurden die Stoffmengenströme des Hauptprodukts *trans*-3-Hexen numerisch integriert. Die absoluten Stoffmengen sind in Abbildung 6-20 zu sehen.

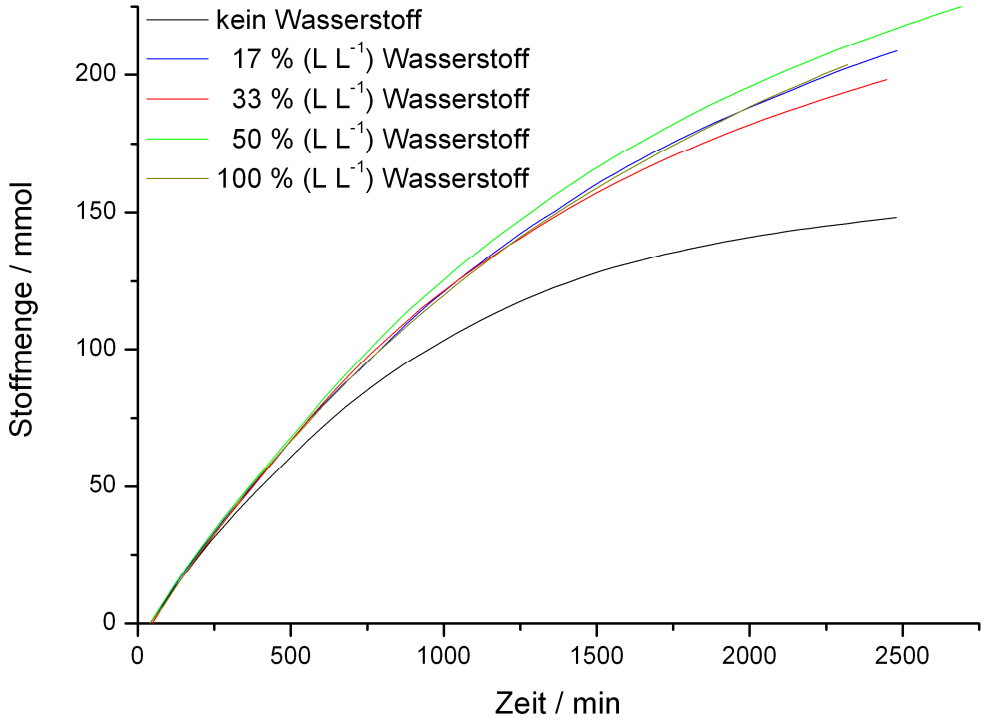


Abbildung 6-20: Integral gebildete Stoffmengen an trans-3-Hexen in bei Zugabe von Wasserstoff.

Die integral gebildeten Stoffmengen liegen bei den Versuchen mit Wasserstoff deutlich höher als bei dem Referenzversuch ohne Wasserstoffzusatz. Weiterhin weisen die Kurven zum Ende des Versuchs nach etwa 2500 Minuten eine höhere Steigung auf, was auf eine höhere Restaktivität als bem Versuch ohne Zusatz schließen lässt. Die Stoffmengen der Experimente mit unterschiedlichen Volumenanteilen an Wasserstoff in der Gasphase über dem Eduktvorrat können innerhalb der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden. Die Anpassung einer Desaktivierungskinetik erster Ordnung ($n_D = 1$) an die Messpunkte zeigt wiederum eine gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem kinetischen Modell (siehe Abbildung 6-21).

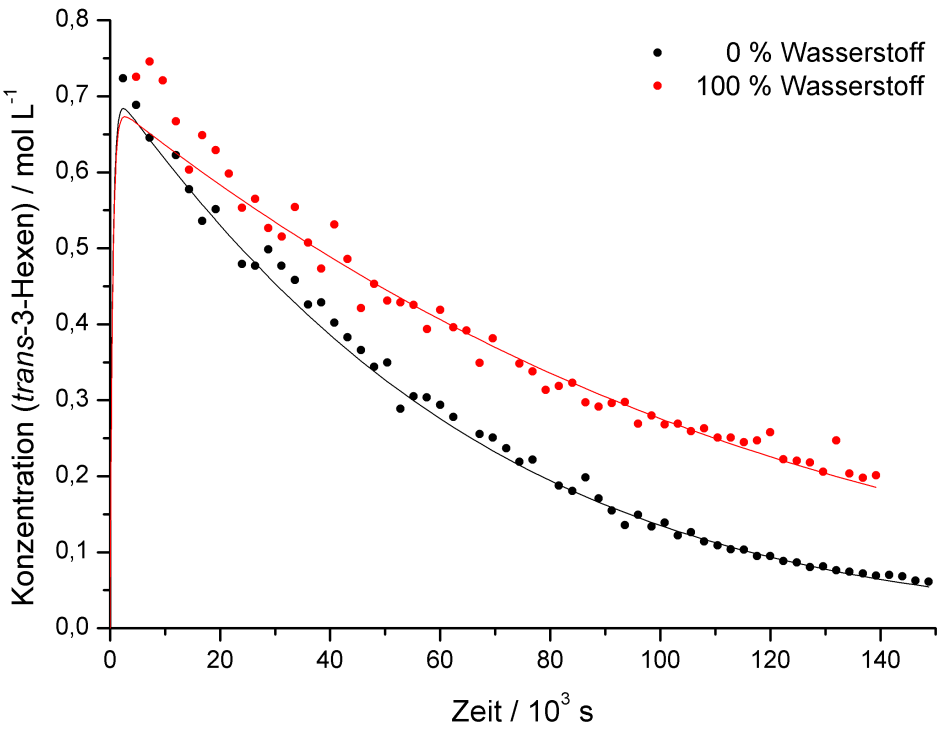


Abbildung 6-21: Vergleich der experimentellen und berechneten Daten zum Wasserstoffeinfluss.

Die durch die Parameteranpassung ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Desaktivierung nach erster Ordnung sind in Abhängigkeit vom Volumenanteil an Wasserstoff ($\varphi_{Wasserstoff}$) in der Gasphase und dessen resultierenden Stoffmengenanteil ($x_{Wasserstoff}$) im 1-Buten[Asp01] in Tabelle 6-5 aufgeführt.

Tabelle 6-5: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von Wasserstoff (n_D = 1).

$\varphi_{Wasserstoff}$ / L L^{-1}	$x_{Wasserstoff}$ / mol mol^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / s^{-1}
0 %	$0{,}00 \cdot 10^{-2}$ %	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$	$1{,}94 \cdot 10^{-5}$
17 %	$0{,}89 \cdot 10^{-2}$ %	$1{,}85 \cdot 10^{-4}$	$1{,}18 \cdot 10^{-5}$
33 %	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$ %	$1{,}95 \cdot 10^{-4}$	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$
50 %	$2{,}67 \cdot 10^{-2}$ %	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$
100 %	$5{,}17 \cdot 10^{-2}$ %	$1{,}78 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-5}$

Die gefundenen Parameter bestätigen die bereits qualitativ diskutierten Ergebnisse. Die initialen Reaktionsgeschwindigkeiten sind für alle Experimente annähernd gleich. Die

Koeffizienten der Desaktivierungsreaktion liegen bei den Versuchen mit Wasserstoff im Mittel bei $1{,}14 \cdot 10^{-5}$ und betragen damit nur etwa 41 % des Versuchs ohne Wasserstoff in der Gasphase über dem Vorrat (bei 33 % Wasserstoff weichen die Werte der beiden Koeffizienten von den übrigen ab und wurden daher in der Mittelung nicht berücksichtigt).

6.4.4 Einfluss von Wasser

Zur Quantifizierung des Einflusses von zugesetztem Wasser auf das Langezeitverhalten des Metathesekatalysators wurde eine Desaktivierungskinetik 1. Ordnung an die experimentellen Ergebnisse aus Abschnitt 5.5.10 angepasst. Die Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten für die Metathese und die Desaktivierung sind in Tabelle 6-6 aufgeführt.

Tabelle 6-6: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von Wasser ($n_D = 1$).

w_{Wasser} / g g^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / s^{-1}
0 ppm	$2{,}13 \cdot 10^{-4}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$
109 ppm	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$
540 ppm	$5{,}38 \cdot 10^{-4}$	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$
1021 ppm	$5{,}06 \cdot 10^{-4}$	$1{,}22 \cdot 10^{-4}$

Wie bereits qualitativ festgestellt wurde, wird die Desaktivierung durch das zugesetzte Wasser signifikant beschleunigt. Wenig einleuchtend erscheinen allerdings die mit steigender Wassermenge höheren Geschwindigkeitskoeffizienten der Metathesereaktion.

Wie sich gezeigt hat, ist der Verlust der Aktivität des Rheniumkatalysators durch Wasser nicht vollständig reversibel. Daher sind in Tabelle 6-7 nochmals die Ergebnisse dreier sequenziell durchgeführter Experimente gegenübergestellt.

Tabelle 6-7: Irreversibilität der Desaktivierung durch Wasser ($n_D = 1$).

w_{Wasser} / g g^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / s^{-1}
0 ppm	$2{,}13 \cdot 10^{-4}$	$2{,}64 \cdot 10^{-5}$
109 ppm	$2{,}48 \cdot 10^{-4}$	$9{,}43 \cdot 10^{-5}$
0 ppm	$1{,}73 \cdot 10^{-4}$	$4{,}47 \cdot 10^{-5}$

Möglicherweise ist die Irreversibilität der Reaktion als Ursache für den zunächst nicht ersichtlichen kleinen Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten k_D beim Experiment mit 1021 ppm Wasser zu sehen.

6.4.5 Einfluss von Kohlendioxid

An die gemessenen Daten zum Einfluss von Kohlendioxid auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung bei der Metathese von 1-Buten an $Re_2O_7/\gamma\text{-}Al_2O_3$ aus Abschnitt 5.5.14 wurde eine Desaktivierungskinetik erster Ordnung angepasst. Die Ergebnisse der Parameteranpassung sind in Abhängigkeit von Volumenanteil an Kohlendioxid ($\varphi_{Kohlendioxid}$) in der Gasphase über dem Vorratsgefäß und dessen Stoffmengenanteil ($x_{Kohlendioxid}$) im 1-Buten[Asp01] in Tabelle 6-8 aufgeführt.

