

Optimale Reaktionsführung durch Reaktor-Tandems am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Dodecen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von M.Sc. Michael Jokiel

geb. am 31.10.1988

in Bad Neustadt a.d. Saale

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Promotionskommission:

Prof. Dr.-Ing. habil. Andreas Seidel-Morgenstern (Vorsitz)

Prof. Dr.-Ing. habil. Christof Hamel (Gutachter)

Prof. Dr.-Ing. habil. Kai Sundmacher (Gutachter)

Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt (Gutachter)

eingereicht am: 21. Juli 2020

Promotionskolloquium am: 24. November 2020

Kurzzusammenfassung

Durch die immer knapper werdenden Rohstoffe müssen verfahrenstechnische Stoffwandlungsprozesse dahingehend optimiert werden, dass möglichst viel des eingesetzten Eduktes in das Zielprodukt umgewandelt wird. Die Optimierung der Reaktionsführung ist im Falle von Reaktionsnetzwerken besonders gewinnbringend, da die Bildung von unerwünschten Folge- und Nebenprodukten stark verringert werden kann. Mittels innovativer Methoden wurden computergestützt viele neuartige Prozess- und Reaktionsführungsstrategien entwickelt, doch nur die wenigsten davon werden tatsächlich in die Praxis überführt und überprüft. Die vorliegende Arbeit stellt eine Ausnahme dar, in der zwei in-silico ausgelegte Reaktor-Tandems zur Umsetzung der optimalen Reaktionsführung apparativ realisiert, experimentell charakterisiert und verglichen werden.

Den Grundstein hierzu legten Kaiser et al. (2017), die für die Hydroformylierung von 1-Dodecen zwei Reaktor-Tandems auslegten, um die Selektivität des Zielproduktes Tridecanal bei hohen Umsätzen zu maximieren. Beide Reaktor-Tandems wurden im Rahmen dieser Arbeit konstruiert, in eine Miniplant integriert und mit geschlossenem Katalysatorkreislaufstrom betrieben. Für die Rückgewinnung des hochselektiven homogenen Katalysators wurde ein thermomorphes Lösungsmittelsystem verwendet womit der Katalysator mittels Flüssig/Flüssig-Trennung zurückgewonnen werden kann. Damit beide Reaktor-Tandems miteinander verglichen werden können, wurden einzelne Prozessparameter fixiert. Dies ermöglicht weiterhin den direkten Vergleich zum bisherigen Benchmark-Prozess, bei dem ein einzelner kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (CSTR) verwendet wurde.

Die Reaktor-Tandems bestehen aus a) einem Wendelrohrreaktor (HC_{TR}) gefolgt von einem CSTR sowie b) einem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor (RSBR) gefolgt von einem CSTR. Die Reaktoren wurden nach den Vorgaben von Kaiser et al. (2017) konstruiert und zeichnen sich durch ein innovatives Design aus, wodurch der Reaktionsfortgang zielgerichtet manipuliert werden kann. Der Wendelrohrreaktor wurde so ausgelegt, dass dieser im segmentierten Taylor-Strömungsregime betrieben wird, um den Gas-Flüssig-Stofftransport zu maximieren und gleichzeitig

die axiale Rückvermischung zu minimieren. Die wendelförmige Aufwicklung führt zu einer Intensivierung der radialen Durchmischung und ermöglicht gleichzeitig ein kompaktes Design. Der Rohrreaktor wurde in Zonen aufgeteilt, dadurch kann die Reaktionstemperatur optimal entlang HCTR eingestellt werden. Dahingegen bietet der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor die Möglichkeit, die Reaktionsbedingungen kontinuierlich während der Batch-Reaktionszeit zu verändern. Die Integration dieses satzweise betriebenen Reaktors in einen kontinuierlichen Prozess wurde durch die Installation zweier Pufferbehälter vor und nach dem Reaktor ermöglicht.

Die Ergebnisse der Betriebskampagnen zeigen, dass mit den beiden Tandems im Vergleich zu einem einzelnen Rührkesselreaktor, der 1-Dodecen-Umsatz und die Ausbeute des Zielproduktes Tridecanal um je bis zu 25 % gesteigert werden kann. Weiterhin wurden höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht, obwohl die Volumina der Reaktor-Tandems deutlich größer sind als das Volumen des Rührkesselreaktors.

Die Gegenüberstellung beider Reaktor-Tandems deckte deren Vorzüge und Nachteile auf. Das Wendelrohrreaktor-Tandem ist einfach aufgebaut und äußerst robust im Betrieb. Nachteilig am HCTR ist, dass dieser durch seine fehlende Rückvermischung nur für die Hydroformylierung terminaler Olefine eingesetzt werden kann und eine geringere Anzahl an Freiheitsgraden besitzt als der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor. Durch seine Satz-Betriebsweise ist der RSBR äußerst flexibel aber auch deutlich komplexer im Aufbau und Betrieb.

Zusammenfassend demonstriert diese Arbeit das chemische Herstellungsprozesse durch den Einsatz maßgeschneiderter Reaktoren und optimierter Reaktionsführung nachhaltig intensiviert werden können.

Abstract

Through the shortage of raw material, all chemical processes need to be optimized to convert as much as possible of the deployed feedstock into valuable products. This optimization is especially advantageous for reaction networks, because the formation of undesired side products can be decreased in a big manner, by optimized reaction control strategies. Using advanced computer-assisted methodologies, many new process strategies and optimal reactor designs have been developed, but only very few of them were actually constructed and operated. This thesis is an exception, wherein two in-silico designed reactors are sized, operated, experimentally characterized and compared to each other.

The basis of this thesis are the two tailored reactor tandems designed by Kaiser et al. (2017), to maximize the yield of the target product tridecanal at high 1-dodecene conversions. Both reactor tandems were constructed and continuously operated within an integrated miniplant setup with closed catalyst recycle stream. For the recovery of the homogeneous catalyst, a thermomorphic solvent system was used, whereby the catalyst is separated via a simple liquid/liquid separation step. For the comparability of both reactor tandems, some process parameters were left unchanged. Furthermore, this enables the comparison with the benchmark process so far, where a single continuously operated stirred tank reactor (CSTR) was used.

The reactor tandems consist of a helically coiled tubular reactor (HCTR) followed by a CSTR and a repeatedly operated semibatch-reactor (RSBR), which is followed by a CSTR, too. Both reactor tandems were sized and constructed using the specifications from Kaiser et al. (2017) and enable the target-oriented manipulation of the reaction progress via different degrees of freedom. The helix reactor is operated within the Taylor flow regime, through which the gas-liquid mass transfer is maximized while at the same time the axial backmixing is minimized. The coiling of the tubular reactor leads to intensified radial mixing and a very compact design. The reaction progress can be manipulated via different heating zones alongside the HCTR. In contrast to that, the design of the repeatedly operated semibatch-reactor

enables a continuous adjustment during the batch-reactions. For the integration of this batch-wise operated reactor into the continuously operated process, the installation of two puffer vessels before and after the SBR was necessary.

The results from the operations of both reactor tandems show, that the tridecanal yield and 1-dodecene conversions are enhanced by 25 % in comparison to the single stirred tank reactor. Furthermore, higher space-time-yields were gained using both reactor tandems, although these reactors have much bigger reaction volumes than the stand-alone CSTR.

The direct comparison of both reactor tandems revealed their advantages and disadvantages. The HCTR is built out of a simple coiled tube and is therefore very robust during the operation. However, due to the lack of backmixing, the tubular reactor should only be used for the hydroformylation of terminal olefins and features less degrees of freedom than the RSBR. The repeatedly operated semibatch-reactor is very flexible, but much more effort was necessary for the construction and operation.

Summing up, this work demonstrates the intensification of chemical production processes in a sustained manner, by a tailored reactor design and the usage optimized reaction conditions.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	xi
I Einleitung und Zielstellung	1
1.1 Hintergrund	3
1.2 Ziel dieser Arbeit	5
1.3 Struktur dieser Arbeit	6
II Grundlagen	9
2 Allgemeines	13
2.1 Hydroformylierung	13
2.1.1 Homogene Katalyse	14
2.1.2 Reaktionsmechanismus und Nebenreaktionen	16
2.1.3 Industrielle Prozesse	17
2.2 Thermomorphe Lösungsmittelsysteme	20
2.3 Prozessintensivierung und optimale Reaktionsführung	22
2.3.1 Elementare Prozessfunktion	25
2.3.2 Fluss-Profil-Analyse	26
3 Modellreaktion: Hydroformylierung von 1-Dodecen	29
3.1 Reaktionsnetzwerk	29
3.2 Herleitung des optimalen Reaktordesigns	31
3.3 Stand der Forschung	34
3.4 Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes	39
3.4.1 Szenario I: Konstante Reaktionsbedingungen	40
3.4.2 Szenario II: Dynamische Reaktionsbedingungen	43
3.4.3 Szenario III: Einfluss von Nebenproduktrecycleströmen	46
3.4.4 Schlussfolgerung	48

III Apparative Realisierung, Charakterisierung und Vergleich der beiden Reaktor-Tandems	51
4 Reaktor-Tandem I: Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor	55
4.1 Konstruktion	55
4.1.1 Helixreaktor	55
4.1.2 Rührkesselreaktor	57
4.1.3 Miniplant-Integration des HCTR-CSTR-Tandems	59
4.2 Charakteristika von Wendelrohrreaktoren	60
4.2.1 Allgemeines	62
4.2.2 Stoff- Wärme- und Impulstransport	65
4.2.3 Reaktionstechnische Beschreibung	73
4.3 Charakterisierung des konstruierten HCTR	78
4.4 Experimentelle Untersuchungen	80
4.4.1 Alleinbetrieb des HCTR	81
4.4.2 HCTR-CSTR mit simuliertem Nebenproduktrecycle	86
4.4.3 HCTR-CSTR unter optimalen Reaktionsbedingungen	92
4.4.4 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	97
5 Reaktor-Tandem II: Zyklischer Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor	101
5.1 Konstruktion des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors	101
5.2 Produktionszyklus des RSBR	105
5.3 Experimentelle Untersuchungen	108
5.3.1 RSBR-CSTR Langzeitbetrieb	109
5.3.2 RSBR-CSTR mit simuliertem Nebenproduktrecycle	112
5.3.3 RSBR-CSTR unter optimalen Reaktionsbedingungen	114
5.3.4 Diskussion und Vergleich der Ergebnisse	120
6 Vergleich der Reaktor-Tandems	123
6.1 Reaktionsergebnis	123
6.2 Konstruktion	127
6.3 Automatisierung	129
6.4 Maßstabsvergrößerung	129
6.5 Schlussfolgerung	132

IV Zusammenfassung und Ausblick	135
7.1 Zusammenfassung	137
7.2 Ausblick	138
Verzeichnisse	141
Literatur	143
Abkürzungen und Symbole	161
Abbildungen	168
Tabellen	173
Anhang	175
A Technische Kenndaten des Versuchsaufbaus	177
A.1 Wendelrohrreaktor	177
A.2 Zyklisch betriebener Semibatch-Reaktor	178
A.3 Miniplantaufbau mit kontinuierlichem Rührkesselreaktor	179
B Miniplant der Technischen Universität Dortmund	182
C Experimentelle Vorgehensweisen	183
C.1 Synthese der Dodecen-Isomer Gemische	183
C.2 HCTR-CSTR Experimente	184
C.3 RSBR-CSTR Experimente	191
D Betriebsparameter der Miniplantexperimente	196
D.1 HCTR-CSTR-Experimente	196
D.2 RSBR-CSTR-Experimente	198
E Analytik	199
E.1 Gaschromatographie	199
E.2 Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie	201
E.3 Infrarotspektroskopie	202
F Chemikalien	205
G Reaktionskinetik von Hentschel et al.	207
H Simulationsmodelle	209
H.1 Semibatch-Reaktormodell für Sensitivitätsanalyse	209
H.2 Prozessmodell HCTR und Dekanter	210
H.3 Prozessmodell HCTR-CSTR und Dekanter	212

Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift entstand im Zeitraum von November 2015 bis Februar 2020, während der Anstellung als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg, in der Arbeitsgruppe Prozesstechnik von Prof. K. Sundmacher. Die zugrundeliegenden Arbeiten dieser Doktorarbeit wurden angelehnt an den Sonderforschungsbereich/Transregio 63: InPROMPT (*Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen*) im Teilprojekt B1 durchgeführt, welcher von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert wird (Projektnummer 56091768).

An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass Abschnitte dieser Arbeit bereits in begutachteten wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht wurden. Diese Passagen und die zugehörigen Publikationen sind zur Klarstellung hier aufgeführt:

- Die Charakteristika zu Wendelrohrreaktoren in den Abschnitten [4.2.1](#), [4.2.2](#) und [4.2.3](#) wurden in Jokieli und Sundmacher, [2019](#) veröffentlicht:

Jokieli, M. und K. Sundmacher (2019). „Spezielle Labortechnische Reaktoren: Wendelrohrreaktor“. In: *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik*. Hrsg. von W. Reschetilowski. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–31. ISBN: 978-3-662-56444-8. DOI: [10.1007/978-3-662-56444-8_46-1](#).

- Die Beschreibung der Konstruktion des Wendelrohrreaktors in Abschnitt [4.1.1](#) und die experimentellen Ergebnisse mit dem Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor unter optimalen Reaktionsbedingungen in Abschnitt [4.4.3](#) wurden in Jokieli et al. ([2019a](#)) veröffentlicht:

Jokieli, M., N. M. Kaiser, P. Kováts, M. Mansour, K. Zähringer, K. D. P. Nigam und K. Sundmacher (2019a). „Helically coiled segmented flow tubular reactor for the hydroformylation of long-chain olefins in a thermomorphic multiphase system“. In: *Chemical Engineering Journal* 377, S. 120060. ISSN: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2018.09.221](#).

- Informationen zur Konstruktion des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors in Abschnitt 5.1 wurden in Jokiel et al. (2019b) und Rätze et al. (2019) veröffentlicht:

Jokiel, M., K. H. G. Rätze, N. M. Kaiser, K. U. Künnemann, J.-P. Hollenbeck, J. M. Dreimann, D. Vogt und K. Sundmacher (2019b). „Miniplant scale evaluation of a semibatch-continuous tandem reactor system for the hydroformylation of long-chain olefins“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, S. 2471–2480. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b03874](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03874),

Rätze, K. H. G., M. Jokiel, N. M. Kaiser und K. Sundmacher (2019). „Dynamic simulation and experimental validation of a cyclic operated semi-batch-reactor“. In: *Chemical Engineering Journal* 377, S. 120453. ISSN: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2018.11.151](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.151).

- Die experimentellen Ergebnisse vom Betrieb des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors mit nachgeschaltetem Rührkesselreaktor in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 sowie die experimentelle Vorgehensweise zur Isomerisierung von 1-Dodecens in Anhang C.1 wurden in Jokiel et al. (2019b) veröffentlicht:

Jokiel, M., K. H. G. Rätze, N. M. Kaiser, K. U. Künnemann, J.-P. Hollenbeck, J. M. Dreimann, D. Vogt und K. Sundmacher (2019b). „Miniplant scale evaluation of a semibatch-continuous tandem reactor system for the hydroformylation of long-chain olefins“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, S. 2471–2480. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b03874](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03874).

Teil I.

Einleitung und Zielstellung

1.1. Hintergrund

Die Menschheit steht aktuell vor großen Herausforderungen, da jeder Einzelne die Auswirkungen des Klimawandels zu spüren bekommt. Allein in Deutschland zählen die letzten vier Kalenderjahre zu den wärmsten seit Beginn der Wetteraufzeichnungen im Jahre 1881 (Umweltbundesamt, 2019) und waren durch Hitzeperioden, Trockenheit und den damit einhergehenden Ernteaussfällen geprägt. Als Hauptursache der Klimaerwärmung wird der Ausstoß von Treibhausgasen, wie Kohlendioxid (CO₂) gesehen, welcher seit Beginn der Industrialisierung immer stärker zugenommen hat. Im Jahr 2018 wurden 90 % aller freigesetzten CO₂ Emissionen bei der Nutzung von fossilen Rohstoffen (Kohle, Erdöl und Erdgas) und in der Zementindustrie freigesetzt (Global Carbon Atlas, 2019). Diese freigesetzten Treibhausgase bewirken in der Atmosphäre, dass Teile der von der Erde reflektierten thermischen Sonnenstrahlen nicht in das Weltall zurückgestrahlt, sondern zurück auf die Erde reflektiert werden, was schließlich zur Erderwärmung führt (Kimball und Idso, 1983). Um den Klimawandel zu verlangsamen und so die Auswirkungen auf die Umwelt abzumildern, ist es deshalb zwingend notwendig, diese Emissionen drastisch zu reduzieren. Insbesondere bei der Nutzung der fossilen Rohstoffe für Herstellungsprozesse, wie sie intensiv in der chemischen Industrie genutzt werden, besteht großes Potential diese Emissionen zu senken, indem die Verarbeitungsprozesse optimiert und die Produktionsprozesse gleichzeitig auf neue Rohstoffquellen umgestellt werden. Aus diesem Grund kommt diesem Industriezweig eine Schlüsselrolle zur Reduktion der Treibhausgasemissionen aus fossilen Rohstoffen zu.

Zur Optimierung der Herstellungsverfahren stehen viele Stellschrauben zur Verfügung, welche unter dem Sammelbegriff Prozessintensivierung und Prozessoptimierung zusammengefasst werden können. Hier besteht zum einen die Möglichkeit, die Effizienz von bereits bestehenden Prozessen zu erhöhen und zum anderen, neue Prozesse auf Basis neuer Rohstoffe zu entwickeln, mit denen die gewünschten Produkte hochselektiv hergestellt werden können. Ersteres wird bereits heute umfassend in den Forschungslaboratorien der chemischen Industrie durchgeführt, jedoch dienen die Maßnahmen weniger dem Klimaschutz, sondern vielmehr der Wettbewerbsfähigkeit auf dem Absatzmarkt. Die Entwicklung von hochselektiven Herstellungsverfahren auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen erfordert durch die komplette Neuentwicklung der Prozesse sehr viel mehr Aufwand und wird deshalb weit weniger häufig beschritten. Aus diesem Grund ist es zwingend notwendig, dass durch Forschungsbestreben an den Universitäten und den Forschungsgesellschaften die erforderlichen Grundlagen für diese Umsetzung geschaffen werden.

Eines dieser Forschungsprojekte ist der Sonderforschungsbereich (SFB)/Transregio 63: *Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen* (InPROMPT), welcher seit 2010 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft e.V. (DFG) gefördert wird. Das Ziel dieses SFBs ist die Entwicklung und die Demonstration effizienter mehrphasiger Produktionsprozesse unter Nutzung neuartiger Phasensysteme und homogener Katalysatoren (InPROMPT, 2019). Weiterhin sollen diese Prozesse im Sinne der Grünen Chemie entwickelt werden, indem nachwachsende Rohstoffe, hochselektive Katalysatoren und unbedenkliche Lösungsmittel zum Einsatz kommen (InPROMPT, 2019). Um dieses Ziel zu erreichen, bearbeiten nicht nur Chemieingenieure diese Thematik, sondern Experten aus verschiedenen Fachdisziplinen. Diese Zusammenarbeit der Spezialisten ist notwendig, da nicht nur Probleme auf dem Gebiet der Reaktions- und Verfahrenstechnik gemeistert, sondern auch Katalysatoren, Apparate und Prozessführungsstrategien entwickelt werden müssen. Gleichzeitig, neben den Produktionsprozessen, sollen Methoden entwickelt und angewendet werden, mit denen eine ganzheitliche Prozessentwicklung für Basis- und Feinchemikalien ermöglicht wird. Als Rohstoff für die Prozessentwicklung wurden langkettige Oleoverbindungen gewählt, welche in großer Vielfalt in nachwachsenden Rohstoffen enthalten sind (Behr und Seidensticker, 2018). Die Olefine sind von großer Relevanz, da die enthaltene Doppelbindung unter Verwendung von hochselektiven Katalysatoren eine zielgerichtete Veredelung der Substrate zulässt. Als Modellreaktion wurde die Hydroformylierung von 1-Dodecen ausgewählt. Durch diese Reaktion wird mithilfe eines metallorganischen Katalysators eine Carbonylgruppe in das Olefin eingeführt, wodurch Aldehyde entstehen. Die Hydroformylierungsreaktion zählt zu den besonders ressourcenschonenden Reaktionen, da im Sinne der Atomökonomie nach Trost (1991) alle eingesetzten Atome zum Produktmolekül umgesetzt werden. Die gebildeten Aldehyde besitzen eine hohe Reaktivität und sind deshalb als Zwischenprodukte für weitere Synthesen von hoher Relevanz (Kohlpaintner et al., 2013). Aufgrund von Nebenreaktionen und des Einsatzes von hochpreisigen Katalysatoren, ist es unumgänglich den notwendigen Katalysator nach dem Reaktionsschritt abzutrennen und zurückzuführen. Für diese Aufgabe werden innerhalb des Sonderforschungsbereiches neuartige Phasensysteme mit schaltbaren Eigenschaften genutzt. Für die Prozesssynthese ist es deshalb unabdingbar, dass der Reaktions- und Katalysatortrennschritt gleichzeitig betrachtet wird.

Für die Prozessentwicklung steht, durch die interdisziplinäre Zusammenarbeit innerhalb des SFB, ein großer Wissenspool aus experimentellen Daten und Modellen zur Verfügung, mit deren Hilfe eine computergestützte Reaktorauslegung möglich ist.

Da es sich bei der Hydroformylierung um eine Gas-Flüssig-Reaktion handelt, müssen zusätzlich auch die Stofftransportvorgänge berücksichtigt werden. Weiterhin gilt es, durch gezielte Steuerungseingriffe, unerwünschte Nebenreaktionen zu hemmen, sodass selektiv der Zielaldehyd gebildet wird. Die Reaktordesignaufgabe wurde mithilfe der Methodik der Elementaren Prozessfunktion (EPF) mit nachfolgender Fluss-Profil-Analyse von Kaiser et al. (2017) gemeistert, wodurch zwei optimale Reaktor-Tandems abgeleitet werden konnten.

1.2. Ziel dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden diese beiden Reaktor-Tandems, welche auf Basis von Optimalsteuerungsrechnungen mithilfe der Methodik der Elementaren Prozessfunktion und einer nachfolgenden Fluss-Profil-Analyse von Kaiser et al. (2017) für die Hydroformylierung von 1-Dodecen hergeleitet worden sind, apparativ realisiert und detailliert experimentell analysiert. Bei den beiden Reaktor-Tandems handelt es sich zum einen um einen Wendelrohrreaktor (HCTR) gefolgt von einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (CSTR) und zum anderen um einen zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor (RSBR) mit einem nachgeschalteten CSTR. Der HCTR und der RSBR unterscheiden sich in ihrer Betriebsweise (kontinuierlich und satzweise) und in der Anzahl der zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade für die Realisierung der optimalen Reaktionsführung. Im Wendelrohrreaktor können die Reaktionsbedingungen nur diskret entlang des Reaktors verändert werden, während im zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor ein zusätzlicher Zeithorizont, die Batchreaktionszeit, zur stetigen Anpassung zur Verfügung steht.

Für die apparative Realisierung sind die Vorgaben und Annahmen von Kaiser et al. (2017) bei der Konstruktion der beiden Reaktoren genutzt worden. Im Anschluss wurden die Reaktoren zu einem Miniplantaufbau erweitert, sodass diese in einen kontinuierlichen Prozess mit geschlossenem Katalysatorrecyclestrom betrieben werden konnten. Um beide Reaktor-Tandems untersuchen zu können, ist der Miniplantaufbau in einer modularen Bauweise konstruiert worden. Experimentell wurden die beiden Reaktor-Tandems mit optimierten Reaktionsbedingungen betrieben und das Reaktionsergebnis ermittelt für den Fall, dass die Tandems in einen Gesamtprozess mit geschlossenem Nebenproduktrecyclestrom integriert werden. Zusätzlich wurde vorab der Wendelrohrreaktor auf seine Eignung für die Hydroformylierungsreaktion getestet, da für diese Reaktion generell gerührte Reaktoren oder Blasensäulen zum Einsatz kommen. Damit die Ergebnisse dieser Untersuchungen im Anschluss

miteinander verglichen werden können, sind die Experimente mit gleicher Katalysatorkonzentration und einer Ausnahme bei gleicher Gesamtverweilzeit durchgeführt worden. Dieser Vergleich fußt nicht nur alleinig auf den erreichten Reaktionsergebnissen, sondern es werden vielmehr auch die Konstruktion und die Automatisierung der Reaktoren mit einbezogen. Durch eine abschließende Scale-Up Betrachtung soll zudem das Potenzial für eine etwaige kommerzielle Verwendung der Reaktor-Tandems erörtert werden.

Neben den Untersuchungen zur Hydroformylierung von 1-Dodecen, wird in dieser Arbeit der Wendelrohrreaktor selbst näher analysiert, da die Verwendung eines Rohrreaktors für eine Gas-Flüssig-Reaktion unüblich ist. Diese Analyse wird allgemeingültig durchgeführt, da die Wendelrohrgeometrie bisher hauptsächlich hinsichtlich ihrer Stoff- und Wärmetransporteigenschaften betrachtet worden ist und weniger im Hinblick auf den Einsatz als chemischer Reaktor.

Zusammenfassend soll diese Arbeit demonstrieren, dass durch den Einsatz maßgeschneiderter Reaktoren und der Verwendung von optimalen Reaktionsbedingungen das Reaktionsergebnis nachhaltig verbessert werden kann. Weiterhin soll die durchgeführte Analyse der beiden Reaktor-Tandems und der Vergleich eine gute Datenbasis bieten, dass die Tandems auch für eine spätere Anwendung außerhalb von Forschungslaboratorien interessant werden. An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass dies die erste umfassende Arbeit ist, in welcher Reaktorentwürfe, die mit der EPF-Methode zur Umsetzung der optimalen Reaktionsführung hergeleitet worden sind, tatsächlich apparativ realisiert und experimentell charakterisiert werden.

1.3. Struktur dieser Arbeit

Diese Arbeit ist in vier Hauptteile untergliedert: Teil **I**: Einleitung und Zielstellung; Teil **II**: Grundlagen; Teil **III**: Apparative Realisierung, Charakterisierung und Vergleich der beiden Reaktor-Tandems sowie Teil **IV**: Zusammenfassung und Ausblick. Im nachfolgenden Abschnitt **2** werden zuerst die notwendigen Grundlagen dargelegt, auf der diese Arbeit fußt. Zu Beginn werden die Hydroformylierungsreaktion und das thermomorphe Phasensystem, welches zur Rückgewinnung des Katalysators genutzt wird, näher beschrieben. Im Anschluss wird ein Überblick über die Reaktorentwurfsmethodik, welche zur Herleitung der beiden Reaktor-Tandems eingesetzt wurde, gegeben. In Abschnitt **3** wird das Hydroformylierungsreaktionsnetzwerk von 1-Dodecen vorgestellt, die Ableitung der Reaktor-Tandems detailliert beschrieben

und Ergebnisse von bisherigen relevanten Forschungsarbeiten dargestellt. Den Abschluss von Abschnitt 3 bildet eine Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes, in der Einflüsse der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung) und die Rückführung von Nebenprodukten auf die Teilreaktionen des Netzwerkes untersucht werden.

Teil III stellt den Hauptteil dieser Arbeit dar. Hier ist die Konstruktion beider Reaktor-Tandems und Charakteristika der genutzten Reaktorgeometrien (Wendelrohrreaktor und zyklisch betriebener Semibatch-Reaktor) beschrieben. Im Anschluss folgen die Ergebnisse vom Betrieb der Reaktoren. Abschließend werden in Abschnitt 6 beide Reaktor-Tandems unter verschiedenen Gesichtspunkten miteinander verglichen wobei das erzielte Reaktionsergebnis, die Konstruktion, die Automatisierung und die Möglichkeit zur Überführung in den technischen Maßstab mit einbezogen wird. Im abschließenden Teil IV werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und Anregungen für weitere Untersuchungen gegeben.

Zusätzlich beinhaltet dieses Manuskript einen Anhang, indem nähere technische Informationen zu den genutzten Reaktorsystemen (Anhang A), den experimentellen Vorgehensweisen (Anhang C), den Parametern der durchgeführten Experimente (Anhang D), der Analytik (Anhang E), den Chemikalien (Anhang F), den Raten-gleichungen der Reaktionskinetik von Hentschel et al. (2015) (Anhang G) und den Prozessmodellen zur Sensitivitätsanalyse sowie der Ermittlung der Reaktionsbedingungen und den Prozessströmen der Experimente (Anhang H) zusammengefasst sind. In Anhang B ist der Miniplant-Aufbau der Technischen Universität Dortmund beschrieben, da dieses Setup für einen Teil der Untersuchungen des zyklischen Semibatch-Reaktor-Tandems genutzt wurde.

Teil II.

Grundlagen

Im nachfolgenden Abschnitt 2 wird die Hydroformylierungsreaktion näher beschrieben und das Konzept der thermomorphen Lösungsmittelsysteme vorgestellt, welches zur Rückgewinnung des Katalysators verwendet wird. Anschließend werden die Begriffe Prozessintensivierung und optimale Reaktionsführung näher erörtert.

In Abschnitt 3 wird die Modellreaktion, die Hydroformylierung von 1-Dodecen näher charakterisiert, indem das zugehörige Reaktionsnetzwerk erläutert, sowie ein Überblick zu den bisherigen Arbeiten gegeben wird. Im Anschluss werden die Vorarbeiten von Kaiser et al. (2017) zur computergestützten Herleitung der beiden Reaktor-Tandems zusammengefasst. Abschließend folgt die Sensitivitätsanalyse des 1-Dodecen Reaktionsnetzwerkes, um den Einfluss von Parameteränderungen auf die Teilreaktionen aufzuzeigen.

2. Allgemeines

2.1. Hydroformylierung

Als Hydroformylierung wird die Addition von Synthesegas (CO, H₂) an die Doppelbindung von Alkenen in Gegenwart eines Katalysators beschrieben, wodurch Aldehyde gebildet werden (siehe Abb. 2.1) (Börner und Franke, 2016; Cornils et al., 2017; Franke et al., 2012). Der notwendige Katalysator ist organometallischer Natur und liegt in der Regel homogen in der Reaktionsmischung vor. Typischerweise wird die Reaktion bei Synthesegasdrücken von 1–30 bar und Temperaturen von 353–453 K durchgeführt (Bohnen und Cornils, 2002). Die Hydroformylierungsreaktion wurde im Jahre 1938 von Otto Roelen in den Laboratorien der Ruhrchemie AG (heute OQ Chemicals GmbH) entdeckt (Hibbel et al., 2013; Roelen, 1938). Bei der Verwendung von Alkenen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen, werden bei der Hydroformylierung nicht nur die linearen Aldehyde, sondern auch die verzweigten Aldehyde gebildet (siehe Abb. 2.1). Über die Hydroformylierung werden weltweit jährlich 9–10 · 10⁶ t Aldehyde produziert (Cornils et al., 2017). Diese werden durch ihre funktionelle Carbonylgruppe hauptsächlich als Zwischenprodukte gehandelt und für die Synthese von Alkoholen, Carbonsäuren oder Aminen eingesetzt (Behr, 2008; Cornils et al., 2017; Wiese und Obst, 2006). Nur ein kleiner Teil der mittel- und langkettigen Aldehyde wird direkt als Duft- oder Aromastoff verwendet (Kohlpaintner et al., 2013). In der Natur sind Aldehyde fester Bestandteil vieler Obstsorten und Früchte und mit Alkoholen, Estern, Phenolen und Terpenen maßgeblich für die charakteristischen Aromen verantwortlich (McGee, 2004).

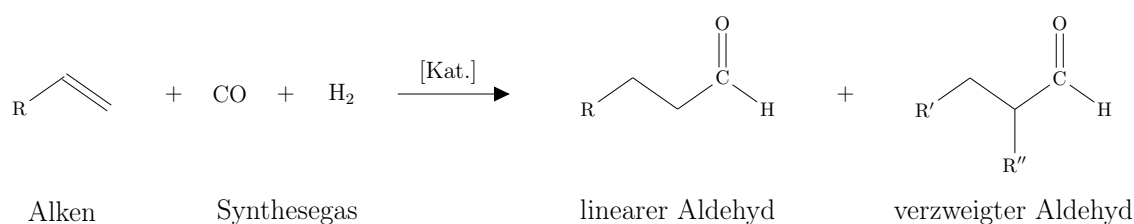


Abbildung 2.1. Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung eines terminalen Olefins.

Industriell werden für die Hydroformylierung petrochemische Ausgangsstoffe verwendet. Kurzkettige Substrate wie, Ethen, Propen und Buten stammen direkt aus den jeweiligen Naphtha-Fractionen, wohingegen die längerkettigen endständigen Olefine nach der Ziegler Olefin Synthese (Ethylen Oligomerisierung), dem Shell-Higher-Olefin-Prozess (Ethylen Metathese) oder dem thermischen Cracken von n-Paraffinen generiert werden (Behr, 2000; Schmidt et al., 2014; Turner, 1983; Weissermel und Arpe, 1994). Insbesondere für langkettige Substrate steht auch eine nachwachsende Rohstoffbasis zur Verfügung. Aus der Ölsäure, welche in hohen Anteilen in Züchtungen der Sonnenblume und des Rapses vorkommt (Krist, 2013), lässt sich beispielsweise nach Veresterung der Carboxylgruppe und der Kreuzmetathese mit Ethen 1-Decen synthetisieren (Behr und Seidensticker, 2018). Das für die Hydroformylierungsreaktion benötigte Synthesegas wird kommerziell überwiegend aus Erdgas durch Steam Reforming erzeugt (Baerns et al., 2006). Alternative Rohstoffquellen für das Synthesegas, wie Biomasse, spielen derzeit nur im Kontext der nachhaltigen Chemie eine Rolle (Börner und Franke, 2016).

2.1.1. Homogene Katalyse

Damit die Hydroformylierungsreaktion abläuft, wird neben den Edukten, auch ein metallorganischer Katalysator benötigt, welcher in der Regel homogen in der Reaktionsmischung gelöst ist. Im Gegensatz zu heterogenen Katalysatoren besitzen homogene Katalysatoren eine höhere Aktivität und Selektivität, weshalb sie bei milderen Reaktionsbedingungen eingesetzt werden können (Behr, 2008; Cornils et al., 2017). Nachteilig ist der deutlich höhere Preis und die aufwendige Katalysatorrückgewinnung (Behr, 2008; Cornils et al., 2017).

Der Katalysatorkomplex besitzt den allgemeinen Aufbau $[HM(CO)_xL_y]$ (M=Metall; L=Ligand) und kann entweder ein reiner Hydridometallcarbonylkomplex ($x = 4$, $y = 0$) oder ein Ligand modifizierter Hydridometallcarbonylkomplex ($x = 3 - 1$, $y = 1 - 3$) sein (Bohnen und Cornils, 2002; Cornils et al., 2017). Der Ligand ist für Hydroformylierungsanwendungen in der Regel eine organische Phosphorverbindung und besitzt durch seinen strukturellen Aufbau einen großen Einfluss auf die Chemo-, Regio- und Stereoselektivität der Reaktion (Börner und Franke, 2016). Im industriellen Umfeld werden für die Hydroformylierung nur die Übergangsmetalle Kobalt (Co) und Rhodium (Rh) eingesetzt (Börner und Franke, 2016), wobei Rhodium eine um den Faktor 1000 höhere Aktivität zugeordnet wird (Bohnen und Cornils, 2002). Generell kann die Hydroformylierung auch mit anderen Übergangsmetallkatalysatoren, wie Ruthenium, Iridium, Platin, Palladium oder Eisen durchgeführt werden (Behr, 2008; Börner und Franke, 2016).

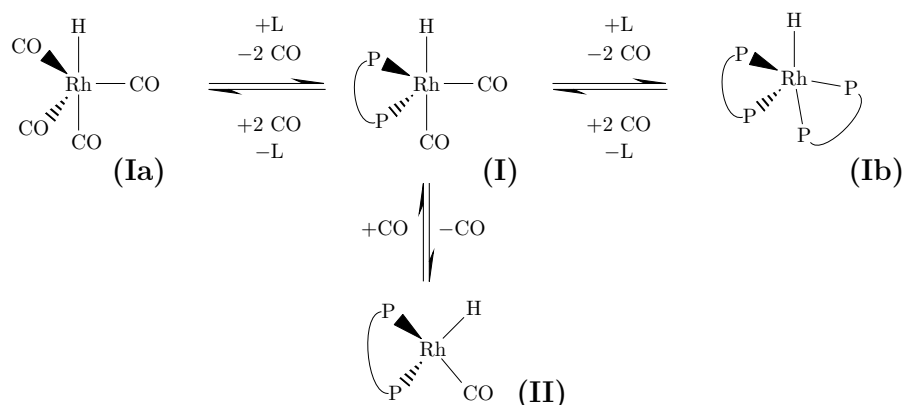


Abbildung 2.2. Einfluss der CO- und Chelatligandenkonzentration auf die Koordination am Katalysator (Cornils et al., 2017).

Für die Hydroformylierung werden meist organische Phosphorverbindungen in Form von Monophosphiten oder Diphosphiten verwendet, wobei der Ligand dabei entweder einzähnig, als Monoligand, oder mehrzähnig, als Chelat, am Übergangsmetall gebunden ist (Behr, 2008; Börner und Franke, 2016). Die Koordination des Liganden und der Carbonylgruppen am Metall ist reversibel und hängt stark von den jeweiligen Konzentrationen sowie der Temperatur ab, sodass für jede Katalysator-Ligand-Kombination die optimalen Bedingungen gefunden werden müssen (Börner und Franke, 2016; Cornils et al., 2017; Wiese und Obst, 2006).

Für den Fall eines zweizähnigen Liganden ist der Einfluss der Ligand- und CO-Konzentration auf die Koordinationsstellen des Übergangsmetalls in Abb. 2.2 dargestellt. Ausgehend vom $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{PP}$ -Komplex (Abb. 2.2 (I)), kann der Ligand bei einem Überschuss von Kohlenmonoxid vollständig vom Metallkomplex verdrängt werden. Hierdurch bildet sich der unmodifizierte Hydridorhodiumtetracarbonylkomplex (Abb. 2.2 (Ia)), welcher eine geringe Aktivität und Regioselektivität besitzt. Durch die Erhöhung des L/M-Verhältnisses und durch eine Reduktion des CO-Partialdruckes kann die Bildung des Komplexes (Ia) wieder rückgängig gemacht werden. Eine zu hohe Konzentration des Liganden kann, mit den entsprechenden sterischen und elektrochemischen Eigenschaften allerdings dazu führen, dass zwei Ligandmoleküle am Metallzentrum gebunden werden (siehe Abb. 2.2 (Ib)), wodurch die katalytische Aktivität und Selektivität des Komplexes ebenso verloren gehen würde. Nur aus dem $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{PP}$ -Komplex (I) kann sich, durch Dissoziation eines CO-Moleküls der Komplex (II) bilden, welcher über die gewünschte hohe Aktivität sowie Chemo- und Regioselektivität verfügt. Dieser Hydridorhodiumcarbonyldiphosphitkomplex verfügt über eine freie Koordinationsstelle, an die das Olefin assoziieren kann, sodass der Katalysezyklus durchlaufen werden kann (siehe Abschnitt 2.1.2).

Üblicherweise wird ein 2 bis 200-facher Überschuss des Liganden verwendet (Börner und Franke, 2016; Cornils et al., 2017; Franke et al., 2012). Dieser Überschuss führt zu einer Erhöhung der Katalysatoraktivität und gleichzeitig zu einer Steigerung der Regioselektivität. Im praktischen Umgang mit homogenen Katalysatoren muss darauf geachtet werden, dass ausschließlich Chemikalien mit hoher Reinheit zum Einsatz kommen, da bereits Spuren von Wasser oder enthaltene Peroxide in ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Aktivität und Selektivität des Katalysators stark beeinflussen (Gerlach et al., 2017; van Leeuwen und Chadwick, 2011; Zhang et al., 2016).