Tabelle 6-8: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von Kohlendioxid (n_D = 1).

$\varphi_{Kohlendioxid}$ / L L^{-1}	$x_{Kohlendioxid}$ / mol mol^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / s^{-1}
0 %	0,00 %	$1{,}74\cdot10^{-4}$	$9{,}78\cdot10^{-6}$
50 %	1,66 %	$2{,}04\cdot10^{-4}$	$2{,}81\cdot10^{-5}$

Trotz einiger literaturbekannter Beispiele zur Durchführung homogen katalysierter Metathesereaktionen in überkritischem Kohlendioxid[Für01] nimmt die Geschwindigkeit der Desaktivierung des untersuchten Rheniumkatalysators bei annähernd gleicher Geschwindigkeit der Metathese durch die Anwesenheit geringer Mengen Kohlendioxid bei der heterogen katalysierten Reaktion etwa um den Faktor 3 zu.

6.4.6 Einfluss von Sauerstoff

Analog dem Vorgehen zum Einfluss von Kohlendioxid im vorherigen Abschnitt wurden nun die Erkenntnisse zum Sauerstoffeinfluss untersucht. Dazu wurde ebenfalls eine Desaktivierung mit einer Kinetik erster Ordnung an die gemessenen Katalysatoraktivitäten angepasst. Die bestimmten Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Abhängigkeit vom Volumenanteil an Sauerstoff ($\varphi_{Sauerstoff}$) in der Gasphase über dem Vorratsgefäß und dessen Stoffmengenanteil ($x_{Sauerstoff}$) im 1-Buten[Asp01] in Tabelle 6-9 aufgeführt

Tabelle 6-9: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von Sauerstoff (n_D = 1).

$\varphi_{Sauerstoff}$ / L L^{-1}	$x_{Sauerstoff}$ / mol mol^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / s^{-1}
0 %	0,00 %	$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	$1{,}72 \cdot 10^{-5}$
10 %	0,10 %	$3{,}18 \cdot 10^{-4}$	$7{,}90 \cdot 10^{-5}$
21 %	0,20 %	$2{,}47 \cdot 10^{-4}$	$9{,}31 \cdot 10^{-5}$
35 %	0,34 %	$3{,}20 \cdot 10^{-4}$	$1{,}55 \cdot 10^{-4}$
0 %	0,00 %	$2{,}18 \cdot 10^{-4}$	$3{,}02 \cdot 10^{-5}$

Die Modellierung bestätigt die bereits qualitativ interpretierten Ergebnisse sowohl einer mit steigendem Sauerstoffanteil ansteigenden Geschwindigkeit der Selbstmetathese des 1-Butens als auch einer Zunahme der Geschwindigkeit der Desaktivierung.

6.4.7 Einfluss von 1,2-Butadien

Durch die sehr schnelle Desaktivierung des Katalysators unter dem Einfluss von 1,2-Butadien ist eine Auswertung in Hinblick auf eine Anpassung der beiden Reaktionsparameter für Metathese und Desaktivierung nicht möglich. Zum Abschätzen der Desaktivierungsgeschwindigkeit wurde das Modell zunächst an die Messpunkte des Referenzversuchs ohne Dien angepasst. Anschließend erfolgte eine manuelle Anpassung des Koeffizienten der Desaktivierungsreaktion k_D an die Messpunkte des Experiments mit dem Dien bei konstant gehaltenem Koeffizient der Butenmetathese k_1. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von Massenanteil 1,2-Butadien im Feed in Tabelle 6-10 zu sehen.

Tabelle 6-10: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten zum Einfluss von 1,2-Butadien (n_D = 1,5).

$w_{Butadien}$ / g g^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / (L/mol)^{0,5} s^{-1}
0,00 %	$2{,}23 \cdot 10^{-4}$	$2{,}48 \cdot 10^{-5}$
0,24 %	s.o.	$2{,}58 \cdot 10^{-3}$

Man erkennt deutlich, dass die Desaktivierungsreaktion durch die Beimengung des kumulierten Diens um etwa zwei Größenordnungen schneller geworden ist.

6.4.8 Einfluss von 1,3-Butadien

Für die Verläufe der Katalysatoraktivität unter Zusatz von 1,3-Butadien wurde über alle Experimente der Reihe eine Ordnung der Desaktivierungsreaktion von 1,5 gefunden. Die Anpassung der Desaktivierungskinetik an die Messwerte liefert die beiden Geschwindigkeiten der Metathese und der Desaktivierung, die in Tabelle 6-11 aufgeführt sind.

Tabelle 6-11: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten für den Einfluss von 1,3-Butadien (n_D = 1,5).

$w_{Butadien}$ / g g^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / $(L/mol)^{0,5}$ s^{-1}
0,00 %	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$4,29 \cdot 10^{-5}$
0,10 %	$3,31 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
0,97 %	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-4}$
1,64 %	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-4}$
2,00 %	$2,56 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$

Übereinstimmend mit der qualitativen Interpretation nimmt die Geschwindigkeit der Desaktivierung des Rheniumkatalysators bei der Butenmetathese unter Zusatz von 1,3-Butadien zu. Durch die gleichzeitig ansteigende initiale Reaktionsgeschwindigkeit der Metathese fällt die Zunahme der Desaktivierungsgeschwindigkeit stärker aus als zunächst vermutet.

6.4.9 Einfluss von Pyridin

Aufgrund der äußerst schnellen Desaktivierung bei Zugabe von Pyridin wurde analog der Auswertung zum Einfluss von 1,2-Butadien (siehe Abschnitt 6.4.7) verfahren und der Koeffizient für die Primärreaktion aus dem Referenzversuch ohne Zusatz ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abhängigkeit von Massenanteil 1,2-Butadien im Feed in Tabelle 6-12 gegenübergestellt.

Tabelle 6-12: Ermittelte Geschwindigkeitskoeffizienten zum Einfluss von Pyridin (n_D = 1,5).

$w_{Pyridin}$ / g g^{-1}	k_1 / s^{-1}	k_D / $(L/mol)^{0,5}$ s^{-1}
0,00 %	$1,75 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
0,98 %	s.o.	$5,37 \cdot 10^{-4}$

Aufgrund des drastischen Einflusses dieser heterocyclischen Base auf die Desaktivierung ist die Geschwindigkeit des Aktivitätsabfalls bereits bei 1 % Pyridin im Feed etwa um den Faktor 30 beschleunigt.

6.5 Diskussion der Modellierungsergebnisse

Bis Heute besteht noch keine vollständige Klarheit über die genauen Vorgänge bei der Desaktivierung des untersuchten Katalysatorsystems bei der Alkenmetathese. In der Literatur werden mehrere - wahrscheinlich parallel verlaufende - desaktivierende Mechanismen diskutiert[Mol99], hauptsächlich die Vergiftung des Katalysators durch Verunreinigungen[Ami91], die Reduktion des Rheniums, die Adsorption von Nebenprodukten oder der Abbruch der Kettenreaktion durch reduktive Eliminierung[Spr91, Mou88]. Die Gesamtheit der desaktivierenden Prozesse führen letztendlich zu dem zusammengesetzten Aktivitätsverlust, der in experimentellen Messungen zugänglich ist. Die fehlende Kenntnis über den genauen Verlauf der Desaktivierung erschwert allerdings auch die Diskussion und Interpretation der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse.

Wie sich im Rahmen der experimentellen Untersuchungen gezeigt hat, desaktiviert der Katalysator auch unter Abwesenheit von Katalysatorgiften und unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen von beispielsweise 40 °C Reaktionstemperatur. Dies steht im Einklang mit einer in der Literatur diskutierten intrinsischen Desaktivierung des Rheniumoxidkatalysators, welche voraussichtlich nicht vermieden werden kann[Tar97]. Diese intrinsische Desaktivierung resultiert wahrscheinlich aus einem Abbruch des Kettenmechanismus oder einer Verkokung der aktiven Oberfläche. Dafür sprechen auch die gemessene Verringerung der spezifischen Oberfläche des desaktivierten Katalysators und die beobachtete graubraune bis schwarze Verfärbung des Feststoffs (siehe Abbildung 6-22).

Abbildung 6-22: Verfärbung des Katalysators bei der Reaktion (links: frisch, rechts: nach Reaktion).

Allerdings wird auch eine Reduktion der Rheniumspezies durch das Reaktionsmedium diskutiert, die bis zum elementaren Rhenium führen könnte und somit ebenfalls zu einer Verfärbung der Pellets beitragen würde.

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass auch eine Vergiftung der aktiven Spezies an der summarischen Desaktivierung des Katalysators beteiligt ist, da die Geschwindigkeit der Desaktivierung durch die Zugabe potentieller Katalysatorgifte merklich gesteigert werden konnte. Insbesondere das kumulierte 1,2-Butadien und organische Basen (Beispiel Pyridin) trugen stark zur Desaktivierung bei. Aufgrund des literaturbekannten Zusammenhangs zwischen der Acidität und der Metatheseaktivität der katalytischen Zentren scheint der drastische Einfluss des Pyridins durch eine stark selektive Vergiftung der aciden Spezies über Säure-Base-Wechselwirkungen begründet zu sein. Die Wirkung des kumulierten Diens und auch der dahingegen vergleichsweise geringe Einfluss des konjugierten Diens kann ohne Kenntnis des wahren Desaktivierungsmechanismus nicht eindeutig geklärt werden. Möglicherweise eröffnet die zweite Doppelbindung weitere Reaktionswege zu Polymerisationsreaktionen[Ahm00], die letztendlich wieder zu einem Verkoken bzw. einer Belegung des Katalysators führen würde. beitragen

Amigues et. al.[Ami91] untersuchten an vergleichbaren Systemen ebenfalls den Einfluss einiger Substanzen auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung des Rheniumoxidkatalysators bei der Alkenmetathese. Sie fanden für das konjugierte 1,3-Butadien eine Beschleunigung der desaktivierenden Reaktion in der gleichen Größenordnung. Dennoch könnte der Effekt ebenso durch das stark desaktivierende kumulierte Isomer verursacht werden, welches gewöhnlich als Verunreinigung im 1,3-Butadien anzutreffen ist. Weiterhin fanden sie für Pyridin einen

beschleunigenden Einfluss auf die Desaktivierung, der bei ihnen allerdings deutlich geringer ausfiel und zudem erst 15 Stunden nach der Injektion einsetzte. Eine plausible Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten wurde allerdings nicht gegeben.

Die beschleunigte Desaktivierung des Katalysators durch Wasser steht mit der Instabilität der aktiven Zentren an der Luft in Einklang. Ein *ex situ* aktivierter Katalysator weist nach nur wenigen Minuten an der Umgebungsluft einen nahezu vollständigen Aktivitätsverlust auf, der vermutlich auf Luftfeuchtigkeit oder die Atmosphärenbestandteile Kohlendioxid und Sauerstoff zurückzuführen ist. Amigues et. al.[Ami91] fanden bei Zusatz von 30 ppm Wasser für den Geschwindigkeitskoeffizienten der Desaktivierung eine Zunahme in vergleichbarer Größenordnung. Unklarheit besteht noch über die partielle Irreversibilität der Desaktivierung durch Wasser. Durch Bestimmung des Rheniumgehaltes nach entsprechenden Versuchsreihen müsste geklärt werden, ob der Aktivitätsverlust mit einem Austrag des Aktivmaterials in Zusammenhang steht.

Durch die unterschiedliche Natur allein der beiden Vorgänge Verkokung und Vergiftung ist das Auftreten unterschiedlicher und auch ungeradzahliger Ordnungen, wie sie in der Modellierung der Versuchsergebnisse gefunden wurden, nicht verwunderlich. Bei Versuchsreihen mit desaktivierungsbeschleunigenden Zusätzen wiesen die zum Vergleich dienenden Referenzversuche mit reinem 1-Buten meist andere Ordnungen auf (1,5ter Ordnung) als die Versuche mit Zusatz (1,0ter Ordnung). Zur Wahrung der Vergleichbarkeit wurden jedoch alle Versuche einer Reihe mit der gleichen Reaktionsordnung ausgewertet, da sich sonst zwangsläufig unterschiedliche Geschwindigkeitskoeffizienten ergeben hätten.

Für die beiden Ordnungen (1,0 und 1,5) sprechen zudem einige Bestätigungen in der einschlägigen Literatur. Eine vergleichende Übersicht über die Ergebnisse anderer Autoren an ähnlichen Systemen gibt Tabelle 6-13.

Tabelle 6-13: Ergebnisse vergleichbarer Arbeiten anderer Autoren.

Autor	System	n_D	E_A / kJ mol^{-1}	E_D / kJ mol^{-1}
Amigues et. al. [Ami91]	Ethen/2-Buten in flüssiger Phase an $Re_2O_7/\gamma\text{-}Al_2O_3$	1	41,8-47,7 (10,0-11,4 kcal mol^{-1})	28,0-37,2 (6,7-8,9 kcal mol^{-1})
Spronk et. al. [Spr92]	1-Octen flüssiger Phase an $Re_2O_7/\gamma\text{-}Al_2O_3$ in	1	22,5 ± 3,5	12,0 ± 4,0
Grupp et. al. [Gru91]	1-Buten flüssiger Phase an $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ in	1,5	keine Angabe	keine Angabe
diese Arbeit	1-Buten flüssiger Phase an $Re_2O_7/g\text{-}Al_2O_3$ in	1,5	31 ± 1	39 ± 11

Die berechnete Aktivierungsenergie der desaktivierenden Reaktion von 39 kJ mol^{-1} zeigt eine gute Übereinstimmung mit der von Amigues et. al.[Ami91] gefundenen Aktivierungsenergie für die Kreuzmetathese von 2-Buten mit Ethen von 33 kJ mol^{-1}, ist aber etwas größer als die von Spronk et. al.[Spr92] für die Metathese von 1-Octen gefundene Aktivierungsenergie von 12 kJ mol^{-1}. Jedoch fanden beide Autoren abweichend von den hier vorgestellten Ergebnissen für die Metathesereaktionen jeweils Aktivierungsenergien die zwischen 10 und 13 kJ mol^{-1} über denen der Desaktivierung liegen. Allerdings wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten in beiden Fällen auf Basis einer Desaktivierungskinetik erster Ordnung erhalten. Als Gründe für die abweichenden Ordnungen und Aktivierungsenergien könnten die unterschiedlichen Systeme (siehe Tabelle 6-13) oder die mitunter geringere Datenbasis bei den aufgeführten Arbeiten zu sehen sein.

Als problematisch im Hinblick auf die Modellierung der Ergebnisse und der Bestimmung der Aktivierungsenergie erwies sich zudem die Ermittlung der initialen Aktivität des Katalysators, die zur Berechnung der Geschwindigkeit der Metathese notwendig ist. Zu Beginn der Experimente wurde die Versuchsanlage zwar mit dem maximal möglichen Volumenstrom der Kolbenpumpe befüllt und erst nach Erreichen des Reaktionsdrucks die Fördermenge auf den geplanten Wert reduziert, jedoch waren dafür bereits Zeiten zwischen 10 und 20 Minuten erforderlich. Als Folge daraus konnte der Startpunkt der desaktivierenden Reaktion nicht exakt festgelegt werden. Da sich durch den exponentiellen Abfall zu Beginn der Reaktion die größten Desaktivierungsgeschwindigkeiten bzw. die größten absoluten Aktivitätsänderungen ergeben, wirkt sich eine Verschiebung der Messwerte auf der Abszisse relativ stark auf den durch die Parameteranpassung erhaltenen Geschwindigkeitskoeffizient der Metathese k_1 aus.

Änderungen des Koeffizienten k_1 haben allerdings großen Einfluss auf den Wert des Koeffizienten der Desaktivierungsreaktion k_D.

Ebenfalls kritisch für die Auswertung und Interpretation stellten sich einige systembedingte Unreproduzierbarkeiten der Messergebnisse heraus, die durch die Form der Versuchsführung nicht vermeidbar waren. Beispielsweise führt eine vermutete Inhomogenität der Katalysatorpellets hinsichtlich der Oberflächenbeschaffenheit und der Verteilung des Aktivmaterials aufgrund der sehr geringen verwendeten Katalysatormassen nach einem Wechsel des Katalysators zu gewissen Abweichungen in den Ergebnissen führen. Weiterhin konnte am Beispiel des 1,2-Butadiens gezeigt werden, dass gewisse Substanzen bereits im Spurenbereich die Geschwindigkeit der Desaktivierung signifikant beeinflussen können. Bedauerlicherweise handelt es sich dabei um Substanzen, die zumindest als Verunreinigungen in industriell gewonnenen Alkenen auftreten können und deren Vorhandensein aufgrund einer fehlenden Spurenanalyse auch nicht ausgeschlossen werden konnte. Das in Stahlflaschen zu jeweils 10 L bezogene 1-Buten kann daher nach einem Wechsel der benutzten Stahlflasche ebenfalls zu unreproduzierbaren Ergebnisse führen. Allerdings sollte zumindest bei den Experimenten innerhalb einer Versuchsreihe, die allesamt mit dem gleichen Katalysator und der gleichen Butenflasche durchgeführt wurden eine hinreichende Reproduzierbarkeit gewährleistet sein und somit der Einfluss des variierten Parameters wiedergegeben werden können. Andererseits erschweren diese vermuteten Unreproduzierbarkeiten die Vergleichbarkeit zwischen den Versuchsreihen.

7 Zusammenfassung & Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Desaktivierung eines industriellen Katalysators auf Basis von Rheniumoxid auf Aluminiumoxid (Re_2O_7 auf γ-Al_2O_3) bei der Metathese von 1-Buten sowie der Homologen 1-Penten, 2-Penten und 1-Hexen bei Temperaturen zwischen 40 und 180 °C untersucht. Ein Ziel war die Eruierung unterschiedlicher Einflussfaktoren auf die Geschwindigkeit der Desaktivierungsreaktion. Im Zentrum des Interesses stand dabei insbesondere die Wirkung von Substanzen, die zumindest als Spuren in technisch gewonnenen Alkenen[Ger04] denkbar sind.

Die Selbstmetathese von 1-Buten liefert zunächst die Hauptprodukte Ethen und 3-Hexen. Durch eine parallel verlaufende Isomerisierung wird ein Teil des Edukts zum isomeren 2-Buten umgesetzt, welches in anschließenden Kreuzmetathesen zu den weiteren Produkten Propen und 2-Penten führt. Dem Reaktionssystem überlagert ist die Abnahme der Aktivität des Katalysators, die sich im Bereich von wenigen Stunden bis Tagen bewegt.

Zu diesem Zweck wurde eine automatisierte Versuchsanlage zur Durchführung kontinuierlicher Hochdruck-Experimente aufgebaut, deren zentraler Bestandteil ein miniaturisierter Spinning-Basket-Reaktor für katalytische Experimente unter gradientenfreien Bedingungen darstellt. Mittels einer direkten gaschromatographischen Analyse der unter Druck stehenden Flüssiggase ermöglicht die Versuchsapparatur die zeitaufgelöste Analyse des Produktspektrums unter definierten Reaktionsbedingungen.

7.1 Kinetischen Untersuchungen

Die Metathese von reinem 1-Buten wurde bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Verweilzeit der fluiden Komponenten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Desaktivierung ausübt. Hingegen ergab sich ein signifikanter Einfluss der Temperatur auf die Desaktivierungsgeschwindigkeit. Mit steigender Temperatur nimmt sowohl die Geschwindigkeit der Metathese als auch die der Desaktiverung signifikant zu. Die Metathese von überktitischem 1-Buten setzt aufgrund der hohen kritischen Temperatur (T_c = 146 °C, p_c = 40 bar) diesen Trend fort, ohne einen Nutzen aus den Vorteilen der überkritischen Reaktionsführung ziehen zu können. Durch die Auswertung der Abhängigkeit nach Arrhenius konnten die Aktivierungsenergien der desaktivierenden Reaktion zu 39 ± 11 kJ mol^{-1} und die der Metathese zu 31 ± 1 kJ mol^{-1} bestimmt werden.