2.1.2. Reaktionsmechanismus und Nebenreaktionen

Der Rhodium katalysierte Reaktionsweg vom Olefin zum Aldehyd wird generell mit dem Katalysezyklus nach Wilkinson (Evans et al., 1968; van Leeuwen und Claver, 2002) beschrieben (siehe Abb. 2.3 links). Der für die Hydroformylierung aktive Hydridorhodiumcarbonyldiphosphitkomplex (II) entsteht durch Dissoziation eines CO-Liganden aus dem $\text{HRh}(\text{CO})_2\text{PP}$ -Komplex (I). Der $\text{HRh}(\text{CO})\text{PP}$ -Komplex (II) besitzt

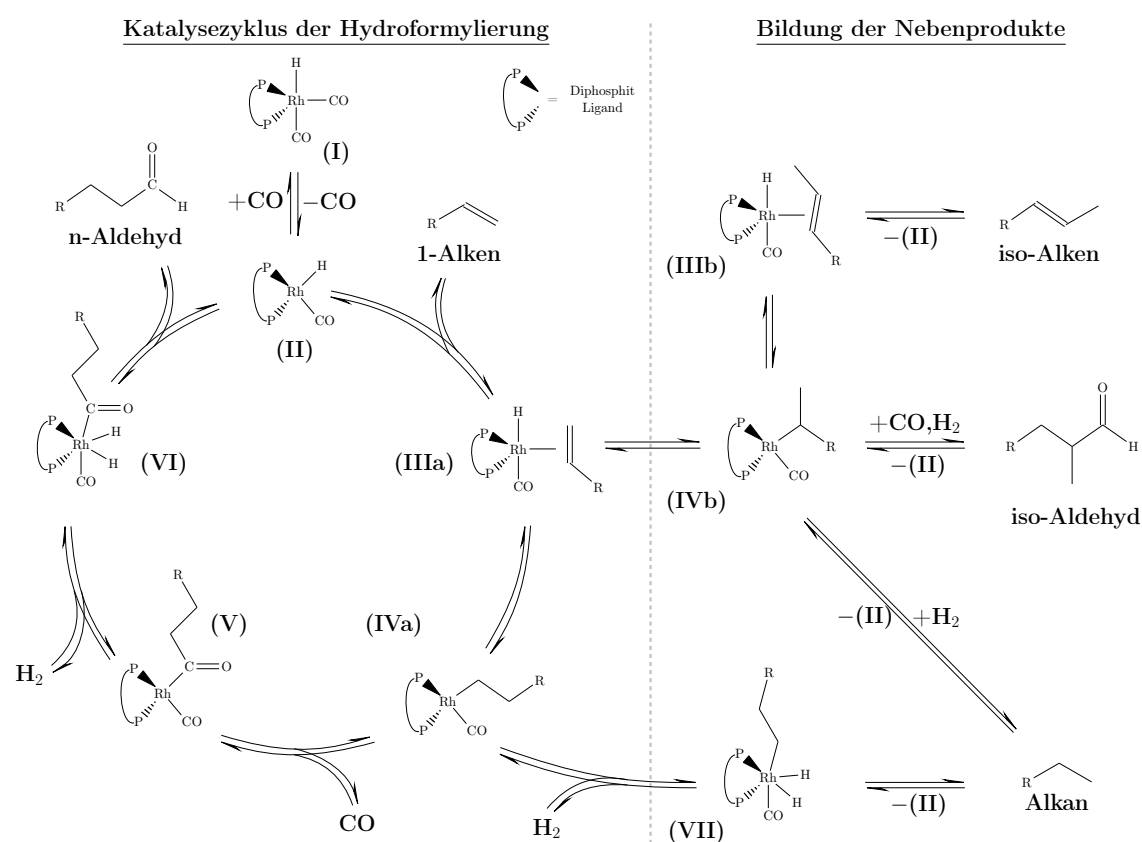


Abbildung 2.3. Katalysezyklus der Hydroformylierung und Bildung der Nebenprodukte. (Vereinfacht übernommen aus Behr (2008) und Jörke (2018)).

eine freie Koordinationsstelle woran das Olefin assoziieren kann und der Hydridoalkenkomplex (III) gebildet wird. Durch die Wanderung des Wasserstoffliganden zum Olefin bildet sich der Alkylkomplex (IV) aus, wobei sich je nach räumlicher Ausrichtung des Alkylrestes entscheidet, ob ein lineares (IVa) oder verzweigtes Produkt (IVb) gebildet wird. Die räumliche Ausrichtung zum linearen Produkt kann durch die sterische Abschirmung des Diphosphit-Liganden beeinflusst werden. Im nächsten Schritt assoziiert ein CO-Molekül an die freie Koordinationsstelle des Katalysator-komplexes (IV) und es bildet sich, über eine migratorische Insertion am Alkyl, die spätere Aldehydcarbonylgruppe (V) aus. Der nächste Schritt, die oxidative Addition von Wasserstoff, führt zur Bildung eines Dihydridokomplexes (VI). Abschließend wird der Aldehyd, durch eine reduktive Eliminierung, abgespalten und der Ausgangskomplex (II) (HRh(CO)PP) wieder zurückgebildet. Neben der Bildung des iso-Aldehyds werden bei der Hydroformylierung auch das Hydrierprodukt sowie Isomere des eingesetzten endständigen Olefins gebildet (Abb. 2.3 rechts). Das Alkan entsteht, wenn anstatt CO, Wasserstoff an den Komplexen (IVa) und (IVb) assoziiert wird. Im Anschluss wird durch die reduktive Eliminierung des Alkans der HRh(CO)PP-Komplex (II) wieder zurückgebildet. Die Isomerisierung des Alkens läuft je nach sterischer Hinderung des Diphosphit-Liganden unterschiedlich stark ab und ist reversibel. Dabei werden sowohl die cis- als auch die trans-Isomere des Alkens gebildet. Durch die Reversibilität der Isomerisierungsreaktion können auch nur Isomere des Alkens eingesetzt werden, um über eine isomerisierende Hydroformylierung ausschließlich lineare Aldehyde zu erhalten.

2.1.3. Industrielle Prozesse

Hydroformylierungsprozesse wurden in der chemischen Industrie auf Basis von Kobalt- und Rhodium-Katalysatoren entwickelt und unterscheiden sich durch Rückgewinnungs- bzw. Rückhaltestrategien des homogenen Katalysators. Rhodium-basierte Prozesse werden hauptsächlich für die Hydroformylierung kurz- und mittelkettiger Olefine verwendet, während der Einsatz von Kobalt-Katalysatoren bei der Synthese von langkettigen Aldehyden überwiegt (Bahrman et al., 2013). N- und iso-Butyraldehyde sind mit Abstand die wichtigsten industriellen Aldehyde mit einem Anteil von 75 % der Produktionskapazität (Bohnen und Cornils, 2002). Mittelkettige Aldehyde (C₈-C₉) nehmen ca. 17–20 % der Produktionskapazität ein, während die Kapazität von langkettigen Aldehyden mit mehr als 12-Kohlenstoffatomen hingegen nur 5–6 % beträgt (Beller et al., 1995; Bohnen und Cornils, 2002). Nachfolgend werden die wichtigsten industriellen Hydroformylierungsprozesse kurz erläutert.

Das BASF-Oxoverfahren wurde ursprünglich für die Hydroformylierung von Propylen entwickelt und kann auch für die Hydroformylierung von C₃-C₁₂-Olefinen verwendet werden (Bohnen und Cornils, 2002; Cornils et al., 2007; Dümbgen und Neubauer, 1969). In der ursprünglichen Prozessvariante wird ein Co-Katalysator eingesetzt, welcher nach der Reaktion durch die Zufuhr von Sauerstoff bzw. Luft sowie organischen Säuren oxidiert und über eine wässrige Phase abgetrennt wird (Bohnen und Cornils, 2002). Für die Hydroformylierung von Propylen wurde eine neue Prozessvariante entwickelt, wobei ein Rh-Katalysator mit Triphenylphosphin-Ligand zum Einsatz kommt (Cornils et al., 2007). Die Katalysator- und Produkttrennung erfolgt dahingegen, dass der Prozess bei niedrigen Drücken betrieben wird, sodass der Produktaldehyd verdampft und abgetrennt werden kann (Cornils et al., 2007).

Der Kuhlmann Oxoprozess wird für die Hydroformylierung von mittel- und langkettigen Olefinen verwendet (Bohnen und Cornils, 2002; Börner und Franke, 2016). Der Eingesetzte Kobalt-Katalysator wird dabei zur Abtrennung in das Natriumsalz Na[Co(CO)₄] überführt, ausgefällt und abgetrennt (Bohnen und Cornils, 2002). Im Gegensatz zum BASF-Oxoverfahren wird die Oxidationsstufe des Kobalts dabei nicht verändert (Bohnen und Cornils, 2002). Dieses Verfahren zur Abtrennung des Katalysators wird auch im Exxon Mobile Verfahren angewendet, wobei oft mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren zum Einsatz kommen (Börner und Franke, 2016). Von Exxon Mobile wurden noch weitere Möglichkeiten zur Abtrennung des Kobalt-Katalysators entwickelt. Beispielsweise kann der Katalysator wieder zurückgewonnen werden indem er mit Ameisensäure in Kobaltformiat überführt wird und mit Hilfe eines heterogenen Katalysators wieder in HCo(CO)₄ überführt wird (Bohnen und Cornils, 2002).

Das Shell Oxoverfahren war der erste kommerzielle Prozess bei dem ein mit einem Phosphin-Liganden modifizierter Kobalt-Katalysator zum Einsatz gekommen ist (Cornils et al., 2007). Durch die Verwendung dieses Liganden ist der Katalysator stabiler, zeigt aber auch eine geringere Aktivität auf, wodurch der Prozess bei vergleichsweise hohen Temperaturen von 453–473 K (Cornils et al., 2007) betrieben wird. Das Verfahren wurde ursprünglich für die Hydroformylierung von Olefinen mit 7–14 Kohlenstoffatomen entwickelt (Bohnen und Cornils, 2002). Allerdings besitzt der eingesetzte Katalysator eine hohe Hydrieraktivität, sodass direkt die korrespondierenden Alkohole synthetisiert werden, die zur Herstellung von Detergenzien genutzt werden (Bohnen und Cornils, 2002).

Das Prinzip des ursprünglichen Union Carbide Corp. (UCC) oder Johnson Matthey Prozesses stellt die Basis für eine Reihe von Hydroformylierungsprozessen dar, bei denen Rhodium-Katalysatoren eingesetzt werden (Bohnen und Cornils, 2002; Tudor

und Shah, 2017). Die erste Prozessversion ist der Gas-Recycle-Prozess, welcher für die Hydroformylierung von Propen entwickelt wurde. Die Reaktion wird bei der Aldehydsiedetemperatur betrieben, wodurch die Produkte, Edukte und das Synthesegas über die Gasphase abgezogen und so vom Rhodium-Triphenylphosphan-Katalysator getrennt werden (Bohnen und Cornils, 2002). Nachteilig an dieser Prozessvariante sind die großen Gaskreislaufströme, wodurch ein Gaskompressor benötigt wird, welcher zu hohen Betriebskosten führt (Bohnen und Cornils, 2002). Zudem besteht durch diese Verfahrensweise die Gefahr, dass sich hochsiedende Nebenprodukte im Reaktor anreichern. Durch die Weiterentwicklung zum Flüssig-Recycle-Prozess sind diese Nachteile umgangen worden, indem Reaktion und Katalysatortrennung getrennt voneinander durchgeführt werden. Hierzu wird die Reaktionsmischung nach dem Reaktor entspannt und in einem Flash die verbleibenden Olefine sowie die gebildeten Nebenprodukte abgetrennt. Im Anschluss kann der Katalysator in nachgeschalteten Kolonnen am Sumpf abgezogen und in den Reaktor zurückgeführt werden. Durch den Einsatz von unterschiedlichen Liganden können mit dem Flüssig-Recycle-Prozess auch langkettige Olefine hydroformyliert werden (Bohnen und Cornils, 2002).

Bei den bisher vorgestellten Prozessen werden nur organische Lösungsmittel eingesetzt. Mit der Entwicklung von wasserlöslichen Liganden wurde die Entwicklung des wohl bekanntesten Hydroformylierungsprozesses, dem Ruhrchemie/Rhône-Poulenc (RCH/RP) Prozess möglich (Kohlpaintner et al., 2001). Der Prozess nutzt ein wässrig-organisches Lösungsmittelsystem, wobei sich der Katalysator in der wässrigen Phase und die Produkte sowie Edukte sich in der organischen Phase befinden. Durch den verwendeten Trisulfonyltriphenylphosphin-Liganden wird der Rhodium-Katalysator wasserlöslich und kann hierdurch sehr effizient von den Aldehyden abgetrennt werden. Diese Art der Prozessführung ist allerdings nur für die Synthese von C₄-C₅ Aldehyden wirtschaftlich, da die Wasserlöslichkeit der Olefine mit zunehmender Kettenlänge stark abnimmt (Cornils et al., 2005) bzw. im Fall von Propanal zu hoch ist und weiterhin auch Azeotrope bei der Produktabtrennung entstehen (van Leeuwen und Claver, 2002).

Insgesamt ist an diesem Überblick zu erkennen, dass für die Hydroformylierung von langkettigen Olefinen im industriellen Umfeld überwiegend Kobalt-Katalysatorsysteme zum Einsatz kommen, obwohl dies zu härteren Reaktionsbedingungen führt, als bei der Verwendung von Rhodium-Katalysatoren. Dies ist mit dem hohen und stark schwankenden Rhodumpreis und der dadurch unumgänglichen vollständigen Rückgewinnung zu begründen (Börner und Franke, 2016).

2.2. Thermomorphe Lösungsmittelsysteme

Eine generelle Problematik bei der Nutzung homogener Katalysatoren ist die Frage nach deren Abtrennung aus dem Reaktionssystem, da die Rückführung der teuren Übergangsmetalle und der maßgeschneiderten Liganden für eine wirtschaftliche Prozessführung unerlässlich ist. Beispielsweise können sich die Kosten eines Rhodiumverlustes im Produkt von 1 mg/kg bei einer $4 \cdot 10^5$ t/a Produktionsanlage bei einem Rhodumpreis von 40 000 €/kg auf ca. 16 Millionen Euro im Jahr summieren (Wiese und Obst, 2006).

Generell werden für die Abtrennung von Katalysator und Ligand ihre unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften genutzt. Im einfachsten Fall kann der Katalysator oder das Produkt durch Destillation aber auch Fällung, Adsorption, Extraktion sowie mithilfe einer Membran abgetrennt werden (Behr, 2008). Nachteilig daran ist, dass diese physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr stark von den eingesetzten Reaktanden und Katalysatoren abhängen, weshalb diese Strategie meist nur für kurzkettige Olefine zielführend ist. Eine alternative Methode ist eine mehrphasige Reaktionsführung, wie sie im RCH/RP-Prozess genutzt wird (siehe Abschnitt 2.1.3). Hierbei liegen der Katalysator und die Reaktanden in unterschiedlichen Phasen vor, welche intensiv durchmischt werden (Cornils et al., 2005). Bei der mehrphasigen Reaktionsführung kann es allerdings sehr schnell zu Stofftransport- und Löslichkeitslimitierungen kommen, wodurch das Reaktionsergebnis negativ beeinflusst wird.

Thermomorphe Lösungsmittelsysteme (TMS) stellen ein Konzept dar, mit dem die Reaktion in einer flüssigen Phase, ohne Stoff- und Löslichkeitslimitierungen, durchgeführt und der Katalysator fast vollständig ohne aufwendige Trennsequenz zurückgewonnen werden kann. Der Einsatz dieses Konzeptes für die Rückgewinnung von homogenen Katalysatoren ist seit der Jahrtausendwende intensiv in der Arbeitsgruppe von Prof. Behr an der Technischen Universität Dortmund untersucht worden (Bianga et al., 2019; Dreimann et al., 2017). Die Idee hinter diesem Recyclingkonzept ist die Nutzung einer temperaturabhängigen Mischungslücke eines Mehrkomponentenlösungsmittelsystems. Diese Mischungslücke wird mit zunehmender Temperatur geringer, wodurch die Reaktion in einem einphasigem Reaktionsmedium durchgeführt werden kann. Nach Abschluss der Reaktion wird die Temperatur verringert, wodurch sich die Mischungslücke wieder vergrößert und zwei flüssige Phasen entstehen (siehe Abb. 2.4). Durch die selektive Löslichkeit des Katalysators in nur einer der beiden Phasen kann dieser ohne Zufuhr von zusätzlichen Hilfsstoffen abgetrennt und wieder

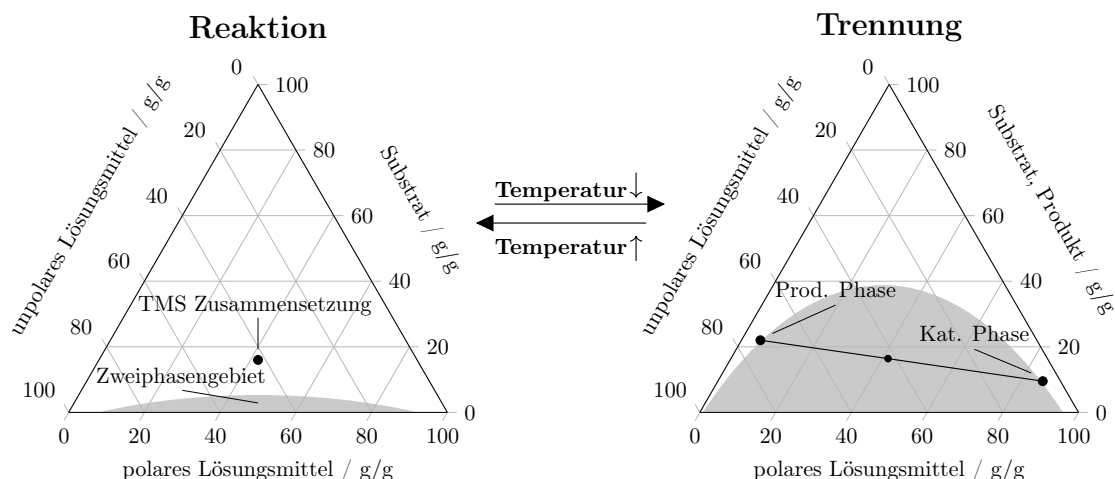


Abbildung 2.4. Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Mischungslücke eines thermomorphen Lösungsmittelsystems im Gibbs'schen Dreieck.

in den Reaktor zurückgeführt werden. Damit sich dieses schaltbare Phasenverhalten ausbildet, besteht das TMS aus drei Substanzen mit unterschiedlicher Polarität: Ein unpolares Lösungsmittel, ein polares Lösungsmittel und eine Substanz, die als Lösungsvermittler dient und deren Polarität daher zwischen dem polaren und unpolaren Lösungsmittel liegt (Behr und Fängewisch, 2002; Behr et al., 2008). Eine der TMS-Komponenten kann ebenfalls ein Reaktand oder das Produkt der Reaktion sein, wodurch ein zusätzlicher Abtrennschritt nach der Reaktion eingespart und zusätzlich die Raum-Zeit-Ausbeute des Prozesses erhöht wird (Behr et al., 2013). Der Katalysator liegt generell in der polaren Phase vor, da die Substrate und Produkte der bisher untersuchten Reaktionen wenig Polarität aufwiesen und sich deshalb besser in der unpolaren Phase lösten (Behr et al., 2008; Bianga et al., 2019). In dieser Arbeit wird ein TMS, bestehend aus n,n-Dimethylformamid (DMF) als polare Komponente, n-Decan als unpolare Komponente und der Reaktand 1-Dodecen sowie das Produkt Tridecanal, als mittelpolare Komponenten verwendet.

Nachteilig bei dieser Katalysatorseparationsmethode ist die Notwendigkeit von mindestens zwei Lösungsmitteln, um ein schaltbares Phasenverhalten realisieren zu können. Hierdurch besteht die Reaktionsmischung oft aus mehr als 80 % Lösungsmittel (Bianga et al., 2019).

Eine Herausforderung für den Einsatz von thermomorphen Lösungsmittelsystemen stellt die Auswahl der Lösungsmittelkomponenten dar. Die Komponenten sollen eine möglichst große Mischungslücke unter Trennbedingungen bilden, um den Katalysator möglichst vollständig zurückhalten zu können. Zusätzlich muss bei der Auswahl der TMS-Komponenten beachtet werden, dass diese inert für die homogen katalysier-

te Reaktion sind, sodass keine unerwünschten Nebenreaktionen auftreten, oder die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst wird. Bisher wurden die TMS-Komponenten auf Basis von heuristischen Methoden und mit Hilfe von Lösungsmitteldescriptoren wie z.B. Hansen-Parametern getroffen (Behr, 2008; Behr et al., 2008, 2005). Der Nachteil dieser Vorgehensweise liegt in der unsicheren Vorhersage der Mischungslücken sowie der Abhängigkeit und Zugänglichkeit von verschiedenen Parametern wie der Katalysatorlöslichkeit, sodass Laborexperimente unumgänglich sind.

Ein alternativer Weg, die TMS-Komponenten auszuwählen liegt in der Nutzung von quantenchemischen und thermodynamischen Berechnungsmethoden (McBride et al., 2016; McBride und Sundmacher, 2015). Hierbei kann, neben dem Phasenverhalten, auch die Löslichkeit des Katalysators in den Lösungsmitteln berücksichtigt werden, um das Leaching zu minimieren. Hierzu werden die relativen Katalysatorlöslichkeiten in den potenziellen Lösungsmittelkandidaten berechnet, wobei die Stoffe mit hoher Katalysatorlöslichkeit als polare und Lösungsmittel mit niedriger Katalysatorlöslichkeit als unpolare TMS-Komponenten in Frage kommen. Der große Vorteil dieses in-silico TMS-Design ist, dass auch unkonventionelle Stoffe bei der Auswahl mit einbezogen werden, wodurch die Auswahl an potentiellen Kandidaten um ein Vielfaches höher ist. Zusätzlich bietet die computergestützte Lösungsmittelauswahl die Möglichkeit, weitere Faktoren wie Umwelt- und Gesundheitsaspekte mit einzubeziehnen (Linke et al., 2020; McBride et al., 2018). Durch den Einsatz von relativen Parametern und Verallgemeinerungen ist es jedoch auch bei dieser Methode unumgänglich, potenzielle TMS-Systeme experimentell auf Eignung zu testen. Mit Hilfe der von McBride et al. (2016) entwickelten Methode konnte bestätigt werden, dass das vorher heuristisch ausgewählte TMS, bestehend aus DMF, n-Decan und 1-Dodecen, bezüglich des Reaktionsergebnisses, der Katalysatorrückgewinnung und der Produktabtrennung für die Hydroformylierungsreaktion von 1-Dodecen sehr geeignet ist.

2.3. Prozessintensivierung und optimale Reaktionsführung

Prozessintensivierung wird als Sammelbegriff verwendet, um Maßnahmen zu beschreiben, welche die Effizienz chemischer Prozesse verbessern (Freund und Sundmacher, 2011), wobei der Begriff Effizienz im Sinne von nachhaltiger, ressourcenschonender oder kostenschonender interpretiert werden kann (Keil, 2018). Allerdings ist nicht genau definiert, in welchem Maße die Effizienz eines Prozesses gesteigert werden muss, um diese Maßnahme als Prozessintensivierung bezeichnen zu können

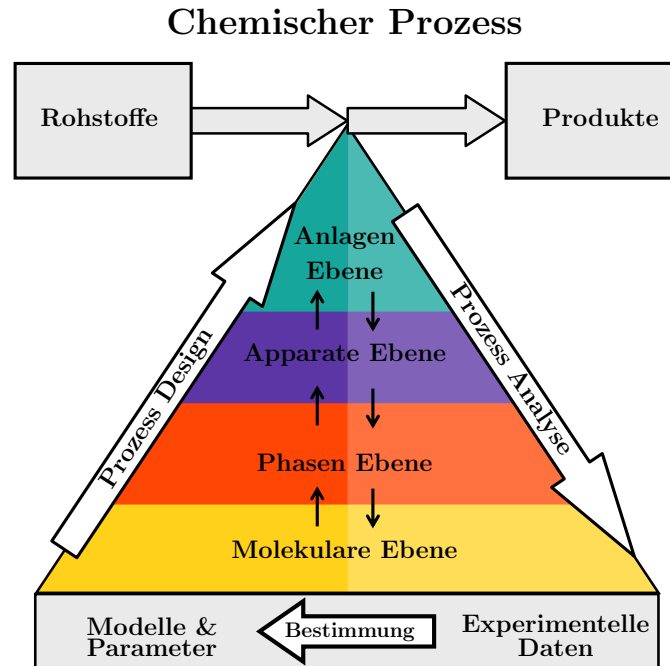


Abbildung 2.5. Hierarchische Ebenen eines chemischen Prozesses (Fachgruppe Prozesstechnik am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg, 2019).

(Freund und Sundmacher, 2011). Chemische Produktionsprozesse können generell in unterschiedliche Größenskalen aufgeteilt werden (siehe Abb. 2.5). Innerhalb dieser unterschiedlichen Größenskalen stehen Stellschrauben zur Verfügung, um die Effizienz der Prozesse zu steigern. Dies kann beispielsweise durch den Einsatz hochselektiver Katalysatoren (Molekulare Ebene), dem Einsatz von Lösungsmittelsystemen mit besonderen Eigenschaften (Phasen Ebene) und durch Geometrie-spezifische Eigenschaften des Reaktors (Apparate Ebene), erfolgen. Auch bei der Integration eines Reaktors in einen Gesamtprozess (Anlagen Ebene) kann, beispielsweise durch die Rückführung von Nebenprodukten in den Reaktor, die Effizienz gesteigert werden. Insgesamt ist bei Veränderungen in diesem Zusammenhang zu beachten, dass durch einen Eingriff in eine der Ebenen, alle anderen Ebenen ebenso beeinflusst werden.

Der Begriff optimale Reaktionsführung wird weniger häufig verwendet, als der Begriff Prozessintensivierung. Es können auch beide Begriffe verwendet werden, wenn ein effizienterer Reaktor in einen Prozess integriert wird. Die Zielstellung bei der Optimierung der Reaktionsführung ist die nachhaltige Verbesserung des Reaktionsergebnisses, indem möglichst viel des eingesetzten Eduktes zum Zielprodukt umgesetzt wird (siehe Abb. 2.6). Dabei wird das Erreichen des Traumpunktes, vollständiger

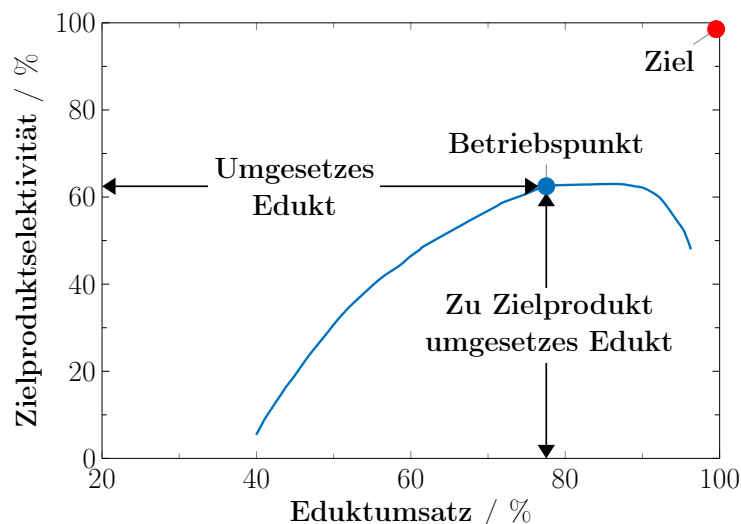


Abbildung 2.6. Umsatz-Selektivitätsdiagramm.

Umsatz bei einer Zielproduktselektivität von 100 %, erstrebt, was ist in der Regel beim Vorliegen eines Reaktionsnetzwerkes nicht möglich ist. In diesem Fall gibt es in Abhängigkeit des Umsatzgrades ein Optimum. Unabhängig ob eine einzelne Reaktion oder ein Reaktionsnetzwerk mit Folge- und Parallelreaktionen vorliegt, kann die hochselektive Umsetzung durch die gezielte Anpassung von Parametern, wie der Reaktortemperatur oder den Reaktandenkonzentrationen beeinflusst werden. Weiterhin kann eine optimierte Reaktionsführung ebenso durch den Einsatz bestimmter Geometrien, welche beispielsweise die Transportprozesse im Reaktor verbessern, realisiert werden. Die Anpassung der Reaktionsbedingungen kann in der Regel auch bei Reaktoren durchgeführt werden, welche sich bereits im Betrieb befinden, während der Reaktor für eine Geometrieoptimierung meistens neu konstruiert werden muss. Eine Optimierung der Reaktionsführung ist insbesondere für Reaktionsnetzwerke interessant, da es hierdurch möglich ist, in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes gezielt Teilreaktionen zu fördern oder zu hemmen, um die Produktselektivität zu steigern. Rückblickend auf die hierarchischen Prozessebenen (siehe Abb. 2.5) ist zu beachten, dass durch die Optimierung der Reaktionsführung auch alle anderen Ebenen im Gesamtprozess beeinflusst werden.

Um diese Prozessintensivierungsmaßnahmen und die Optimierung der Reaktionsführung in der Praxis zu testen und mit eventuell vorliegenden Modellvorhersagen zu vergleichen, werden insbesondere im Forschungsumfeld Miniplants genutzt. Miniplants sind Versuchsanlagen, mit denen Gesamtprozesse mit allen relevanten verfahrenstechnischen Schritten im kleinstmöglichen Maßstab nachgebildet werden

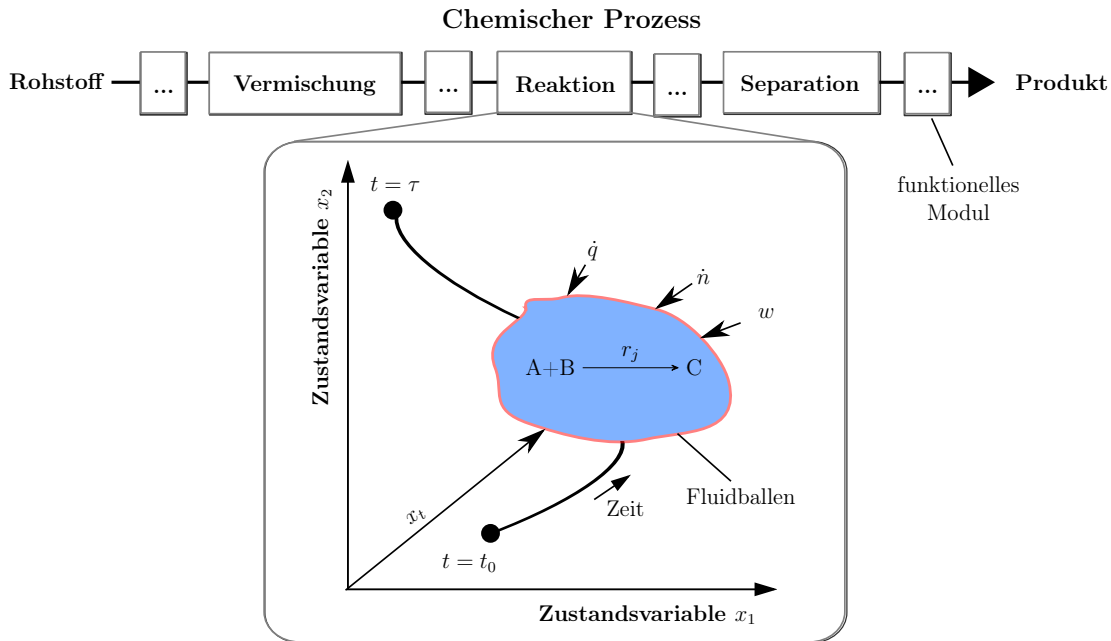


Abbildung 2.7. Schematische Darstellung der Prozesssynthese mit der EPF-Methode.

(Deibele und Dohrn, 2006). Im Gegensatz zu Pilotanlagen können die Miniplants durch ihre kleinen Durchsätze von 0,1–2 kg/h (Heinemann, 2003) innerhalb weniger Monate verwirklicht werden (Deibele und Dohrn, 2006). Weiterhin stehen in diesem Maßstab viele Geräte aus der Labortechnik zur Verfügung, um die Versuchsanlage individuell konstruieren zu können.

2.3.1. Elementare Prozessfunktion

Auf Basis der hierarchischen Unterteilung chemischer Prozesse (siehe Abb. 2.5), wurde von Freund und Sundmacher (2008) die Methodik der Elementaren Prozessfunktion (EPF) zum modellgestützten Prozess- bzw. Reaktorentwurf entwickelt. Die Kernidee dahinter ist das Verfolgen eines Fluidballens durch den Prozess im thermodynamischen Zustandsraum (siehe Abb. 2.7). Dabei wird der Inhalt dieses ideal durchmischten Ballens durch äußere Ströme so manipuliert, dass dieser gemäß einer gewählten Zielfunktion, wie z. B. Ausbeute oder Selektivität des Zielproduktes, optimiert wird. Der Weg dieses Ballens durch den Prozess wird aus der lagrange Sichtweise verfolgt, wodurch die benötigte Zeit der Verweilzeit entspricht. Im Falle einer angestrebten Reaktorsynthese wird im inneren des Ballens die chemische Reaktion betrachtet, welche über Ströme durch die Oberfläche des Ballens hindurch gemäß der Zielfunktion manipuliert wird. Für die Synthese eines kompletten Herstel-

lungsprozesses durchläuft der Fluidballen nacheinander sog. funktionelle Module, welche Aufgaben wie beispielsweise Vermischung, Reaktion oder Separation erfüllen. Diese Betrachtungsweise ermöglicht gegenüber konventionellen Methoden zur Reaktor-/ Prozesssynthese die Erschließung des Gesamtoptimierungspotenzials, da nur die Bilanzgleichungen gelöst werden und somit keine Restriktionen durch vordefinierte Apparate und Betriebsmodi einfließen (Freund et al., 2011; Freund und Sundmacher, 2008).

Basierend auf dieser Kernidee wurde von Peschel et al. (2010) eine dreiteilige Vorgehensweise entwickelt, um unter Einbezug von Transportwiderständen in die äußeren Flüsse und weiteren technischen Approximationen die optimierte Reaktorkonfiguration herleiten zu können. Karst et al. (2014) entwickelten, unter Einbezug hierarchischer Unterteilung chemischer Prozesse (siehe Abb. 2.5), einen Ansatz um mithilfe der EPF-Methode zu einem Prozessentwurf zu gelangen, wobei auf jeder der hierarchischen Prozessebenen entsprechende Entscheidungen getroffen werden.

Angewendet wurde die EPF-Methode für die Reaktorauslegung einphasiger Reaktionen (Oxidation von Schwefeldioxid, Synthese von Ethylenoxid) (Peschel et al., 2010, 2011), für die zweiphasige Hydroformylierung von 1-Octen (Peschel et al., 2012), die optimale Reaktionsführung von enzymkatalytischen Reaktionen (Emenike et al., 2019; Hertweck et al., 2020) und einen Steam-Reforming Prozess für Brennstoffzellen als alternatives Antriebskonzept von Automobilen zu entwickeln (Karst et al., 2014). Die Elementare Prozessfunktion wird deshalb an dieser Stelle erwähnt, da diese Methodik zur Herleitung der in dieser Arbeit verwendeten Reaktor-Tandems eingesetzt worden ist. Neben der EPF-Methode wurde hierzu auch die Fluss-Profil-Analyse genutzt, welche im nächsten Abschnitt beschrieben ist.

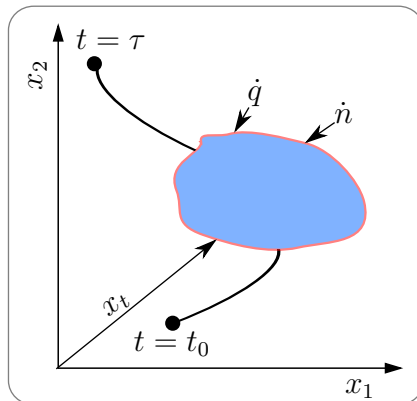
2.3.2. Fluss-Profil-Analyse

Die Fluss-Profil-Analyse (FPA) wurde von Kaiser et al. (2018) entwickelt und stellt eine Erweiterung der EPF-Methode zur qualitativen Herleitung von Reaktor-Netzwerken dar. Außerdem können mithilfe der FPA Einflüsse wie (Rück-)Vermischung, Dosier- und Recyclingstrategien auf das Reaktionsergebnis charakterisiert werden. Die Fluss-Profil-Analyse wurde von Kaiser et al. (2018) in drei Schritte untergliedert (siehe Abb. 2.8):

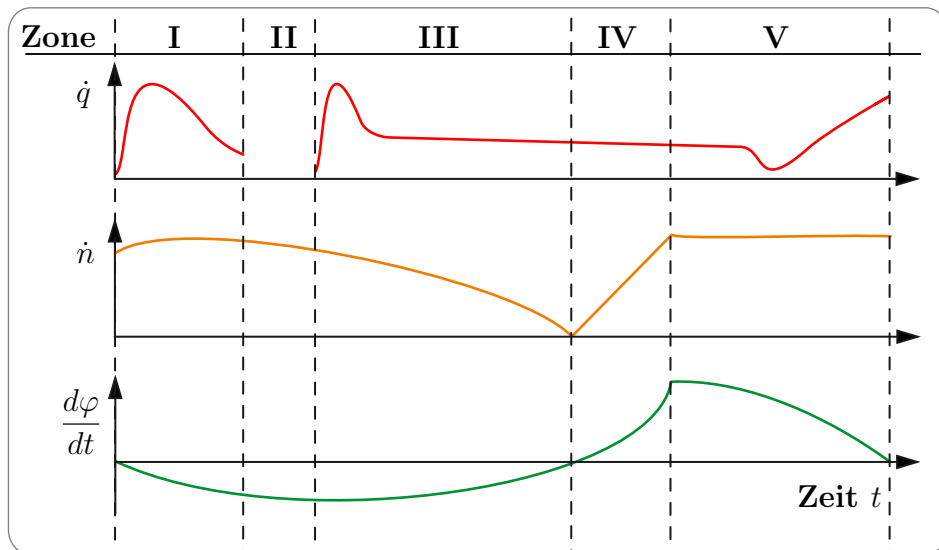
• Schritt 1:

Dynamische Optimierungsrechnungen mit einem EPF-Fluidballen und einer entsprechenden Zielfunktion um die Flüsse in den Ballen hinein und aus dem Ballen heraus zu erhalten. Um das maximale Optimierungspotenzial abzuschätzen, wird nur die chemische Reaktion berücksichtigt und Wärme- sowie Stofftransportwiderstände vernachlässigt. Weiterhin wird der Fluidballen als idealer Semibatch-Reaktor betrachtet, welcher mit einem idealen Separator verschaltet ist. Bei der Optimierung stehen, neben den Manipulationseingriffen über die Re-

Schritt 1:



Schritt 2:



Schritt 3:

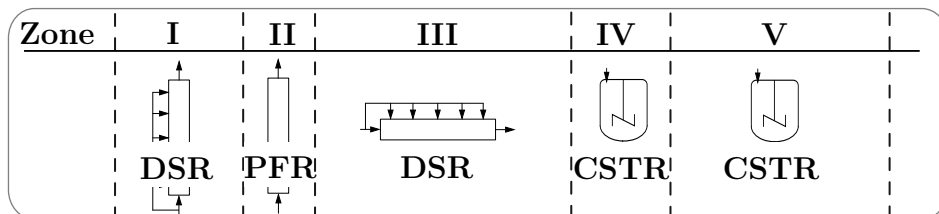


Abbildung 2.8. Ablauffolge der Fluss-Profil-Analyse zur Herleitung von Reaktor-Netzwerken.

aktionsbedingungen, noch Speichertanks für alle Reaktanden und Produkte zur Verfügung, wodurch Einflüsse von Feed- und Recycleströmen aufgezeigt werden. Die Produktspeichertanks müssen jedoch am Ende der Optimierung wieder den gleichen Füllstand aufweisen wie zu Beginn, damit eine Produktdosierung zur Steigerung der Ausbeute verhindert wird. Zur Abtrennung der dosierten Produkte wird der ideale Separator genutzt, welcher nach dem Reaktor geschaltet ist.

- Schritt 2:

Nach den Optimierungsrechnungen werden alle Steuerungsprofile (z. B. Dosier- und Extraktionsströme der Komponenten, Temperaturprofil) und die differentielle Selektivität ($d\varphi/dt$) über der Reaktionszeit aufgetragen. Letzteres dient dazu um Abschnitte im Reaktionsfortgang zu identifizieren, in welchen Rückvermischung vorteilhaft ist. Nach der Auftragung aller Profile werden diese anhand ihrer Verläufe in beliebig verschiedene Reaktionszonen untergliedert. Hierbei ist anzumerken, dass es für die Unterteilung keine globale Lösung gibt, sodass diese wiederum vom Anwender abhängig ist.