Neben den Betriebsbedingungen wurde die Wirkung unterschiedlicher Zusätze auf das Langzeitverhalten des Katalysators eruiert. Zunächst wurden konjugierte und kumulierte Diene (vertreten durch 1,3- und 1,2-Butadien) untersucht, die als Nebenprodukte industriell dargestellter Alkene auftreten können. Hierbei zeigte sich, dass beide Zusätze zu einer Beschleunigung der Desaktivierung führen und kumulierte Systeme einen deutlich größeren Einfluss auf den zeitlichen Aktivitätsverlauf des Katalysators ausüben.

Der vollständige Aktivitätsverlust des Katalysators nach wenigen Minuten an der Umgebungsluft führte zur Untersuchung des Einflusses der Atmosphärenbestandteile Wasser, Sauerstoff und Kohlendioxid. Die Untersuchungen ergaben für die drei Substanzen ebenfalls eine Steigerung der Geschwindigkeit der Desaktivierung, wobei der Einfluss in der Reihenfolge Kohlendioxid < Sauerstoff < Wasser zunimmt.

Die Vermutung einer selektiven Vergiftung der aciden Rheniumzentren durch die organische Base Pyridin bestätigte sich durch einen vollständigen Aktivitätsverlust nach nur wenigen Minuten ab Versuchsbeginn.

Technisch interessanter als die gesamten Ergebnisse, die zu einer Beschleunigung der Desaktivierung führen, sind allerdings die aufgefundenen Möglichkeiten zur Verlangsamung der Desaktivierungsgeschwindigkeit. So konnte festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Desaktivierung durch Zusatz von Ethen abnimmt und sich somit quantitativ mehr Produkte aus der Metathese gewinnen lassen. Einen ebenfalls positiven Einfluss zeigte die Zugabe von Wasserstoff, durch den sich ein signifikant verbessertes Langzeitverhalten des Katalysators erzielen ließ. Möglicherweise liegt die Wirkung des Wasserstoffs in einer partiellen Methanisierung cokeartiger Ablagerungen auf der Oberfläche des Katalysators begründet. Die Berechnung der integral gebildeten Produktmengen zeigte, dass die Turn-over-number des Katalysators keine konstante Größe darstellt, sondern durch die beiden Zusätze merklich gesteigert werden kann. Das weitere untersuchte Reduktionsmittel Kohlenmonoxid übte hingegen keinen Effekt auf den zeitlichen Aktivitätsverlauf des Katalysators aus. Die Erfolge mit den beiden Gasen Ethen und Wasserstoff geben dennoch Hoffung zur möglichen Auffindung weiterer desaktiverungsverlangsamender Zusätze in nachfolgenden Untersuchungen.

Der desaktivierte Rheniumoxidkatalysator kann in der Regel durch eine oxidative Behandlung (mit synthetischer Luft bei 550 °C) ohne Aktivitätsverlust regeneriert werden. Lediglich bei der Desaktivierung durch Wasser kehrte die Katalysatoraktivität nicht wieder auf den ursprünglichen Wert zurück.

Die Ergebnisse zum Einfluss der zugesetzten Substanzen auf die Geschwindigkeit der Desaktivierung sind in Abbildung 7-1 veranschaulicht.

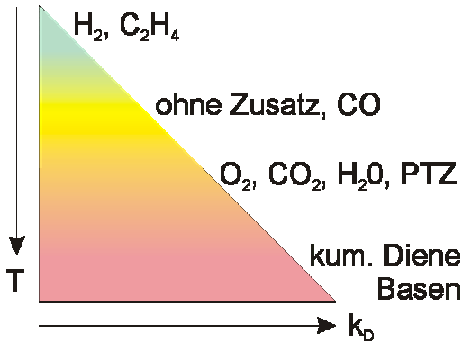


Abbildung 7-1: Veranschaulichung der Einflüsse zugesetzter Substanzen.

7.2 Modellierung der Ergebnisse

Es wurden auf Basis des literaturbekannten Mechanismus der Alkenmetathese zwei chemische Modelle für eine Kombination aus Metathese der Alkene und Desaktivierung des Katalysators vorgeschlagen und daraus unter Einbeziehung des Reaktormodells die kinetischen Gleichungen abgeleitet. Dem Modell unter Einbeziehung der katalytisch aktiven Rheniumcarbene wäre hierbei der Vorzug zu geben, da es direkt in Einklang mit dem heute akzeptierten Mechanismus der Alkenmetathese steht.

Aufgrund der systemimmanenten Komplexität, insbesondere der großen Zahl an Modellparametern und der dahingegen vergleichsweise geringen Datenbasis, konnten die Modelle aus mathematischer sicht nicht vollständig an die experimentellen Daten angepasst werden. Das verzweigte Reaktionssystem, bei dem sämtliche Produkte auf mehreren Reaktionswegen entstehen können und somit zu einer großen Anzahl an zu modellierender Parameter führen, stellte sich dabei als Hauptursache heraus. Daher war eine Bestätigung eines der beiden Modelle bzw. deren Unterscheidung auf diesem Wege nicht möglich.

Die Anpassung der Selbstmetathese des 1-Butens an die beiden Hauptprodukte Ethen und 3-Hexen konnte dagegen erfolgreich durchgeführt werden. Das Modell zeigt bei der Mehrheit aller Experimente eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die ermittelten Parameter stehen im Einklang mit den bereits qualitativ diskutierten Versuchsergebnissen. Die Reaktionsordnung der Desaktivierung wurde bei den gesamten Versuchsreihen entweder zu 1 oder 1,5 ermittelt.

7.3 Spektroskopische Untersuchungen und Oberflächenbestimmung

Ergänzend zu den besprochenen kinetischen Messungen wurden oberflächenspektroskopische Untersuchungen des Katalysators während der desaktivierenden Reaktion des 1-Butens und der Homologen Ethen und Propen mittels der Diffusen-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) untersucht.

Bei den Reaktionen des Katalysators mit den beiden höheren Alkenen ist das Aufwachsen von Banden zu verzeichnen, welche durch infrarot-aktive Adsorbate verursacht werden. Die Kinetik des Bandenwachstums scheint durch den zeitlichen Verlauf und das zu erahnende Sättigungsverhalten nach längeren Versuchszeiten mit der Kinetik der Desaktivierung in Zusammenhang zu stehen. Bei der Metathese von Ethen waren hingegen keine charakteristischen Banden zu beobachten. Eine Zuordnung der Banden zu Schwindungsmodi potentieller Adsorbate wurde anhand der spezifischen Wellenzahlbereiche durchgeführt und spricht ebenfalls für eine Belegung der Katalysatoroberfläche durch polymere Nebenprodukte und möglicherweise eine zusätzliche Reduktion der aktiven Rheniumzentren.

Die Informationen zur Akkumulation von Adsorbaten stehen mit einer Verringerung der spezifischen Oberfläche der Katalysatoren (durch Physisorption von Stickstoff) in Einklang. Der Oberflächenverlust nach wiederholtem Einsatz beträgt bei komplett desaktivierten Katalysatoren zwischen 12 und 30 %. Die Abnahme der Oberfläche korreliert allerdings nicht mit dem vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität des Katalysators. In Einklang mit der Wiedergewinnung der Aktivität nach oxidativer Behandlung nimmt auch die spezifische Oberfläche bei der Regeneration wieder zu.

Ergebnisse der beiden letzten Abschnitte sind in Abbildung 7-2 anschaulich dargestellt.

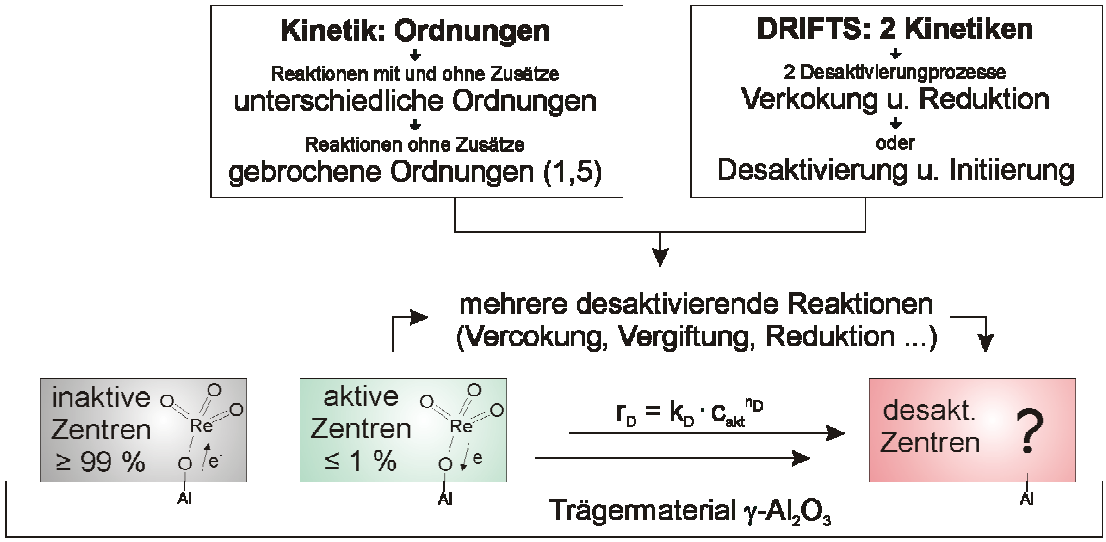


Abbildung 7-2: Anschauliche Zusammenfassung der Ergebnisse.

7.4 Ausblick

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben Fragen offen gelassen, die aufgrund des zeitlich begrenzten Rahmens der Arbeit nicht mehr beantwortet werden konnten.