- Schritt 3:

Im letzten Schritt werden die Profile der Reaktionszonen anhand ihrer Charakteristika mit einzelnen oder verschalteten idealen Reaktorgeometrien assoziiert, worüber das Reaktor-Netzwerk erhalten wird. Als Reaktorgeometrien stehen ein idealer Strömungsrohrreaktor (PFR) (keine Rückvermischung, Dosierung am Reaktoreingang), ein PFR mit der Möglichkeit der Reaktandendosierung entlang der Reaktorlänge (DSR) und ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor (CSTR) mit vollständiger Rückvermischung zur Verfügung.

Nach dem mit der FPA mögliche Reaktornetzwerke ermittelt wurden, werden mit den vielversprechendsten Kandidaten detailliertere Simulationsstudien durchgeführt, um die beste Reaktorkonfiguration zu ermitteln. Bei diesen Simulationsstudien können detailliertere Reaktormodelle genutzt werden, die beispielsweise auch Stoff- und Wärmetransportwiderstände berücksichtigen. Die Vorgehensweise einer solchen Simulationsstudie ist detaillierter in Abschnitt 3.2 anhand der Herleitung der in dieser Arbeit genutzten Reaktor-Tandems beschrieben.

3. Modellreaktion: Hydroformylierung von 1-Dodecen

Die Modellreaktion, die in dieser Arbeit betrachtet wird, ist die Hydroformylierung von 1-Dodecen unter Einsatz des Rhodium-Katalysators mit dem DiphosphitLiganden BiPhePhos. Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt, wird für die Rückgewinnung des homogenen Katalysators ein thermomorphes Lösungsmittelsystem, bestehend aus n,n-Dimethylformamid, n-Decan und 1-Dodecen, genutzt.

In den nachfolgenden Abschnitten werden das Reaktionsnetzwerk und die Ableitung der beiden Reaktor-Tandems von Kaiser et al. (2017) vorgestellt sowie der Literaturstand dargelegt. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Sensitivitätsanalyse des 1-Dodecen Reaktionsnetzwerkes, um den Einfluss von Parameteränderungen auf die einzelnen Teilreaktionen des Netzwerkes aufzuzeigen.

3.1. Reaktionsnetzwerk

Das Reaktionsnetzwerk wurde bei Untersuchungen in einem Batch-Reaktor von Markert et al. (2013) und Kiedorf et al. (2014) aufgestellt und später von Hentschel et al. (2015) bei Experimenten in einem Semibatch-Reaktor angepasst und ergänzt (siehe Abb. 3.1). Im Netzwerk wurden die schon im Abschnitt 2.1 aufgeführten Nebenreaktionen (Hydrierung und Isomerisierung) berücksichtigt. Zur Vereinfachung wurden alle Regioisomere des Dodecens und der C13-Aldehyde von Kiedorf et al. (2014) und Hentschel et al. (2015) zu Isomer-Komponenten zusammengefasst, wenn sich die Doppelbindung bzw. die Carbonylgruppe nicht am terminalen Ende der Moleküle befindet. Für dieses Netzwerk haben Kiedorf et al. (2014) und Hentschel et al. (2015) außerdem die zugehörigen Ratengleichungen ermittelt (siehe Anhang G). Diese Reaktionskinetik wurde im Anschluss von Kaiser et al. (2017) genutzt, um die beiden Reaktor-Tandems herzuleiten.

3. Modellreaktion: Hydroformylierung von 1-Dodecen

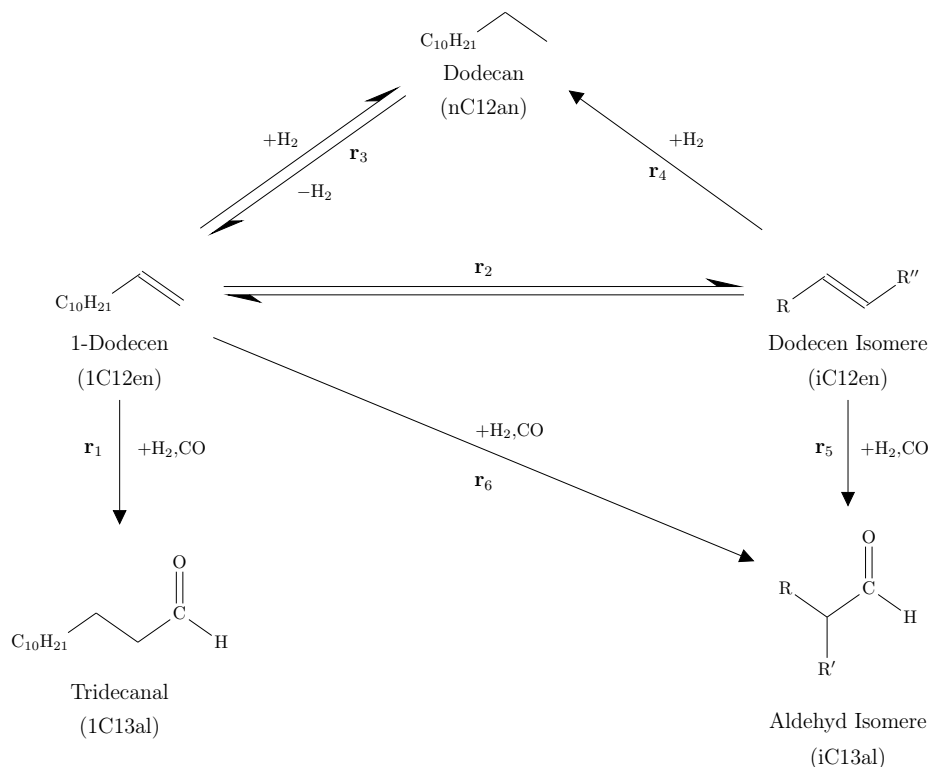


Abbildung 3.1. Reaktionsnetzwerk von Hentschel et al. (2015) der Hydroformylierung von 1-Dodecen ($R=C_nH_{2n+1}$; $R'=C_{11-n}H_{23-2n}$; $R''=C_{10-n}H_{21-2n}$ mit $n=1\dots 5$).

Die meisten der kommerziell erhältlichen C13-Aldehyde sind Isomermischungen, deren Zusammensetzung durch die bei der Hydroformylierung eingesetzten Olefine bestimmt wird (Kohlpaintner et al., 2013). Die C12-Olefine können beispielsweise über die Oligomerisierung von Buten und Propen, mit dem Shell-Higher-Olefin-Prozess oder der Ziegler Olefin Synthese gewonnen werden (Kohlpaintner et al., 2013). Die C13-Aldehyde werden direkt für die Herstellung von Parfümen und Aromastoffen genutzt oder zum Alkohol reduziert und zu Weichmachern und Detergenzien verarbeitet (Kohlpaintner et al., 2013).

Wie in Abschnitt 2.1 bereits erwähnt, werden für die Hydroformylierung im industriellen Umfeld fast ausschließlich Olefine petrochemischen Ursprungs genutzt. Das 1-Dodecen kann aber auch aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden. Hierzu bietet sich die Gadoleinsäure ((9Z)-Eicosensäure) an, welche beispielsweise mit bis zu 15% im Leindotteröl enthalten ist (Hrastar et al., 2009; Krist, 2013). Zur Synthese von 1-Dodecen wird die Gadoleinsäure zuerst verestert und anschließend einer Kreuzmetathese mit Ethen unterzogen. Neben dem Olefin entsteht dabei auch der entsprechende Ester der 9-Decensäure, welcher durch seine Bifunktionalität ein wertvolles Nebenprodukt darstellt (Behr und Seidensticker, 2018).

3.2. Herleitung des optimalen Reaktordesigns (Kaiser et al., 2017)

Unter Nutzung der Elementaren Prozessfunktionen (siehe Abschnitt 2.3.1) und der anschließenden Analyse der Flussprofile (siehe Abschnitt 2.3.2) legten Kaiser et al. (2017) zwei optimale Reaktor-Tandems für die Hydroformylierung von 1-Dodecen aus. Das Ziel dieser Auslegung war es, die Selektivität zum linearen Aldehyd Tridecanal bei 1-Dodecen-Umsätzen zwischen 90 % und 99 % zu maximieren. Zusätzlich sollte das Verhältnis von Tridecanal zu den synthetisierten Aldehyden (n/iso-Verhältnis) größer als 95 % sein und die Reaktionszeit nicht höher als 300 min. Durch das hohe n/iso-Verhältnis wird zum einen ein Umweltaspekt berücksichtigt, da lineare Aldehyde besser biologisch abbaubar sind als verzweigte Aldehyde (Onken und Behr, 1996). Zum anderen entfällt durch den niedrigen Anteil an verzweigten Aldehyden im Produktstrom der Trennschritt zwischen Tridecanal und den Aldehyd-Isomeren, was letztendlich zu niedrigeren Herstellungskosten führt (Hentschel et al., 2014). Der Umsatzgrad von mindestens 90 % wurde gewählt, um die Recycleströme im Gesamtprozess möglichst gering zu halten. Den maximalen Umsatz von 99 % begründen Kaiser et al. (2017) mit der drastisch steigenden Unsicherheit der Reaktionskinetik (Kaiser, 2019; Kaiser et al., 2016).

Für die Fluss-Profil-Analyse wurden von Kaiser et al. (2017) dynamische Optimalsteuerungsrechnungen für vier Grenzfälle durchgeführt: a) $X_{1C12en} = 90\%$; b) $X_{1C12en} = 99\%$; c) mit Reaktanden- und Produktdosierung; d) ohne Reaktanden- und Produktdosierung. Durch die Analyse der Ergebnisse konnten Kaiser et al. (2017) vier potentielle Reaktor-Netzwerke ableiten: i) DSR-CSTR; ii) DSR-CSTR-DSR; iii) DSR-CSTR-CSTR-CSTR und iv) DSR. Für die Bewertung dieser Netzwerke betrachteten Kaiser et al. (2017) die Betriebsfenster in Form der Tridecanal-Selektivität bei 1-Dodecen-Umsätzen zwischen 60 % und 99 %. Dabei zeigte sich, dass die Netzwerke i) und ii) hohe Tridecanal-Selektivitäten über einen breiteren Umsatzbereich liefern können, als ein einzelner DSR (Kandidat iv). Weiterhin stellt das Netzwerk iii), infolge eines schmalen Betriebsbereiches, eine nicht optimale Lösung dar. Aufgrund des geringen zusätzlichen Selektivitätsgewinnes durch den nachgeschalteten DSR im Netzwerk ii) wurde von Kaiser et al. (2017) einzig der DSR-CSTR-Kandidat (i) weiterverfolgt.

Für eine spätere apparative Realisierung stellt ein idealer differentieller Seitenstromreaktor allerdings eine suboptimale Lösung dar. Aus diesem Grund wurde dieser von Kaiser et al. (2017) im weiteren Verlauf der Reaktorauslegung durch einen idealen

Strömungsrohrreaktor (PFR) bzw. einen Semibatch-Reaktor (SBR) approximiert. Die Realisierung als SBR bietet im Gegensatz zum PFR den Vorteil, dass die Partialdrücke und die Reaktortemperatur stetig während der Semibatch-Reaktionen verändert werden können. Für eine genauere Dimensionierung haben Kaiser et al. (2017) im Anschluss die Modellgleichungen um die Gas-Flüssig-Stofftransportwiderstände erweitert. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung des thermomorphen Lösungsmittelsystems, die Katalysatorkonzentration, das Volumen und der Gasanteil des CSTR sowie der spätere Gesamtvolumenstrom des Prozesses berücksichtigt. Bei diesen Angaben orientierten sich Kaiser et al. (2017) an der Miniplant, welche von Zagajewski (2015) an der Technischen Universität Dortmund konstruiert und betrieben wurde.

Zum Identifizieren der notwendigen Gasdosierstellen führten Kaiser et al. (2017) eine weitere Fallstudie mit den folgenden Szenarien durch: ia) eine Gasdosierung am Einlass des PFR; ib) Gasdosierung am Einlass von PFR und CSTR; ic) zwei Gasdosierstellen im PFR (durch Aufteilung des PFR in zwei PFR) und Gasdosierung im CSTR und id) SBR und CSTR mit Gasdosierung. Zur Bewertung dieser Studie wurde von Kaiser et al. (2017) wieder die Tridecanal-Selektivität über weite 1-Dodecen-Umsatzbereiche herangezogen. Im Vergleich der Ergebnisse hat Fall ia), aufgrund der fehlenden Gasdosierung im CSTR, am schlechtesten abgeschnitten. Die zusätzliche Gasdosierung im Fall ic) bringt, im Vergleich zu ib) und id), nur eine marginale Verbesserung, welche durch einen zusätzlichen Reaktor erkauft wird. Aus diesem Grund wurde PFR-PFR-CSTR-Kandidat (ic) von Kaiser et al. (2017) verworfen. Da die Konfigurationen ib) PFR-CSTR und id) SBR-CSTR ein ähnliches Betriebsfenster aufweisen legten Kaiser et al. (2017) beide Reaktor-Tandems detaillierter aus.

Bei der Realisierung in Form des Strömungsrohrreaktors spielt die Rückvermischung und der Gas-Flüssigkeits-Stofftransport eine entscheidende Rolle, weshalb Kaiser et al. (2017) zwei Sensitivitätsanalysen bezüglich der maximal zulässigen Rückvermischung und des minimal notwendigen Stofftransportes durchgeführt haben. Die Ergebnisse zeigen kaum Selektivitätseinbußen, wenn die Bodenstein-Zahl mindestens $Bo \geq 10$ und der volumetrische Stoffdurchgangskoeffizient mindestens $k_L a \geq 0,1$ 1/s ist. Mit dieser Datenbasis und mithilfe einer Literaturrecherche haben Kaiser et al. (2017) vorgeschlagen, den Rohrreaktor im Pfropfenströmungsregime (Taylor-Strömung) zu betreiben, um die notwendigen Bedingungen realisieren zu können. Da die Ausbildung dieser Strömungsform durch den Rohrdurchmesser und durch die Stoffparameter beeinflusst wird, führten Kaiser et al. (2017) im Anschluss

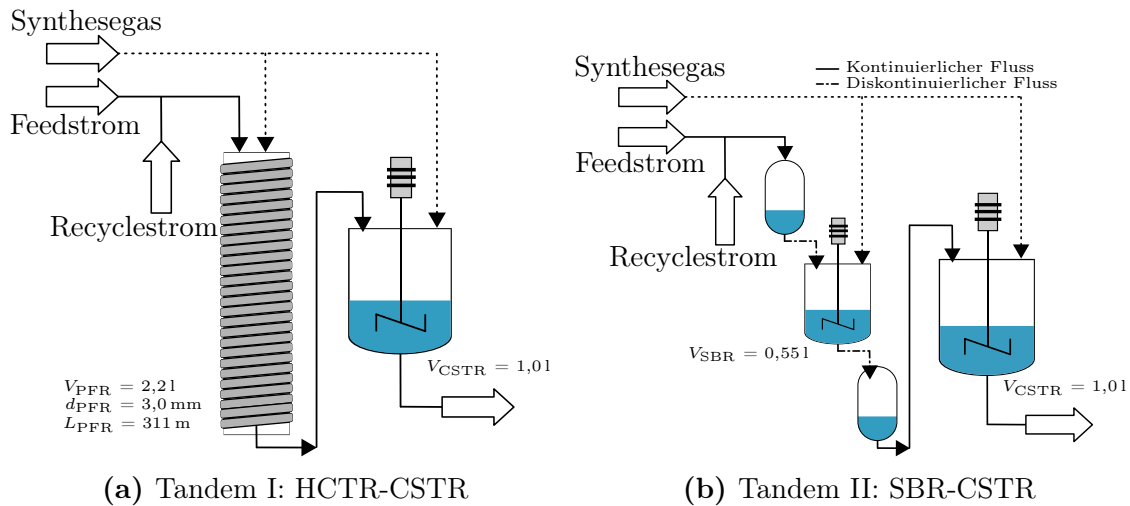


Abbildung 3.2. Von Kaiser et al. (2017) vorgeschlagene Reaktor-Tandems für die Hydroformylierung von 1-Dodecen.

Vorversuche durch, um den maximal möglichen Rohrdurchmesser zu ermitteln. Die Untersuchungen zeigten, dass der Durchmesser maximal $d_{PFR} = 3 \text{ mm}$ betragen darf, damit der Reaktor in diesem Strömungsregime betrieben werden kann. Mithilfe des vorher festgelegten Volumenstroms, des Gasgehaltes von $\epsilon_G = 0,661/1$ und des Rohrdurchmessers, bestimmten Kaiser et al. (2017) das Reaktorvolumen von $V_{PFR} = 2,21$ sowie die Rohrlänge von $L_{PFR} = 311 \text{ m}$. Weiterhin wurde eine helixförmige Aufwicklung des Rohres vorgeschlagen, um den Rohrreaktor möglichst kompakt realisieren zu können. Für die Beheizung des Reaktors wurde von Kaiser et al. (2017) empfohlen, Heizmanschetten zu nutzen, wodurch mehrere Temperaturzonen entlang des Reaktors realisiert werden können. Hierdurch stehen für die Realisierung der optimalen Reaktionsführung mit diesem Reaktor die Eingangsgaszusammensetzung, der Druck sowie mehrere Temperaturzonen als Freiheitsgrade zur Verfügung.

Das finale Reaktordesign von Kaiser et al. (2017) ist in Abb. 3.2a dargestellt. An dieser Stelle soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass der Realisierungsvorschlag des PFR durch seine helixförmige Aufwicklung im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Wendelrohrreaktor (HCTR, helically coiled tubular reactor) oder Helixreaktor bezeichnet wird.

Neben den Konstruktionsangaben für das HCTR-CSTR-Tandem machten Kaiser et al. (2017) auch Angaben zur Realisierung in Form des Semibatch-Reaktors mit nachgeschaltetem kontinuierlichem Rührkesselreaktor. Durch die Integration eines satzweise betriebenen Reaktors in einen kontinuierlichen Prozess werden Pufferbehälter vor und nach dem SBR benötigt. Im Betrieb sammelt der erste Pufferbehälter

die Feedströme während der Reaktionen im SBR auf, während der zweite Behälter dazu dient, den Rührkesselreaktor kontinuierlich zu speisen. Die Volumina des SBR und der beiden Pufferbehälter haben Kaiser et al. (2017) mit $V = 0,55\text{ l}$ angegeben. Weiterhin soll der Semibatch-Reaktor mit einem Begasungsrührer ausgestattet sein, wodurch der Gasgehalt auf $\epsilon_G = 0,33\text{ l/l}$ reduziert werden kann. Kaiser et al. (2017) weisen noch darauf hin, dass die beiden Pufferbehälter und die Verbindungsleitungen durch die Verwendung des thermomorphen Lösungsmittelsystems beheizt und unter Synthesegasdruck stehen müssen. Für die Realisierung der optimalen Reaktionsführung können die Bedingungen (Druck, Gaszusammensetzung, Temperatur) während der Semibatch-Reaktionen fortwährend angepasst werden.

Der Realisierungsvorschlag, in Form des SBR-CSTR-Tandems, ist in Abb. 3.2b dargestellt. Aufgrund der zyklischen Betriebsweise des SBR wird dieser im weiteren Verlauf der Arbeit als zyklisch betriebener Semibatch-Reaktor (RSBR, repeatedly operated semibatch-reactor) bzw. zyklischer Semibatch-Reaktor bezeichnet.

Nach der Ableitung und Dimensionierung der beiden Reaktor-Tandems führten Kaiser et al. (2017) eine Gesamtprozessoptimierung durch, wobei die Rückführung nicht umgesetzter Olefine in den Reaktor berücksichtigt wurde. Um das Verbesserungspotenzial durch die Verwendung der ausgelegten Reaktor-Tandems aufzuzeigen, optimierten Kaiser et al. (2017) zusätzlich einen Prozess mit einem einzelnen Rührkesselreaktor, wie er beispielsweise in der Miniplant von Zagajewski (2015) an der Technischen Universität Dortmund eingesetzt wurde. Im Vergleich zum einzelnen CSTR kann durch die Nutzung der Reaktor-Tandems die Tridecanal-Selektivität um 24 % und der 1-Dodecen-Umsatz um 40 % gesteigert werden.

3.3. Stand der Forschung

Durch die Wahl als Modellreaktion im Rahmen des InPROMPT-Sonderforschungsbereiches liegen zur Hydroformylierung von 1-Dodecen fundierte Kenntnisse vor. In diesem Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse zusammengefasst und gegenüber der vorliegenden Dissertationsschrift abgegrenzt.

Für die Rückgewinnung des Rhodium-BiPhePhos-Katalysators wird ein thermomorphes Lösungsmittelsystem (siehe Abschnitt 2.2) genutzt. Die Zusammensetzung dieses TMS wurde von Schäfer et al. (2012) sowie Brunsch und Behr (2013) auf 0,42 g/g n,n-Dimethylformamid, 0,42 g/g n-Decan und 0,16 g/g 1-Dodecen festgesetzt und auf Eignung getestet. Dieses TMS ist bei Temperaturen oberhalb von 358 K einpha-

sig und wies das geringste Rhodium- und Phosphorleaching (je 7 ppm) auf (Schäfer et al., 2012). Der genutzte Katalysator-Precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und der Ligand BiPhePhos wurden durch ein Screening von Brunsch (2013) und Markert et al. (2013) ausgewählt. Im Vergleich zu den anderen getesteten Liganden (Triphenylphosphan, Triphenylphosphit, Xantphos) wurde mit dem BiPhePhos-Liganden eine höhere Aktivität und Tridecanal-Selektivität erreicht (Brunsch, 2013; Markert et al., 2013), obwohl der bidendate BiPhePhos-Ligand generell eine hohe Isomerisierungsaktivität aufweist (Wiese und Obst, 2006). Für dieses Stoffsystem haben Markert et al. (2013), auf Basis des Wilkinson-Katalysatorzyklus (Evans et al., 1968) und Perturbationsexperimenten, einen Katalysezyklus vorgeschlagen (siehe Abb. 2.3). Diesen Katalysezyklus nutzten Kiedorf et al. (2014) im Anschluss als Grundlage, um durch mechanistische Untersuchungen in einem gerührten Batch-Reaktor das zugehörige Reaktionsnetzwerk (siehe Abb. 3.1) und die Ratengleichungen der Kinetik abzuleiten. Diese Reaktionskinetik wurde später von Hentschel et al. (2015) aufgegriffen und für einen Semibatch-Rührkesselreaktor angepasst. Zusätzlich führten Hentschel et al. (2015) Semibatch-Experimente mit optimierten Reaktionsparametern durch. Im Vergleich zum Batch-Reaktor konnte demonstriert werden, dass eine kontinuierliche Synthesegasnachdosierung bei konstanter Reaktionstemperatur zu einer höheren Tridecanal-Selektivität und einer höheren Raum-Zeit-Ausbeute führt. In den nachfolgenden Experimenten mit dynamischer Temperaturerhöhung und optimiertem CO-Partialdruck konnte das Optimierungspotenzial des Reaktionsnetzwerkes durch die Manipulation der Reaktionsbedingungen aufgezeigt und eine Steigerung der Tridecanal-Selektivität demonstriert werden.

Eine kontinuierlich betriebene Miniplant für diese Modellreaktion wurde von Zagajewski et al. (2014a,b, 2016) und Zagajewski (2015) an der Technischen Universität Dortmund aufgebaut. Im Vordergrund der darauffolgenden Untersuchungen stand die Demonstration der kontinuierlichen Katalysatorrückführung (Zagajewski, 2015) und weniger die Optimierung der Reaktionsführung. Die Miniplant besteht aus einem kontinuierlichem Rührkesselreaktor und einem nachgeschaltetem Dekanter, um den Katalysator fortwährend abzutrennen und zurück in den Reaktor führen zu können. Nach der Konstruktion wurde von Zagajewski et al. (2014a,b) im Betrieb festgestellt, dass ein zusätzlicher kontinuierlicher Katalysatorfeedstrom (Make-Up) notwendig ist, um den Verlust über den Produktstrom ausgleichen zu können. Das Katalysatorleaching führte im Betrieb dazu, dass in großem Maße unerwünschte verzweigte Aldehyde gebildet wurden. Mit einem Katalysator zu Olefin Verhältnis von

1 : 2000 wurde ein 1-Dodecen-Umsatz von 78 % und eine Tridecanal-Ausbeute von bis zu 70 % erreicht (Zagajewski, 2015; Zagajewski et al., 2014b). In darauffolgenden Experimenten wurde diese Katalysatormenge halbiert, wodurch während eines Betriebes über 200 h ein Umsatz von 84,5 % und eine Tridecanal-Ausbeute von 62,5 % erreicht wurde (Dreimann et al., 2016b; Zagajewski, 2015). Die Betriebsbedingungen für die durchgeführten Miniplantexperimente sind zuvor auf Basis von Batch-Untersuchungen festgelegt worden. Den besten Kompromiss zwischen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, Umsatz und Ausbeute haben dabei eine äquimolare Gaszusammensetzung, ein Druck von 20 bar und eine Reaktionstemperatur von 363 K gegeben (Zagajewski, 2015). Der Katalysator wurde bei einer Separationstemperatur im Dekanter von 278 K abgetrennt. Durch die Fixierung der Reaktionsbedingungen sind in den Miniplantstudien von Zagajewski et al. (2014a,b), Zagajewski (2015) und Zagajewski et al. (2016) sowie Dreimann et al. (2016b) keine Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionsbedingungen auf das Reaktionsergebnis durchgeführt worden. Einzig Hernandez et al. (2018) veränderten bei der Demonstration eines Echtzeitoptimierungsalgorithmus die Betriebsbedingungen der Miniplant. In dieser Studie wurde bei einem Betriebsdruck von 30 bar, einem leichten CO-Überschuss ($x_{\text{CO}} = 0,58 \text{ mol/mol}$) und einer Reaktortemperatur von 378 K eine Tridecanal-Ausbeute von 76 % erreicht. Hernandez et al. (2018) berichten jedoch auch von einer 3,3 % Ausbeute an verzweigten Aldehyden, was auf leichte Regioselektivitätsprobleme der Reaktion hindeutet.

Zur Abtrennung und Rückführung der unpolaren TMS-Komponente und der Olefin-Isomere wurde der Miniplantaufbau in einer Folgearbeit von Dreimann et al. (2016a) um eine Trennkolonne erweitert, wodurch ein zusätzlicher Recyclestrom geschlossen werden konnte. Im Betrieb stellten Dreimann et al. (2016a) fest, dass die Rückführung der Nebenprodukte zu einer Verringerung der Isomerisierungsaktivität im Rührkesselreaktor und damit zu einer Erhöhung der Aldehyd-Selektivität führt. Es wurde eine durchschnittliche Tridecanal-Ausbeute von 54 % bei einem Umsatz von 67 % erreicht, was einer Selektivität von knapp 86 % entspricht (Dreimann, 2018). Diese Ergebnisse sind mit früheren Experimenten nicht direkt vergleichbar, da für den Betrieb der Trennkolonne der Gesamtdurchsatz der Miniplant erhöht werden musste.

Bei allen Miniplantexperimenten wurde ein Rhodium- und Phosphorverlust zwischen 2 ppm und 7 ppm bzw. 2 ppm und 13 ppm (Zagajewski, 2015) gemessen, was für eine wirtschaftliche Prozessführung zu hoch ist. Aus diesem Grund schalteten Dreimann et al. (2016b) eine organophile Nanofiltration nach, womit der Rhodiumverlust über den Produktstrom auf unter 1 ppm begrenzt werden konnte.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden auch eine Reihe von theoretischen Studien zur Hydroformylierung von 1-Dodecen durchgeführt. Hentschel et al. (2014) und Hentschel (2017) optimierten den Gesamtprozess mit dem Fokus auf die optimale Reaktionsführung. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde ein Rührkesselreaktor und ein optimal gesteuerter EPF-Reaktor genutzt. Bei der Analyse der Ergebnisse unter Nutzung des EPF-Reaktors ohne geschlossene Recycleströme haben Hentschel et al. (2014) anhand der Konzentration von Dodecen-Isomeren und der ausgeprägten Reaktionsbedingungen zwei Reaktionszonen identifiziert. Solange sich noch 1-Dodecen im Reaktor befindet (1. Zone), ist eine niedrige Temperatur und ein kleiner CO-Überschuss von Vorteil, um das Reaktionsnetzwerk in Richtung der Hydroformylierungsreaktion zu lenken. In der anschließenden zweiten Zone kann die Tridecanal-Selektivität durch eine hohe Reaktionstemperatur und einen Wasserstoffüberschuss weiter gesteigert werden. Durch diese Bedingungen wird die Rückisomerisierung der gebildeten Dodecen-Isomere unterstützt, welche im Anschluss zu Tridecanal hydroformyliert werden können. Hentschel et al. (2014) schlussfolgerten daraus, dass ein einzelner Rührkesselreaktor nicht geeignet ist, um den Herstellungsprozess bei hohen Umsätzen und einer hohen Tridecanal-Selektivität zu betreiben. Dies wird von den Optima der Herstellungskosten untermauert, welches im Rührkesselreaktor bei einem Umsatz von 65 % liegt, während der EPF-Reaktor bei einem Umsatzgrad von 99 % betrieben werden kann. Für den Gesamtprozess mit geschlossenen Recycleströmen zeigen die Ergebnisse von Hentschel et al. (2014) eine höhere Tridecanal-Selektivität auf, aber gleichzeitig sank auch das Aldehyd n/iso-Verhältnis. Als Ursache hierfür geben Hentschel et al. (2014) den hohen Aldehydgehalt im Katalysatorrecyclestrom an, wodurch die Reaktionsraten der Hydroformylierungsreaktion negativ beeinflusst werden.

McBride et al. (2017) und McBride (2017) haben den Fokus der Prozessoptimierung nicht auf den Reaktor, sondern auf die Produktaufbereitung und der Minimierung des Katalysatorverlustes gelegt. Für die Optimierungsrechnungen wurden zwei in Reihe geschaltete Reaktoren (DSR und CSTR) genutzt, um die zuvor von Hentschel et al. (2014) identifizierten Reaktionszonen realisieren zu können. Die Ergebnisse der Prozessoptimierung zeigen einen signifikanten Einfluss des Katalysatorverlustes auf die Herstellungskosten auf. Um diesen Verlust zu reduzieren, schlugen McBride et al. (2017) den Einsatz einer Dekanterkaskade vor. Durch die Nutzung mehrerer Dekanter kann weiterhin deren Temperatur erhöht werden, wodurch die Betriebskosten für die Dekantierung sinken. Allerdings wird, durch die Zufuhr von zusätzlichen polaren Solvent, eine Trennkolonne benötigt, die in der Arbeit nicht genauer spe-

zifiziert wurde. Der Einsatz der Dekanterkaskade wurde jüngst von Keßler et al. (2019) aufgegriffen und mit der in-silico TMS-Lösungsmittelauswahl von McBride et al. (2016) kombiniert, um eine systematische Auswahl grüner Lösungsmittel mit einer Gesamtprozessoptimierung durchzuführen. Hierbei wurde Tetrahydropyranon als grüner Lösungsmittelkandidat identifiziert, um das DMF als polare Komponente des TMS ersetzen zu können.

Rätze et al. (2019) griffen das RSBR-CSTR-Tandem von Kaiser et al. (2017) auf und entwickelten ein detailliertes stationäres und dynamisches Prozessmodell. Durch die zyklische Betriebsweise des Semibatch-Reaktors und Rückkopplungen der Recycleströme aus dem vorherigen Zyklus war die Modellformulierung herausfordernd, um auch das Einschwingen des Prozesses darstellen zu können. Bei anschließenden Optimierungsrechnungen stellten Rätze et al. (2019) ebenfalls einen hohen Aldehyd Anteil im Katalysatorrecyclestrom fest. Die Simulation des Anfahrprozesses mit dem dynamischen Modell zeigte auf, dass das Hydrierprodukt gut 16 Betriebszyklen benötigt, um einen stationären Wert zu erreichen. Die Prozessmodelle von Rätze et al. (2019) werden in dieser Arbeit bei den Untersuchungen zum RSBR-CSTR-Tandem im Abschnitt 5 für die Unterteilung der Gesamtverweilzeit und der Ableitung der optimalen Reaktionsparameter verwendet.

Neben Optimierungen der Reaktionsführung im Gesamtprozess wurde von Kaiser et al. (2016) die Reaktionsführung in einem Semibatch-Reaktor optimiert, wobei der EPF-Ansatz genutzt wurde. Das Ziel dieser Arbeit war, die Maximierung der Tridecanal-Selektivität unter Berücksichtigung von Parameterunsicherheiten der zugrundeliegenden Reaktionskinetik und notwendigen Approximationen der Reaktionsbedingungen für deren Realisierung. Durch die Parameteranpassung der Reaktionskinetik von Hentschel et al. (2015) unterscheiden sich die Steuerungstrajektorien von Kaiser et al. (2016) leicht von den Trajektorien, die Hentschel et al. (2014) für den EPF-Reaktor bestimmt haben. Weiterhin stellten Kaiser et al. (2016) in dieser Arbeit eine drastisch steigende Vorhersageunsicherheit der Reaktionskinetik bei 1-Dodecen-Umsätzen von $X > 99\%$ fest.

Im InPROMPT-Sonderforschungsbereich wird für die Hydroformylierung von 1-Dodecen neben dem thermomorphen Lösungsmittelsystem auch ein mizellares Lösungsmittelsystem (MLS) genutzt. Dieses Reaktionssystem, bestehend aus 1-Dodecen, Wasser und einem Tensid (Marlipal[®] 24/70), kann unter Reaktionsbedingungen makroskopisch als einphasig betrachtet werden (Schomäcker et al., 2011; Schwarze et al., 2015). Durch eine Temperaturänderung wird dieser Zustand im nachfolgenden Trennschritt verändert, wodurch sich drei Phasen ausbilden: a) Ölphase, b) Misch-

phase und c) wässrige Phase. Da der Katalysator (Rhodium-Sulfoxantphos) nur in der wässrigen Phase löslich ist, kann dieser hierdurch zurückgewonnen werden. Die Prozesstauglichkeit dieses MLS wurde ebenfalls in einer Miniplant demonstriert (Pogrzeba et al., 2015). Mit diesem Lösungsmittelsystem konnte eine Tridecanal-Selektivität von 95 % bei einem 1-Dodecen-Umsatz von 40 % erreicht werden (Illner et al., 2018). Durch die Verwendung eines wasserlöslichen Katalysatorkomplexes ist das Leaching mit $< 0,1$ ppm (Illner et al., 2018) deutlich geringer, als im TMS.

3.4. Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes

Im Verlauf dieser Arbeit spielen die Einflüsse der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Synthesegaszusammensetzung) auf den Reaktionsverlauf eine große Rolle. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle eine Sensitivitätsanalyse des Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes durchgeführt. Für diese Studie ist das Modell eines ideal durchmischten und isobar ($p = 21$ bar (abs)) betriebenen Semibatch-Reaktor zugrunde gelegt worden. Die Ratengleichungen der Kinetik, die zugehörigen Parameter und Modellgleichungen des Reaktors sind im Anhang G und H.1 zusammengefasst. Die Reaktionszeit wurde für diese Analyse auf 180 min begrenzt und ein Katalysator zu Olefin Verhältnis von 1:10 000 genutzt. Durch diese Parameterwahl wird eine Vergleichbarkeit mit den von Kaiser et al. (2016) publizierten optimalen Steuerungsprofilen für einen Semibatch-Reaktor möglich, um den Einfluss dieser Trajektorien auf die Reaktionsraten aufzeigen zu können.

Die Analyse des Reaktionsnetzwerkes wird für drei Szenarien durchgeführt. Im ersten Fall werden die Bedingungen während der Reaktion konstant gehalten, um die Abhängigkeiten der Reaktionen von den Partialdrücken und der Reaktionstemperatur aufzuzeigen. Im nächsten Schritt werden zeitliche Änderungen der Reaktionstemperatur und der Gasphasenzusammensetzung aufgeprägt. Im letzten Szenario wird der Einfluss von Nebenproduktrecycleströmen auf die Teilreaktionen untersucht.

Bevor die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse vorgestellt werden, wird zunächst der in der Kinetik berücksichtigte Zusammenhang zwischen der Koordination der CO/H₂-Liganden am Katalysator und den Partialdrücken erläutert. Wie in Abschnitt 2.1.1 bereits beschrieben, ist die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies von der Gaszusammensetzung abhängig. Diese Konzentration des aktiven

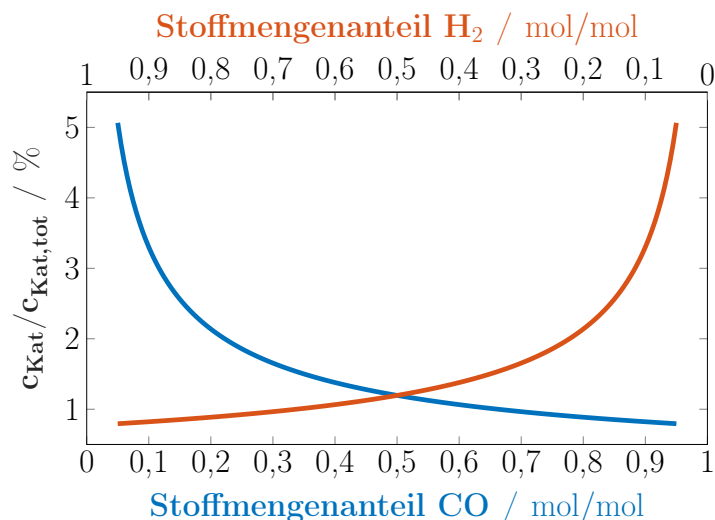


Abbildung 3.3. Einfluss der Partialdrücke auf die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies laut der Kinetik von Hentschel et al. (2015) bei 378 K und 21 bar (abs).

Katalysators geht zwar als Faktor gleichermaßen in alle Reaktionsratengleichungen ein, ist aber abhängig von den Bedingungen (Partialdrücke und Temperatur) und muss deshalb für den Vergleich verschiedener Reaktionsbedingungen in der Sensitivitätsanalyse berücksichtigt werden. In Abb. 3.3 ist der Zusammenhang zwischen den Partialdrücken und dem Gehalt der aktiven Katalysatorspezies bezogen auf die eingesetzte Katalysatormenge bei einer Temperatur von 378 K dargestellt. Insgesamt sind lediglich 1–5 % der eingesetzten Katalysatormenge katalytisch aktiv. Zusätzlich ist die aktive Katalysatorkonzentration noch stark von der Zusammensetzung der Gasphase abhängig und zeigt bei einer äquimolaren Gaszusammensetzung ein Minimum auf.

3.4.1. Szenario I: Konstante Reaktionsbedingungen

Im ersten Schritt der Sensitivitätsanalyse wird der Einfluss der Gaszusammensetzung und der Reaktionstemperatur auf die Teilreaktionen für den Fall untersucht, dass die Bedingungen während der Reaktionszeit konstant bleiben. Die Ergebnisse dieser Analyse sind für jede Teilreaktion des Netzwerkes in Form der Damköhler-Zahl erster Art über den 1-Dodecen-Umsatz in Abb. 3.4 dargestellt. Generell ist bei allen Teilreaktionen eine Verringerung der Da_1 -Zahlen bei einem Überschuss von Kohlenmonoxid zu erkennen. Diese Aktivitätsverringerung kann auf die Verdrängung des Phosphit-Liganden durch Kohlenmonoxid am Katalysatormetallkomplex zurückgeführt werden (siehe Abb. 2.2 und Abb. 3.3).

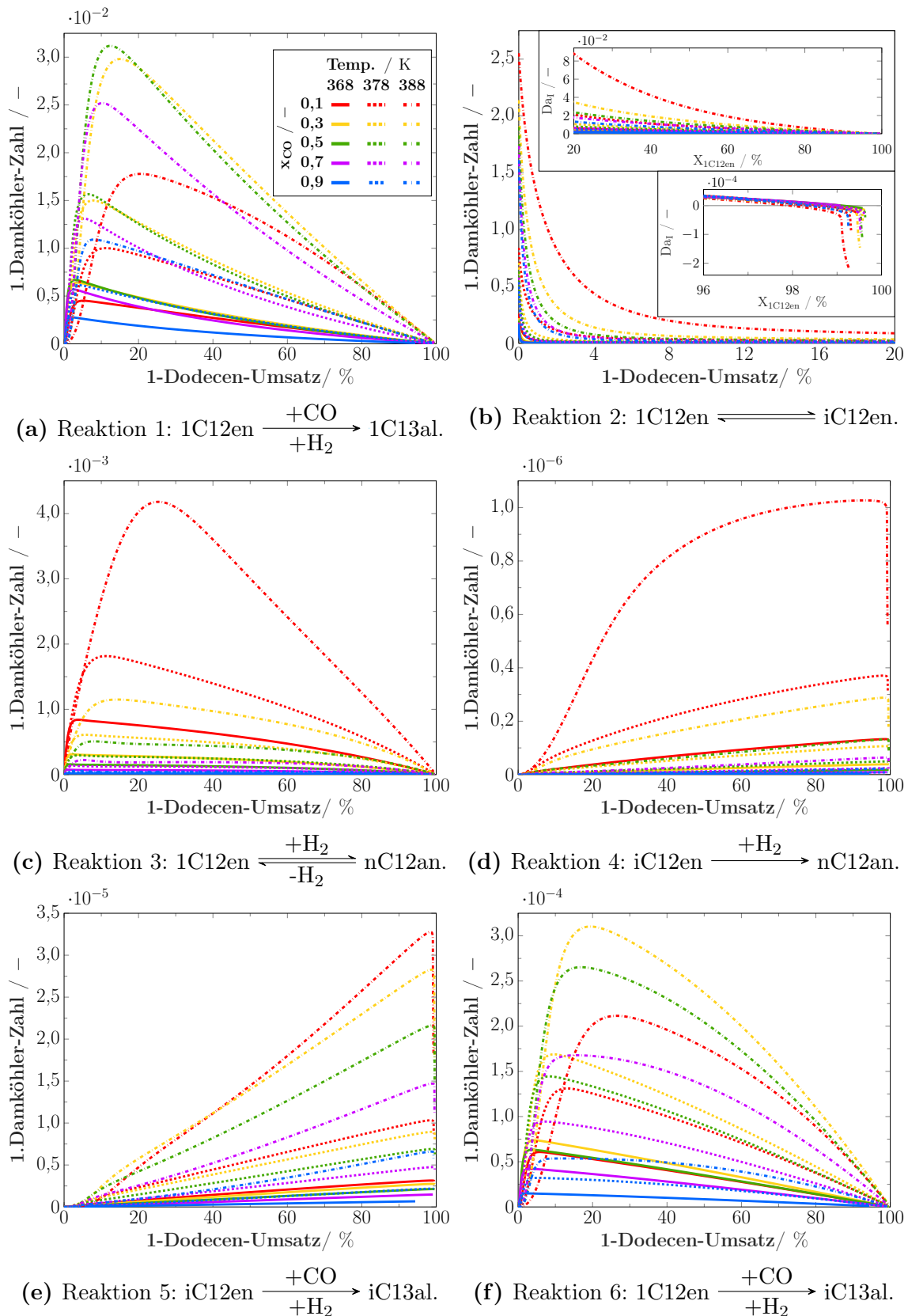


Abbildung 3.4. Abhängigkeit der Da_I -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz bei konstanten Reaktionsbedingungen.

Anhand der Größenordnung der Damköhler-Zahlen sind die beiden Hauptreaktionen des Netzwerkes die Hydroformylierung zum Tridecanal (Reaktion 1, siehe Abb. 3.4a) sowie die Isomerisierung des 1-Dodecens (Reaktion 2, siehe Abb. 3.4b). Die Reaktionen 4 (siehe Abb. 3.4d) und 5 (siehe Abb. 3.4e) können aufgrund der Größenordnung der Damköhler-Zahl gegenüber den restlichen Reaktionen im Netzwerk vernachlässigt werden.

Die Raten von Reaktion 1 (siehe Abb. 3.4a) besitzen bei einem Umsatzgrad von ca. 15 % ein Maximum und fallen im Anschluss mit zunehmendem Umsatz ab. Durch hohe Temperaturen und eine äquimolare Gaszusammensetzung, bzw. einen leichten Wasserstoffüberschuss, kann die Tridecanalbildung bei höheren Umsätzen weiter gesteigert werden. Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Da_1 -Zahlen der Tridecanalbildung sinkt jedoch mit steigendem Umsatz, sodass der Temperatureinfluss überwiegt.

Die Damköhler-Zahlen der Isomerisierungsreaktion (siehe Abb. 3.4b) zeigen den Verlauf einer Exponentialfunktion mit einem Maximum zum Reaktionsstart, wobei hauptsächlich die Temperatur und ein H_2 -Überschuss die Steigung des Verlaufes dämpfen. Die Verschiebung des Gleichgewichtes und damit die Bildung von 1-Dodecen aus den Isomeren tritt bei sehr hohen Umsätzen auf und wird ebenso durch hohe Temperaturen sowie einem Wasserstoffüberschuss gefördert. Der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Reaktion ist auf die Wechselwirkung zwischen den Partialdrücken und der Konzentration der aktiven Katalysatorspezies zurückzuführen (siehe Abb. 3.3).

Die beiden Hydrierreaktionen, Reaktion 3 (siehe Abb. 3.4c) und Reaktion 4 (siehe Abb. 3.4d) laufen, wie erwartet bei hohen Wasserstoffpartialdrücken ab. Zusätzlich wird die Hydrierung durch hohe Temperaturen gefördert. Für die reversible Hydrierreaktion 3 (siehe Abb. 3.4c) ist keine Gleichgewichtsverschiebung zu erkennen.

Die Bildung der verzweigten Aldehyde durch Reaktion 5 (siehe Abb. 3.4e) und Reaktion 6 (siehe Abb. 3.4f) findet im Netzwerk insbesondere über die zuletzt genannte Reaktion statt. Reaktion 6 (siehe Abb. 3.4f) wird durch hohe Temperaturen und einem CO-Anteil von $x_{CO} \leq 0,5$ mol/mol gefördert. Die Damköhler-Zahlen von Reaktion 6 werden in gleicher Weise von den Bedingungen beeinflusst wie Reaktion 1 (siehe Abb. 3.4a). Reaktion 5 (siehe Abb. 3.4e) läuft hingegen mit zunehmendem Umsatz stärker ab und zeigt ähnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen wie Reaktion 6 (siehe Abb. 3.4f).

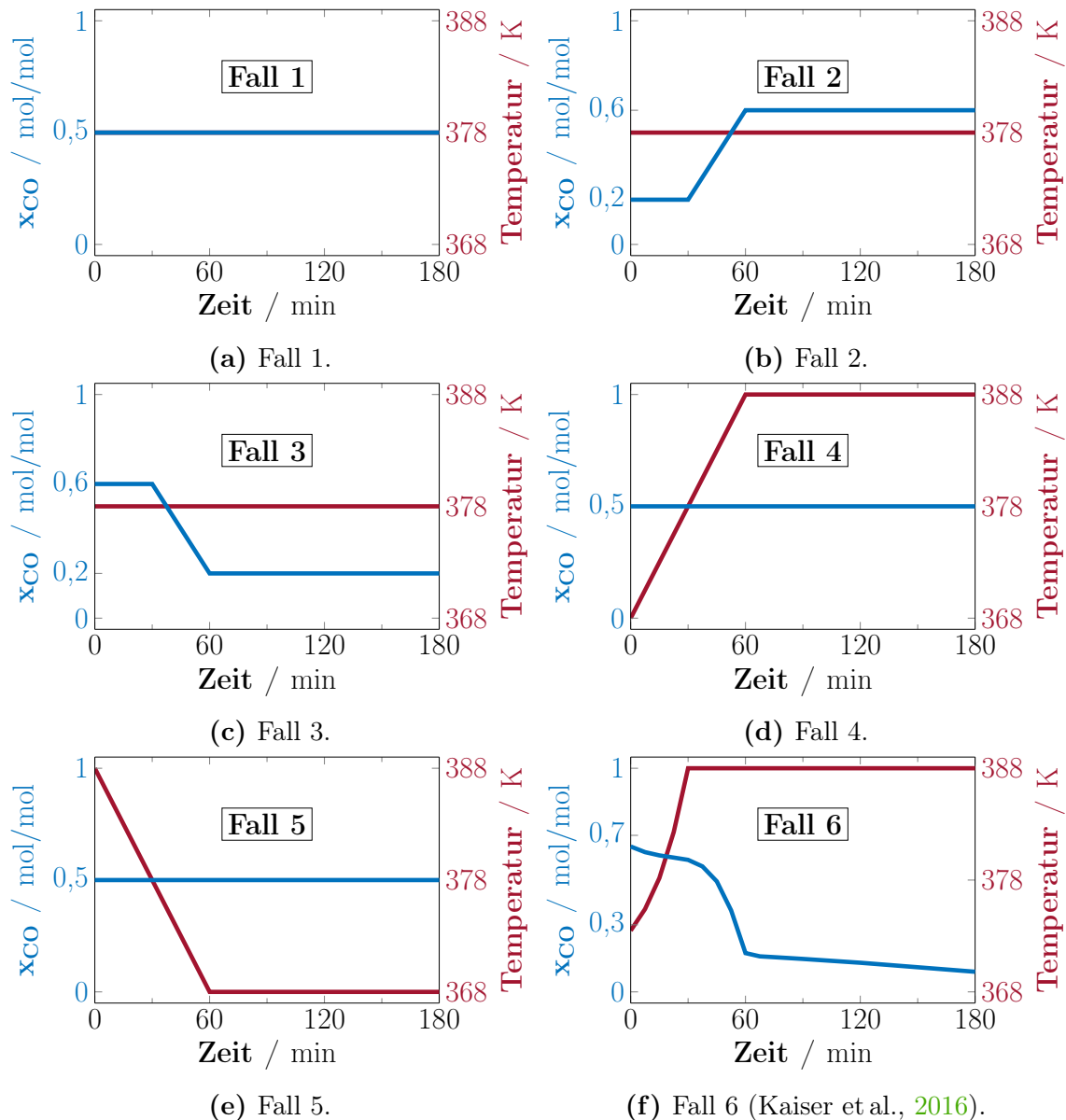


Abbildung 3.5. Reaktionsbedingungen für die dynamische Analyse des Reaktionsnetzwerkes.

3.4.2. Szenario II: Dynamische Reaktionsbedingungen

Im nächsten Schritt werden die Auswirkungen von dynamischen Parameteränderungen auf den Reaktionsfortgang untersucht. Dies wird anhand von sechs unterschiedlichen Fällen durchgeführt (siehe Abb. 3.5). Fall 1 dient dabei als Referenz, um den Rückschluss zu den konstanten Reaktionsbedingungen im vorherigen Abschnitt 3.4.1 ziehen zu können. Fall 2 und 3 sollen den Einfluss bei Veränderung der Gasphasenzusammensetzung aufzeigen, wobei die Temperatur unverändert bleibt. Da im letzten Abschnitt 3.4.1 gezeigt wurde, dass der Einfluss des Wasserstoffüberschusses auf die

Da_T -Zahlen größer ist, wird bei beiden Fällen ein höherer H_2 -Partialdruck genutzt. Mit Fall 4 und 5 soll der Einfluss einer Temperaturerhöhung und -verringerng untersucht werden, wobei die Gaszusammensetzung nicht verändert wird. Die Änderungen von Temperatur und Gaszusammensetzung in den Fällen 2 bis 5 wurden explizit im ersten Drittel der Reaktionszeit aufgeprägt, da in dieser Zeitspanne der größte Teil des 1-Dodecen-Umsatzes erreicht wird und so der Einfluss dieser Parameteränderungen größer ist. Im Fall 6 werden die von Kaiser et al. (2016) für einen Semibatch-Reaktor ermittelten optimalen Steuerungsparameter genutzt. Dieser Fall kann als eine Kombination der Fälle 3 und 4 angesehen werden.

Die Ergebnisse sind, analog zum vorherigen Abschnitt 3.4.1, für alle Teilreaktionen des Netzwerkes als Verläufe der Da_T -Zahlen über den Umsatzgrad in Abbildung 3.6 dargestellt. Der Einfluss durch die Änderung der Gaszusammensetzung (Fall 2 und 3) ist, im Vergleich zu den Referenzbedingungen (Fall 1), auf Reaktion 1 (siehe Abb. 3.6a) vergleichsweise gering, sodass erst bei Umsätzen von mehr als 20 % ein leichter Unterschied zu erkennen ist. Reaktion 2 (siehe Abb. 3.6b) wird hingegen durch die Änderung der Gaszusammensetzung stärker beeinflusst. Der Wasserstoffüberschuss zu Reaktionsbeginn im Fall 2 verstärkt die Isomerisierung (siehe Abb. 3.6b) bis zu Umsätzen von 80 %. Ein CO-Überschuss zu Reaktionsbeginn (Fall 3) beeinflusst die Damköhler-Zahlen von Reaktion 2 (siehe Abb. 3.6b) im Vergleich zu den Referenzbedingungen (Fall 1) hingegen kaum. Die beiden Hydrierreaktionen 3 (siehe Abb. 3.6c) und 4 (siehe Abb. 3.6d) werden durch den hohen Wasserstoffanteil in der Gasphase zu Reaktionsbeginn im Fall 2 wie erwartet gefördert. Die Erhöhung des H_2 -Anteils im Verlauf der Reaktionszeit (Fall 3) wirkt sich hingegen nur auf Reaktion 4 (siehe Abb. 3.6c) aus.

Der Einfluss der Temperaturänderung auf das Reaktionsnetzwerk ist, wie schon im vorherigen Abschnitt 3.4.1 festgestellt worden ist, stärker ausgeprägt, als der Einfluss der Gaszusammensetzung. Durch die niedrige Anfangstemperatur von Fall 4 sind, im Vergleich zum Referenzfall 1, die Da_T -Zahlen bei allen Teilreaktionen des Netzwerkes über weite Umsatzbereiche geringer, wodurch insbesondere auch die Nebenproduktbildung gehemmt wird. Auswirkungen durch die Temperaturrampe von Fall 4 sind erst bei Erreichen der Endtemperatur an den gesteigerten Damköhler-Zahlen aller Teilreaktionen zu erkennen. Dieses Verhalten ist insbesondere bei Reaktion 3 (siehe Abb. 3.6c) und Reaktion 1 (siehe Abb. 3.6a) gut zu erkennen. Die hohe Anfangstemperatur im Fall 5 führt im Vergleich zu Fall 1 dazu, dass die Da_T -Zahlen der beiden Hydroformylierungsreaktionen (siehe Abb. 3.6a und Abb. 3.6f) und der

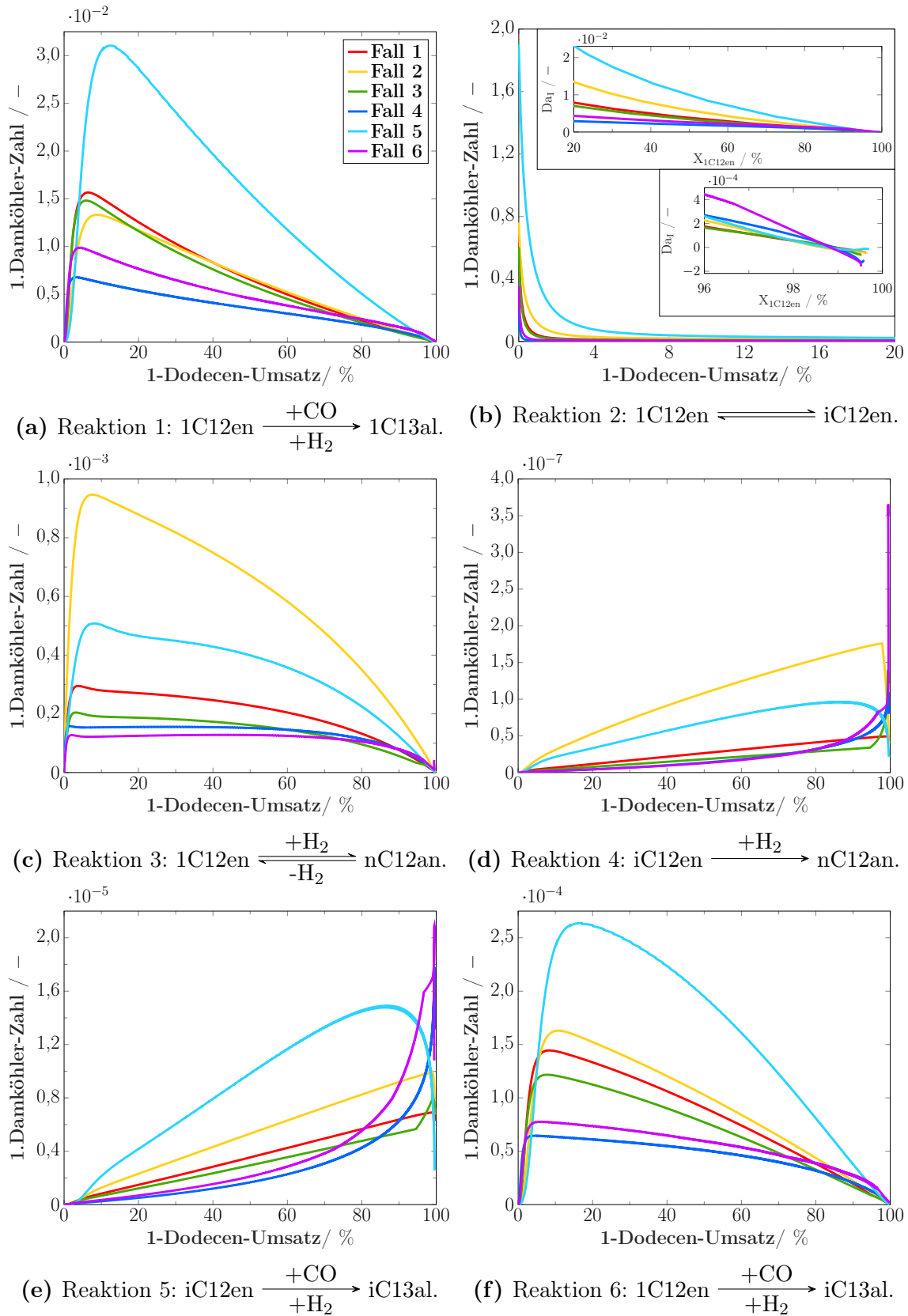


Abbildung 3.6. Abhängigkeit der Da_I -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecene Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz unter den dynamischen Reaktionsbedingungen in Abb. 3.5.

Isomerisierungsreaktion (siehe Abb. 3.6b) über weite Umsatzbereiche erhöht sind. Nachteilig daran ist, dass diese hohe Anfangstemperatur auch die Bildung von verzweigten Aldehyden (siehe Abb. 3.6f) verstärkt. Auswirkungen durch die abnehmende Temperatur im Verlauf der Reaktionszeit (Fall 5) sind nur bei hohen Umsätzen in Form von sinkenden Damköhler-Zahlen zu erkennen.

Wie Abb. 3.6 zeigt, werden durch die Steuerungsprofile von Kaiser et al. (2016) abhängig vom Umsatz bestimmte Teilreaktionen verstärkt und andere unterdrückt. Die niedrige Anfangstemperatur und der leichte CO-Überschuss führen dazu, dass die Damköhler-Zahlen aller Teilreaktionen zum Reaktionsbeginn vermindert werden, wodurch die Produkt- aber auch vielmehr die Nebenproduktbildung reduziert werden. Im Anschluss sinken die Da_T -Zahlen durch die Steigerung von Reaktionstemperatur und Wasserstoffpartialdruck weniger stark, als bei den anderen untersuchten Fällen. Auffällig ist weiterhin, dass durch diese Bedingungen insbesondere die vernachlässigbaren Reaktionen 4 (siehe Abb. 3.6d) und 5 (siehe Abb. 3.6e) verstärkt werden. Auch die Rückisomerisierung (siehe Abb. 3.6b) der gebildeten Dodecen-Isomere wird, durch die hohe Endtemperatur und den Wasserstoffüberschuss, stärker im Netzwerk hervorgehoben wodurch zusätzlich Substrat für die Bildung von Tridecanal zur Verfügung steht.

3.4.3. Szenario III: Einfluss von Nebenproduktrecycleströmen

Im letzten Szenario der Analyse sollen die Einflüsse von Nebenproduktrecycleströmen auf das Reaktionsnetzwerk aufgezeigt werden. Hierzu sind konstante Reaktionsbedingungen ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$ und $T = 378 \text{ K}$), aber unterschiedliche Massenverhältnisse von Dodecen-Isomeren ($\Phi_{C_{12en}}$) und Dodecan ($\Phi_{C_{12an}}$) genutzt worden. Für die nachfolgende Analyse des Dodecen-Isomer-Einflusses ist zu beachten, dass die Definition des Umsatzes geändert wurde. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass es experimentell am Reaktorausgang nicht möglich ist, zwischen den Dodecen-Isomeren zu unterscheiden, welche durch den Recyclestrom in den Reaktor zurückgeführt und denen die während der Reaktion gebildet wurden. Aus diesem Grund ist der Umsatz für die Analyse des Dodecen-Isomer-Einflusses auf die Gesamtmenge von Dodecen ($X_{C_{12en}}$) bezogen, während für die Analyse des Dodecan-Einflusses ($\Phi_{C_{12an}}$) der Umsatz auf 1-Dodecen bezogen wurde. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 3.7 dargestellt.

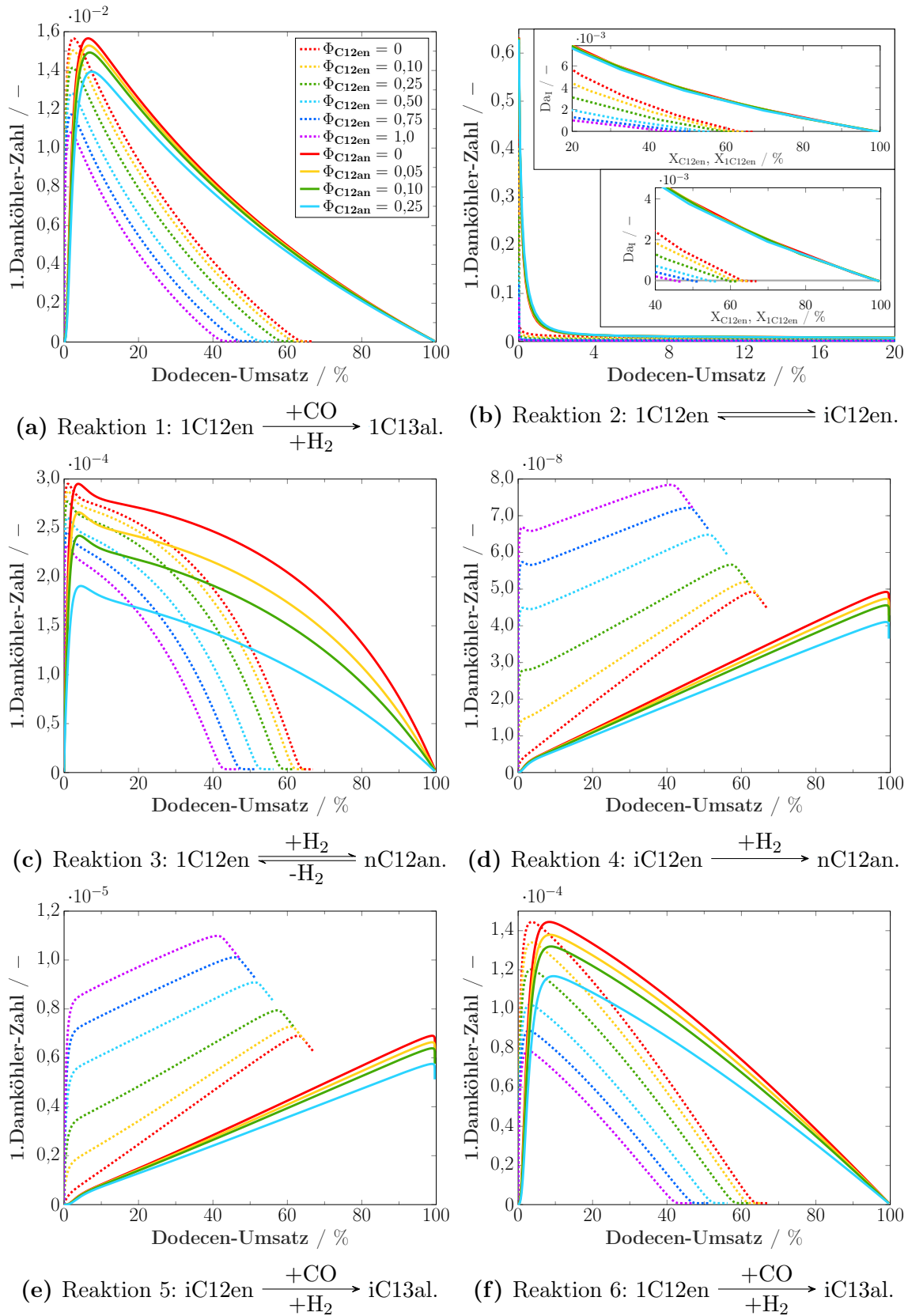


Abbildung 3.7. Abhängigkeit der Da_I -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz mit Nebenproduktrecycleströmen.

Das Vorhandensein von Dodecen-Isomeren zu Beginn der Reaktion beeinflusst maßgeblich die Isomerisierungsreaktion (siehe Abb. 3.7b). Die zu Beginn hohen Damköhler-Zahlen fallen sehr rasch ab, wodurch diese Reaktion im Netzwerk weitestgehend unterdrückt wird. Die Isomerisierung kann durch Steigerung von $\Phi_{C_{12en}}$ weiter gehemmt werden. Allerdings führen die Dodecen-Isomere auch dazu, dass Reaktion 4 (siehe Abb. 3.7d) und 5 (siehe Abb. 3.7e) gleich zu Reaktionsstart ablaufen. Die Da_T -Zahlen beider Reaktionen erhöhen sich mit steigendem Dodecen-Isomer-Massenanteil ebenfalls. Alle Teilreaktionen des Netzwerkes, die vom 1-Dodecen ausgehen, weisen, durch den abnehmenden Anteil des terminalen Olefins, sinkende Damköhler-Zahlen mit zunehmendem $\Phi_{C_{12en}}$ auf.

Durch zurückgeführtes Dodecan werden wie erwartet nur Reaktion 3 (siehe Abb. 3.7c) und 4 (siehe Abb. 3.7d) gehemmt. Eine Gleichgewichtsverschiebung ist bei Reaktion 3 (siehe Abb. 3.7c) auch nicht mit dem höchsten Massenanteil von $\Phi_{C_{12an}} = 0,25$ zu erkennen. Bei allen anderen Teilreaktionen des Netzwerkes sind sinkende Damköhler-Zahlen mit steigendem $\Phi_{C_{12an}}$ zu erkennen, welche auf den sinkenden Anteil von 1-Dodecen zurückzuführen sind, da für die Analyse das Verhältnis von Lösungsmittel zu Substrat mit 0,84/0,16 konstant belassen wurde.

3.4.4. Schlussfolgerung

Die Analyse in den letzten drei Abschnitten zeigt, dass die Teilreaktionen des Netzwerkes unterschiedlich stark von den Reaktionsbedingungen abhängen. Insgesamt ist der Einfluss der Reaktionstemperatur durch die Arrheniusbeziehung stärker ausgeprägt, als der Einfluss der Gaszusammensetzung. Weiterhin wurde in der Sensitivitätsanalyse festgestellt, dass bestimmte Teilreaktionen in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes unterschiedlich stark in den Vordergrund treten. Genau dieses Verhalten und die unterschiedliche Parametersensitivität kann gezielt für die Optimierung der Reaktionsführung ausgenutzt werden, um bestimmte Teilreaktionen zu unterstützen oder zu hemmen.

Für die Maximierung der Tridecanal-Selektivität lässt sich aus der Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes die folgende Strategie ableiten: Zu Reaktionsbeginn sind die Hauptreaktionen des Netzwerkes die Hydroformylierung zum Tridecanal und Isomerisierung der endständigen Olefine. Die Isomerisierung kann durch einen leichten CO-Überschuss und eine niedrige Reaktionstemperatur gehemmt werden. Da sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroformylierung mit zunehmendem Um-

satz verlangsamt sollten die Reaktionstemperatur und der Wasserstoffpartialdruck erhöht werden, um die Damköhler-Zahlen dieser Reaktion wieder zu steigern. Diese Bedingungen führen auch dazu, dass das Gleichgewicht der Isomerisierungsreaktion schneller erreicht wird. Das Gleichgewicht der Isomerisierungsreaktion wird durch die weiter stattfindende Hydroformylierung der endständigen Olefine gestört, sodass die Tridecanal-Selektivität weiter gesteigert werden kann.

Zusätzlich kann, wie das letzte Szenario der Sensitivitätsanalyse gezeigt hat, das Reaktionsnetzwerk auch durch die Rückführung der Nebenprodukte manipuliert werden. Hier bietet sich insbesondere die Rückführung der Dodecen-Isomere an, um das Gleichgewicht der Isomerisierungsreaktion zu beeinflussen. Der Anteil der Dodecen-Isomere sollte zum Reaktionsstart allerdings nicht zu groß sein, da hierdurch die Bildung von verzweigten Aldehyden über Reaktion 5 direkt zum Reaktionsstart abläuft wodurch das n/iso-Verhältnis negativ beeinflusst wird. Die Rückführung des gebildeten Dodecan bringt hingegen, im Rahmen der untersuchten Bedingungen, keine Verbesserung, da keine Gleichgewichtsverschiebung von Reaktion 3 festgestellt wurde, worüber das Dodecan in das Zielprodukt überführt werden kann.

Teil III.

Apparative Realisierung, Charakterisierung und Vergleich der beiden Reaktor-Tandems

Der nachfolgende Teil [III](#) stellt den Hauptteil dieser Dissertationsschrift dar. Im [Abschnitt 4](#) ist die Konstruktion des Wendelrohrreaktors, des Rührkesselreaktors und der notwendigen Peripherie zum kontinuierlichen Betrieb der Reaktoren beschrieben. Im Anschluss werden spezifische Eigenschaften der Wendelrohrgeometrie vorgestellt, da diese Geometrie bisher kaum als chemischer Reaktor genutzt wurde. Abschließend werden die durchgeführten experimentellen Untersuchungen mit dem HCTR-CSTR-Tandem vorgestellt und die Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

Das Anschlusskapitel [5](#) ist dem zweiten Reaktor-Tandem gewidmet und analog zum HCTR-CSTR [Abschnitt](#) aufgebaut. Nach der Beschreibung der RSBR-Konstruktion und des RSBR-Produktionszyklusses folgen Ergebnisse vom Betrieb und deren Diskussion.

Abgerundet wird dieser Hauptteil durch einen allgemeinen Vergleich der beiden Reaktor-Tandems. Für diese Gegenüberstellung in [Abschnitt 6](#) werden nicht nur ausschließlich die Reaktionsergebnisse in Form von Umsatz, Ausbeute und Selektivität genutzt, sondern vielmehr allgemeine Gesichtspunkte wie die Konstruktion, Automatisierung und die Möglichkeit den Maßstab der Reaktor-Tandems zu vergrößern, um eine ganzheitliche Diskussion der beiden Tandems zu ermöglichen.

4. Reaktor-Tandem I: Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor (HCTR-CSTR)

Für die Realisierung der optimalen Reaktionsführung wurde von Kaiser et al. (2017) ein helixförmiger Rohrreaktor gefolgt von einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor vorgeschlagen. Die Konstruktion, Charakterisierung und der Betrieb dieses Reaktor-Tandems steht im Fokus des nachfolgenden Abschnittes. Für die apparative Realisierung wurden die Annahmen und Vorschläge von Kaiser et al. (2017) genutzt. Bevor experimentelle Ergebnisse vom Betrieb des HCTR-CSTR-Tandems vorgestellt werden, folgt zunächst eine Beschreibung spezifischer Eigenschaften von Wendelrohrreaktoren. Den Abschluss dieses Kapitels bilden Hydroformylierungsexperimente mit dem HCTR-CSTR-Tandem mit kontinuierlicher Katalysatorrückführung.

4.1. Konstruktion

Nachfolgend ist die Konstruktion des Wendelrohrreaktors und des Rührkesselreaktors für die Umsetzung der optimalen Reaktionsführung beschrieben. Hierbei werden insbesondere die Vorgaben von Kaiser et al. (2017) hervorgehoben ohne näher auf die genutzten Baugruppen einzugehen. Diese sind im Anhang A.1 und A.3 zusammengefasst. Weiterhin wird die für die Experimente genutzte Peripherie (Dekanter für Abtrennung der TMS-Katalysatorphase, sowie Lösungsmittel- und Gasversorgung) kurz vorgestellt, deren Baugruppen ebenfalls im Anhang A.3 zu finden ist.

4.1.1. Helixreaktor

Den Ausgangspunkt für die Konstruktion des Wendelrohrreaktors stellten die Angaben von Kaiser et al. (2017) dar (siehe Abschnitt 3.2). Auf Basis der Durchmesserangabe von $d_{max} = 3 \text{ mm}$ wurde ein $3/16 \times 0,035$ "-Edelstahlrohr gewählt, dessen Innendurchmesser $d = 2,98 \text{ mm}$ beträgt. Der Durchmesser der Rohrwendel wurde

nicht näher von Kaiser et al. (2017) spezifiziert, weshalb ein Aluminiumrohr mit einem Durchmesser von $D = 0,306\text{ m}$ verwendet wurde, um den Reaktor möglichst kompakt zu gestalten. Insgesamt wurden 297 Wicklungen um dieses Stützrohr gewickelt, sodass der Reaktor ein Gesamtvolumen von $V = 2,025\text{ l}$ und eine Länge von $L = 290\text{ m}$ besitzt. Um die Flexibilität des Reaktors zu erhöhen, wurde dieser so konstruiert, dass er in der Länge gekürzt werden kann. Hierdurch kann die Verweilzeit für verschiedene Experimente bei gleichbleibendem Durchsatz angepasst werden. Weiterhin wurden insgesamt 8 Probenentnahmestellen in einer logarithmischen Skalierung entlang des Reaktors integriert, um den Reaktionsfortschritt abbilden zu können.

Laut Kaiser et al. (2017) ist die Dosierung von Synthesegas am Reaktoreingang ausreichend. Hierfür wurden zwei Massenstromregler installiert mit denen die Gaszusammensetzung im Betrieb angepasst werden kann. Das Gas wird über einen T-Mischer in den Reaktor geleitet und so mit der Flüssigphase vermischt. Vorversuche von Kaiser et al. (2017) zum Reibungsdruckverlust haben gezeigt, dass dieser weitaus geringer ist, als der Druckverlust durch den Gasverbrauch der Reaktion. Durch die Verbindung zum nachgeschalteten Rührkesselreaktor, ist es notwendig den Druckverlust zu kompensieren, damit kein zusätzlicher Verdichter zwischen den beiden Reaktoren benötigt wird. Aus diesem Grund wurde am Ausgang des Rohrreaktors ein mechanisches Vordruckregelventil installiert, welches einen isobaren Betrieb des Reaktors ermöglicht.

Für die Temperierung schlugen Kaiser et al. (2017) vor, die Reaktortemperatur mittels mehrerer elektrischer Heizmanschetten zu regeln. Hierzu wurde der Reaktor in vier Zonen eingeteilt, welche unabhängig voneinander beheizt werden können. Damit im Betrieb kein Kamineffekt auftritt, wurde das Stützrohr, um welches der Reaktor gewickelt ist, an beiden Enden verschlossen und isoliert. Weiterhin wurden alle Zu- und Ableitungen, durch welche das thermomorphe Lösungsmittelsystem fließt, mit elektrischen Heizbändern umwickelt, um zu verhindern, dass das TMS in den zweiphasigen Zustand übergeht.

Zur Drucküberwachung des Reaktors wurden am Eingang und Ausgang Druckaufnehmer installiert. Die Reaktortemperatur wird durch Thermoelemente, welche zwischen den Heizmanschetten und dem Reaktorrohr befestigt sind, gemessen. Zur Erfassung dieser Messsignale und zur Steuerung der elektronischen Bauteile wurde ein eigenständiges Prozessleitsystem programmiert, welches in einem separaten Schaltkasten untergebracht ist. Ein Foto und das R&I-Fließbild des konstruierten Reaktors sind in Abb. 4.1 und 4.2 dargestellt. Nähere Informationen zu den einzelnen Baugruppen des HCTR sind im Anhang A.1 zusammengefasst.

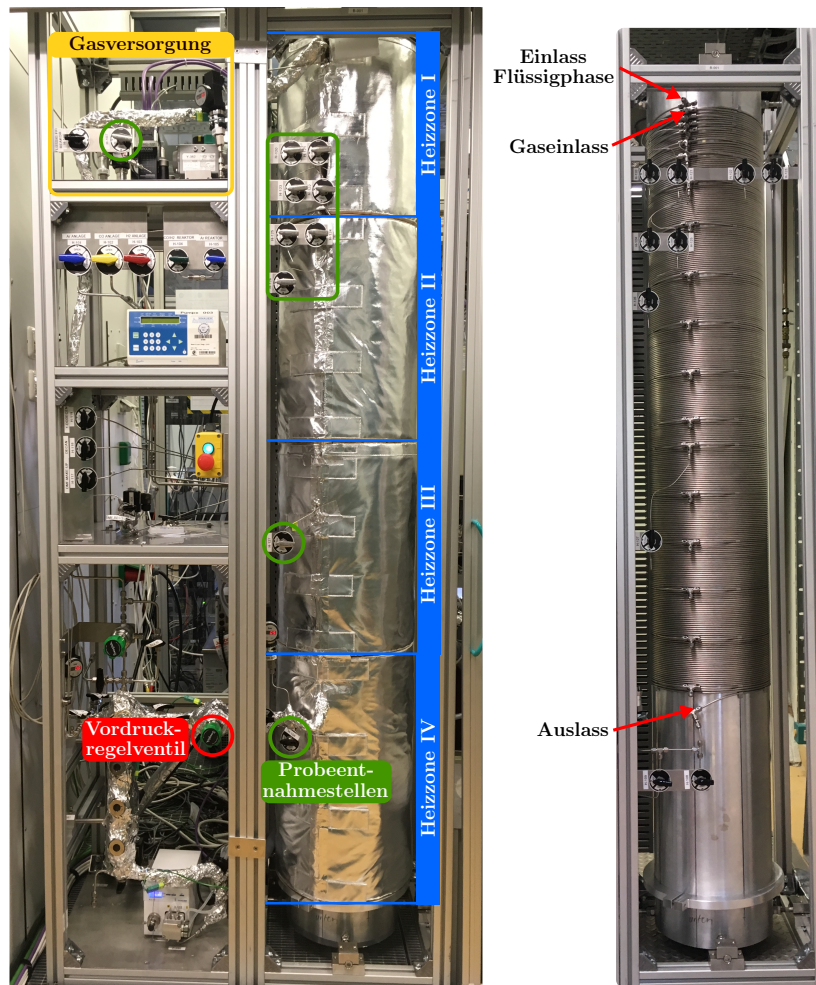


Abbildung 4.1. Konstruierter Helixreaktor.