So wäre insbesondere bei den Versuchen mit hoher Desaktivierungsgeschwindigkeit eine Untersuchung mit alternativen Analysenmethoden mit höherer zeitlicher Auflösung (IR, MS) interessant, um die Kinetik der Desaktivierung in diesen Fällen genauer zu quantifizieren. Unklarheit besteht weiterhin über die Irreversibilität der Desaktivierung durch Wasser. Durch Bestimmung des Rheniumgehaltes nach entsprechenden Versuchsreihen müsste geklärt werden, ob der Aktivitätsverlust mit einem Austrag des Aktivmaterials in Zusammenhang steht. Zudem geben die viel versprechenden Ergebnisse mit Wasserstoff und Ethen auch Hoffnung zur Auffindung anderer Zusätze, die eine weitere Verringerung der Desaktivierungsgeschwindigkeit ermöglichen könnten.

Weitere mechanistische Details der desaktivierenden Reaktion könnten möglicherweise aus den oberflächenspektroskopischen Untersuchungen des Katalysators erhalten werden. Für zukünftige Arbeiten wäre insbesondere interessant, den Einfluss der Temperatur auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Peaks zu eruieren, um so unter Umständen weitere Zusammenhänge zu den kinetischen Untersuchungen aufzufinden und eine Bestimmung der Aktivierungsenergie mittels dieser speziellen spektroskopischen Technik zu ermöglichen. Weiterhin wären eine Korrelation der desaktivierungsverlangsamenden Eigenschaften des zudosierten Wasserstoffs sowie beispielsweise der Wirkung zugesetzten Ethens durch Versuche mit entsprechenden Mischungen zu untersuchen.

Für eine direkte Vergleichbarkeit der Kinetiken aus den Untersuchungen im Spinning-Basket-Reaktor und der DRIFTS stören die unterschiedlichen Druckbereiche (Flüssig- und Gasphase) der beiden experimentellen Techniken. Hierzu wäre für die Zukunft eine Modifikation des Versuchsaufbaus der DRIFTS im Hinblick auf eine angegliederte Produktanalytik auf Basis chromatographischer oder massenspektrometrischer Methoden wünschenswert, um die Bandenintensität direkt mit dem Grad der Desaktivierung korrelieren zu können.

8 Anhang

8.1 Literatur

Artikel wissenschaftlicher Zeitschriften

[Ada80] Adam, G. J. A.; Davies, S. G.; Ford, K. A.; Ephritikhine, M.; Todd, P. F.; Green, M. L. H. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 15-24.

[Ahm99] Ahmed, M.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Cramp, S. M.; Procopiou, P. A. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 8657-8662.

[Ahm00] Ahmed, M.; Arnauld, T.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Flack, K.; Procopiou, P. A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 551-553.

[Ait05] Aitken, S. G.; Abell, A. D. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 3-13.

[Ami90] Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Lai, C.C.; Liu, Y.H.; Pan, J.M. *Hydrocarbon Process., Int. Ed.* **1990,** *69*, 79-80.

[Ami91] Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Hong; C. T.; Lai, C. C.; Liu, Y. H. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 39-50.

[And86] Andreini, A.; Xu, X.; Mol, J.C. *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 31-40.

[And91] Andreini, A. *J. Mol. Catal.* **1991,** *65*, 359-376.

[Arn85] Arnoldy, P.; Bruinsma, O.S.; Moulijn, J.A. *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 111-123.

[Arn85b] Mitra, B.; Gao, X.; Wachs, I.E.; Hirt, A.M.; Deo, G. *PCCP*, **2001**, *3*, 1144-1152.

[Ast05] Astruc, D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42-56.

[Bai99] Baiker, A. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 453-473.

[Ban64] Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170-173.

[Ban82] Banks, R. L.; Banasiak, D. S.; Hudson, P. S.; Norell, J. R. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 21-33.

[Bar82] Bartholomew, C. H. *Cat. Rev.-Sci. Eng.* **1982**, *24*, 67-111.

[Bar83] Bartholomew, C. H.; Sorensen, W. L. *J. Catal.* **1983**, *81*, 131-141.

[Bar84] Bartholomew, C. H. *Chem. Eng.* **1984**, *91*, 96-112.

[Bea50] Beattie, J. A.; Marple, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1449-1452.

[Ber77] Berndt, H.; Mehner, H.; Voelter, J.; Meisel, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *429*, 47-58.

[Bis61] Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chem. Eng. Sci.* **1961**, *16*, 189-201.

[Bis62] Froment, G. F.; Bischoff, K. B. *Chem. Eng. Sci.* **1962**, *17*, 105-114.

[Boe86] Xiaoding, X.; Boelhouwer, C.; Benecke, J. I.; Vonk, D.; Mol, J.C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 1945-1953.

[Buf95] Buffon, R.; Schuchardt, U.; Abras, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1995**, *91*, 3511-3517.

[Buf97] Buffon, R.; Jannini, M. J. D. M.; Abras, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 137-181.

[Bui01] Buijsman, R. C.; van Vuuren, E.; Sterrenburg, J. G. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3785-3787.

[Cal67] Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327-3329.

[Cal68] Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133-4140.

[Cha71] Herisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.

[Cha88] Chaumont, P.; John, C. S. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 317-328.

[Con02] Connon, S. J.; Dunne, A. M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3835-3838.

[Coo74] Cooper, N. J.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, *18*, 761-762.

[Cos98] Cosyns, J.; Chodorge, J.; Commereuc, D. *Hydrocarbon Process., Int. Ed.* **1998**, *77*, 61-66.

[Dan88] Danilyuk, A. F., Kuznetsov, V. L., Shmachkov, V. A., Kochubey, D. I., Chuvilin, A. L. and Yermakov, Y. I. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 209-228.

[Div04] Diver, S. T.; Giessert, A. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317-1382.

[Dro00] Drochner, A.; Fehlings, M.; Krauss, K.; Vogel, H. *Chem. Eng. Technol.* **2000**, *23*, 319-322

[Ell83] Ellison, A., Coverdale, A. K.; Dearing, P. F. *Appl. Catal.* **1983**, *8*, 109-121.

[Ell86] Ellison, A.; Bickerstaffe, A.; Diakun, G.; Worthington, P. *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 67-77.

[Eng82] Engelhardt, J. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1982**, *111*, 465-475.

[Eph76] Ephritikhine, M.; Green, M. L. H.; MacKenzie, R. E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, *16*, 916-921.

[Eph76b] Ephritikhine, M.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, *22*, 926-927.

[Ern04] Ernst, S. *mündliche Mitteilung auf NDCat 2004*, Saarbrücken, **2004**.

[Far80] Farona, M. F.; Tucker, R. L. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 85-90.

[Fis76] Fischer, E. O.; Held, W. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, C59-C62.

[For99] Forzatti, P.; Lietti, L. *Catal. Today*, **1999**, *52*, 165-181.

[Fra82] Frank, J.P.; Martino, G. in Figueiredo, J.L. *Progress in Catalyst Deactivation, NATO Advances Study Institute series E*, 54, Nijhoff, Boston, **1982**, 355.

[Für97] Furstner, A.; Koch, D.; Langemann, K.; Leitner, W.; Six, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2466-2469.

[Für00] Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.

[Für01] Fürstner, A.; Ackermann, L.; Karsten, B.; Hori, H.; Koch, D.; Langemann, K.; Liebl, M.; Six, C.; Leitner, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9000-9006.

[Geu75] Geus, J.W. in Kuczynski, G.C. *Sintering and Catalysis, Material Science Research*, 10, Plenum Press, New York, **1975**, 29.

[Gru72] Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538-2540.

[Gru73] Biefeld, C.G.; Eick, H.A.; Grubbs, R.H. *Inorg. Chem.*; **1973**, *12*, 2166-2170.

[Gru80] Grubbs, R. H.; Swetnick, S. J. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 25-36.

[Gru91] Grupp, T.; Kohl, V.; Schaefer, H.; Hofmann, H. *Appl. Catal.* **1991**, *76*, 61-77.

[Gru01] Sanford, M. S., Love, J. A. and Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.

[Gru04] Grubbs, R. H. *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7117-7140.

[Hab95] Haber, J.; Block, J. H.; Delmon, B. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1257-1306.

[Har88] Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E.; Horsley, J. A.; Via, G. H. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 15-36.

[Hec72] Heck, R. F.; Nolley, J. P. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.

[Hua91] Xu, Y.; Huang, J.; Lin, Z.; Guo, X. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 275-285.

[Imh85] Xiaoding, X.; Imhoff, P.; van den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *5*, 273-275.

[Iwa85] Iwasawa, Y.; Kubo, H.; Hamamura, H. *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 191-208.

[Kap77] Kapteijn, F.; Bredt, L. H. G.; Mol, J. C. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1977**, *96*, 139-140.

[Kap80] Kapteijn, F. *Dissertation,* Amsterdam, **1980**.

[Kat75] Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.

[Kaw88] Kawai, T.; Goto, H.; Yamazaki, Y.; Ishikawa, T. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*,

157-172.

[Ker79] Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A.; Thomas, R. *J. Catal.* **1979**, *56*, 279-283.

[Kin99] Kingsbury, J. S.; Harrity, J. P. A.; Bonitatebus, P. J. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.

[Lav76] Laverty, D. T.; Rooney, J. J.; Stewart, A. *J. Catal.* **1976**; *45*, 110-113.

[Leg42] Legatski, T. W. *J. Ind. Eng. Chem.* **1942**, *34*, 1240-1243.

[Max51] Maxted, E. B. *Adv. Catal.* **1951**, *2*, 129-178.

[Mcc79] McCarty, J. G.; Wise, H. *J. Catal.* **1979**, *57*, 406-416.

[Mcc91] McCoy, J. R.; Farona, M. F. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 51-58.

[Mcm74] McMurry, J. E.; Fleming, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4708-4709.

[Mic04] Michrowska, A.; Bujok, R.; Harutyunyan, S.; Sashuk, V.; Dolgonos, G.; Grela, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318-9325.