4.1.2. Rührkesselreaktor

Der Rührkesselreaktor wurde von Kaiser et al. (2017) weniger genau spezifiziert. Für die Konstruktion wurde ein 1,0l Sichtglasautoklav mit Heizmantel genutzt. Im Reaktor wurde ein Scheibenrührer (Rushton-Turbine) mit Begasungswelle verbaut, um den Inhalt zu durchmischen und gleichzeitig ausreichend Gas in die Flüssigphase eintragen zu können. Zusätzlich ermöglicht die Begasungswelle eine isobare Prozessführung ohne einen zusätzlichen externen Gasumwälzer (Zlokarnik, 1999). Um einer Trombenbildung im Reaktor entgegenzuwirken, wurde im Reaktor ein Stromstörer angebracht. Für die Synthesegaszufuhr wurden zwei Massenstromregler verbaut, welche im Betrieb durch einen im Prozessleitsystem implementierten Druckregler gesteuert werden. Ein zusätzliches elektronisches Vordruckregelventil am Reaktor bietet die Möglichkeit, kontrolliert Synthesegas aus dem Druckbehälter in eine Abgasstrecke abzulassen. Der Füllstand im Reaktor wird über den Austrittsstrom mittels eines Massenstromreglers geregelt. Im Betrieb kann der Füllstand

4. Reaktor-Tandem I: Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor

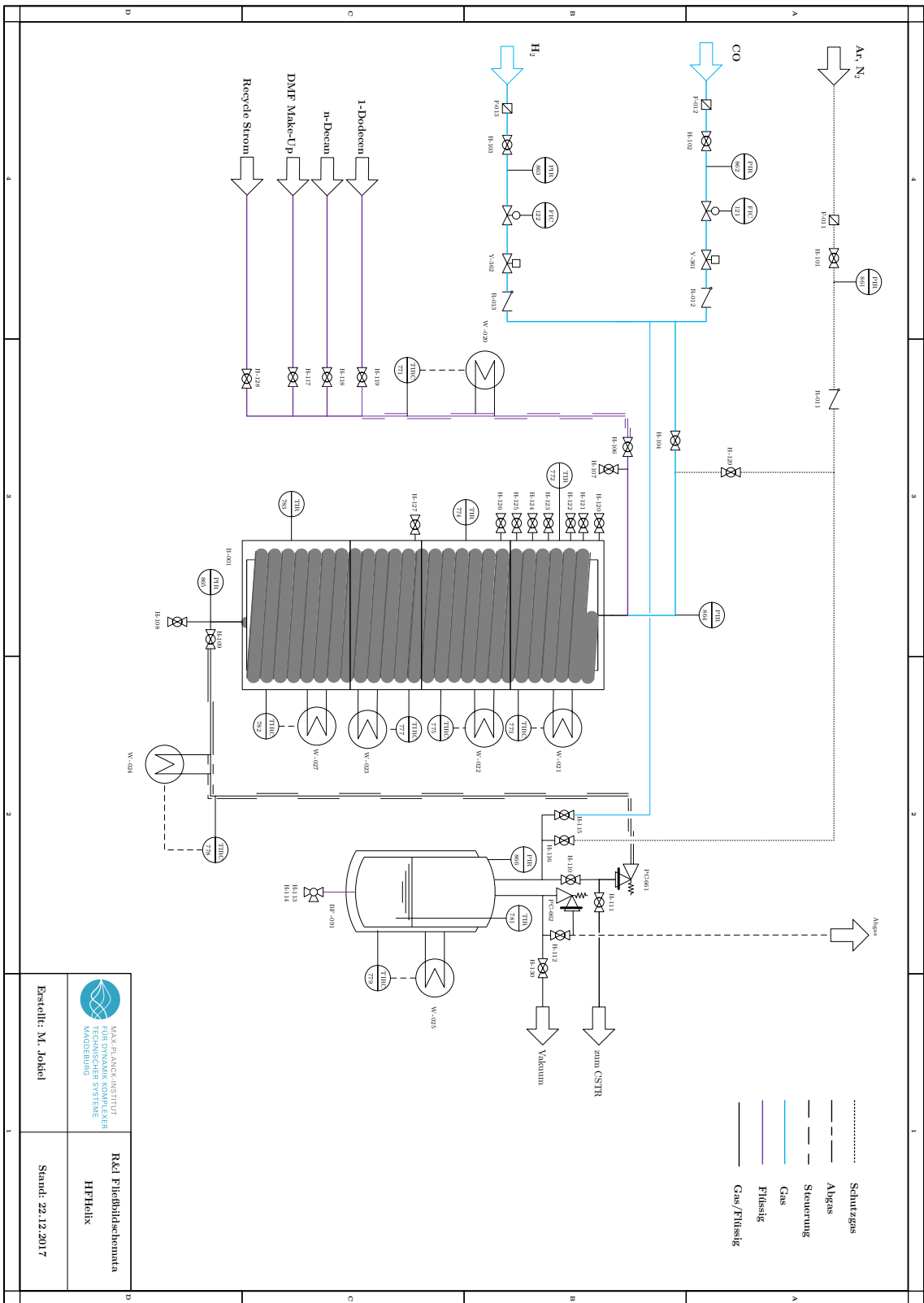


Abbildung 4.2. R&I-Fließbild des Wendelrohrreaktors.

 <p>MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR TECHNISCHE SYSTEME MANDERBURG</p>	R&I Fließbildschemata
	HFHelix
Erschellf: M. Jöckel	Stand: 22.12.2017

auch über die Schaugläser beobachtet werden. Alle Zu- und Ableitungen zum und vom CSTR wurden mit elektrischen Heizbändern umwickelt, um zu verhindern, dass das Lösungsmittelsystem in den Zweiphasenzustand übergeht. Weiterhin wurde der Reaktor so konstruiert, dass dieser auch für Batch- und Semibatch-Experimente genutzt werden kann. Hierzu wurde ein separater Vorlagebehälter für das Substrat verbaut, mit welchem das Olefin zum Reaktionsstart schlagartig in den Reaktor gegeben werden kann, wobei der Substratbehälter unter einem höheren Druck gesetzt wird, als der Reaktor.

Das Verfahrensfliessbild des Rührkesselreaktors ist in Abb. 4.3 dargestellt. Weitere technische Informationen zu den Baugruppen des CSTR sind im Anhang A.3 zusammengefasst.

Der Rührkesselreaktor ist außerdem noch mit einer ATR-Infrarotsonde ausgestattet, um die Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu erfassen. Damit die Sonde eingesetzt werden kann, muss der Füllstand im Reaktor aber mindestens 500 ml betragen.

4.1.3. Miniplant-Integration des HCTR-CSTR-Tandems

Für die Untersuchungen wurden die beiden Reaktoren in ein Miniplantsetup mit Gas- und Flüssigkeitsversorgung sowie einem Dekanter integriert. Dieser Versuchsaufbau wurde ebenso im Rahmen dieser Arbeit konstruiert und ist in einem großen Laborabzug untergebracht. Für die Gasversorgung des Setups stehen zwei Kompressoren zur Verfügung, um Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf die erforderlichen Betriebsdrücke zu verdichten. Weiterhin können alle Druckbehälter mit den Schutzgasen Stickstoff und Argon beaufschlagt werden. Die Feedströme werden mit drei separaten Hochdruckkolbenpumpen (Katalysator Make-Up, 1-Dodecan und n-Decan) in die Reaktoren gefördert, wobei die Ströme der Pumpen über die permanente Wägung der Vorlagebehälter ermittelt werden.

Für die kontinuierliche Abtrennung und Rückführung der katalysatorhaltigen Phase wurde ein Dekanter konstruiert. Hierzu wurde ein 1,0l Autoklav mit zwei Schaugläsern genutzt, da die Abtrennung unter Synthesegasatmosphäre erfolgen muss, um eine Deaktivierung des Katalysators zu verhindern (Wiese und Obst, 2006). Für die Synthesegasversorgung wurden zwei Massenstromregler installiert, welche über einen Druckregler im Prozessleitsystem gesteuert werden. Über ein elektronisches Vordruckregelventil kann auch kontrolliert Gas aus dem Dekanter abgelassen werden. Der Autoklav wird über einen Doppelmantel mithilfe eines externen Thermostaten temperiert. Damit der Füllstand der Katalysatorphase im Betrieb durch die beiden Schaugläser beobachtet werden kann, wurde der Dekanter mit einem

Festbett aus Glaskugeln gefüllt, wodurch sich das Nutzvolumen des Behälters auf $V = 0,81$ reduziert. Weiterhin wurden Strömungsbarrieren im Dekanter installiert, um die Phasenseparation zu unterstützen und Kurzschlussströmungen zu unterbinden. Der Austrag der Katalysatorphase erfolgt durch den Behälterboden über eine Hochdruckkolbenpumpe mit nachgeschaltetem Massenstrommesser. Der maximale Füllstand wird mithilfe eines Flüssigkeitsgrenzsensors in der Deckelplatte des Behälters überwacht, um ein Überlaufen zu verhindern. Die Produktphase wird über ein Tauchrohr und einer Kolbenpumpe entnommen, wobei die Druckdifferenz zwischen dem Dekanter und der Atmosphäre mit einem Überströmventil kompensiert wird. Der Produktstrom wird in einem Behälter gesammelt, dessen Gewicht ebenfalls kontinuierlich erfasst wird.

Die Steuerung aller elektronischen Bauteile des Setups und die Erfassung der Messsignale erfolgt über ein Prozessleitsystem. Es ist zu erwähnen, dass der kontinuierliche Rührkesselreaktor (siehe Abschnitt 4.1.2) ebenfalls über dieses Prozessleitsystem gesteuert und überwacht wird, während der Helixreaktor und der zyklische Semibatch-Reaktor über eigene Prozessleitsysteme verfügen. Das R&I-Fließbild des Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichem Rührkesselreaktor ist in Abb. 4.3 dargestellt. Nähere Informationen zu den einzelnen Baugruppen sind in Anhang A.3 zusammengefasst.

4.2. Charakteristika von Wendelrohrreaktoren

Im Folgenden werden allgemeine reaktionstechnische Besonderheiten von Wendelrohrreaktoren vorgestellt, da diese bis dato kaum verwendet wurden. Außerdem ist der Einsatz eines Rohrreaktors für eine Gas-Flüssig-Reaktion wie die Hydroformylierung ungewöhnlich. Für diese Reaktion werden meist modifizierte Rührkesselreaktoren oder Blasensäulen verwendet, um ausreichend hohe Gas-Flüssig-Stofftransportraten erreichen zu können (Bahrman et al., 2013; Bohnen und Cornils, 2002; van Leeuwen und Claver, 2002). Durch den Vorschlag von Kaiser et al. (2017), den Rohrreaktor helixförmig aufzuwickeln, werden der Stoff-, Wärme- und Impulsaustausch im Rohr intensiviert (Vashisth et al., 2008), wodurch hohe Stofftransportraten resultieren (Jokiel und Sundmacher, 2019). Obwohl diese Besonderheiten der Wendelgeometrie schon lange bekannt sind, besitzen Helixreaktoren nur ein Schattendasein. Aus diesem Grund werden zunächst allgemeine Merkmale der Wendelrohrgeometrie näher beleuchtet bevor der konstruierte Reaktor in Abschnitt 4.3 detaillierter charakterisiert wird.

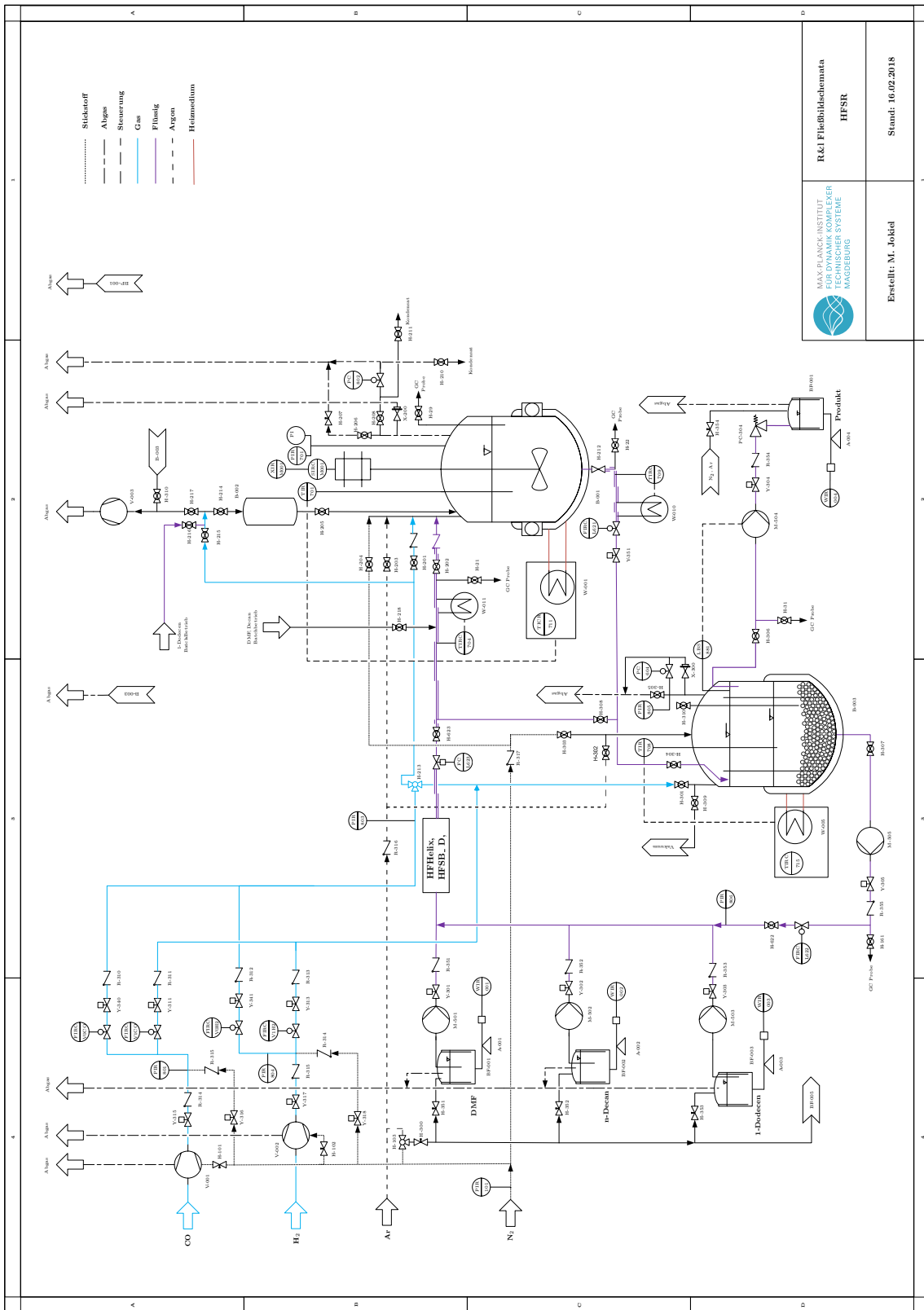


Abbildung 4.3. R&I-Fließbild des konstruierten Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichem Rührkesselreaktor.

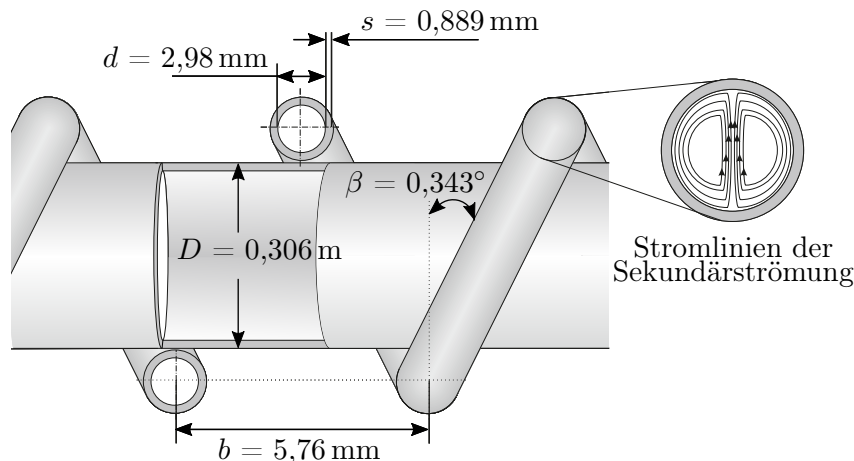


Abbildung 4.4. Geometrische Kenngrößen der Wendelgeometrie und schematische Darstellung der Sekundärströmung im Rohrinernen. (Hinweis: Die Zahlenwerte beziehen sich auf den konstruierten Wendelrohrreaktor.)

4.2.1. Allgemeines (Jokiel und Sundmacher, 2019)

Auf das Fluid wirkt beim Durchströmen eines gewickelten Rohres zusätzlich die Zentripetalkraft. Diese bewirkt, dass sich in radialer Richtung eine Sekundärströmung in Form eines Doppelwirbels ausbildet (siehe Abb. 4.4). Der Doppelwirbel, welcher nach dem Entdecker auch als Dean-Wirbel (Dean, 1927, 1928) bezeichnet wird, führt dazu, dass Stoff-, Wärme- und Impulstransport in radialer Richtung intensiviert werden, während die axiale Rückvermischung reduziert wird. Weiterhin gibt es in Wendelgeometrien keine Totzonen wie in Rührkesselreaktoren oder statischen Mischern, da keine festen oder beweglichen Einbauten existieren.

Für großtechnische Prozesse wurden Wendelrohrreaktoren bisher kaum verwendet. Allerdings zeigen Patentaktivitäten auf, dass die chemische Industrie Interesse an dieser Geometrie besitzt (Herrmann et al., 1998; Lobedann et al., 2016; Runstraat et al., 2011; Verdoes et al., 2006). Im Forschungsumfeld wurden Wendelrohrreaktoren beispielsweise für die Hydrierung (Johnson et al., 2012), Kristallisation (Wiedmeyer et al., 2017a,b), Veresterung (López-Guajardo et al., 2017) und Polymerisation (Müller et al., 2008) eingesetzt.

Helixgeometrie

Für die Beschreibung der Helixgeometrie sind neben dem Durchmesser d , der Länge des Rohres L und dessen Wandstärke s , zusätzliche Kenngrößen notwendig (siehe Abb. 4.4). Dies sind der Wendeldurchmesser D , die Ganghöhe der Wicklungen b und der Steigungswinkel β . Oftmals wird von Wendelgeometrien auch das Krümmungs-

verhältnis λ mit angegeben, welches das Verhältnis von Rohr- zu Wendeldurchmesser beschreibt. Neben den Helixgeometrien mit gleichbleibender Wicklung existieren auch Abwandlungen in Form von verdrehten Rohren sowie spiralförmigen oder schlangenförmigen Biegungen. In diesem Zusammenhang ist noch eine Sonderbauform in Form des Coiled Flow Inverters (CFI, Wendelströmungsumkehrer) zu nennen. Der CFI zeichnet sich dadurch aus, dass die Wendelachse nach n -Wicklungen um 90° gedreht wird, wodurch sich auch die Sekundärströmung um 90° dreht. Hierdurch wird eine effizientere Durchmischung und im Vergleich zum Wendelrohr eine zusätzliche Reduktion der axialen Rückvermischung erreicht (Saxena und Nigam, 1984). Zusätzlich ist diese Sonderbauform kompakter als ein Wendelrohr, da immer vier 90° -Biegungen zu einem CFI-Element zusammengefasst und übereinander angeordnet werden können. Durch diese 90° -Biegungen des CFI ist dessen Fertigung mit größeren Rohr- und Wendeldurchmessern jedoch sehr aufwändig, weshalb als Einsatzgebiet dieser Geometrie die Mikroverfahrenstechnik gesehen werden kann. Im Allgemeinen können alle Phänomene, welche durch die Biegungen des Rohres hervorgerufen werden, auf die genannten Abwandlungen der Helixgeometrie übertragen werden.

Strömungscharakteristika

Die Strömung durch Rohrwendeln wird durch den Einfluss der Krümmung nicht durch die Reynolds-Zahl, sondern durch die Dean-Zahl charakterisiert, in welcher zusätzlich das Verhältnis aus Rohr- zu Wendeldurchmesser berücksichtigt ist:

$$\text{De} = \text{Re} \sqrt{\frac{d}{D}} = \text{Re}\sqrt{\lambda}. \quad (4.1)$$

Abweichend hierzu wird in dieser Arbeit die Reynolds-Zahl zur Beschreibung des Strömungszustandes genutzt, da diese Kennzahl in der Reaktionstechnik geläufiger ist. Zusätzlich wird hierdurch auch der direkte Vergleich zu geraden Strömungsrohrreaktoren ermöglicht.

Der Dean-Wirbel beeinflusst den Übergang vom laminarem zum turbulentem Strömungsregime dahingegen, dass sich die chaotische Strömung erst bei deutlich höheren Reynolds-Zahlen als 2300 ausbildet. Dies ist in Abb. 4.5 anhand der Unstetigkeiten im Widerstandsbeiwert zu erkennen. Weiterhin wird dieser Übergang noch vom Krümmungsverhältnis der Rohrwendel beeinflusst. Im Vergleich zu Rohrreaktoren können die Vorteile der laminaren Strömungsform in Wendelrohrreaktoren noch bei deutlich höheren Re-Zahlen genutzt werden.

Für die Berechnung der kritischen Re-Zahl in Wendelgeometrien existiert bis dato kein allgemeingültiger Ansatz. Dies ist darauf zurückzuführen, dass alle Grenzfälle, wie beispielsweise der Übergang zum geraden Rohr ($\lim_{D \rightarrow \infty} \text{Re}_{\text{krit.}} = 2300$), berücksichtigt werden müssen. Ein bewährter Ansatz für die Berechnung der kritischen Reynolds-Zahl geht auf Schmidt (1967) zurück (VDI-Gesellschaft, 2013):

$$\text{Re}_{\text{krit}} = 2300 \left[1 + 8,6 \left(\frac{d}{D^*} \right)^{0,45} \right]. \quad (4.2)$$

D^* in Gl. (4.2) ist der mittlere Krümmungsdurchmesser, welcher wie folgt definiert ist:

$$D^* = D \left[1 + \left(\frac{b}{\pi D} \right)^2 \right]. \quad (4.3)$$

Für den Fall, dass die Ganghöhe der Rohrwendel geringer ist als der mittlere Krümmungsdurchmesser ($b < D^*$), kann Gl. (4.3) zu $D = D^*$ vereinfacht werden.

Neben dem Einfluss der Biegung wird die Strömung durch Rohrwendeln, analog zu Rohrreaktoren, ebenfalls durch die Schwerkraft beeinflusst, sodass die Ausrichtung der Wendelachse eine Rolle spielt. Dies soll im Folgenden am Beispiel einer Gas-Flüssig-Zweiphasenströmung veranschaulicht werden: Bei horizontaler Ausrichtung muss die Strömung in jeder Wicklung den mittleren Höhenunterschied von $D + d + 2s$ überwinden (siehe Abb. 4.4), wodurch kinetische Energie verloren geht. Durch Reibungswiderstände wird diese verlorene kinetische Energie beim Hinabströmen in der nächsten Windung nur unvollständig zurückgewonnen. Insbesondere bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten kann dies dazu führen, dass sich eine unregelmäßige intermittierende Strömung ausbildet und sich die Flüssigphase an der tiefsten Stelle im Rohr ansammelt. Bei vertikaler Ausrichtung spielt die Strömungsrichtung eine Rolle. Strömen Gas und Flüssigkeit von unten nach oben durch die Wendel, wird das Gas durch seine geringere Dichte schneller durch das Rohr strömen als die Flüssigphase. Bei umgekehrter Strömungsrichtung kann ein zu großer Steigungswinkel dazu führen, dass die schwere Flüssigphase schneller durch den Reaktor strömt als die Gasphase. Aus diesen Gründen muss für die Konstruktion von Wendelrohrreaktoren ein Kompromiss zwischen Ausrichtung, Strömungsrichtung und -geschwindigkeit gefunden werden.

Bei Untersuchungen zum Druckverlust und zum Gasgehalt von Gas-Flüssig-Strömungen durch Rohrwendeln wurde überraschend beobachtet, dass die schwere Flüssigphase an der Innenseite der Wendel strömt, während die leichte Gasphase an der

Außenseite strömt (Banerjee et al., 1967). Dieses Phänomen wurde Phaseninversion getauft und ist auf unterschiedlich starke Zentrifugalkräfte, welche auf die jeweilige Phase wirkt, zurückzuführen. Für das Auftreten der Phaseninversion muss die Gasphase, bei einer Dichtedifferenz von 1000 kg/m^3 , etwa 30-mal schneller strömen als die Flüssigphase. Dies ist bei einem hohen Gasgehalt leicht erfüllt. Für die Vorusberechnung der Phaseninversion wurden von Banerjee et al. (1967) sowie Hewitt und Jayanti (1992) empirische Gleichungen publiziert.

4.2.2. Stoff- Wärme- und Impulstransport (Jokiel und Sundmacher, 2019)

Nachfolgend werden der Druckverlust, die Wärme- und Stoffübertragung sowie das Vermischungs- und Rückvermischungsverhalten der Helixgeometrie beschrieben. Hierbei wird, um die Auswirkungen der Biegung auf diese Größen aufzuzeigen, fortwährend ein Vergleich zu geraden Strömungsrohren gezogen.

Druckverlust

Die Biegung des Wendelrohres bedingt, dass der Druckverlust größer ist als in einem geraden Rohr. Die gleichmäßige Wendelbiegung führt aber auch dazu, dass sich dieser Druckverlust monoton über die Rohrlänge verteilt. Für die Abschätzung des Druckverlustes einer einphasigen Strömung durch Wendelrohre können die empirischen Beziehungen von Mishra und Gupta (1979) verwendet werden. Hiernach gilt für das laminare Strömungsregime ($1 < \text{Re} < \text{Re}_{\text{krit.}}$) (VDI-Gesellschaft, 2013):

$$\xi = \frac{64}{\text{Re}} \left\{ 1 + 0,033 \left[\log_{10} \left(\text{Re} \left[\frac{d}{D^*} \right]^{0,5} \right) \right]^{4,0} \right\}. \quad (4.4)$$

Für das turbulente Strömungsregime ($\text{Re}_{\text{krit.}} < \text{Re} < \text{Re} = 10^5$) gilt (VDI-Gesellschaft, 2013):

$$\xi = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}} \left[1 + 0,095 \left(\frac{d}{D^*} \right)^{0,5} \text{Re}^{0,25} \right]. \quad (4.5)$$

Abb. 4.5 zeigt die mit Gl. (4.4) und (4.5) berechneten Widerstandsbeiwerte für Wendelrohre mit unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl. Zum Vergleich wurde auch der Druckverlust eines geraden Rohres mit dargestellt. Es zeigt sich, dass bis zu Re-Zahlen von 100 die Biegung des Rohres als auch das Krümmungsverhältnis keinen Einfluss auf den Widerstandsbeiwert besitzen, sodass der Druckverlust beinahe identisch zu dem eines geraden Rohres ist. Mit steigender Reynolds-Zahl nimmt der Druckverlust der Wendelrohre im Vergleich

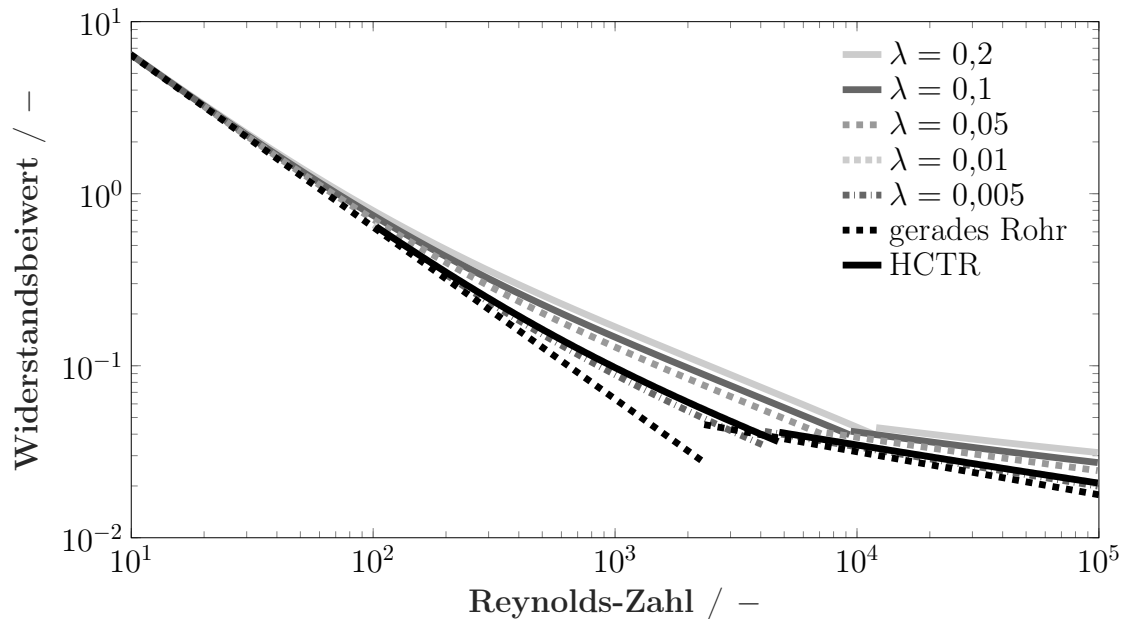


Abbildung 4.5. Widerstandsbeiwert für Wendelrohre mit unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen und Widerstandsbeiwert eines Strömungsrohres als Funktion der Reynolds-Zahl. (Aus Jokiel und Sundmacher (2019) mit Genehmigung von Springer Nature ©2018.) Hinweis: Ergänzend wurden nachträglich die Widerstandsbeiwerte des HCTR eingefügt.

zum geraden Strömungsrohr zu, wobei der Widerstandsbeiwert in Helixgeometrien mit steigendem Krümmungsverhältnis ebenso zunimmt. Gleichzeitig verschiebt sich mit steigendem λ auch der Übergang vom laminaren in das turbulente Strömungsregime hin zu höheren Re-Zahlen. Im turbulenten Strömungsregime nimmt der Einfluss der Krümmung auf den Druckverlust in Wendelrohren ab, wobei der Druckverlust in der Rohrwendel immer größer ist als im geraden Strömungsrohr. Weiterhin nimmt der Widerstandsbeiwert der Helixgeometrie ebenfalls mit steigender Reynolds-Zahl ab.

Im Gegensatz zu Einphasenströmungen existiert für die Berechnung des Druckverlustes von Mehrphasenströmungen in Wendelrohren keine allgemeingültige Korrelation. Meist wird der Ansatz von Lockhart und Martinelli (1949) genutzt, wobei Abweichungen von bis zu 50% festgestellt wurden (Awwad et al., 1995; Banerjee et al., 1969; Czop et al., 1994; Kasturi und Stepanek, 1972). Deshalb wurde dieser Ansatz oftmals modifiziert, was aber auch nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Zur Abschätzung des Druckverlustes von Mehrphasenströmungen durch Rohrwendeln sollen daher empirische Korrelationen genutzt werden, wie sie beispielsweise von Vashisth et al. (2008) oder Fsadni und Whitty (2016) zusammengefasst wurden.

Zusätzlich ist zum Druckverlust in Wendelrohren noch zu erwähnen, dass der Steigungswinkel der Helix den Druckverlust nicht beeinflusst und daher nicht in den Korrelationen berücksichtigt ist (Awwad et al., 1995; Banerjee et al., 1969; Mandal und Das, 2002). Die Ausrichtung der Wendelrohrachse kann den Druckverlust allerdings steigern. Beispielsweise erhöht eine 45° Neigung aus der horizontalen Ebene den Druckverlust einer Wasser-Dampf-Zweiphasenströmung um 12 % (Guo et al., 2001).

Wärmetransport

Aufgrund des hohen Oberfläche- zu Volumenverhältnisses sind Rohrwendeln in Wärmeübertragern nicht mehr wegzudenken. Durch die Biegung wird der radiale Wärmetransport durch die Sekundärströmung konvektiv verstärkt und hierdurch weiter intensiviert (Vashisth et al., 2008). Trotz des vielfältigen Einsatzes von Wendelrohren als Wärmeübertrager existiert keine allgemeingültige Definition für die Beschreibung des Wärmetransportes. Eine bewährte empirische Korrelation für die Abschätzung des Wärmetransportes in Wendelrohren lautet (VDI-Gesellschaft, 2013):

$$\text{Nu} = \left\{ 3,66 + 0,08 \left[1 + 0,8 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,9} \right] \text{Re}^m \text{Pr}^{1/3} \right\} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_{\text{Wand}}} \right)^{0,14} \quad (4.6)$$

mit $m = 0,5 + 0,2903 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,194}$,

$$\text{Nu} = \frac{\frac{m}{8} \text{Re} \text{Pr}}{1 + 12,7 \sqrt{\frac{m}{8}} \left(\text{Pr}^{2/3} - 1 \right)} \left(\frac{\text{Pr}}{\text{Pr}_{\text{Wand}}} \right)^{0,14} \quad (4.7)$$

mit $m = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}} + 0,03 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,5}$.

Gl. (4.6) ist für den laminaren Strömungsbereich ($\text{Re} < \text{Re}_{\text{krit}}$) gültig, während Gl. (4.7) für $\text{Re} > 2,2 \cdot 10^4$ gilt (VDI-Gesellschaft, 2013). Der Bereich zwischen Re_{krit} und $\text{Re} = 2,2 \cdot 10^4$ kann durch lineare Interpolation abgedeckt werden.

In Abb. 4.6 sind die mit den Gl. (4.6) und Gl. (4.7) ermittelten Nusselt-Zahlen als Funktion der Reynolds-Zahl für Wendelrohre mit unterschiedlichen Krümmungsdurchmessern dargestellt. Analog zur vorherigen Abb. 4.5 wurde das Wärmeübertragungsverhalten eines geraden Strömungsrohres mit abgebildet. Im Vergleich zum geraden Strömungsrohr besitzen Wendelrohre durch die Dean-Wirbel deutlich höhe-

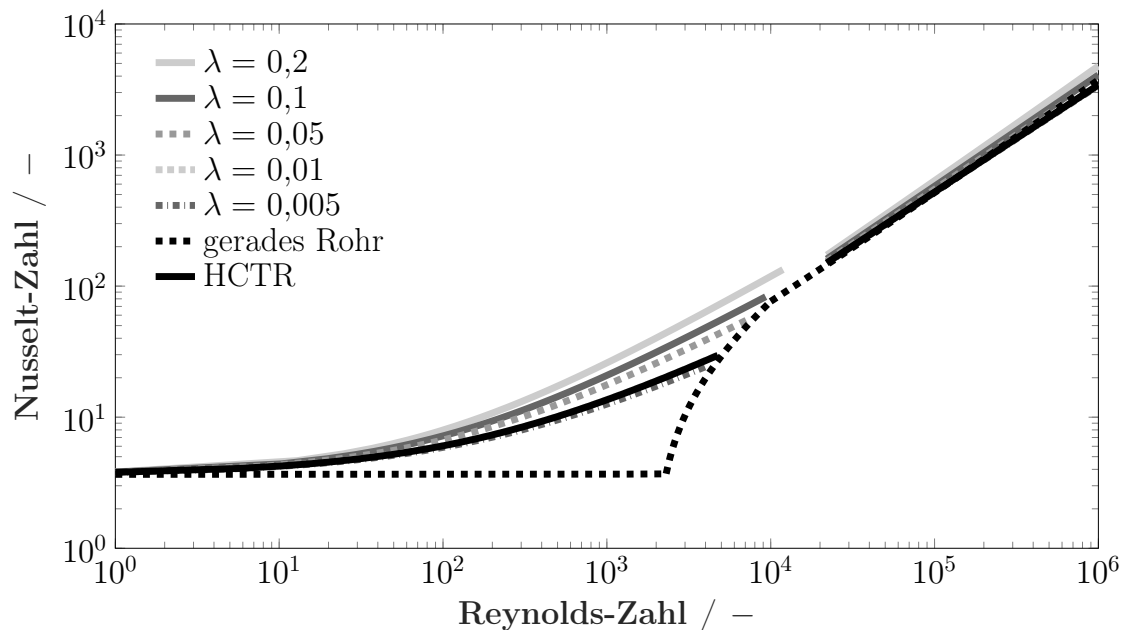


Abbildung 4.6. Vergleich der Nusselt-Zahlen für Wendelrohre mit Unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen und Nu-Zahlen für ein gerades Strömungsrohr ($d/L = 0,0001$) als Funktion der Reynolds-Zahl ($Pr = 5$ und $Pr_{\text{Wand}} = 5$). (Aus Jokiel und Sundmacher (2019) mit Genehmigung von Springer Nature ©2018.) Hinweis: Ergänzend wurden nachträglich die Nu-Zahlen für den HCTR eingefügt.

re Nusselt-Zahlen, insbesondere im laminaren Strömungsbereich. In diesem Bereich kann die Wärmeübertragung von Wendelrohren durch ein größeres Krümmungsverhältnis weiter gesteigert werden. Mit zunehmender Re-Zahl und im turbulenten Strömungsregime beeinflusst das Krümmungsverhältnis als auch die Aufwicklung des Rohres die Nu-Zahlen kaum. Diese sind in diesem Bereich sehr ähnlich derer eines geraden Strömungsrohres. Zur Ausrichtung der Wendelrohrachse ist anzumerken, dass diese das Wärmeübertragungsverhalten nicht beeinflusst (Schmidt, 1967; Xin und Ebadian, 1997).

Durch die Nutzung der CFI-Geometrie kann die Wärmeübertragung, im Vergleich zu einem einfachen Wendelrohr, noch um ca. 25% gesteigert werden (Singh und Nigam, 2016).

Stofftransport

Bisherige Studien haben gezeigt, dass die intensive radiale Vermischung durch die Dean-Wirbel in Wendelreaktoren zu einer Erhöhung der Stofftransportraten führt (Kováts et al., 2018; Shah und Sharma, 1973; Thandlam et al., 2017). Allgemein wurden in Wendelrohrreaktoren volumetrische Stoffdurchgangskoeffizienten (k_{La})

Tabelle 4.1. Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizienten von Wendelrohrreaktoren in Abhängigkeit des Strömungsregimes. (Aus Jokiel und Sundmacher (2019) mit Genehmigung von Springer Nature ©2018.)

Strömungsregime	Volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient	Referenz
Blasenströmung/ Kolbenströmung	0,02–0,25 1/s [*]	Kulic und Rhodes (1974)
	0,1–0,33 1/s [*]	Jokiel et al. (2017)
	0,22–0,55 1/s [#]	Kulic und Rhodes (1974)
Filmströmung	0,1–0,47 1/s ^{*#}	Banerjee et al. (1970)
N/A	0,01–0,11 1/s [*]	Jepsen (1970)
Pfropfenströmung	0,1–3 1/s ^{§#}	Kováts et al. (2018)

* physikalischer Stofftransport

chemischer Stofftransport

§ Örtlich aufgelöste Werte.

im Bereich zwischen 0,01 1/s und 3,0 1/s in unterschiedlichen Strömungsformen gemessen (siehe Tab 4.1). Im Vergleich zu Rohrreaktoren ($0,005 \text{ 1/s} \leq k_L a \leq 0,7 \text{ 1/s}$ (Charpentier, 1981)) sind die Werte in Tab 4.1 in der gleichen Größenordnung, wodurch die Intensivierung des Stofftransportes durch die Wendelgeometrie geringer ist als meist angegeben. Allerdings zeigen Vergleichsmessungen von Kováts et al. (2018) zwischen beiden Geometrien und unter gleichen Bedingungen, dass die Stofftransportraten in der Rohrwendel höher sind als im Strömungrohr. Daher kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass die $k_L a$ -Werte von Wendelrohrreaktoren mindestens genauso groß sind wie die von geraden Rohrreaktoren. Weiterhin wird der Gas-Flüssig-Stofftransport, analog zu geraden Strömungsröhren, in größerer Weise von der Gasphase beeinflusst (Charpentier, 1981; Kováts et al., 2018). Die Ausrichtung des Wendelrohres beeinflusst den Stofftransport zumindest in der Blasenströmung nicht, wie an den Werten von Kulic und Rhodes (1974) (vertikal) und Jokiel et al. (2017) (horizontal) in Tab. 4.1 zu erkennen ist.

Vermischungsverhalten

Die Charakterisierung des Vermischungsverhaltens von Wendelrohren ist, im Vergleich zu einem geraden Strömungrohr, viel komplexer (Kumar et al., 2006). Für die Beschreibung müssen neben der Reynolds- und Schmidt-Zahl zusätzliche Einflussgrößen der Geometrie, wie das Krümmungsverhältnis und der Steigungswinkel, berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurde das Vermischungsverhalten von

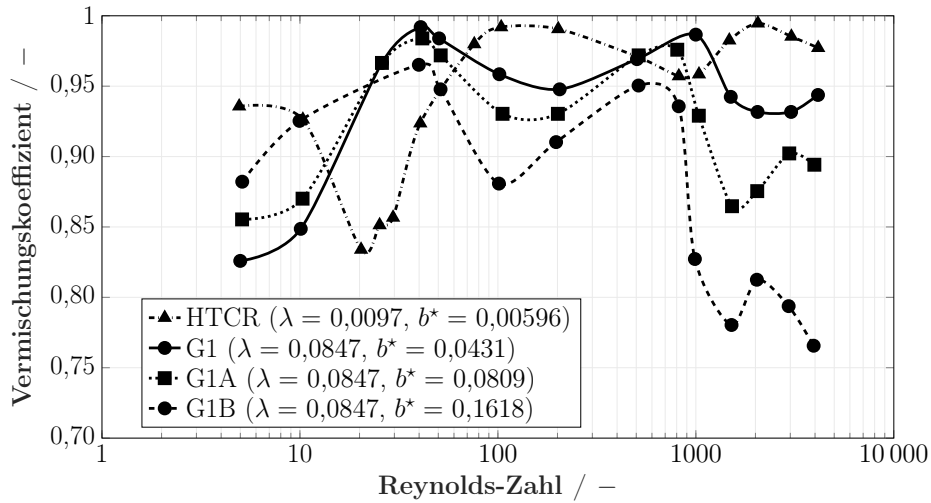
Helixreaktoren bisher meist theoretisch unter Einsatz numerischer Strömungssimulationen untersucht. Als Hauptresultat der Untersuchungen ist zu nennen, dass die maximale Vermischtheit mit steigenden Reynolds-Zahlen in einer kürzeren Zeitspanne erreicht wird (Kumar et al., 2006; Mansour et al., 2017). Dieses Verhalten ist damit genau gegensätzlich zu dem eines geraden Strömungsrohres (Kumar et al., 2006). Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Vermischung mit steigender Krümmung der Wendel verbessert werden kann, was auf die zunehmende Zentrifugalkraft zurückzuführen ist (Kumar et al., 2006).

Abb. 4.7 zeigt den Einfluss von Rohrdurchmesser, Wendeldurchmesser und Steigung auf das Vermischungsverhalten bei unterschiedlichen Re-Zahlen. Die Güte der Vermischung wird dabei über einen Vermischungskoeffizienten M_c charakterisiert, welcher Werte zwischen 0, für vollständige Entmischung, und 1, für vollständige Vermischung, annehmen kann (Mansour et al., 2018, 2017). Die in Abb. 4.7 dargestellten Verläufe sehen sich sehr ähnlich, unabhängig davon, ob Rohrdurchmesser, Wendeldurchmesser oder Steigung verändert wurden. In allen drei Diagrammen sind weiterhin zwei Maxima bei $Re \approx 40$ und $Re \approx 750$ zu erkennen, bei denen die Vermischung am besten ist. Zwischen diesen beiden Gipfelpunkten nimmt der Vermischungskoeffizient nur bei Veränderung des Rohrdurchmessers Werte von $M_c < 0,90$ an (siehe Abb. 4.7a). Hieraus ist ersichtlich, dass das Vermischungsverhalten von Wendelrohren generell sehr gut ist, wenn die Reynolds-Zahl der Strömung durch den Reaktor zwischen den beiden Maxima liegt. Dieses Verhalten konnten Mansour et al. (2019) für 27 weitere Helixgeometrien mit unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen und Steigungen bestätigen.

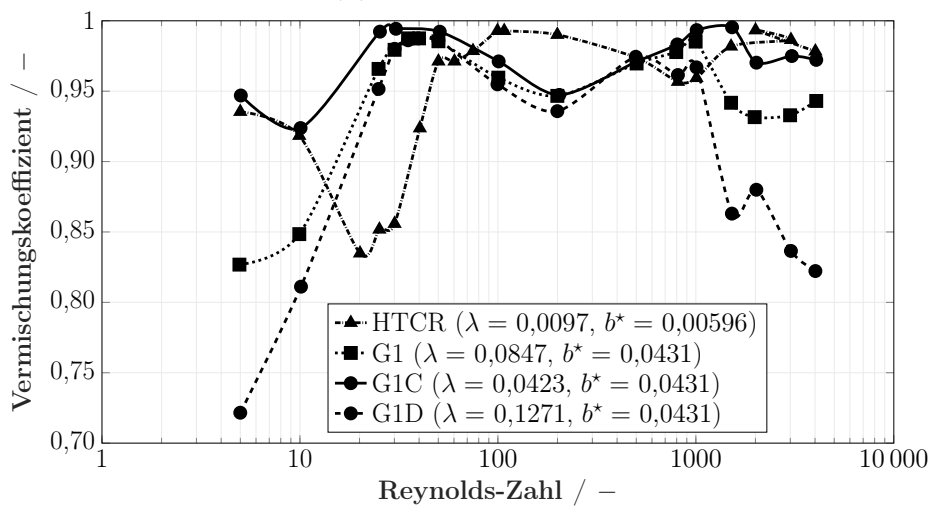
Weiterhin wurde von Mansour et al. (2017) mittels numerischer Strömungssimulationen untersucht, welchen Einfluss die Ausrichtung der Phasengrenzfläche zweier vollständig entmischter Fluide am Einlass zur Orientierung der Sekundärströmung besitzt. Dabei stellte sich heraus, dass eine fast vollständige Vermischung der Fluide nach nur einer Wicklung erreicht werden kann, wenn sich die Dean-Wirbel durch die Phasengrenzfläche hindurch ausbilden.

Axiale Rückvermischung

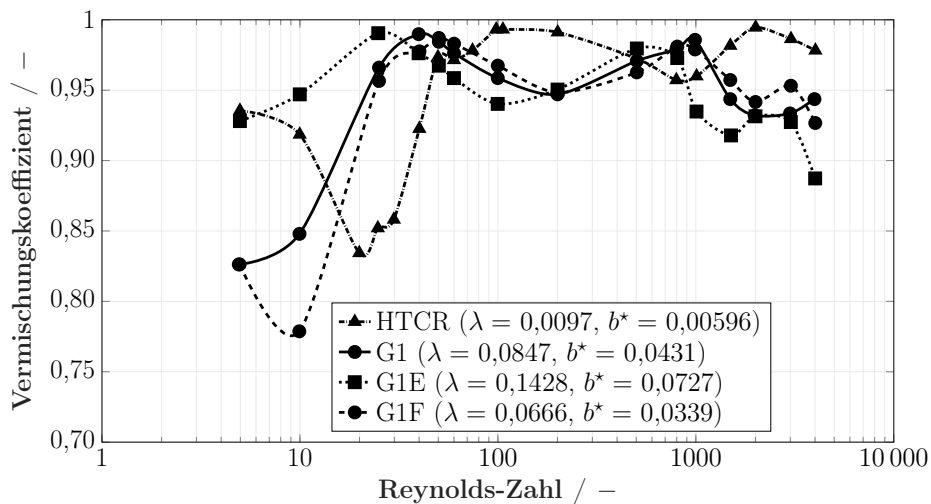
Durch die stabilisierende Wirkung der Dean-Wirbel wird Wendelrohren, im Vergleich zu geraden Strömungsrohren, eine signifikante Reduktion der axialen Rückvermischung zugeschrieben (Koutsky und Adler, 1964). Die Intensität der axialen Rückvermischung in Wendelrohren kann qualitativ, vergleichend zum Rohrreaktor, wie folgt beschrieben werden (Koutsky und Adler, 1964): Bis Reynolds-Zahlen von



(a) Rohrdurchmesser.



(b) Wendeldurchmesser.



(c) Steigung.

Abbildung 4.7. Einfluss der Veränderung von Rohrdurchmesser (a), Wendelrohrdurchmesser (b) und Steigung (c) auf die Durchmischung bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen. (Übersetzter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019a) mit Genehmigung von Elsevier ©2019.)

ca. 300 ist die Rückvermischung in Helixgeometrien und geraden Strömungsrohren ungefähr gleich groß. Im Anschluss, bis $Re \approx 3000$, reduziert sich die axiale Rückvermischung im Wendelrohr durch die sich ausbildenden Dean-Wirbel signifikant. Bei noch größeren Reynolds-Zahlen und bis zum Übergang in das turbulente Strömungsregime nimmt die axiale Rückvermischung in Wendelrohrreaktoren leicht zu, bleibt aber immer unterhalb der Rückvermischung eines geraden Rohrreaktors.

Durch dieses Verhalten kann im unteren laminaren Strömungsbereich die Korrelation von Taylor und Aris (Aris und Taylor, 1956; Taylor, 1953) für gerade Strömungsrohre genutzt werden, um die axiale Dispersion in Form der Bodenstein-Zahl abzuschätzen:

$$\frac{1}{Bo} = \left(\frac{1}{Re Sc} + \frac{Re Sc}{192} \right) \frac{d}{L}. \quad (4.8)$$

Damit Gl. (4.8) verwendet werden kann, muss zusätzlich die Bedingung $De Sc^{0,5} < 6,0$ erfüllt sein (Nigam und Saxena, 1986).

Um das axiale Rückvermischungsverhalten von Wendelrohren mit dem eines geraden Strömungsrohres zu vergleichen, wird im Folgenden die Korrelation von Sharma (2018) und Sharma et al. (2017a) aus Messungen in einem Wendelrohr und in verschiedenen CFIs herangezogen:

$$Bo = \frac{1}{a + b De^3 + c / De}, \quad (4.9)$$

$$\text{mit } a = 0,000\,15\, n_{CFI}^2 - 0,001\,25\, n_{CFI} + 0,001,$$

$$b = -2,2 \cdot 10^{-13},$$

$$c = -0,04\, n_{CFI}^2 - 0,31\, n_{CFI} + 2,09.$$

In Gl. (4.9) ist n_{CFI} die Anzahl der 90° Biegungen der Wendelrohrachse. Der Gültigkeitsbereich dieser Korrelation ist Bereich von $12 \leq De \leq 3280$ und für $0 \leq n_{CFI} \leq 3$. Die Ergebnisse der Dispersionsmessungen von Sharma et al. (2017a) decken sich mit vorherigen Studien von Trivedi und Vasudeva (1975), Saxena und Nigam (1984) und Castelain et al. (1997). Abb. 4.8 zeigt die mit Gl. (4.9) ermittelten Bodenstein-Zahlen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl. Interessanterweise sind die Bo-Zahlen für das gerade Strömungsrohr immer größer als die der gewundenen Geometrien. Dies ist auf den hohen Schlankheitsgrad ($L = 14,4\,m$, $d = 0,01\,m$) der Wendelgeometrie von Sharma et al. (2017a) zurückzuführen. Bei gleichem Raumbedarf ist die Dispersion einer Wendelgeometrie aber immer geringer als die eines geraden Strömungsrohres, da die Rückvermischung mit steigendem Rohrdurchmesser ebenfalls ansteigt. Aus den Verläufen in Abb. 4.8 ist ersichtlich, dass die Dispersion in den

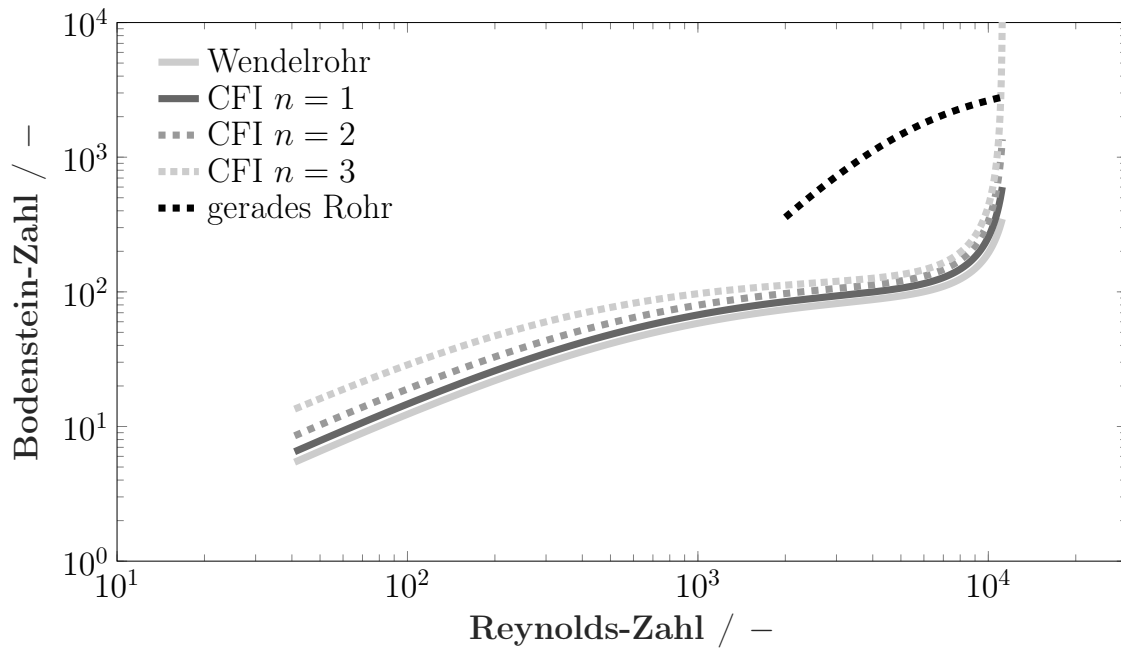


Abbildung 4.8. Vergleich zwischen Bodenstein-Zahlen für das Wendelrohr und dem CFI nach Sharma et al. (2017a) sowie den Bo-Zahlen für ein gerades Strömungsrohr nach Wen und Fan (Baerns et al., 2006) als Funktion der Reynolds-Zahl. (Aus Jokiel und Sundmacher (2019) mit Genehmigung von Springer Nature ©2018.)

Wendelgeometrien mit steigender Reynolds-Zahl zuerst asymptotisch (laminare Strömung) und im Anschluss exponentiell (turbulente Strömung) zunimmt. Weiterhin kann die Rückvermischung durch eine größere Anzahl von 90° Biegungen im CFI verringert werden.

Neben den Einfluss durch die Geometrieparameter wird die axiale Rückvermischung in Wendelrohren auch durch das Strömungsregime beeinflusst (Sharma et al., 2017b).

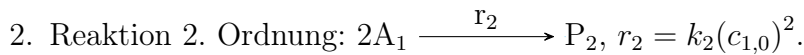
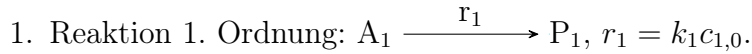
4.2.3. Reaktionstechnische Beschreibung (Jokiel und Sundmacher, 2019)

Nachfolgend wird die Reaktorleistung von Wendelrohrreaktoren bewertet und mit den Standardreaktoren (Rohrreaktor, Rührkesselreaktor) verglichen. Im Anschluss folgen Hinweise zur Modellierung und zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von Wendelrohrreaktoren. Abschließend werden allgemeine Hinweise zur Auslegung von Helixreaktoren gegeben.

Reaktorleistung

Der Umsatz einer Reaktion in einer bestimmten Reaktorgeometrie kann mit bekannter Kinetik und bekanntem Verweilzeitverhalten abgeschätzt werden, um unter-

schiedliche Reaktoren miteinander zu vergleichen. Dies wird nachfolgend für einen Wendelrohrreaktor, einen Strömungsrohrreaktor und einen Rührkesselreaktor durchgeführt. Für diesen Vergleich werden zwei Reaktionen mit unterschiedlicher Ordnung herangezogen:



Für den Wendelrohrreaktor können die Umsatzverläufe dieser beiden Reaktionen, unter Vernachlässigung der molekularen Diffusion, nach Ruthven (1971) und Nauman (1977), berechnet werden:

$$X_{r1} = \int_{\Theta=0,613}^{\infty} \exp(-Da_1\Theta) \left[\frac{0,57084}{\Theta^{3,84}} + \frac{0,1448}{\Theta^3} \right] d\Theta, \quad (4.10)$$

$$X_{r2} = \int_{\Theta=0,613}^{\infty} \frac{1}{1 + Da_1\Theta} \left[\frac{0,57084}{\Theta^{3,84}} + \frac{0,1448}{\Theta^3} \right] d\Theta. \quad (4.11)$$

Diese beiden Beziehungen wurden später von Trivedi und Vasudeva (1974) experimentell bestätigt.

Die Umsatzverläufe der beiden Reaktionen in den Vergleichsreaktoren sind nach den analytischen Lösungen berechnet worden, wie sie in Levenspiel (2013) zu finden sind. In Abb. 4.9 sind die Umsatzverläufe in Abhängigkeit der ersten Damköhler-Zahl dargestellt.

Bei kleinen Umsätzen und niedrigen Damköhler-Zahlen besitzen die Reaktorgeometrien keinen Einfluss auf das Reaktionsergebnis. Mit steigender Da_1 -Zahl erreicht der Rohrreaktor bei beiden Reaktionsordnungen höhere Umsätze als der Rührkesselreaktor, unabhängig von der Vermischung. Der makrovermischte Rührkessel liefert für die Reaktion 2. Ordnung hingegen bessere Ergebnisse als der Rührkessel mit Mikrovermischung. Der Wendelrohrreaktor liefert für beide Reaktionsordnungen ähnlich gute Ergebnisse, wie sie auch durch Einsatz eines idealen Strömungsrohrreaktors erreicht werden können. Daraus lässt sich ableiten, dass der Wendelrohrreaktor eine sehr gute Realisierungsmöglichkeit für einen idealen Strömungsrohrreaktor darstellt.

Modellbildung

Für die Modellierung der Wendelgeometrie müssen, neben den Stoff- und Energiebilanzen, auch die Navier-Stokes-Gleichungen gelöst werden, wodurch ein hoher Rechenaufwand entsteht. Um den Aufwand zu minimieren werden im reaktionstechni-

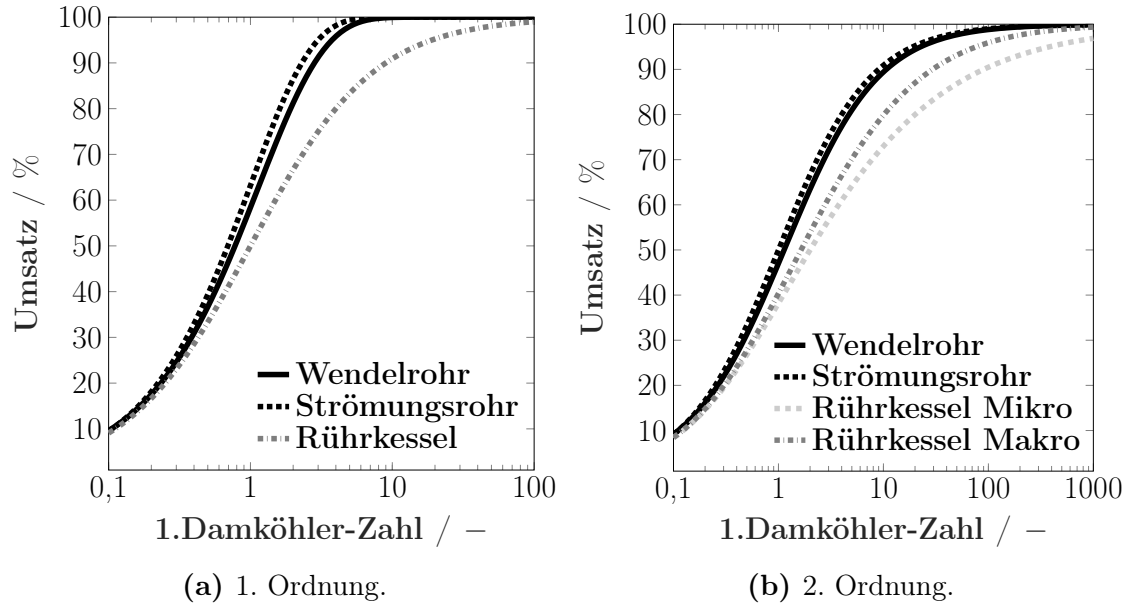


Abbildung 4.9. Umsatzgrad verschiedener Reaktortypen als Funktion der Damköhler-Zahl 1. Art für Reaktionen erster (a) und zweiter (b) Ordnung. (Aus Jokiel und Sundmacher (2019) mit Genehmigung von Springer Nature ©2018.)

schen Umfeld meist nur die Stoff- und Energiebilanzen gelöst um Reaktoren auszuliegen, weshalb im Folgenden nur diese Bilanzen betrachtet werden.

Stoffmengenbilanz Meist ist es ausreichend die Stoffmengenbilanz nur in axialer Richtung (z) zu betrachten und dabei reale Effekte mithilfe des Dispersionsterms zu berücksichtigen. Damit diese Reduktion auf eine Dimension gültig ist, wird meist das folgende Kriterium herangezogen (Nauman, 2008):

$$\frac{D_r \tau}{L^2} < \left(\frac{R}{L}\right)^2 10^{-3}. \quad (4.12)$$

Unter Berücksichtigung dieses Kriteriums ergibt sich die folgende eindimensionale instationäre Stoffmengenbilanzgleichung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -v_z \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \sum_j \nu_{i,j} r_j. \quad (4.13)$$

Mit geeigneten Bezugsgrößen kann Gl. (4.13) in die dimensionslose Form überführt werden:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \Theta} = -\frac{\partial C_i}{\partial Z} + \frac{1}{\text{Bo}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} + \text{Da}_I \sum_j \nu_{i,j}. \quad (4.14)$$

Energiebilanz Anstatt der vollständigen Energiebilanz ist es in der Reaktionstechnik üblich nur die Enthalpiebilanz zu lösen. Analog zur Stoffmengenbilanz wird die Enthalpiebilanz ebenso nur in axialer Richtung betrachtet:

$$\rho \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_z \rho \bar{c}_p \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum_j r_j (-\Delta H_{R,j}). \quad (4.15)$$

Nach Einführung geeigneter Bezugsgrößen und der Fourier-Zahl kann Gl. (4.15) in die dimensionslose Form überführt werden:

$$\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial \Theta} = -\frac{\partial \mathcal{T}}{\partial Z} + \text{Fo} \frac{\partial^2 \mathcal{T}}{\partial Z^2} + \text{Da}_I \sum_j \rho_j (-\Delta h_{R,j}). \quad (4.16)$$

Verweilzeitverhalten

Zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von Wendelrohrreaktoren kann das axiale Dispersionsmodell genutzt werden, welches aus der Stoffmengenbilanz, Gl. (4.14), ohne Reaktionsterm resultiert, wobei die Rückvermischung über die Bodenstein-Zahl beschrieben wird:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \Theta} = -\frac{\partial C_i}{\partial Z} + \frac{1}{\text{Bo}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2}. \quad (4.17)$$

Damit Gl. (4.17) gelöst werden kann müssen passende Anfangs- und Randbedingungen hinsichtlich der Dispersion berücksichtigt werden, wobei generell zwischen beidseitig offen, halbseitig geschlossen und beidseitig geschlossen unterschieden wird (Baerns et al., 2006). Für diese Fälle existieren analytische Lösungen von Gl. (4.17), siehe z. B. Levenspiel (2013).

Für die Abschätzung der Bodenstein-Zahl von Wendelrohrreaktoren und der CFI-Geometrie kann beispielsweise die Korrelation nach Sharma et al. (2017a) (Gl. (4.9)) genutzt werden. Im unteren laminaren Strömungsbereich bietet sich auch die Korrelation für gerade Strömungsröhre von Taylor und Aris (Aris und Taylor, 1956; Taylor, 1953), Gl. (4.8) an, um die Bo-Zahl abzuschätzen.

Anstatt des Dispersionsmodells kann auch das Kaskadenmodell für die Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von Wendelrohrgeometrien verwendet werden. Bei diesem Modell ist zu beachten, dass meist eine große Anzahl von Rührkesseln von Nöten ist.

Hinweise zur Reaktorauslegung

Abschließend zur reaktionstechnischen Beschreibung der Wendelgeometrie sollen einige Hinweise für die Auslegung von Wendelrohrreaktoren gegeben werden. Im Zentrum der Auslegung eines Rohrreaktors steht der Rohrdurchmesser, welcher sich

aus der Reaktorlänge und dem Reaktionsvolumen ergibt. Letzteres kann mithilfe der Stoffmengenbilanz ermittelt werden, indem diese für einen bestimmten Umsatz gelöst wird. Generell sollte für Wendelrohrreaktoren ein möglichst geringer Rohrdurchmesser gewählt werden, da hierdurch höhere Strömungsgeschwindigkeiten resultieren und damit auch eine bessere radiale Vermischung einhergeht. Letztere kann zusätzlich durch einen großen Wendeldurchmesser verstärkt werden. Der Wendeldurchmesser und auch die Ausrichtung der Wendelachse sind für die Integration des Reaktors in einen Prozess von entscheidender Bedeutung. Wie im Abschnitt 4.2.2 gezeigt, beeinflusst die Ausrichtung den Druckverlust sowie den Stoff- und Wärmetransport in der Wendel kaum, sodass der Wendelrohrreaktor in horizontaler als auch vertikaler Ausrichtung in eine Anlage integriert werden kann. In beiden Fällen muss aber sichergestellt werden, dass die Schwerkraft die Strömung durch das Rohr nicht beeinflusst, weshalb sich ein geringer Rohrdurchmesser ebenfalls als Vorteil erweist. Falls zwei Phasen am Eingang des Reaktors zugeführt und miteinander vermischt werden sollen, dann sollte die Grenze zwischen beiden Phasen nicht parallel zu den Dean-Wirbeln verlaufen. Für eine ausreichende Vermischung im Rohr muss sichergestellt sein, dass die Reynolds-Zahl der Strömung groß genug ist, da die Geometrie selbst nur einen untergeordneten Einfluss besitzt. Zusätzlich können durch die Wahl eines bestimmten Strömungsregimes die Vermischung, der Stofftransport und die axiale Rückvermischung weiter beeinflusst werden.

Falls Wendelrohrreaktoren einer Maßstabsvergrößerung unterzogen werden, ist dabei zu beachten, dass sich durch den geänderten Rohrdurchmesser auch der Druckverlust und das Strömungsregime ändert, wobei letzteres wiederum die Rückvermischung und den Stofftransport beeinflusst. Mit steigendem Maßstab wird außerdem die Fertigung des Wendelrohrreaktors immer schwieriger, sodass das Scale-Up des Reaktors unter Umständen unwirtschaftlich wird. Durch größere Rohr- und Wendeldurchmesser wird weiterhin eine gleichmäßige Temperierung des Reaktors immer aufwendiger, sodass auch hierfür maßgeschneiderte Lösungen notwendig sind. Durch diese Problematiken bleiben letztendlich zwei Optionen um die Produktionsleistung von Wendelrohrreaktoren zu steigern: a) Durchsatzsteigerung des Reaktors und damit einhergehend eine Verlängerung des Reaktors und b) der Parallelbetrieb von mehreren Reaktoren. Für das Numbering-Up besteht die Möglichkeit mehrere Rohrwendeln ineinander zu platzieren, sodass ein geringer Raumbedarf resultiert. Bei einer Steigerung des Durchsatzes ist zu berücksichtigen, dass sich mit steigendem Durchsatz der Druckverlust erhöht und sich das Strömungsregime ändert, wodurch sich das Mikro- und Makrovermischungsverhalten ebenfalls ändert.

4.3. Charakterisierung des konstruierten HCTR

Nach der Beschreibung allgemeiner Charakteristika von Wendelrohrreaktoren im letzten Abschnitt, wird nun der konstruierte Helixreaktor näher unter die Lupe genommen. Kaiser et al. (2017) legten bei der Reaktorauslegung einzig den maximalen Rohrdurchmesser mit $d_{max} = 3,0$ mm, das Volumen ($V = 2,21$) und das Taylor-Strömungsregime fest. Um den HCTR möglichst kompakt zu realisieren ist bei der Konstruktion entschieden worden, den Reaktor mit einem möglichst großen Wendeldurchmesser und einer kleinen Ganghöhe zu realisieren (siehe Abb. 4.4). Wie im vorherigen Abschnitt geschildert, beeinflussen diese Geometriegrößen in Abhängigkeit der Reynolds-Zahl den Druckverlust, die Wärmeübertragung und die Vermischung des Reaktors. Im Betrieb mit einem Massendurchsatz von 120 g/h liegt die Reynolds-Zahl des Reaktors bei $Re_{tp} \approx 105$ (Jokiel et al., 2019a). Für diese Re-Zahl kann aus Abb. 4.5 ein Widerstandsbeiwert von $\xi_{HCTR} \approx 0,64$ abgelesen werden. Weiterhin ist ersichtlich, dass dieser Wert kaum vom Krümmungsverhältnis der Rohrwendel beeinflusst wird und sich nur minimal vom Druckverlust eines geraden Strömungsreaktors unterscheidet. Allerdings ist Gl. (4.4) und Gl. (4.5) nur für eine einphasige Strömung gültig. Aus diesem Grund wurde der Druckverlust des HCTR mit der Korrelation von Liu et al. (2005) für das zweiphasige Taylor-Strömungsregime abgeschätzt. Hiernach beläuft sich der Reibungsdruckverlust auf ca. 1,6 bar. Dieser Wert ist dreimal so groß wie der Druckverlust von 0,53 bar, welcher von Kaiser et al. (2017) durch Vorversuche ermittelt wurde. Trotz dieser Diskrepanz kann festgehalten werden, dass der Reibungsdruckverlust des HCTR gegenüber dem Druckverlust durch den Synthesegasverbrauch der Reaktion vernachlässigt werden kann. Um den Druckverlust durch die Hydroformylierungsreaktion im Betrieb zu kompensieren, wurde am Auslass des HCTR ein Vordruckregelventil installiert, wodurch der Reaktor isobar betrieben werden kann.

Das Wärmeübertragungsverhalten des HCTR ist für verschiedene Reynolds-Zahlen in Abb. 4.6 dargestellt. Im Vergleich zu den Wendelgeometrien mit größerem Krümmungsverhältnis sind die Nusselt-Zahlen des HCTR gering. Im Betriebspunkt bei $Re_{tp} \approx 105$ liegt die Nu-Zahl des HCTR bei ca. 6, welche nur unwesentlich höher ist als die eines geraden Rohres. Bei der Betrachtung von Abb. 4.1 ist zu erkennen, dass der HCTR selbst aus sehr viel Metall besteht, dessen Masse weitaus größer ist, als die Masse der Reaktionsmischung im Reaktor. Daher wurde der HCTR vor den Experimenten für mindestens 3–5 h vorgeheizt um eine ausreichende Temperierung sicherzustellen. Konstruktiv ist der Helixreaktor nach außen durch die Heizmanschetten ausreichend isoliert. Zusätzlich wurde das Aluminiumstützrohr, um welches die

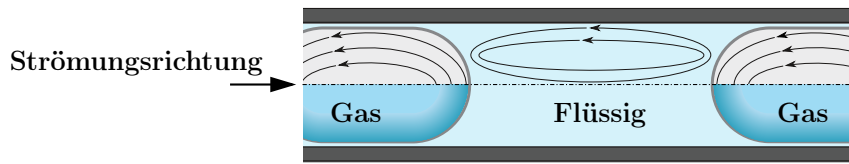


Abbildung 4.10. Schematische Darstellung der Taylor-Strömung.

Rohrwendel gebogen wurde, an beiden Enden verschlossen und isoliert, um einem Kamineffekt entgegenzuwirken. Durch diese konstruktiven Maßnahmen sowie der hohen Metallmasse des HCTR kann davon ausgegangen werden, dass die Wärmeübertragung im Betrieb ausreichend ist.

In Abb. 4.7 ist das Vermischungsverhalten des HCTR dargestellt. Der Reaktor besitzt durch sein geringes Krümmungsverhältnis und seine kleine Steigung, im Vergleich zu den anderen dargestellten Geometrien, ein sehr gutes Vermischungsverhalten, wenn der Reaktor bei Reynolds-Zahlen zwischen 40 und 750 betrieben wird. Für den Betriebspunkt bei $Re_{tp} \approx 105$, ist diese Bedingung erfüllt. Der Mischungskoeffizient liegt hier bei $M_c \approx 0,99$, wodurch von einem exzellenten Vermischungsverhalten auszugehen ist.

Wie im Abschnitt 4.2.2 erläutert, beeinflusst die Ausrichtung der Wendelachse die Stoff-, Wärme- und Impulstransporteigenschaften der Wendelrohrgeometrie kaum, daher wurde entschieden den HCTR in vertikaler Ausrichtung zu konstruieren. Hierdurch besitzt der Reaktor einen kleinen Fußabdruck, wodurch er platzsparend in den Miniplantaufbau integriert werden konnte. Ein zusätzlicher Vorteil bei dieser vertikalen Ausrichtung der Wendelachse ist, dass die Schwerkraft die Strömung geringfügiger beeinflusst, da die Strömung nicht die Höhendifferenz des Wendel- und Rohrdurchmessers in jeder Wicklung überwinden muss. Bezüglich der Strömungsrichtung wurde entschieden, den Reaktor von oben nach unten zu durchströmen. Dies ist auf die geringe Wendelsteigung und der niedrigen Strömungsgeschwindigkeit von ca. 1 m/min zurückzuführen.

Als Strömungsregime für den Betrieb des Wendelrohrreaktors wurde von Kaiser et al. (2017) das Pfropfenströmungsregime, auch Taylor-Strömung genannt, vorgeschlagen. Bei mehrphasiger Durchströmung zeichnet sich dieses Regime dadurch aus, dass Gas- und Flüssigphase segmentiert durch die Wendel strömen (siehe Abb. 4.10). Gleichzeitig bilden sich durch die Wandreibung der einzelnen Strömungssegmente innere Wirbel (Taylor-Wirbel) (Taylor, 1961) aus, die zu einer fortwährenden Grenzflächenenerneuerung zwischen Gas- und Flüssigphase führen. Daraus resultieren hohe Gas-Flüssig-Stofftransportraten (Baerns et al., 2006), während die axiale Rückver-

mischung auf die Länge der Segmente reduziert wird (Emig und Klemm, 2017; Pedersen und Horvath, 1981). Die helixförmige Biegung des Rohres führt weiterhin dazu, dass die radiale Vermischung der Segmente intensiviert wird (Günther et al., 2004). Dies konnte durch numerische Strömungssimulationen unter Nutzung der TMS-Stoffeigenschaften und der Betriebsbedingungen des Reaktors bestätigt werden (Jokiel et al., 2019a). Im Betrieb des Reaktors kann allerdings nicht ohne dem Einsatz spezieller Messtechnik überprüft werden, ob sich die Taylor-Strömung tatsächlich ausbildet. Bei der Entnahme von Proben aus dem Reaktor wurde beobachtet, dass alternierend Gas und Flüssigkeit aus den Leitungen strömt. Dies ist ein sehr starkes Indiz, dass sich die Taylor-Strömung tatsächlich im Reaktor ausbildet. Hierdurch wird weiterhin die Vorgabe von Kaiser et al. (2017) bezüglich der maximalen Rückvermischung ($Bo \geq 10$) erfüllt, da diese auf die Länge der Strömungssegmente reduziert wird und damit vernachlässigt werden kann.

Für die Hydroformylierung ist die Transportgeschwindigkeit des Synthesegases in die Flüssigphase von entscheidender Bedeutung, weshalb von Kaiser et al. (2017) ein volumetrischer Stofftransportkoeffizient von mindestens $0,1 \text{ l/s}$ im Wendelrohrreaktor vorgegeben wurde. Rückblickend auf Tab. 4.1 zeigt sich, dass in Pfropfenströmungen Stofftransportkoeffizienten zwischen $0,1 \text{ l/s}$ und 3 l/s (Kováts et al., 2018) gemessen wurden, wodurch der Stofftransport im HCTR als ausreichend hoch angesehen werden kann.

Zusammenfassend kann aus dieser Charakterisierung festgehalten werden, dass der konstruierte HCTR alle von Kaiser et al. (2017) gestellten Vorgaben erfüllt.

4.4. Experimentelle Untersuchungen

Im nachfolgenden Abschnitt werden Ergebnisse vom Betrieb des Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor-Tandems mit kontinuierlicher Katalysatorrückführung vorgestellt (siehe Abb. 4.11). Zuerst folgt eine Studie, in welcher nur der Helixreaktor für die Hydroformylierung genutzt wurde. Im Anschluss werden Ergebnisse vorgestellt, bei denen beide Reaktoren (HCTR und CSTR) betrieben wurden, zum einem mit simuliertem Dodecen-Isomer Recyclestrom und zum anderem unter Verwendung optimaler Reaktionsbedingungen. Ersteres wurde realisiert indem ein Teil des 1-Dodecen Feedstroms im Experiment durch Dodecen-Isomere substituiert wurde. Abschließend werden die Ergebnisse miteinander verglichen und diskutiert.

Damit alle durchgeführten experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit miteinander verglichen werden können, wurden Prozessparameter fixiert (siehe Tab. 4.2). Zu diesen Parametern zählen der Maximaldruck und der Bereich der

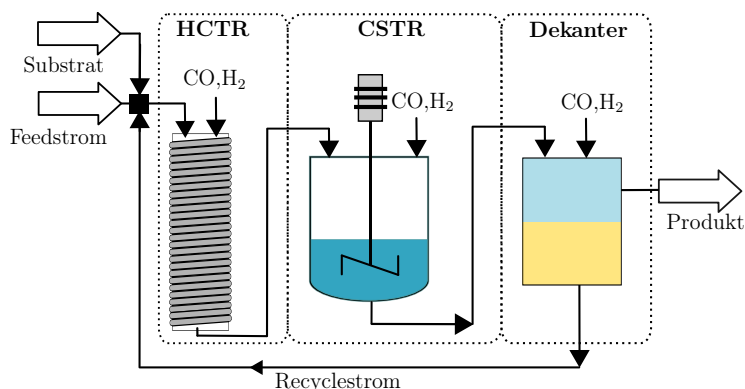


Abbildung 4.11. Grundfließbild des HCTR-CSTR-Tandems mit nachgeschaltetem Dekanter für die kontinuierliche Katalysatorrückgewinnung.

Tabelle 4.2. Fixierte Prozessparameter in dieser Arbeit.

Parameter	Wert
Maximaldruck	21 bar (abs)
Reaktionstemperatur	$368 \text{ K} \leq T \leq 388 \text{ K}$
Verweilzeit	210 min
Katalysator zu Olefin Verhältnis	1:4000 mol/mol
Katalysator zu Ligand Verhältnis	1:5 mol/mol
n-Decan zu n,n-Dimethylformamid Verhältnis	1:1 g/g
n-Decan zu Olefin Verhältnis	42:16 g/g
Dekantertemperatur	278 K

Reaktionstemperatur, die durch die Gültigkeit der Reaktionskinetik von Hentschel et al. (2015) definiert wurden. Die Verweilzeit, Lösungsmittelzusammensetzung, Katalysatorkonzentration und Dekantertemperatur wurden analog zum Benchmark-Prozess von Dreimann et al. (2016b) gewählt. Hierdurch können die Reaktionsergebnisse der Reaktor-Tandems mit dem eines einzelnen Rührkesselreaktor verglichen werden.

Informationen zu den genutzten Chemikalien, den analytischen Methoden und zur spezifischen Durchführung der Experimente sind im Anhang in den Abschnitten F, E und C.2 zusammengefasst.

4.4.1. Alleinbetrieb des HCTR

In der nachfolgenden Untersuchung wurde alleinig der Wendelrohrreaktor mit geschlossenem Katalysatorrecyclestrom betrieben, um die prinzipielle Eignung des Rohrreaktors für die Hydroformylierung von 1-Dodecen zu untersuchen. Zusätzlich sollte mit diesem vereinfachten Setup getestet werden, welche Auswirkungen durch

Tabelle 4.3. Restriktionen des Wendelrohrreaktors bei der Ermittlung der Reaktionsparameter (Jokieli et al., 2019a).

Parameter	Restriktion
x_{CO}	0–1 mol/mol
l_{HZ1}	66 m
l_{HZ2}	105 m
l_{HZ3}	95 m
l_{HZ4}	24 m
l_{HCTR}	$l \in [3, 5, 9, 14, 21, 34, 56, 80, 105, 130, 153, 166, 190, 215, 239, 264, 290 \text{ m}]$

ein Abstellen der Anlage über Nacht entstehen. Dies hat den Hintergrund, dass der personelle Aufwand der durchgeführten Experimente sehr hoch ist, da die Miniplant aus Sicherheitsgründen durch das vorhandene Synthesegas nie unbeaufsichtigt betrieben wurde.

Ableitung der Reaktorbetriebsparameter

Die Reaktionsparameter für das Miniplantexperiment wurden mit dem gleichen Ziel ausgewählt, wie es von Kaiser et al. (2017) bei der Ableitung der beiden Reaktor-Tandems verfolgt wurde. Es sollte eine möglichst hohe Tridecanal-Selektivität bei einem möglichst hohen Umsatzgrad und einem n/iso-Verhältnis von mindestens 95 : 5 erreicht werden. Hierzu wurde ein Prozessmodell in MATLAB aufgesetzt um die Betriebsparameter des Reaktors als auch die Prozessströme zu ermitteln. Das Modell besteht aus einem Reaktormodell, einem Dekanter und einem Mischer, welcher die Eingangsströme in Abhängigkeit der Zusammensetzung des Recyclestroms dosiert. Für die Modellierung des HCTR wurden dieselben Modellgleichungen verwendet wie von Kaiser et al. (2017), wobei zusätzlich die Restriktionen durch den konstruierten Rohrreaktor berücksichtigt wurden (siehe Tab. 4.3). Der Dekanter wurde mit Hilfe des Kriging-Modells von McBride et al. (2017) modelliert, welches das Flüssigphasengleichgewicht zwischen der polaren und unpolaren TMS-Phase in Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Temperatur beschreibt. Weitere Informationen zum Prozessmodell und die zugehörigen Gleichungen sind im Anhang H.2 zusammengefasst.