[Mil50] Mills, G. A.; Boedeker, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1554-1560.

[Mol85] Xiaoding, X.; Mol, J. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *10*, 631-633.

[Mol99] Mol, J. C. *Catal. Today*, **1999**, *51*, 289-299.

[Mol04] Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39-45.

[Mou88] Moulijn, J. A.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 1-14.

[Nak77] Nakamura, R.; Echigoya, E. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1977**, *96*, 31-34.

[Nak82] Nakamura, R.; Echigoya, E. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 147-156.

[Ngu95] Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 195-200.

[Ocn94] O'Connor, P.; Pouwels, A.C. in Delmon, B.; Froment, G.F. *Catalyst Deactivation 1994*, Elsevier, Amsterdam, **1994**, 129.

[Ols76] Olsthoorn, A.A.; Boelhouwer, C. *J. Catal.* **1976**, *44*, 197-206.

[Ols76b] Olsthoorn, A.A.; Boelhouwer, C. *J. Catal.* **1976**, *44*, 207-216.

[Ost01] Ostrovskii, N. M. *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 317-325.

[Par98] Pariya, C.; Jayaprakash, K. N.; Sarkar, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *168*, 1-48.

[Paz99] Pazè, C., Sazak, B., Zecchina, A.; Dwyer, J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 9978-9986.

[Per65] Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 220-230.

[Per97] Pernerstorfer, J.; Schuster, M.; Blechert, S. *Chem. Commun.* **1997**, *20*, 1949-1950.

[Pet71] Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7087-7088.

[Pin66] Pines, H.; Manassen, J. *Adv. Catal.* **1966**, *16*, 49-93.

[Psc99] Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2481-2484.

[Ryc01] Ryczkowski, J. *Catal. Today*, **2001**, *68*, 263-381.

[Sch88] Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.

[Sch90] Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.

[Sch98] Schekler-Nahama, F.; Clause, O.; Commereuc, D.; Saussey, J. *Appl. Catal., A* **1998**, *167*, 247-256.

[Sch01] Schuster, M.; Blechert, S. *Chem. unserer Zeit*, **2001**, *35*, 24-29.

[Sem76] Sempels, R. E.; Rouxhet, P. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 263-273.

[She78] Sherman, E. O. Jr.; Schreiner, P. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, *6*, 223-224.

[She92] Sheu, F. C., Hong, C. T., Hwang, W. L., Shih, C. J., Wu, J. C.; Yeh, C. T. *Catal. Lett.* **1992**, *14*, 297-304.

[Sib91] Sibeijn, M.; Spronk, R.; van Veen, J. A. R.; Mol, J. C. *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 201-208.

[Sib91b] Sibeijn, M.; Mol, J. C. *Appl. Catal.* **1991**, *67*, 279-295.

[Sib94] Sibeijn, M.; van Veen, J. A. R.; Bliek, A.; Moulijn, J. A. *J. Catal.* **1994**, *145*, 416-428.

[Spr91] Spronk, R.; Andreini, A.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 219-235.

[Spr92] Spronk, R.; Dekker, F. H. M.; Mol, J. C. *Appl. Catal.* **1992**, *83*, 213-233.

[Sub01] Subramaniam, B. *Appl. Catal., A*, **2001**, *212*, 199-213.

[Tar97] Tarasov, A. L., Shelimov, B. N., Kazansky, V. B. and Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, *115*, 219-228.

[Rou02] Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News*, **2002**, *80*, 34-38.

[Ver77] Verkuijlen, E.; Kapteijn, F.; Mol, J. C.; Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, *7*, 198-199.

[Voo45] Voorhies, A. *J. Ind. Eng. Chem.* **1945**, *37*, 318-322.

[Vuu92] Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Oskam, A. *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 263-285.

[Was00] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.

[Wea00] Weatherhead, G. S.; Ford, J. G.; Alexanian, E. J.; Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1828-1829.

[Wei86] Xu, Y.; Wie, X.; Shi, Y.; Zhang, Y.; Guo, X. *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 79-89.

[Wei97] Weiss, K.; Michel, A.; Auth, E.-M.; Bunz, U. H. F.; Mangel, T.; Muellen, K.

Angew. Chem., Int. Ed. **1997**, *36*, 506-509.

[Wes98] Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493.

[Wib81] Wiberg, K. B.; Wasserman, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *130*, 6563-6566.

[Wug98] Wu, G., Bartlett, B.; Tysoe, W. T. *J. Catal.* **1998**, *173*, 172-176.

[Xux86] Xu, X.; Boelhouwer, C.; Vonk, D.; Benecke, J. I.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal.* **1986,** *36*, 47-66.

Lehrbücher und Nachschlagewerke

[Bae99] Baerns, M.; Hofmann, H.; Renken, A.; Falbe, J.; Fetting, F. *Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1: Chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

[But88] Butt, J.B.; Petersen, E.E. *Activation, Deactivation and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, San Diego, **1988**.

[Cor03] Cornils, B.; Herrmann, W. A.; Schlögl, R.; Wong, C.-H. *Catalysis from A to Z*, Wiley-VCH, Weinheim, *2003*.

[CRC03] Lide, David R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, London, 84th Edition, **2003**.

[Ert97] Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.

[Hes95] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 5. Auflage, **1995**.

[Hol95] Holleman, A., Fr.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Gruyter, Berlin, **1995**.

[Lev98] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, West Sussex, **1998**.

[Ull95] Ullmann, F. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1995**.

[VDI97] *VDI Wärmeatlas*, Springer Verlag, Heidelberg, 8. Auflage, **1997**.

[Vog02] Vogel, G. H. *Verfahrensentwicklung*, Wiley-VCH, , Weihnheim, 1. Auflage, **2002**.

[Wei99] Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **1999**.

[Wei03] Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH,

Weinheim, 4th Edition, **2003**.

[Lei84] Leibnitz, E.; Struppe, H.G. *Handbuch der Gaschromatographie*; Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1984**.

elektronische Quellen

[Asp01] Stoffdatenberechnung mit AspenPlus, AspenTech Inc., Modell NRTL, Zwischenwerte interpoliert, Version 11.1, **2001**.

[Flu04] Fluidat on the Web, http://www.fluidat.com, Bronkhorst High-Tech BV, Version 1.12, **2004**.

[Ger04] Standardspezifikation 1,3-Butadien, Gerling, Holz & Co. Handels GmbH, Spez. 2200.007, **2004**.

[Ull02] Ullmann, F. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry-Electronic Release*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

8.2 Abkürzungen und Formelzeichen

8.2.1 Verwendete Formelzeichen

lateinische Formelzeichen		**Einheit**
a_i	Peakfläche der Komponente i	µV·min
af_i	Peakflächenanteil der Komponente i	%
A_i	Ausbeute der Komponente i	% (mol mol^{-1})
Bo	Bodensteinzahl	-
c_i	Konzentration der Komponente i	mol L^{-1}
c_M	Konzentration der Markierungssubstanz	mol L^{-1}
$c_{M,0}$	Ausgangskonzentration der Markierungssubstanz	mol L^{-1}
d	Durchmesser	mm
D_i	(Selbst-)Diffusionskoeffizient der Substanz i	m^2 s^{-1}
E	Verweilzeitverteilung	-
F	Verweilzeitsumme	-
l	Länge	mm
m_i	Masse der Substanz i	g
m_{Kat}	Katalysatormasse	mg
$\dot{m}$	Massenstrom	mg min^{-1}

$\dot{m}_{Feed}$	Fördermenge (geförderte Masse pro Zeit)	mg min^{-1}
n_j	Ordnung der Reaktion j	-
n_D	Ordnung der Desaktivierungsreaktion	-
n_i	Stoffmenge der Substanz i	mol
n_M	Stoffmenge der Markierungssubstanz	mol
p	Druck	bar
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j	$(mol\ L^{-1})^{1-n}\ s^{-1}$
t	Zeit	min
t_{tot}	Totzeit	min
T	Temperatur	°C
u	mittlere Strömungsgeschwindigkeit	m s^{-1}
U_E	Umsatz des Edukts E	
V	Volumen	mL
V_m	molares Volumen	L mol^{-1}
V_R	Volumen des Reaktors	mL
$\dot{V}$	Volumenstrom	µL min^{-1}
$\dot{V}_{Feed}$	Fördermenge des Feeds	µL min^{-1}
w_i	Massenanteil der Komponente i	g g^{-1}
WHSV	Katalysatorbelastung	g g_{Kat}^{-1} h^{-1}
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i, in Flüssigphase	mol mol^{-1}
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i, in Gasphase	mol mol^{-1}

griechische Formelzeichen		**Einheit**
φ_i	Volumenanteil der Komponente i	L L^{-1}
ν_{ij}	stöch. Koeffizient der Substanz i in der Reaktion j	-
θ	relative Verweilzeit	-
ρ	Dichte	g cm^{-3}
ρ_i	partielle Dichte der Komponente i	g cm^{-3}
τ	hydrodynamische Verweilzeit	min

8.2.2 Verwendete Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AOO	α-Olefin-Oligomere
AOS	α-Olefin-Sulfonate
BET	Oberflächenbestimmung nach Brunnauer, Emmet und Teller
CDS	Chromatography Data System
CM	Kreuzmetathese
COM	Component Object Model
DMF	Dimethylformamid
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HDS	Hydrodesulforierung
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma
IDE	Integrated Development Enviroment
LAO	Lineare α-Olefine
FTIR	Fourier Transformation Infrarot (Spektroskopie)
ID	Innendurchmesser
MES	Mesitylen-Gruppe
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl-*tert*-butylether
NHC	N-heterocyclische Carbene
NMP	N-Methylpyrrolidon
PFA	Perfluoroalkoxy
PID	Prozessregler mit proportional, integral und differential Anteil
PLOT	Porous Layer Open Tubular
PSA	Phthalsäureanhydrid
PTZ	Phenothiazin
RCM	Ringschlussmetathese
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROM	Ringöffnende Metathese
ROMP	Ringöffnende Metathese Polymerisation
RON	Research Octane Number
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute

TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TON	Turn-over-number
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
VB	Visual Basic
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

8.3 Chemikalien und Geräte

8.3.1 Verwendete Geräte und Software

Chromatograph	Dani	GC Monocolumn
Chromatograph	Shimadzu	GC17A
Chromatographiesoftware	Varian Inc.	Galaxie Workstation
Chromatographiehardware	Varian Inc.	MIB 800
HPLC Pumpe	Bischoff Analysentechnik	SDU 2250
Waage	Mettler Tolledo	PG-6002-5
Sorptionsmessgerät	Quantachrom Partikelmesstechnik	Autosorb-3B
Prozesssimulation	AspenTech Inc.	Aspen Plus 11.1
Leitfähigkeitsmesszelle	TU Darmstadt	Eigenkonstruktion
Leitfähigkeitsmessgerät	WTW	LF 537
Entwicklungsumgebung	Inprise	Delphi 7
Entwicklungsumgebung	Microsoft	Visual Studio .NET
Entwicklungsumgebung	National Instruments Inc.	LabVIEW 7.1
DRIFTS Messzelle	TU Darmstadt	Eigenkonstruktion
Spektrometer	BioRad	FTS 175 C
Spektrometersoftware	DigiLab	Win-IR Pro 3.4.2.025
Messdatenerfassung	National Instruments Inc.	PCI-6025E
Drucksensor	Wika	Microtronic M-11
Prozessregler	Eurotherm	Serie 818P4
Temperaturanzeige	Hengstler	grado 901
Probendosierventil	Siemens	PFDV - Flüssigdosierventil

8.3.2 Verwendete Chemikalien

Substanz	CAS Nr.	Bezugsquelle
1,2-Butadien	[590-19-2]	BASF
1,3-Butadien	[106-99-0]	Messer Griesheim
1-Buten	[106-98-9]	Gerling & Holz
1-Buten	[106-98-9]	Gerling & Holz
Ethen	[74-85-1]	Messer Griesheim
Helium	[7440-59-7]	Messer Griesheim
1-Hexen	[592-41-6]	Chemikalienfonds
Kohlendioxid	[124-38-9]	Messer Griesheim
Kohlenmonoxid	[630-08-0]	Messer Griesheim
Molekularsieb 3A	[308080-99-1]	Acros Organics
n-Pentan	[109-66-0]	Acros Organics
1-Penten	[109-67-1]	Acros Organics
2-Penten	[109-68-2]	BASF
Phenothiazin	[92-84-2]	Acros Organics
Propen	[115-07-1]	BASF
Sauerstoff	[7782-44-7]	Messer Griesheim
Stickstoff	[7727-37-9]	Messer Griesheim
synthetische Luft	-	Messer Griesheim
Wasserstoff	[1333-74-0]	Messer Griesheim

8.4 Begleitende Untersuchungen

8.4.1 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM)

In Folgenden finden sich einige ausgewählte rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des untersuchten Katalysators vor und nach der desaktivierenden Reaktion mit 1-Buten und 1-Penten.

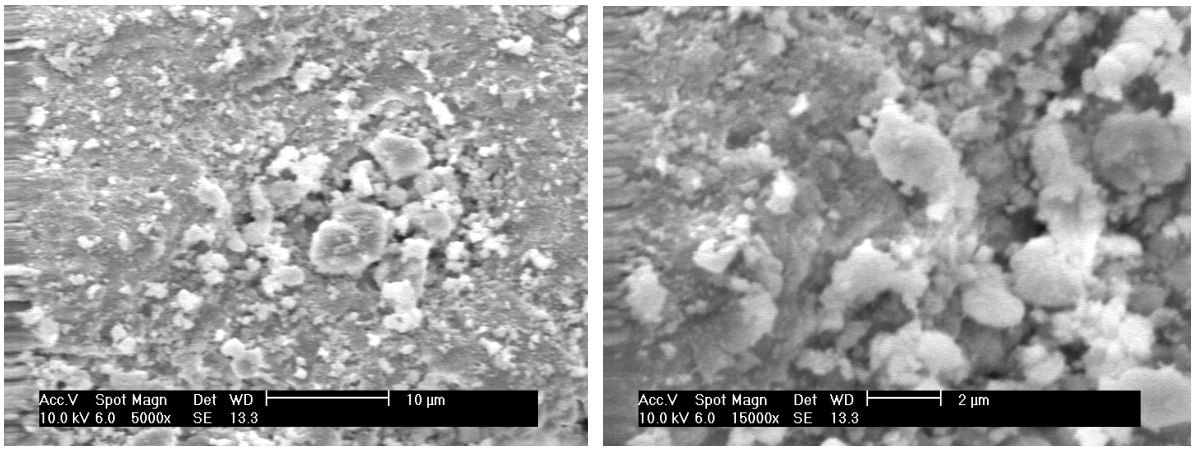


Abbildung 8-1: Unbehandelter Katalysator (5000 und 15000fach).

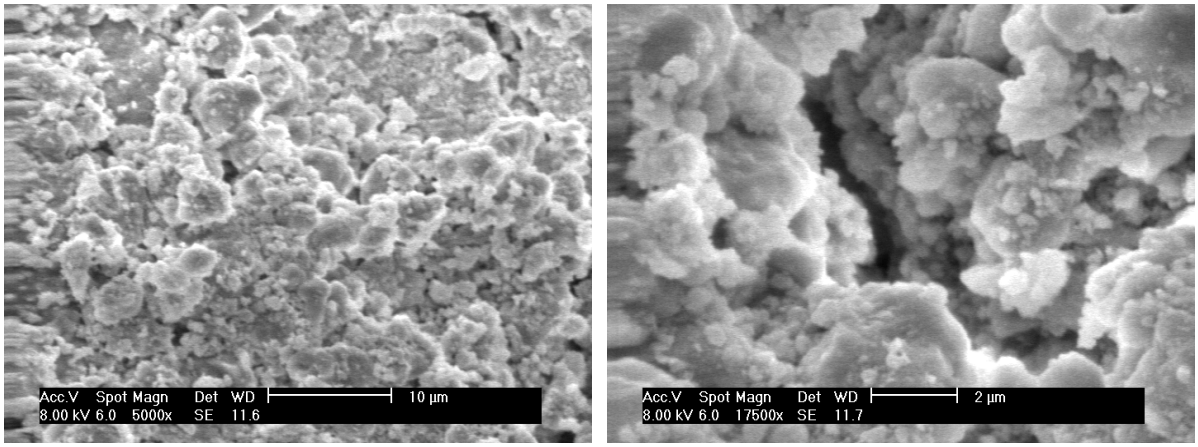


Abbildung 8-2: Katalysator nach Versuchsreihe mit reinem 1-Buten (5000 und 17500fach).

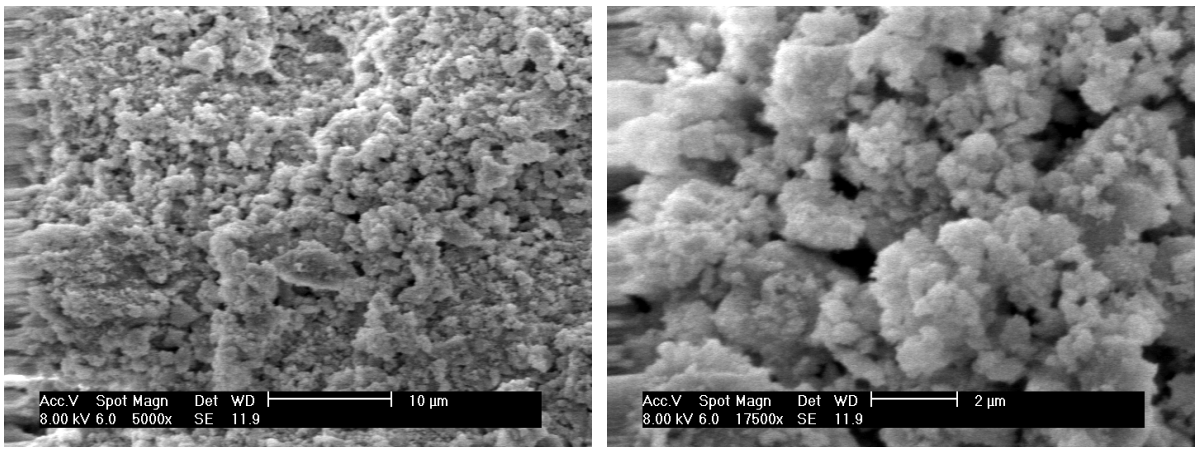


Abbildung 8-3: Katalysator nach Versuchsreihe mit reinem 1-Penten (5000 und 17500fach).

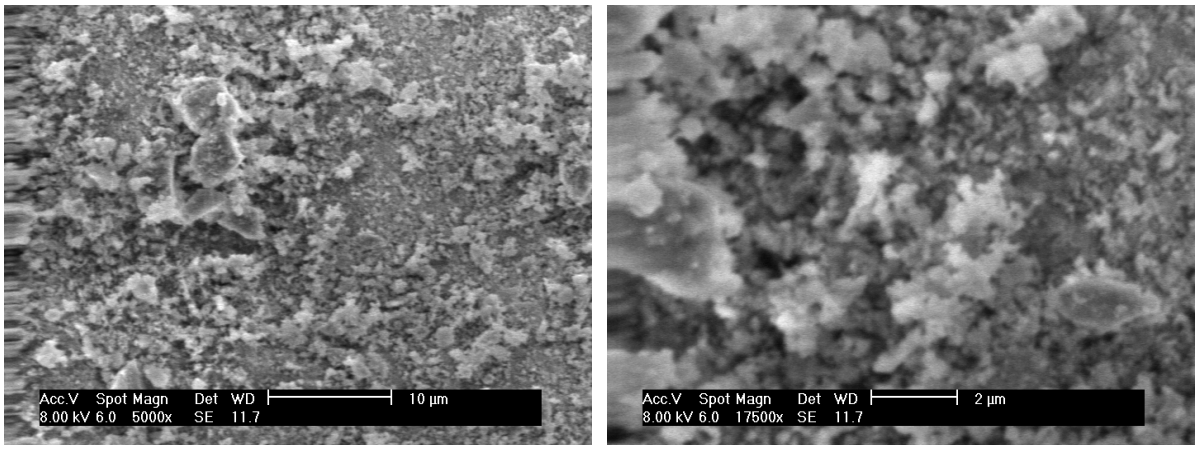


Abbildung 8-4: Ausbauprobe der BASF AG nach Versuch mit 1-Buten (5000 und 17500fach).

8.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

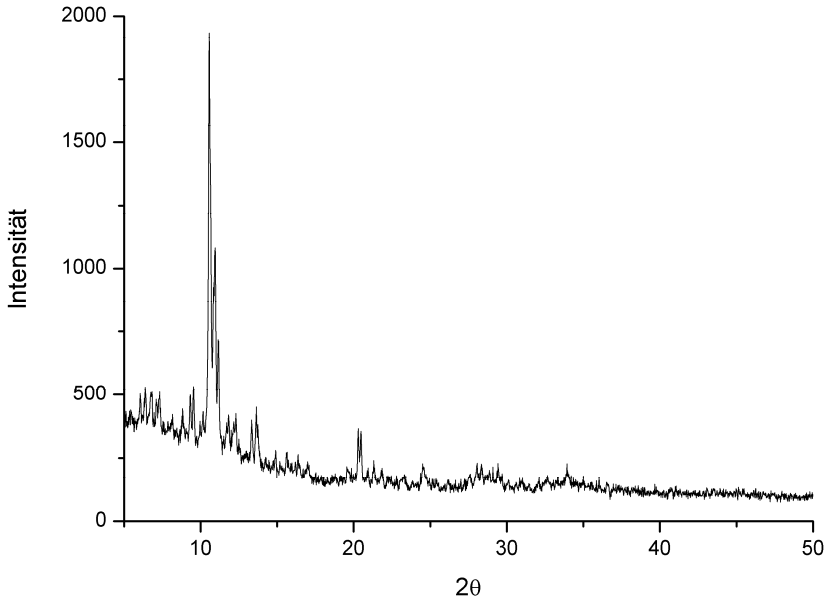


Abbildung 8-5: XRD, unbehandelter Katalysator nach der Präparation.

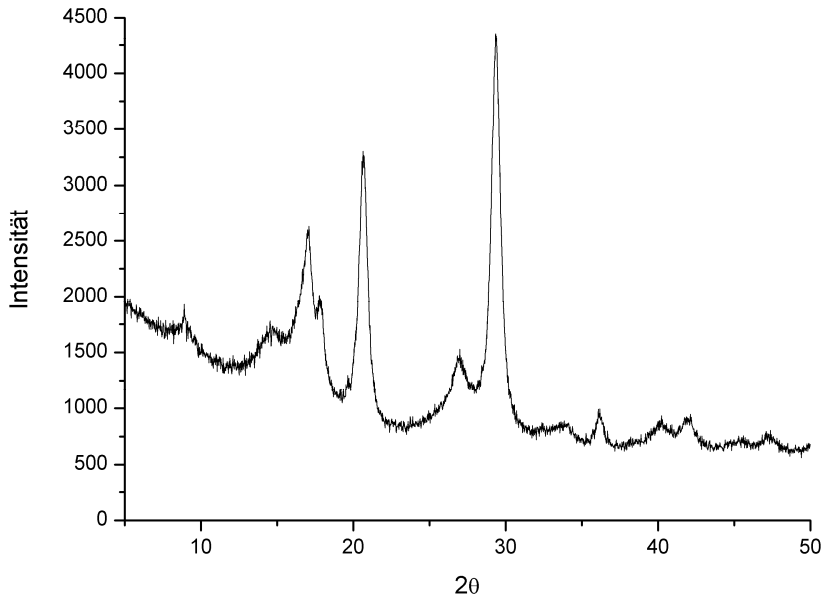


Abbildung 8-6: XRD, aktivierter Katalysator nach 2 h bei 550 °C unter synth. Luft.

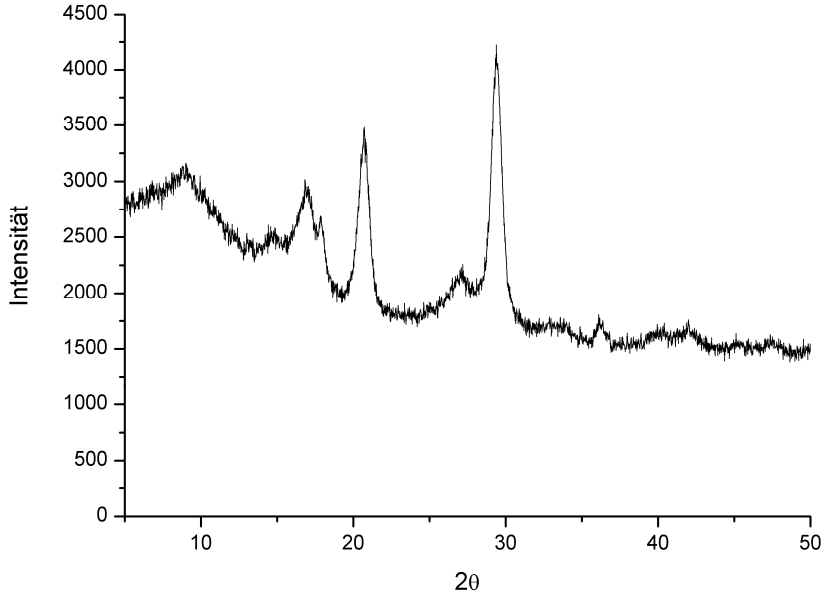


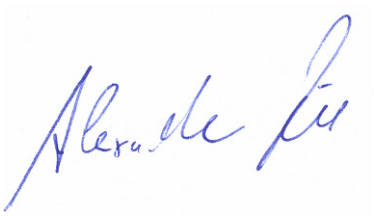
Abbildung 8-7: XRD, desaktivierter Katalysator nach mehreren Experimenten mit 1-Buten.

Dipl.-Ing. Alexander Zipp
Gottfried-Keller Str. 5
64646 Heppenheim

21.06.2005

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



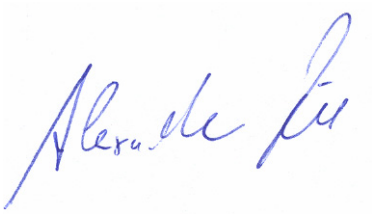
Alexander Zipp

Dipl.-Ing. Alexander Zipp
Gottfried-Keller Str. 5
64646 Heppenheim

21.06.2005

Erklärung über weiteren Promotionsversuch

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.



Alexander Zipp

Lebenslauf

Persönliche Daten

geboren am	29.01.1976 in Heppenheim a. d. Bergstr.
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1982 bis 1986	Grundschule, Niebelungenschule in Heppenheim
1986 bis 1992	Realschule, Martin-Buber Schule in Heppenheim *Abschluss: Mittlere Reife*
1992 bis 1995	Gymnasium, Starkenburg-Gymnasium in Heppenheim *Abschluss: Allgemeine Hochschulreife*

Wehrdienst

07/1995 bis 04/1996	Grundwehrdienst Teilstreitkraft Heer, 4. ABC Abw Btl 750 in Bruchsal

Studium

10/1996 bis 11/2001	Studium der Chemie, Technische Universität Darmstadt
06/1998 bis 07/1998	Hauptvertiefungspraktikum Untersuchungen zur Kopplung einer Mikroströmungswaage mit einem Quadrupol-Massenspektrometer
04/2001 bis 11/2001	Diplomarbeit Heterogen-katalysierte Hydrierung in überkritischem Wasser (Dehydratisierung von Cyclohexanol zu Cyclohexen un dessen heterogen-katalysierte Hydrierung zu Cyclohexan mit in-situ erzeugtem Wasserstoff) *Abschluss: Dipl.-Ing. Chemie*

11/2001 bis 2005	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. H. Vogel am Ernst-Berl-Institut für Technischen und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt Untersuchungen zur Katalysatordesaktivierung bei der Rheniumoxid-katalysierten Metathese von 1-Buten in flüssiger Phase. *angestrebter Abschluss: Dr.-Ing. Chemie*

Studienbegleitende Tätigkeiten

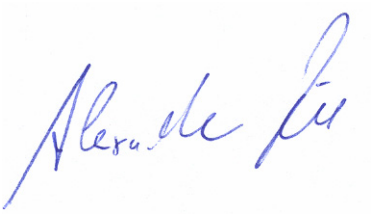
1996 bis 1998	mehrere Anstellungen (Semesterferien) IT-Abteilung der Langnese Iglo GmbH in Heppenheim Systemadministration und Applikationserstellung
1998 bis 2000	Studentische Hilfskraft Betreuung von Praktika in organischer und anorganischer Chemie and der TU Darmstadt
1998	Studentische Hilfskraft Erstellung der Homepage des Institutes für Organische Chemie der TU Darmstadt
05/1999	Sachkenntnisprüfung nach §5 der ChemVerbotsV
03/2000	Projektierung einer Produktionsanlage zur Nitrierung von Toluol

Beruflicher Werdegang

seit 11/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Ernst Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt
Lehre	Planung und Betreuung einer Diplomarbeit sowie einiger Hauptvertiefungsarbeiten, Betreuung von Versuchen im Grundpraktikum für Chemische Technologie

Forschung	Entwurf und Aufbau einer Versuchsanlage zur Durchführung heterogen katalysierter Reaktionen in einem Spinning-Basket-Reaktor unter hohen Drücken, begleitende Untersuchung des Katalysatorsystems mittels Transienter Methoden und DRIFT-Spektroskopie, Untersuchungen zu katalysierten und unkatalysierten Epoxidierung von Cyclohexen in überkritischem Kohlendioxid, Studien zur Chemie und Katalyse in überkritischen Medien

Heppenheim, den 02.06.2005



Alexander Zipp