Für die Ermittlung der Prozessströme mit der fixierten Verweilzeit von $\tau = 210$ min muss zuerst der Massendurchsatz der Versuchsanlage festgelegt werden. Der Gasgehalt des Helixreaktors wurde von Kaiser et al. (2017) mit $\epsilon_{G,HCTR} = 0,66$ vorgegeben.

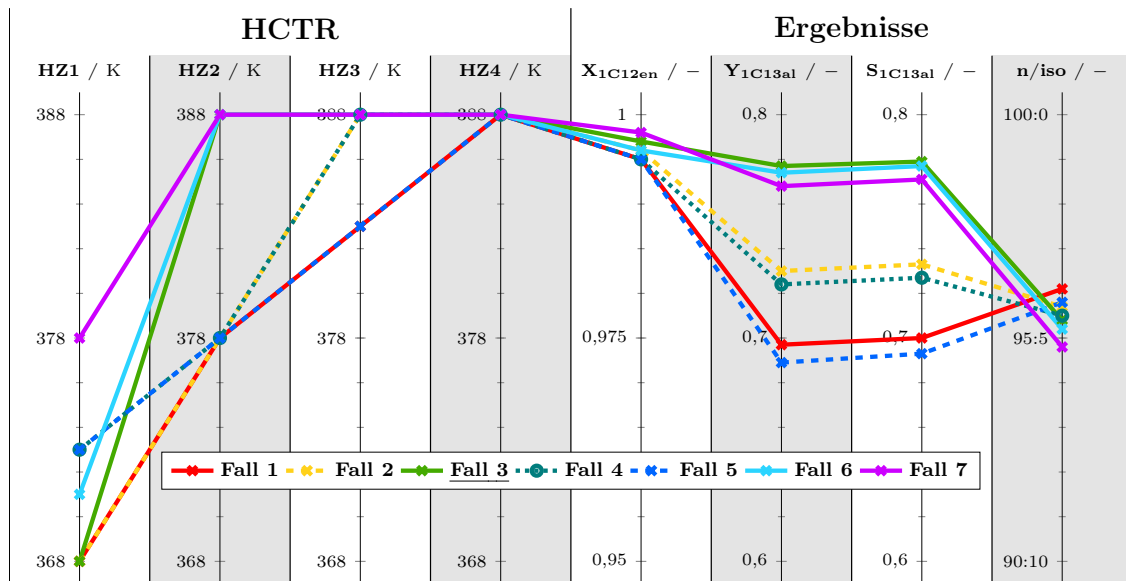


Abbildung 4.12. Ergebnisse der Simulationsstudie zur Ermittlung der HCTR-Temperatur.

Bei der Ermittlung des Massendurchsatzes für eine vorgegebene Verweilzeit muss berücksichtigt werden, dass die Länge des HCTR nur an diskreten Stellen gekürzt werden kann (siehe Tab. 4.3). Durch diese Restriktion war der beste Kompromiss, die gesamte Reaktorlänge von $L = 290$ m zu nutzen und den Massenstrom entsprechend auf $\dot{m} = 160$ g/h festzulegen. Dies bietet den Vorteil, dass alle vier Heizzonen entlang des Reaktors genutzt werden konnten, um die Reaktionstemperatur entsprechend anzupassen.

Um die Reaktortemperatur und die Gaszusammensetzung zu ermitteln, wurden die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse herangezogen. Die Analyse mit konstanten Bedingungen in Abschnitt 3.4.1 zeigte auf, dass die Temperatur einen größeren Einfluss auf den Reaktionsfortschritt besitzt als die Gasphasenzusammensetzung. Durch den geringen Einfluss der Gasphase und der Tatsache, dass der Reaktoraufbau nur über eine Dosierstelle verfügt, stellte eine äquimolare Gaszusammensetzung die beste Wahl dar. Im zweiten Szenario, der Analyse zum Einfluss dynamischer Reaktionsbedingungen in Abschnitt 3.4.2 wurde festgestellt, dass es vorteilhaft ist, die Temperatur mit zunehmendem Umsatz zu erhöhen. Um den Einfluss dieser Temperaturerhöhung näher zu analysieren wurde mit dem Prozessmodell eine Simulationsstudie mit sieben unterschiedlichen Fällen durchgeführt (siehe Abb. 4.12). Die flachen Temperaturrampen von Fall 1, 2, 4 und 5 bewirken im Vergleich zu den anderen Szenarien mit steiler Temperaturrampe eine Verringerung der Tridecanal-Ausbeute bei fast gleichem 1-Dodecen-Umsatz. Negativ an der steileren Temperaturrampe von Fall 6

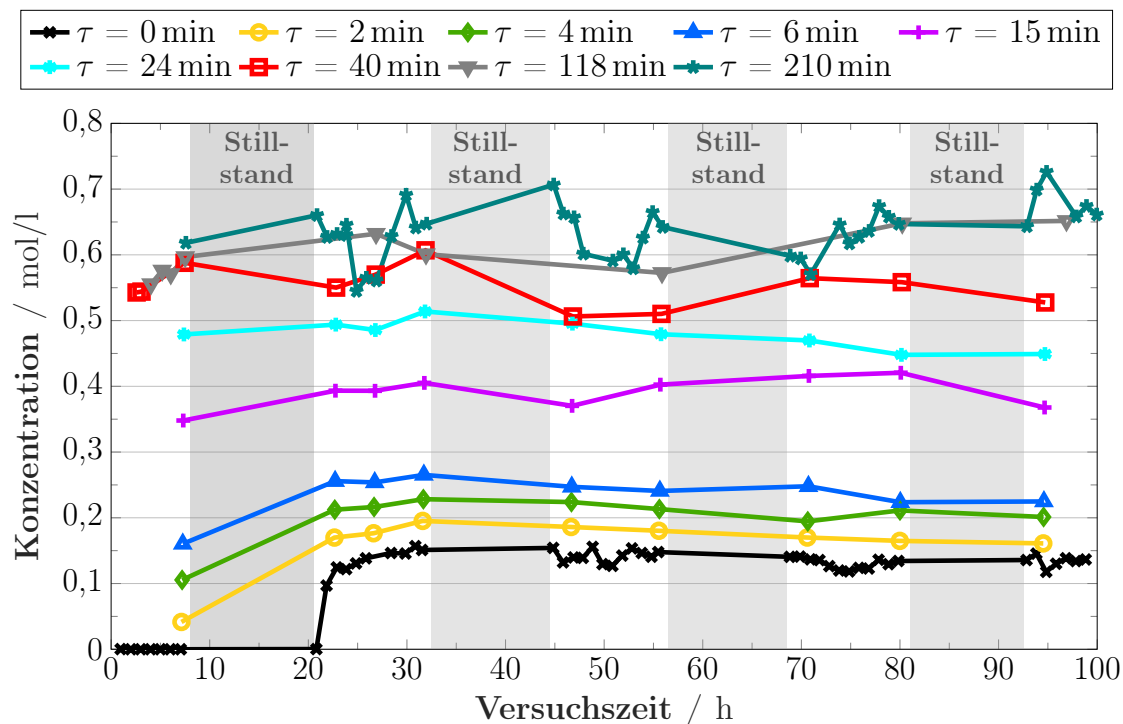


Abbildung 4.13. Tridecanalkonzentrationen nach verschiedenen Verweilzeiten entlang des HCTR während des gesamten Experimentes.

und 7 ist die Verschlechterung des Aldehyd n/iso-Verhältnisses. Den besten Kompromiss zwischen einer hohen Selektivität und einem n/iso-Verhältnis von mindestens 95 : 5 stellt Fall 3 dar, dessen Bedingungen für das Experiment genutzt wurden. Die für diesen Fall ermittelten Prozessströme sind im Anhang [D.1.1](#) zusammengestellt.

Ergebnisse

Bevor das Reaktionsergebnis in Form von Umsatz, Ausbeute und Selektivität analysiert wird, soll zuerst untersucht werden, ob die Unterbrechung der Prozessströme während der Nachtzeit das Reaktionsergebnis beeinflusste. Hierzu sind in [Abb. 4.13](#) die Tridecanalkonzentration nach verschiedenen Verweilzeiten im Reaktor über die Versuchszeit dargestellt. Der Katalysatorrecyclestrom wurde erst nach dem ersten Stillstand am zweiten Versuchstag geschlossen. Aus diesem Grund pendelt sich die Tridecanalkonzentration am Reaktoreingang ($\tau = 0$ min) erst am zweiten Tag ein und schwankt an den Folgetagen etwas. Diese Schwankungen sind zum einen der manuellen Probeentnahme aus dem Reaktor geschuldet und zum anderen bedingt durch die fehlende Vermischung der Eingangsströme. Diese werden vor dem Reaktor in einem geraden Rohrabschnitt gesammelt, jedoch nicht durchmischt, sodass es zu lokalen Konzentrationsschwankungen kommt. Bei den nachfolgenden Probeentnah-

mestellen nach $\tau = 2, 4$ und 6 min ist ein leicht abfallender Trend mit zunehmender Versuchszeit zu erkennen. Dies kann zum Teil damit begründet werden, dass das Aldehyd n/iso-Verhältnis während des zweiten Stillstandes auf $89 : 11$ eingebrochen ist. Mit diesem Einbruch des n/iso-Verhältnis erhöht sich weiterhin die Isomerisierungsaktivität des Katalysators, wodurch insgesamt weniger Tridecanal gebildet wird. Um dem niedrigen n/iso-Verhältnis entgegenzuwirken wurde der Katalysator Make-Up Strom zur Betriebsstunde 56 h um 30% erhöht. Hierdurch stabilisierte sich das n/iso-Verhältnis ab Betriebsstunde 71 h wieder auf $> 96 : 4$.

Die gemessenen Konzentrationen der Entnahmestellen von $\tau = 15$ und 24 min zeigen über die gesamte Versuchszeit hinweg recht stabile Werte. Dagegen sind am Reaktorausgang stärkere Konzentrationsschwankungen zu erkennen, welche nicht durch den Reaktionsfortschritt zu erklären sind. Der Grund für diese Schwankungen ist vielmehr das am Reaktorausgang installierte Vordruckregelventil. Durch die unterschiedliche Kompressibilität der Gas-Flüssig-Strömung öffnet und schließt das Ventil im Betrieb fortwährend und unregelmäßig, wodurch lokale Konzentrationsschwankungen hervorgerufen werden, die sich in den entnommenen Proben widerspiegeln. Diese Konzentrationsschwankungen werden im Prozess durch den nachgeschalteten Dekanter wieder gedämpft, sodass diese kaum im Produktstrom bemerkbar sind. Gleiches gilt, wenn nach dem Helixreaktor noch der kontinuierliche Rührkesselreaktor betrieben wird.

Aus den Konzentrationsverläufen in Abb. 4.13 kann festgehalten werden, dass es möglich ist, den Anlagenbetrieb zu pausieren. Dies ist insbesondere für Forschungseinrichtungen von großem Vorteil, da sich der personelle Aufwand für die Versuchskampagnen deutlich reduziert.

Anhand der Tridecanalkonzentrationen am Reaktoreingang in Abb. 4.13 ist weiterhin ersichtlich, dass durch den Katalysatorrecyclestrom eine nicht unerhebliche Menge an Produkt zurück in den Reaktor geführt wird. Durchschnittlich enthielt der Recyclestrom bei diesem Experiment $8,5\text{ wt}\%$ Aldehyde. Auf diese hohe Produktquerlöslichkeit im Katalysatorrecyclestrom ist bereits Hentschel et al. (2014) bei der durchgeführten Gesamtprozessoptimierung gestoßen. In den praktischen Untersuchungen von Zagajewski et al. (2014a,b, 2016), Zagajewski (2015) und Dreimann et al. (2016b) wurde diese Problematik aber nicht näher charakterisiert. Tendenziell kann erwartet werden, dass der Tridecanalgehalt des Recyclestroms mit steigenden Ausbeuten ebenfalls zunimmt und somit zu einem immer größeren Recyclestrom führt, was sich wiederum negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses auswirkt.

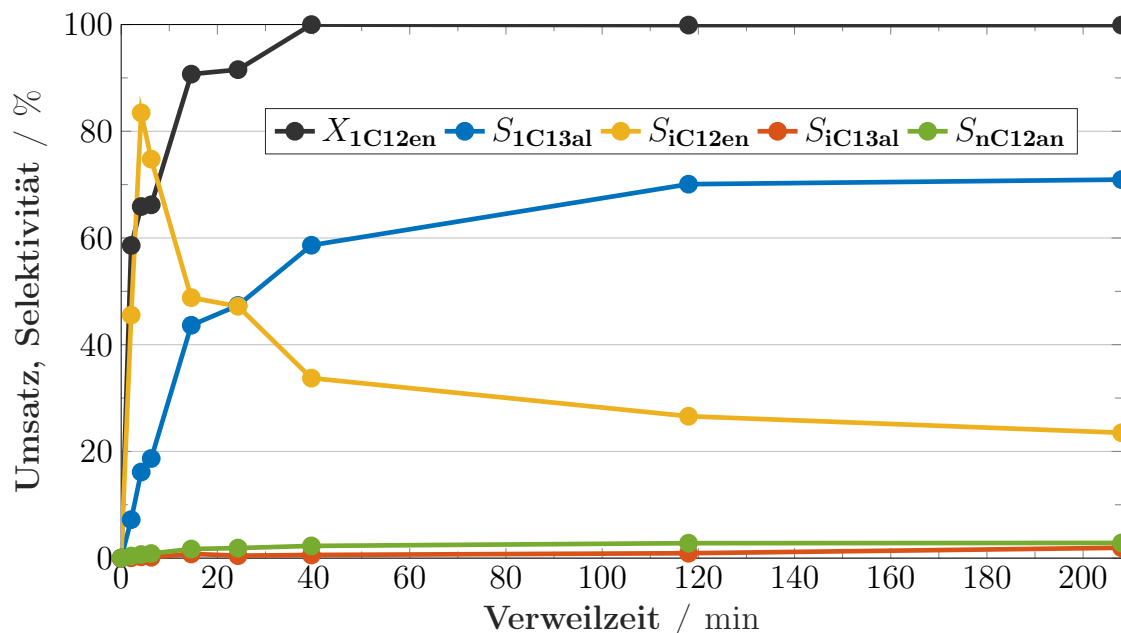


Abbildung 4.14. Umsatz- und Selektivitätsverläufe im Wendelrohrreaktor über der Verweilzeit.

Zur Bewertung des Reaktionsergebnisses sind in Abb. 4.14 der Umsatzverlauf und die Selektivitätsverläufe über der Verweilzeit im Reaktor bei Betriebsstunde 80 h dargestellt. Der Umsatzgrad steigt innerhalb der ersten Reaktionsminuten stark an und erreicht ab einer Reaktionszeit von 40 min einen Wert von 100 %. Der vollständige 1-Dodecen-Umsatz wurde durch zusätzliche Analysen mittels GC/MS bestätigt, da kein terminales Olefin mehr nachgewiesen werden konnte. Die Selektivität zum Zielprodukt Tridecanal steigt kontinuierlich mit zunehmender Reaktionszeit an, während die Selektivität zu den Dodecen-Isomeren immer weiter abnimmt. Die Bildung verzweigter Aldehyde nimmt insbesondere im letzten Drittel der Reaktionszeit vergleichsweise stark zu. Insgesamt wurde eine Tridecanal-Selektivität von 71 % erreicht. Die Selektivität zu Dodecan und C13-Aldehyd-Isomeren ist mit knapp 3 % und 2 % gering. Ein Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse mit den Vorhersagen des Prozessmodells (siehe Abb. 4.12) zeigt, dass das Modell die Tridecanal-Selektivität um ca. 4–5 % überschätzt.

4.4.2. HCTR-CSTR mit simuliertem Nebenproduktrecycle

In diesem Abschnitt wird der Einfluss durch die Rückführung von Nebenprodukten untersucht. In der Sensitivitätsanalyse im Abschnitt 3.4.3 wurde gezeigt, dass durch die Rückführung der Nebenprodukte die Isomerisierungsreaktion und Hydrierreak-

tionen im Netzwerk gehemmt werden. Im Gesamtprozess mit Produktabtrennung und allen geschlossenen Recycleströmen führt dies zu einer höheren Selektivität des Zielproduktes. Dreimann et al. (2016a) bestätigten dies bei einem Betrieb der Miniplant mit nachgeschalteter Trennkolonne. Um für diese Untersuchung den HCTR-CSTR-Miniplantaufbau nicht um eine Trennkolonne erweitern zu müssen, wurde der Nebenproduktrecyclestrom nur simuliert, indem die Nebenprodukte zusätzlich in den Prozess gefördert wurden. Hierbei wurden allerdings nur Dodecen-Isomere als Nebenprodukte genutzt, da die Isomerisierung der Olefine eine weitaus größere Rolle spielt als die Hydrierung zum Dodecan (siehe Abschnitt 3.4). Nachfolgend werden zuerst die Reaktionsparameter abgeleitet, bevor die Ergebnisse des Experimentes dargestellt werden.

Ableitung der Reaktorbetriebsparameter

Für die Untersuchung musste vorab ein Feed-Verhältnis ($\Phi_{C_{12en}}$) von 1-Dodecen zu Dodecen-Isomeren festgelegt werden. Hierzu wurde der Wert von Dreimann et al. (2016a) genutzt, welcher sich im Betrieb der Trennkolonne auf $\Phi_{C_{12en}} = 0,5 \text{ g/g}$ einstellte. Die Reaktionsparameter wurden mit derselben Zielstellung ausgewählt wie im Experiment zuvor (siehe Abschnitt 4.4.1) und wie sie von Kaiser et al. (2017) bei der computergestützten Auslegung dieses Reaktor-Tandems genutzt worden ist. Für die Ermittlung der Reaktortemperaturen und der Gaszusammensetzungen wurde das Prozessmodell, welches für die Ableitung der Reaktionsparameter für den alleinigen Betrieb des HCTR genutzt wurde, um einen Rührkesselreaktor erweitert (siehe Anhang H.3), um eine Simulationsstudie durchführen zu können. Zuvor mussten allerdings zuerst die Volumina der beiden Reaktoren sowie der Massendurchsatz der Versuchsanlage festgelegt werden.

Durch den später angestrebten Vergleich zu Dreimann et al. (2016b), welche einen Rührkesselreaktor nutzten, wurde für diese Studie das gleiche Flüssigvolumen des Rührkesselreaktors (330 ml) gewählt. Mit diesem Flüssigvolumen, der fixierten Verweilzeit und dem von Kaiser et al. (2017) vorgegebenen Gasgehalt des Helixreaktors ($\epsilon_{G,HCTR} = 0,66$) wurde, unter Berücksichtigung der Längenrestriktionen des Rohrreaktors der Durchsatz variiert, damit der Prozess bei einer Verweilzeit von 210 min betrieben werden konnte. Hierüber wurde der Massendurchsatz von 120 g/h und die Länge des Helixreaktors von 80 m ermittelt. Nachteilig an dieser Länge ist, dass nur zwei der vier Heizzonen des Rohrreaktors genutzt werden können (siehe Tab. 4.3), um die Temperatur entlang des Helixreaktors optimal einzustellen.

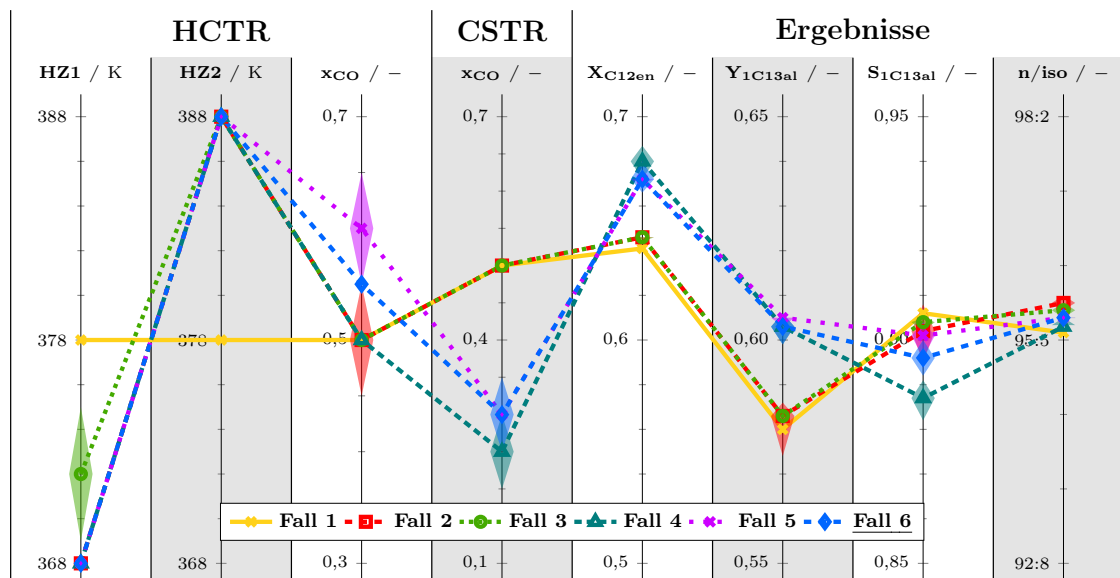


Abbildung 4.15. Ergebnisse der Simulationsstudie zu den Betriebsparametern des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.

Nach der Festlegung des Durchsatzes und der Reaktionsvolumina wurde im Anschluss eine Simulationsstudie durchgeführt, wobei wieder die Erkenntnisse der Sensitivitätsanalyse in Abschnitt 3.4 mit einbezogen wurden. Die Analyse des Reaktionsnetzwerkes zeigte, dass die Rückisomerisierung der internen Olefine durch eine hohe Reaktortemperatur unterstützt wird. Weiterhin wurde festgestellt, dass ein abnehmender CO-Anteil mit zunehmendem Umsatz vorteilhaft ist. Aus diesen Gründen wurde in der Simulationsstudie die Temperatur des Rührkesselreaktors auf 388 K fixiert und immer ein niedrigerer CO-Anteil im CSTR genutzt als im Wendelrohrreaktor.

Bevor die Ergebnisse in Abb. 4.15 analysiert werden, soll an dieser Stelle noch darauf hingewiesen werden, dass der Umsatz auf Basis der Summe von 1-Dodecen und Dodecen-Isomeren berechnet wurde und deshalb als $X_{C_{12en}}$ gekennzeichnet ist. Dies hat den Hintergrund, dass im späteren Experiment nicht zwischen den Dodecen-Isomeren, welche in die Miniplant gefördert wurden und den Dodecen-Isomeren, die im Laufe der Reaktion entstanden sind unterschieden werden kann.

Für die Analyse der Simulationsstudie sollen die Bedingungen von Fall 1 in Abb. 4.15 als Bezugsfall dienen, ähnlich wie bei der Sensitivitätsanalyse zum Einfluss der dynamischen Parameteränderungen (siehe Abschnitt 3.4.2). Die Temperaturrampe im HCTR von Fall 2 wirkt sich, im Vergleich zu Fall 1, nur minimal auf die Tridecanal-Selektivität aus, jedoch ist auch eine Verschlechterung des n/iso-Verhältnisses zu erkennen. Im Fall 2 wurde zusätzlich die Gaszusammensetzung im Helixreaktor va-

riert, um die Auswirkungen auf das Reaktionsergebnis zu untersuchen. Dies ist in Abb. 4.15 durch die eingefärbten Flächen dargestellt. Es zeigt sich, dass durch die Gaszusammensetzung im Helixreaktor insbesondere die Ausbeute und Selektivität von Tridecanal mit negativer Tendenz beeinflusst werden. Die höhere Temperatur in der ersten Heizzone des Wendelrohrreaktors (Fall 3) beeinflusst das Reaktionsergebnis kaum, sodass ein ähnliches Reaktionsergebnis resultiert wie durch die Nutzung der Bedingungen von Fall 1. Im Fall 4 wurde, neben der Temperaturrampe im HCTR, ein Wasserstoffüberschuss im Rührkesselreaktor aufgeprägt und variiert. Hierdurch wird im Vergleich zu allen anderen Fällen, zwar der höchste Umsatzgrad, aber auch die niedrigste Tridecanal-Selektivität erreicht. Für die Simulation von Fall 5 wurden die Temperaturrampe und der Wasserstoffüberschuss im CSTR leicht verringert und zusätzlich ein leichter CO-Überschuss im Wendelrohrreaktor genutzt und variiert. Durch diese Bedingungen kann ein vergleichbarer Umsatz wie im Fall 4 erreicht werden, aber bei einer höheren Tridecanal-Selektivität. Die Variation des CO-Anteils im HCTR zeigt, dass insbesondere die Produktselektivität negativ beeinflusst wird, wodurch diese Bedingungen suboptimal sein können. Abschließend in dieser Simulationsstudie wurde der CO-Anteil im Wendelrohrreaktor auf 0,55 mol/mol fixiert und der Wasserstoffanteil im Rührkesselreaktor variiert (Fall 6). Dieser CO-Anteil im HCTR führt zu einer leicht verringerten Tridecanal-Selektivität. Die Variation des CO-Anteils im Rührkesselreaktor zeigt aber, dass das Reaktionsergebnis in beiden Richtungen beeinflusst wird und nicht wie im Fall 5 nur in negativer Richtung. Aus diesem Grund sind die Reaktionsbedingungen von Fall 6 robuster und wurden für das Experiment gewählt. Um die Auswirkungen dieser Parameter analysieren zu können, wurden während des Experimentes zusätzlich die Parameter von Fall 1 genutzt, welche nachfolgend als Referenzparameter deklariert werden. Die mit dem Modell ermittelten Prozessströme der Miniplant unter den Bedingungen von Fall 6 sind im Anhang D.1.2 dargestellt.

Ergebnisse

Die Dodecen-Isomere, welche zur Simulation des Nebenproduktrecyclestroms zusätzlich in den Prozess gefördert wurden, mussten vor der Durchführung des Experimentes synthetisiert werden, da kommerziell keine Mischungen von Dodecen-Isomeren erhältlich sind. Hierzu wurde 1-Dodecen im Rührkesselreaktor isomerisiert und der genutzte Rhodium-BiPhePhos-Katalysator hinterher abgetrennt (siehe Anhang C.1).

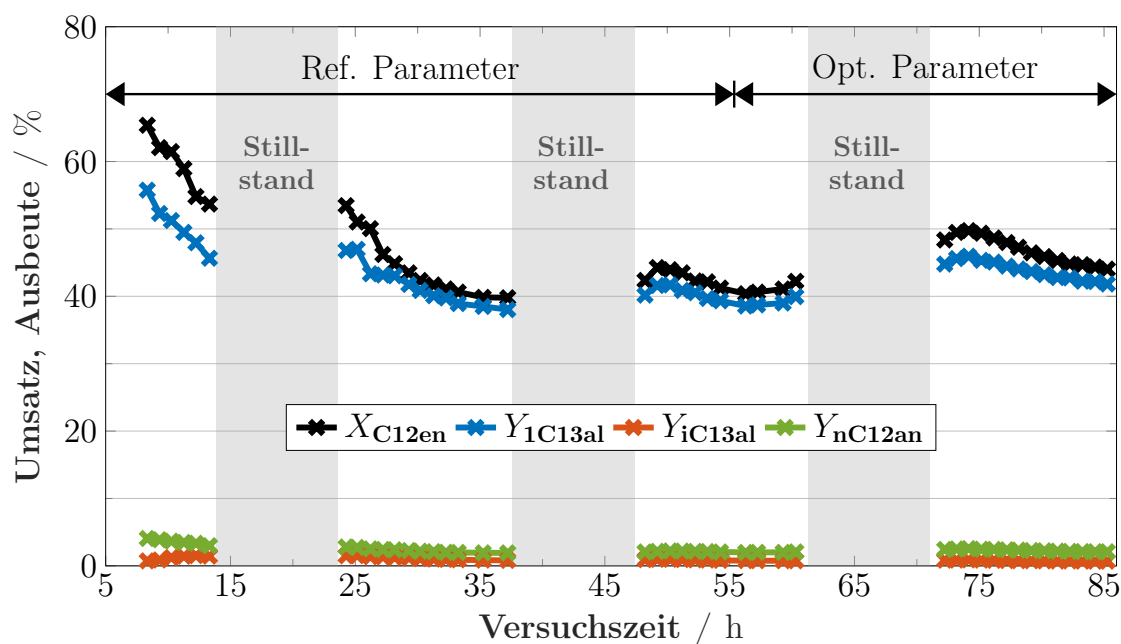


Abbildung 4.16. Umsatz und Ausbeuten während des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.

Analog zum Alleinbetrieb des HCTR (siehe Abschnitt 4.4.1) wurden bei diesem Experiment die Ströme über Nacht unterbrochen. Zum Anfahren der Miniplant wurde zuerst eine Semibatch-Reaktion im Rührkesselreaktor durchgeführt, wobei nur 1-Dodecen als Substrat verwendet wurde. Mit diesem abreagiertem Reaktionsmedium konnte der Dekanter gefüllt werden, sodass 8 h nach dem Start der Reaktion im CSTR der Katalysatorkreislaufstrom geschlossen und der Regelbetrieb der Versuchsanlage aufgenommen wurde. Der Umsatz und die Ausbeuten, die während des Betriebes erreicht wurden, sind in Abb. 4.16 dargestellt. Durch die Verwendung von 1-Dodecen bei der Semibatch-Reaktion im Rührkesselreaktor wurde anfänglich ein hoher Umsatzgrad erreicht, welcher bis zur Betriebsstunde 34 h kontinuierlich sank. Bei der Wiederinbetriebnahme am dritten Tag war zuerst eine leichte Zunahme des Umsatzes zu erkennen, welcher durch die weiter ablaufende Reaktion während des Stillstandes verursacht wurde. Bis Betriebsstunde 55 h wurden wieder die Werte vom Vortag erreicht, sodass auf die optimierten Versuchsparameter umgestellt wurde. Die Veränderung der Reaktionsbedingungen bewirkten einen Anstieg des Umsatzes am Ende des dritten Tages. Die Umsatzsteigerung nach der Wiederinbetriebnahme am vierten Tag deutet darauf hin, dass in den Nachtstunden mehr Dodecen abreagiert ist, als in den Nächten davor. Am Ende des vierten Tages wurde der gleiche Umsatzgrad und die gleiche Tridecanal-Ausbeute wie am Vortag erreicht, bevor die Ströme unterbrochen wurden.

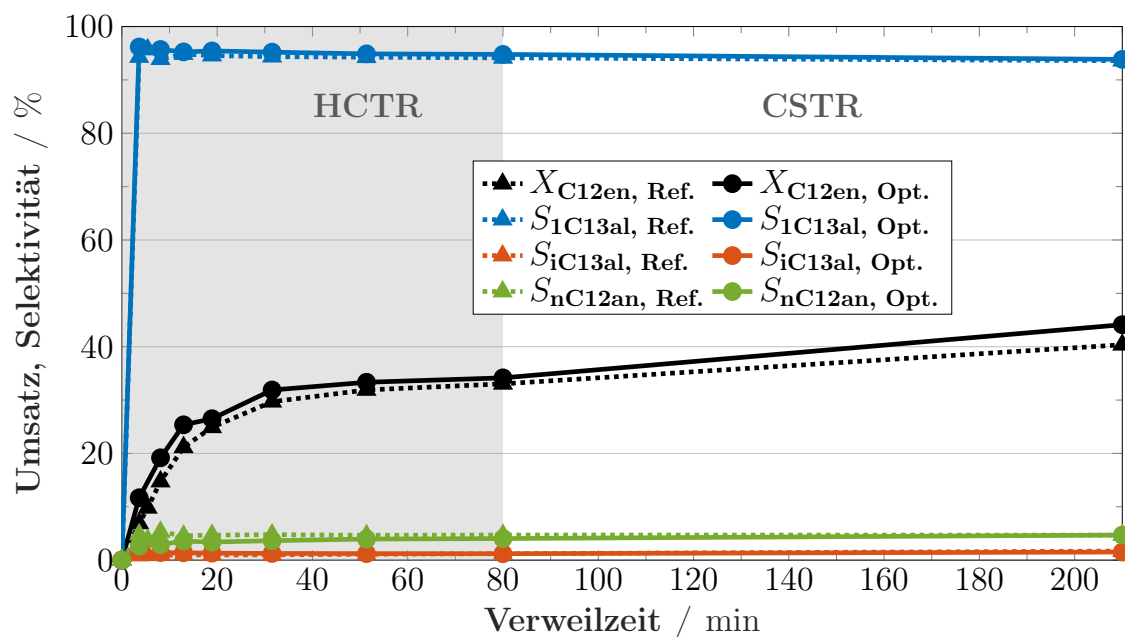


Abbildung 4.17. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz- und Selektivitätsverlauf im HCTR-CSTR-Tandem mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.

Die Produktausbeuten in Abb. 4.16 zeigen, dass das meiste Dodecen zum Zielprodukt Tridecanal ($Y_{1C13al} \approx 40\%$) umgesetzt wurde. Die Bildung von Dodecan ($Y_{C12an} \approx 2\%$) und verzweigten Aldehyden ($Y_{iC13al} \approx 1\%$) spielte während des gesamten Experimentes nur eine untergeordnete Rolle. Hierdurch machen sich die Umsatzenschwankungen direkt in den Tridecanal-Ausbeuten bemerkbar.

Für eine detailliertere Analyse zum Einfluss der Reaktionsparameter auf das Reaktionsergebnis sind in Abb. 4.17 der Umsatzgrad und die Selektivitäten unter Nutzung der optimierten Parameter und der Referenzparameter über der Verweilzeit dargestellt. Durch die zugegebenen Dodecen-Isomere kann die Isomerisierungsreaktion im Netzwerk weitestgehend unterdrückt werden, sodass über die gesamte Verweilzeit hinweg eine Tridecanal-Selektivität von mehr als 93% erreicht wurde. Wie Abb. 4.17 zeigt, ist diese Zielproduktselektivität weitestgehend unabhängig von den Reaktionsparametern, da annähernd gleiche Tridecanal-Selektivitäten erreicht wurden. In den Verläufen der Nebenprodukte sind größere Einflüsse der Reaktionsbedingungen zu erkennen. Die äquimolare Gaszusammensetzung der Referenzparameter im Wendelrohrreaktor führt zu einer leicht höheren Dodecan-Selektivität. Dahingegen wird im Rührkesselreaktor, durch den hohen Wasserstoffgehalt der optimierten Parameter, mehr Dodecan gebildet als im HCTR. Trotz des geringen Einflusses auf die jeweiligen Produktselektivitäten konnte mit den optimierten Parametern über die gesamte Verweilzeit hinweg ein höherer Umsatzgrad erreicht werden, als mit den Referenzpa-

rametern. Auch der Umsatzanteil, den der Rührkesselreaktor beiträgt, ist durch die optimierten Parameter größer als bei den Referenzparametern. Diese Steigerung ist ausschließlich auf die unterschiedliche Gasphasenzusammensetzung zurückzuführen, da in beiden Fällen eine Reaktortemperatur von 388 K verwendet wurde.

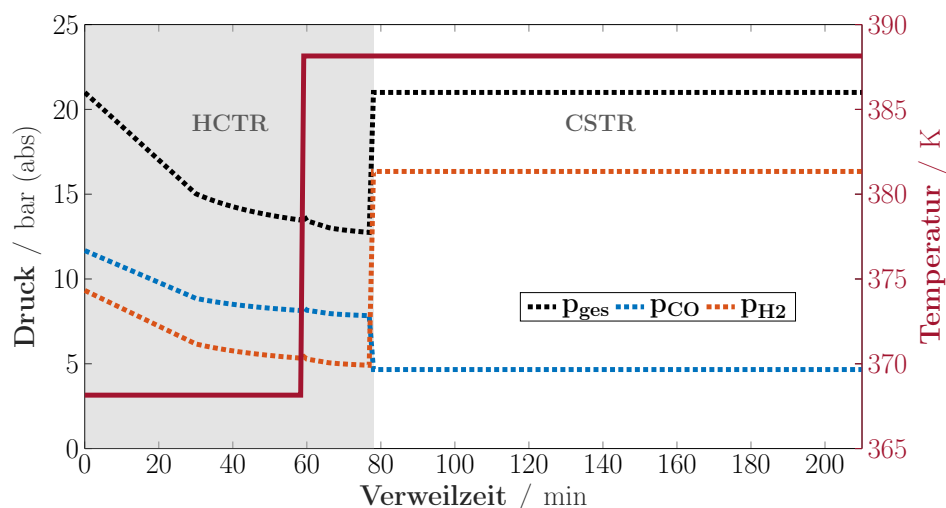
Aus Abb. 4.17 ist ersichtlich, dass trotz der sehr hohen Tridecanal-Selektivitäten von mehr als 93 % nur ein Umsatzgrad von maximal 44 % erreicht wurde. Die Gegenüberstellung dieses Umsatzes zum 1-Dodecen-Gehalt im Feedstrom von 66 % zeigt, dass das eingesetzte endständige Olefin nicht komplett verbraucht wurde. Die vorher durchgeführten Simulationsstudien, mit welchen die Reaktionsparameter ermittelt wurden, deuteten auf einen Umsatz zwischen 64 % und 68 % hin, sodass im Experiment deutlich weniger Dodecen umgesetzt wurde als vom Modell prognostiziert. Der Grund für diesen geringen Umsatzgrad kann die fehlende Rückvermischung im Wendelrohrreaktor sein, da die Rückvermischung auf die Größe der Strömungssegmente reduziert ist. Hentschel et al. (2014) und Kaiser et al. (2017) stellten bei der Analyse ihrer durchgeführten Optimierungsrechnungen fest, dass die Rückvermischung speziell die langsame Rückisomerisierung der gebildeten Dodecen-Isomere fördert. Ob die fehlende Rückvermischung tatsächlich eine Rolle spielt, wird durch den Vergleich mit den Ergebnissen des zweiten Reaktor-Tandems näher analysiert (siehe Abschnitt 6.1), da der Inhalt des zyklischen Semibatch-Reaktors komplett rückvermischt ist.

4.4.3. HCTR-CSTR unter optimalen Reaktionsbedingungen (Jokiel et al., 2019a)

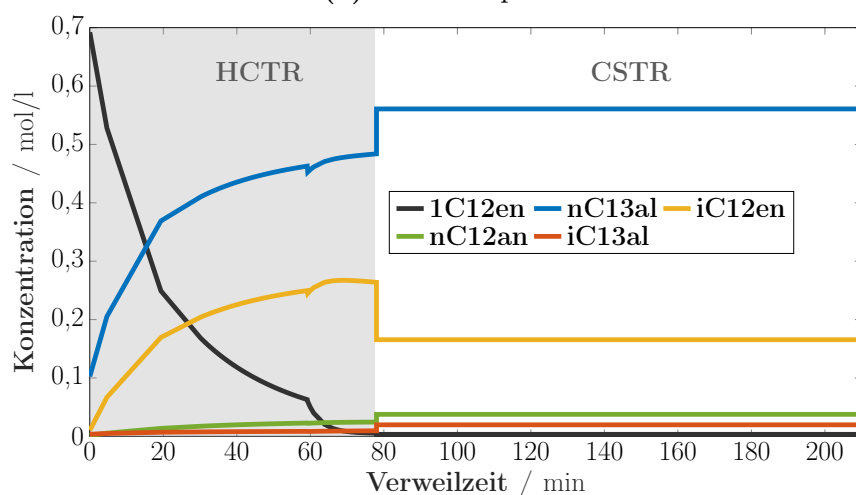
In der abschließenden Studie galt es, das Reaktionsergebnis unter optimierten Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Experimenten, wurde der Betrieb der Miniplant nicht über Nacht pausiert, sondern kontinuierlich fortgeführt. Nachfolgend wird zuerst die Herleitung der Reaktionsparameter beschrieben und im Anschluss werden die Ergebnisse vorgestellt.

Ableitung der Reaktorbetriebsparameter

Die Ermittlung der Reaktionsparameter wurde mithilfe des Prozessmodells von Kaiser et al. (2017), welches bei der Herleitung des Reaktor-Tandems eingesetzt wurde, durchgeführt. Hierzu wurde das Prozessmodell mit den Spezifikationen des konstruierten Helixreaktors in Tab. 4.3 modifiziert. Da sich das Setup der Versuchsanlage nicht zur vorangegangenen Untersuchung unterscheidet, wurden die gleichen Reaktorvolumina und der gleiche Massendurchsatz verwendet.



(a) Reaktionsparameter.



(b) Vorhergesagte Konzentrationsverläufe.

Abbildung 4.18. Optimierte Reaktionsparameter (a) und vorhergesagte Konzentrationsverläufe (b). (Übersetzter und bearbeiteter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019a) mit Genehmigung von Elsevier ©2019.)

Mit diesen festgelegten Parametern wurden dynamische Optimierungsrechnungen durchgeführt, um die optimalen Reaktionsparameter für den Betrieb der Miniplant zu ermitteln. Als Zielfunktion wurde die Maximierung der Tridecanal-Selektivität bei hohen Umsatzraten und einem Aldehyd n/iso-Verhältnis von mindestens 95 : 5 genutzt. Die so ermittelten Betriebsparameter und die resultierenden Konzentrationsverläufe sind in Abb. 4.18 dargestellt. Die Reaktortemperaturen, welche mit dem Prozessmodell von Kaiser et al. (2017) ermittelt wurden, sind identisch mit denen die im vorangegangenen Experiment genutzt wurden. Bezüglich der Gasphasenzusammensetzung wurde bei den Rechnungen ermittelt, dass ein leichter CO-Überschuss

im Rohrreaktor und ein Wasserstoffüberschuss im Rührkesselreaktor optimal sind. Ein Vergleich der Parameter in Abb. 4.18a und den optimalen Steuerungstrajektorien, welche von Kaiser et al. (2016) für einen Semibatch-Reaktor abgeleitet wurden (siehe Abb. 3.5f) zeigt ebenso Gemeinsamkeiten auf. Zu Beginn sind eine niedrige Temperatur und ein CO-Überschuss von Vorteil, während zu Reaktionsende eine hohe Temperatur und ein Wasserstoffüberschuss optimal sind.

Neben den Betriebsparametern lieferte das Prozessmodell von Kaiser et al. (2017) auch die korrespondierenden Konzentrationsverläufe (siehe Abb. 4.18b), welche im Anschluss mit den Werten des Experimentes verglichen werden sollen. Aus den Konzentrationsverläufen in Abb. 4.18b kann eine finale Tridecanal-Selektivität von 69 % und ein 1-Dodecen-Umsatz von 99,5 % errechnet werden. Die mit dem Modell ermittelten Betriebsströme sind im Anhang D.1.3 dargestellt. Zusätzlich zu diesen optimalen Betriebsparametern wurden während des Experimentes auch Referenzparameter verwendet, um den Einfluss der optimalen Betriebsparameter auf den Reaktionsfortschritt zu untersuchen. Als Referenzparameter wurden die gleichen Parameter genutzt wie im Experiment zuvor (siehe Abschnitt 4.4.2).

Ergebnisse

Die Miniplant wurde analog zum vorherigen Experiment angefahren, indem zuerst eine Semibatch-Reaktion im Rührkesselreaktor durchgeführt wurde, um den Dekanter zu füllen. Im Anschluss wurde der Helixreaktor zugeschaltet und der Katalysatorkreislauf geschlossen. Die Selektivitäten nach dem Schließen des Katalysatorrecyclestroms sind in Abb. 4.19 über der Versuchszeit dargestellt. Die Verläufe zeigen einen starken Einbruch der Produktselektivität zwischen der Betriebsstunde 20 h und 80 h. Diese niedrige Produktselektivität konnte wieder gesteigert werden, indem frisches BiPhePhos für den Make-Up Strom verwendet wurde. Eine 31-P NMR-Analyse des ursprünglich eingesetzten Liganden zeigte auf, dass dieser bereits teilweise oxidiert war und als Ursache der Selektivitätsprobleme identifiziert werden konnte (Gerlach et al., 2017).

Nachdem sich die Aldehyd-Selektivität wieder stabilisiert hatte, wurden ab Betriebsstunde 89 h die Referenzparameter genutzt. Dies bewirkte ein erneutes Sinken der Tridecanal-Selektivität, weshalb ab Betriebsstunde 102 h wieder die optimalen Parameter aufgeprägt wurden. Durch die Umstellung sinkt die Isomerisierungsaktivität des Katalysators ab und es wird mehr Tridecanal gebildet. Innerhalb der letzten

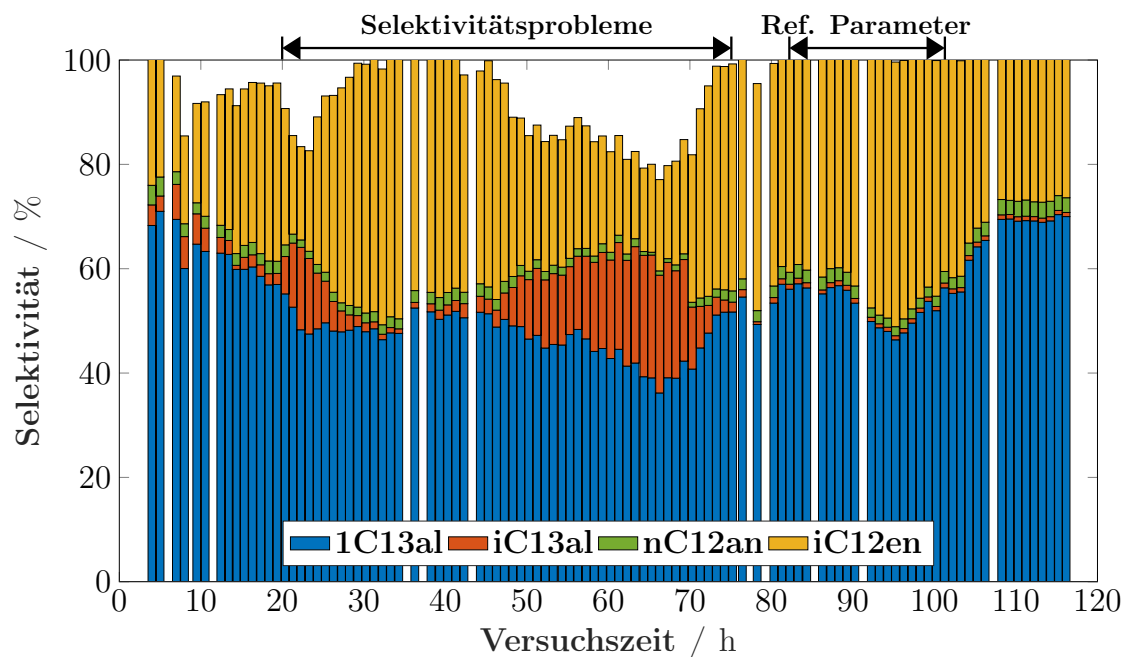


Abbildung 4.19. Produktselektivitäten am Ausgang des Rührkesselreaktors. (Übersetzter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019a) mit Genehmigung von Elsevier ©2019.)

acht Betriebsstunden wurde eine Tridecanal-Selektivität von 70 % bei einem n/iso-Verhältnis von 98 : 2 erreicht. Eine Analyse der Proben mittels GC/MS zeigte, dass diese kein 1-Dodecen mehr enthielten, sodass ein kompletter 1-Dodecen-Umsatz erreicht wurde.

Weiterhin wurde der Rhodium-Verlust über die Produktphase mit Hilfe von ICP-MS-Messungen bestimmt. Die Proben enthielten zwischen 1,56 ppm und 2,26 ppm Rhodium und deuten somit auf eine gute Phasentrennung im Dekanter hin. Das ermittelte Rhodium-Leaching ist damit etwas geringer, als die von Dreimann et al. (2016b) gemessenen Werte zwischen 3 ppm und 5 ppm.

Nach der Analyse der Produktselektivitäten während der gesamten Betriebszeit der Miniplant soll nun der Einfluss der Reaktionsparameter auf den Reaktionsfortgang untersucht werden. Hierzu sind in Abb. 4.20 die Konzentrationsprofile von Tridecanal und Dodecen-Isomeren über der Verweilzeit während der Nutzung der optimierten Parameter und der Referenzparameter dargestellt. Zu Reaktionsbeginn bewirken die niedrigere Temperatur und der leichte CO-Überschuss, dass die Isomerisierungsreaktion gehemmt wird. Durch die Temperaturerhöhung in der zweiten Heizzone wird zum einen die Hydroformylierungsaktivität weiter gesteigert und zum anderen verrin-

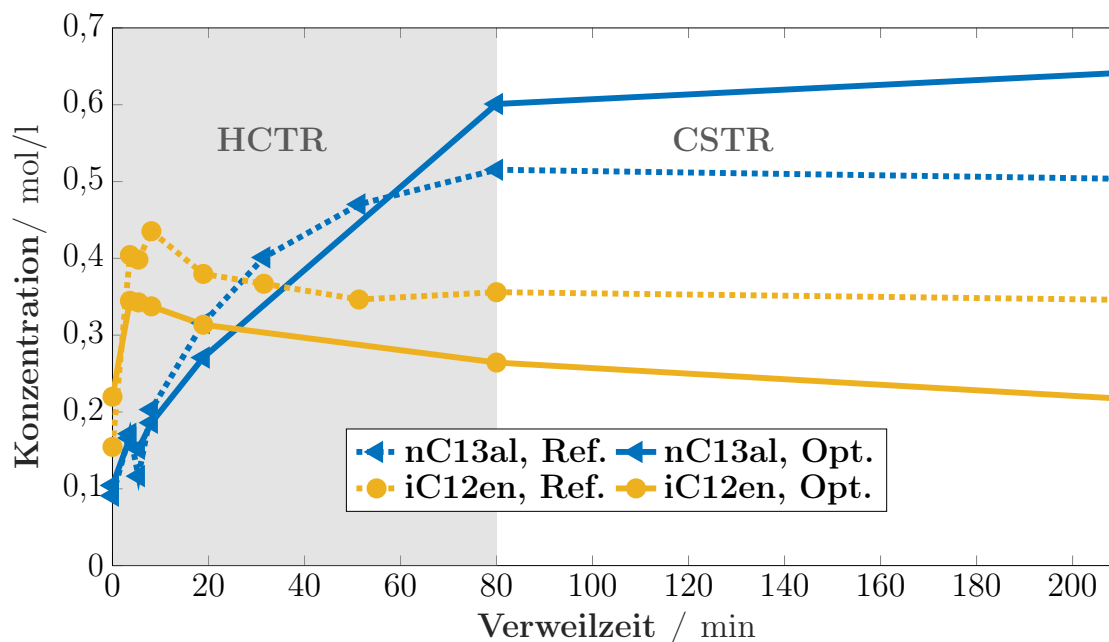


Abbildung 4.20. Einfluss der Reaktionsparameter auf die Konzentrationsverläufe während des HCTR-CSTR Experimentes mit optimierten Reaktionsparametern. (Übersetzter und bearbeiteter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019a) mit Genehmigung von Elsevier ©2019.)

gert sich die Konzentration der Dodecen-Isomere fortwährend entlang des Reaktors. Insgesamt führen diese optimierten Parameter im Helixreaktor zu einer geringeren Konzentration an Dodecen-Isomeren und gleichzeitig zu einer höheren Produktkonzentration. Im nachgeschalteten Rührkesselreaktor unterschieden sich die Bedingungen nur in der Gasphasenzusammensetzung. Durch den Wasserstoffüberschuss wird die Konzentration des aktiven Katalysators erhöht (siehe Abb. 3.3), welcher die gebildeten Dodecen-Isomere vermehrt rückisomerisiert und anschließend zu Tridecanal hydroformyliert. Im Fall der Referenzparameter trägt der Rührkesselreaktor durch die äquimolare Gaszusammensetzung kaum etwas zum finalen Reaktionsergebnis bei.

Abb. 4.21 zeigt den Vergleich zwischen der Modellvorhersage und den experimentellen Ergebnissen. Die Endwerte von Selektivität und Umsatz stimmen sehr gut überein. Bei genauerer Betrachtung der Verläufe sind gerade am Reaktionsanfang und am Übergang zwischen den beiden Reaktoren Unterschiede zu erkennen, bei denen die experimentellen Werte unter bzw. überschätzt werden. Die Abweichung innerhalb der ersten Reaktionsminuten kann auf die Konstruktion des Wendelrohrreaktors zurückgeführt werden. Im Reaktor wird die Reaktionsmischung bereits vor

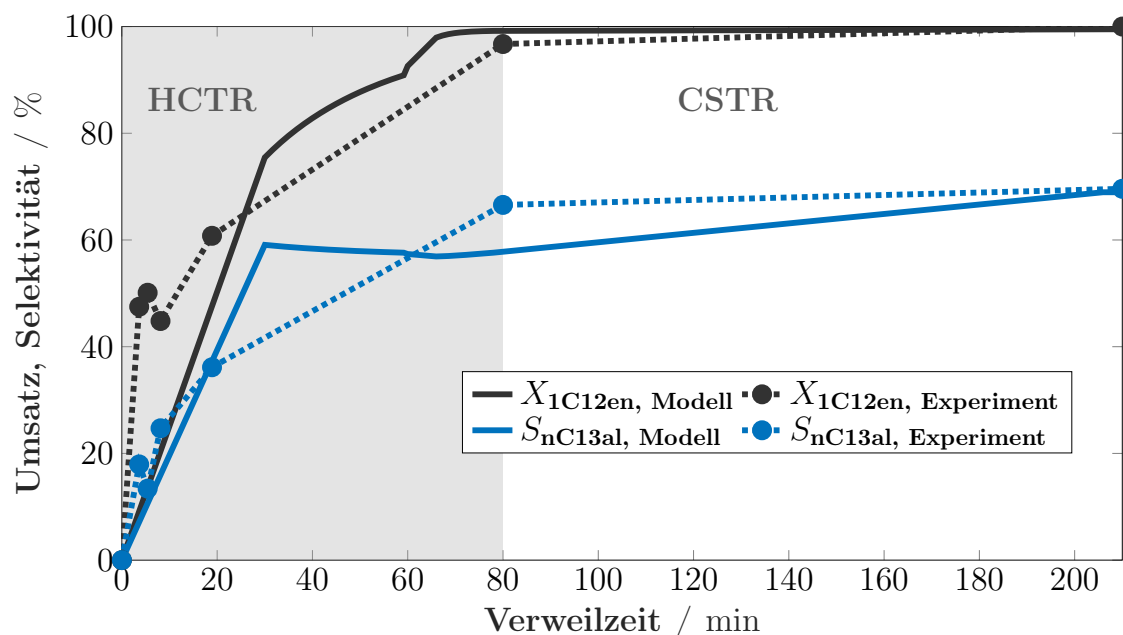
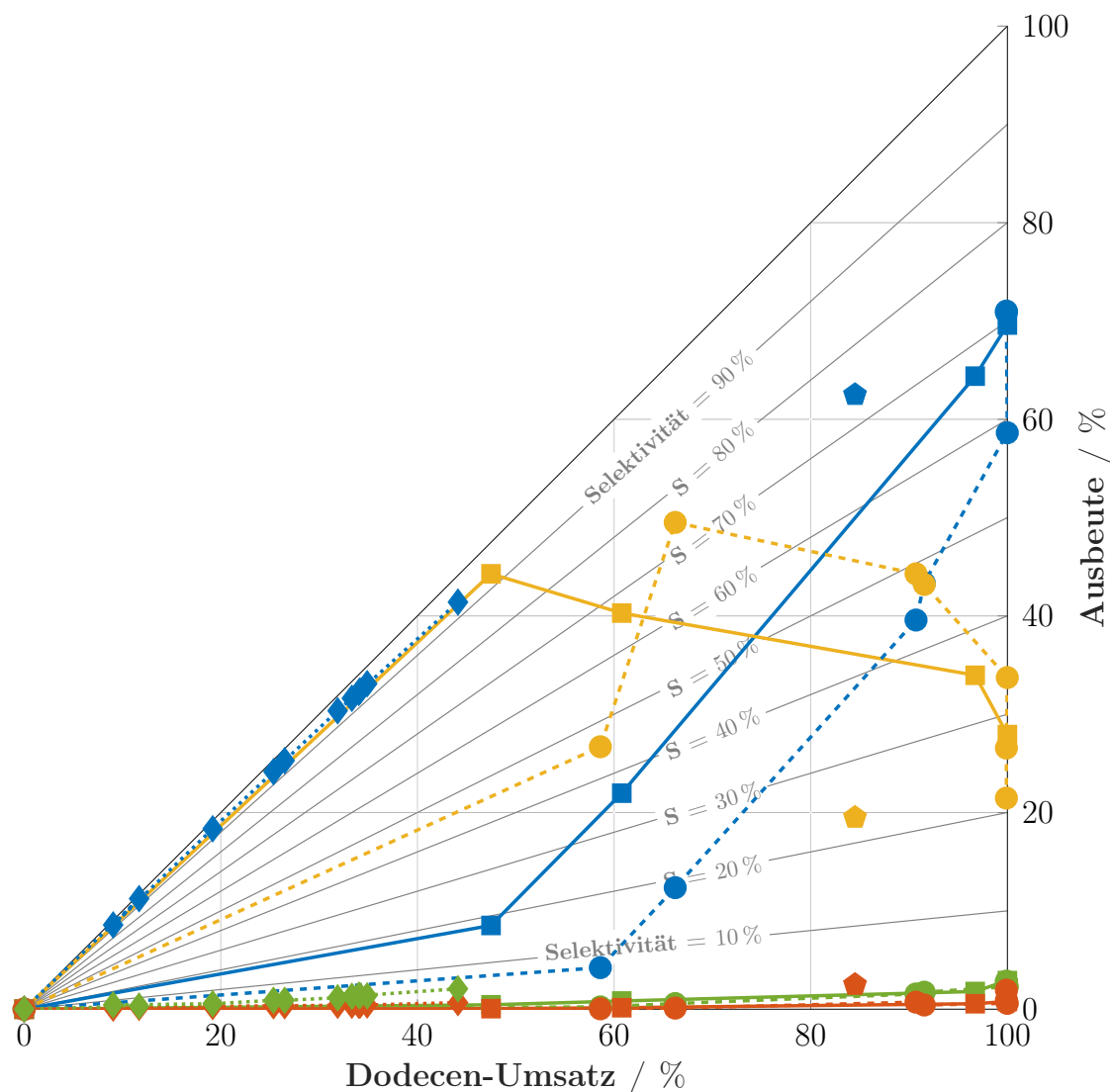


Abbildung 4.21. Vergleich der Verläufe von Umsatz und der Tridecanal-Ausbeute des Experiments mit den Modellvorhersagen. (Übersetzter und bearbeiteter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019a) mit Genehmigung von Elsevier ©2019.)

der Zufuhr von Synthesegas auf die Reaktionstemperatur beheizt. Durch den Mangel an Synthesegas kann der Katalysator schon vor Eintritt in den Reaktor einen Teil des endständigen Olefins isomerisieren. Hierdurch wurden das Gleichgewicht der Isomerisierungsreaktion und auch der Umsatz im Experiment schneller erreicht, als vom Modell prognostiziert. Zusätzlich bewirkt dies auch, dass experimentell eine etwas höhere Tridecanal-Selektivität am Ausgang des Helixreaktors erreicht wird, wodurch der Einfluss des Rührkesselreaktors auf die finale Selektivität etwas geringer ist, als vorhergesagt.

4.4.4. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Abschließend sollen die experimentellen Ergebnisse welche mit dem Wendelreaktor-Tandem generiert wurden, zuerst miteinander und im Anschluss mit den Ergebnissen von Dreimann et al. (2016b) welche einen einzelnen kontinuierlichen Rührkesselreaktor nutzten, verglichen werden. Hierzu sind in Abb. 4.22 die Produktausbeuten der durchgeführten Experimente unter Nutzung der optimierten Reaktionsparameter als Funktion der Umsätze dargestellt. Durch diese Illustration kann zusätzlich die korrespondierende Selektivität anhand der enthaltenen Linien abgelesen werden.



Experiment		Y_{iC13al}	Y_{iC12en}	Y_{iC13al}	Y_{nC12an}
HCTR-CSTR	nur HCTR ¹	●-●	●-●	●-●	●-●
	Nebenproduktre- cycle $\Phi_{C12en}=0,5$ ²	◆-◆	N/A	◆-◆	◆-◆
	Opt. Bedingungen ¹	■-■	■-■	■-■	■-■
CSTR	Dreimann et al., 2016b ¹	◆	◆	◆	N/A

¹ Umsatz bezogen auf 1-Dodecen
² Umsatz bezogen auf 1-Dodecen und Dodecen-Isomere

Abbildung 4.22. Vergleich der Reaktionsergebnisse der durchgeführten Experimente mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem unter Nutzung optimierter Reaktionsparameter untereinander und Vergleich zu Dreimann et al. (2016b).

Die Verläufe zeigen, dass die Produktbildung während des Experimentes mit dem alleinigen Wendelrohrreaktor und mit dem HCTR-CSTR-Tandem erst bei Umsätzen von mehr als 45 % in den Vordergrund tritt. Davor ist die Isomerisierung der terminalen Dodecene die Hauptreaktion im Netzwerk. Die Bildung von Dodecan und von verzweigten Aldehyden findet hingegen erst bei hohen Umsatzraten statt.

Ein Vergleich der finalen Tridecanal-Ausbeute zwischen dem Experiment, bei welchem nur der HCTR genutzt wurde, mit dem Experiment, bei dem der HCTR mit nachgeschaltetem CSTR zum Einsatz kam zeigt, dass die Tridecanal-Ausbeute des ersten Experimentes etwas höher ist. Die Nebenproduktbildung ist hingegen bei beiden Experimenten auf einem gleichen Niveau. Daher kann die Leistung des alleinigen Wendelrohrreaktors als sehr gut bezeichnet werden.

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse des Experimentes mit simulierten Nebenproduktrecyclestrom zu den anderen beiden Experimenten zeigt deutlich den geringen Umsatzgrad auf, der erreicht wurde. In Abb. 4.22 ist aber auch zu erkennen, dass durch die zugeführten Dodecen-Isomere über den gesamten Umsatzbereich die höchste Zielproduktselektivität erreicht wurde. Anhand des Verlaufes kann davon ausgegangen werden, dass der Umsatz durch Erhöhung der Reaktionszeit weiter gesteigert werden kann.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Dreimann et al. (2016b) konnten mit dem Wendelrohrreaktor und mit dem HCTR-CSTR-Tandem der 1-Dodecen-Umsatz um 20 % und auch die Tridecanal-Ausbeute um 9 % bei gleicher Reaktionszeit gesteigert werden.

5. Reaktor-Tandem II: Zyklischer Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor (RSBR-CSTR)

Neben dem Wendelrohrreaktor-Rührkesselreaktor-Tandem, welches im letzten Abschnitt untersucht wurde, schlugen Kaiser et al. (2017) ein zweites Reaktor-Tandem, bestehend aus einem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor (RSBR) gefolgt von einem kontinuierlichen Rührkesselreaktor vor, um die optimale Reaktionsführung der Modellreaktion zu verwirklichen. Die Realisierung, der Betrieb und die Charakterisierung dieses zweiten Tandems stehen im Fokus des nachfolgenden Kapitels. Einführend werden zuerst die Konstruktion des RSBR und im Anschluss der Ablauf des RSBR Produktionszyklus näher beschrieben. Anschließend werden Ergebnisse vom Betrieb dieses RSBR-CSTR-Tandems vorgestellt, wobei ebenfalls die in Tab. 4.2 gelisteten Parameter genutzt wurden, damit die Ergebnisse mit denen des HCTR-CSTR-Tandems vergleichbar sind. Abschließend werden alle Resultate dieses Abschnittes zusammengefasst und diskutiert.

5.1. Konstruktion des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors (Jokiel et al., 2019b; Rätze et al., 2019)

Der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor wurde ebenfalls auf Basis der Angaben von Kaiser et al. (2017) konstruiert. Durch den zyklischen Satzbetrieb des Reaktors und dessen Integration in einen kontinuierlichen Prozess werden zwei Pufferbehälter benötigt (siehe Abb. 3.2b). Der Pufferbehälter (Feed-Pufferbehälter) vor dem Semibatch-Reaktor (SBR) sammelt während der Batch-Reaktionen die Feedströme und den Katalysatorrecyclestrom aus dem Dekanter. Nach Abschluss der Reaktion wird die Reaktionsmischung aus dem SBR in den zweiten Pufferbehälter (Flash-

Pufferbehälter) überführt, aus welchem kontinuierlich der nachgeschaltete Rührkesselreaktor gespeist wird. Für die Konstruktion des SBR wurde ein Autoklav mit Heizmantel und einem Volumen von 200 ml genutzt. Das kleinere Reaktorvolumen stellt eine Abweichung zur Vorgabe von Kaiser et al. (2017) dar, wodurch der mögliche Gesamtdurchsatz des RSBR reduziert wird. Im SBR wurde, wie von Kaiser et al. (2017) vorgeschlagen, ein Rührer (Rushton-Turbine) mit Begasungswelle installiert, wodurch eine sehr gute Gas-Flüssig-Kontraktion erreicht wird. Durch diese Flüssigkeitsbegasung kann der Reaktor mit einem Flüssigkeitsgehalt von $\epsilon_L = 0,66$ betrieben werden. Der SBR wurde mit einem separaten Vorlagebehälter ausgerüstet, um das Olefin getrennt vom Katalysator und dem Lösungsmittel vorlegen zu können. Beide Druckgefäße werden im Betrieb mittels zweier Hochdruckkolbenpumpen befüllt. Die Pumpen werden über Timer für definierte Zeitintervalle betrieben, um sicherzustellen, dass immer die gleichen Mengen vorgelegt werden. Eine weitere Hochdruckkolbenpumpe wurde für die kontinuierliche Überführung der Reaktionsmischung aus dem Flash-Pufferbehälter in den nachgeschalteten kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor installiert. Alle drei Pumpen sind mit Heizplatten an den Pumpenköpfen ausgestattet worden, um zu verhindern, dass das TMS in den zweiphasigen Zustand übergeht. Für die Synthesegasversorgung wurde je ein Massenstromregler für CO und H₂ installiert. Das Gas kann entweder in den Reaktor, in den 1-Dodecen Vorlagebehälter oder in die Pufferbehälter dosiert werden. Die Synthesegasbeaufschlagung der Pufferbehälter ist notwendig, um eine Katalysatordeaktivierung zu verhindern (Wiese und Obst, 2006). Beide Massenstromregler werden im Betrieb von einem im Prozessleitsystem implementiertem Druckregler gesteuert, wodurch die Satzreaktionen im SBR isobar ablaufen. Zusätzlich kann über ein elektronisches Vordruckregelventil kontrolliert Synthesegas aus dem Reaktor abgelassen werden. Die Temperatur des Reaktors wird über den Heizmantel von einem Thermostat geregelt, wobei das Thermoelement des Thermostaten auch als Stromstörer im Reaktor dient. Am Reaktor wurde weiterhin eine Probeentnahmestelle installiert, um den Reaktionsfortschritt der Batch-Reaktionen verfolgen zu können. Beide Pufferbehälter wurden aus vier miteinander verbundenen Swagelok[®] 1" Kreuzstücke konstruiert, wodurch die Behälter ein Volumen von ca. 210 ml besitzen. Der Füllstand beider Behälter kann durch Schaugläser überwacht werden. Um den Übergang des thermomorphen Lösungsmittelsystems in den zweiphasigen Zustand zu verhindern, wurden die Pufferbehälter mit Heizbändern umwickelt. Aus demselben Grund sind ebenfalls alle Verbindungsleitungen zwischen den Pufferbehältern und dem SBR mit elektrischen Begleitbeheizungen ausgestattet.

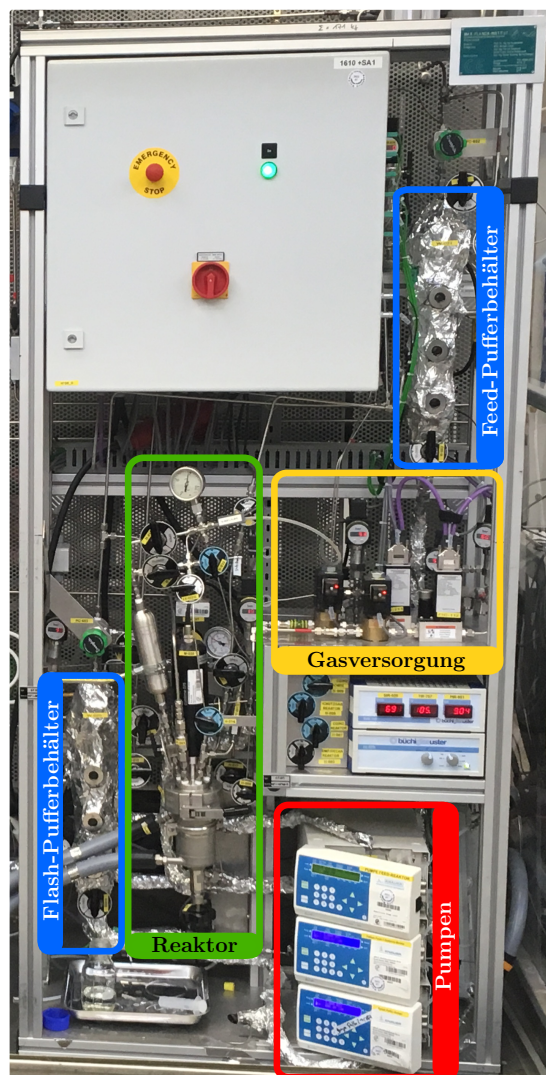


Abbildung 5.1. Konstruierter zyklischer Semibatch-Reaktor.

Alle elektronischen Bauteile sowie alle Messsignale der Thermoelemente und Druckaufnehmer werden von einem eigenständigen Prozessleitsystem gesteuert und erfasst. Dieses Prozessleitsystem beinhaltet außerdem eine Ablaufsteuerung, mit deren Hilfe die Reaktionsbedingungen im SBR (Temperatur, Druck und Synthesegaszusammensetzung) kontinuierlich und automatisiert angepasst werden können, um eine dynamische Änderung der Reaktionsbedingungen zu realisieren. Nach der Konstruktion des RSBR wurde eine CE-Zertifizierung durchgeführt (*Betriebsanleitung HFSB_D 2017*), da der Reaktor auch außerhalb der Max-Planck-Laboratorien betrieben wurde. In den Abbildungen 5.1 und 5.2 ist ein Foto und das Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild des konstruierten RSBR dargestellt. Die genutzten Baugruppen des RSBR-Aufbaus sind im Anhang A.2 zusammengestellt.

5. Reaktor-Tandem II: Zyklischer Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor

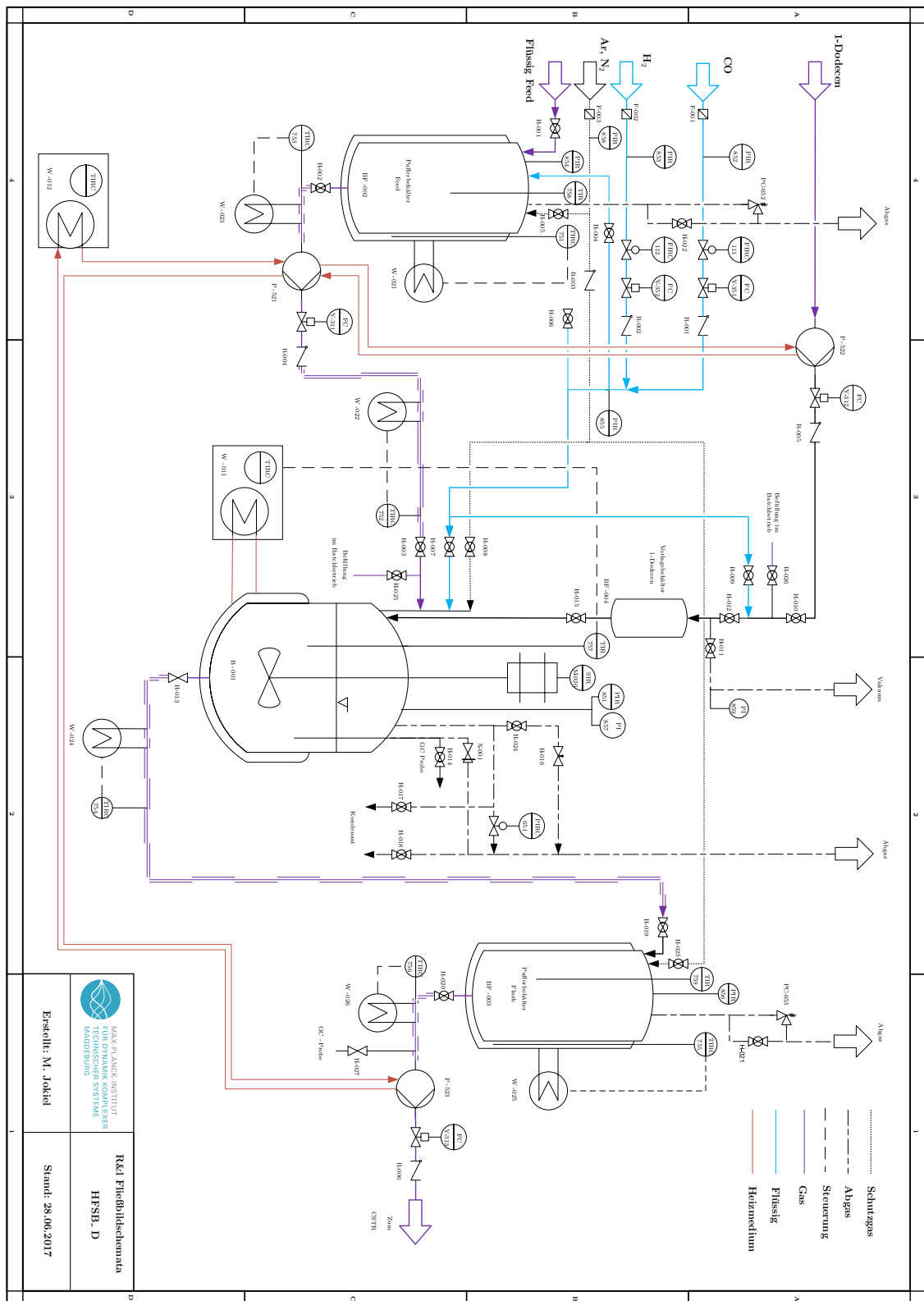


Abbildung 5.2. R&I-Fließbild des konstruierten zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors.

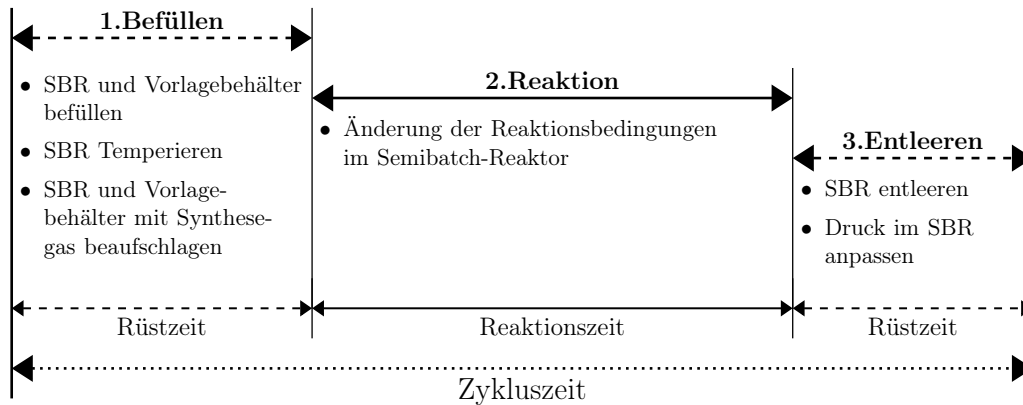


Abbildung 5.3. Produktionszyklus des Semibatch-Reaktors.

5.2. Produktionszyklus des RSBR

Der Betriebsablauf des Semibatch-Reaktors kann mit einem Produktionszyklus (siehe Abb. 5.3) beschrieben werden. Dieser Zyklus besteht wiederum aus zwei Hauptabschnitten, der Rüstzeit zum Befüllen und Entleeren des Reaktors sowie der Reaktionszeit. Für einen stabilen Betriebszustand muss streng darauf geachtet werden, dass die Vorgaben der Rüst- und Reaktionszeit eingehalten werden, da ansonsten die Gefahr besteht, dass die Pufferbehälter über- oder leerlaufen.

Zu Beginn des Produktionszyklus befindet sich im Semibatch-Reaktor keine Reaktionsmischung, während die beiden Pufferbehälter ausreichend gefüllt sind. Während des gesamten Zyklus wird der Feed-Pufferbehälter kontinuierlich mit dem Katalysatorrecyclestrom sowie den Feedströmen von n-Decan und Katalysator Make-Up befüllt. Die Reaktionsmischung im Flash-Pufferbehälter wird während des Zyklus kontinuierlich in den nachgeschalteten Rührkesselreaktor gepumpt.

Vor der Befüllung des Reaktors wird die Verbindung zum Vorlagebehälter für das Substrat unterbrochen, sodass die Reaktion nicht sofort während der Befüllung beginnt. Im nächsten Schritt wird der Reaktor mit dem unpolaren TMS-Lösungsmittel und dem polaren katalysatorhaltigen Lösungsmittel aus dem Feed-Pufferbehälter befüllt. Gleichzeitig wird das Substrat in den separaten Vorlagebehälter gepumpt. Nach Abschluss der Befüllung werden die Drücke beider Behälter angepasst, sodass im Vorlagebehälter ein höherer Synthesegasdruck herrscht wie im Autoklaven. Diese Druckdifferenz wird zum Reaktionsstart genutzt, um das 1-Dodecan instantan in den SBR zu überführen. Während des gesamten Befüllvorgangs wird der Semibatch-Reaktor bereits auf die Anfangstemperatur der Reaktion temperiert. Nachdem beide Behälter befüllt, sowie deren Temperaturen und Drücke entsprechend angepasst sind, muss abgewartet werden, dass die Zeitvorgabe für die Rüstzeit eingehalten

wird, bevor die Reaktion im SBR gestartet werden kann. Ist die Zeitspanne der Rüstzeit abgelaufen, wird die Reaktion gestartet, indem der Absperrhahn zwischen Vorlagebehälter und dem Reaktor geöffnet wird. Gleichzeitig wird der Druckregler am Prozessleitsystem für die Synthesegasversorgung des SBR eingeschaltet, sodass der Gasverbrauch kompensiert und die Reaktion unter isobaren Bedingungen durchgeführt wird. Durch das Überführen des Substrates in den Reaktor beginnt gleichzeitig die Spanne der Reaktionszeit, innerhalb derer die Reaktionsbedingungen im Semibatch-Reaktor (Temperatur, Druck und Gaszusammensetzung) fortlaufend durch die Regler und die Ablaufsteuerung des Prozessleitsystems angepasst werden.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Gasstrom in den Semibatch-Reaktor wieder unterbrochen und die Rüstzeit beginnt. Im nächsten Schritt wird der Inhalt des SBR in den Flash-Pufferbehälter entleert, wofür die Druckdifferenz zwischen beiden Behältern ausgenutzt wird. Der letzte Schritt im Produktionszyklus ist die Anpassung des Druckes im Semibatch-Reaktor, sodass Reaktor und Vorlagebehälter wieder befüllt werden können und der Zyklus erneut beginnt. Dieser wiederholt sich während des Betriebes fortlaufend.

Im Betrieb des RSBR müssen, bedingt durch eine fehlende Automatisierung, die notwendigen Schritte zum Befüllen und Entleeren manuell durchgeführt werden. Der für den konstruierten Reaktoraufbau entwickelte Betriebsablauf ist nachfolgend ausgehend von der gleichen Ausgangssituation wie in Abb. 5.3 beschrieben, wobei sich die aufgeführten Bezeichnungen auf das R&I-Fließbild in Abb. 5.2 beziehen:

1. Hahn H-015 zwischen Reaktor und 1-Dodecen-Vorlagebehälter schließen.
2. Hähne H-003 und H-010 öffnen.
3. Einschalten der Mengenförderung der Pumpen M-521 und M-522 zum Befüllen des Reaktors und des 1-Dodecen-Vorlagebehälters. Während der Reaktor befüllt wird, den Füllstand im Feed-Pufferbehälter fortwährend beobachten. Falls der Füllstand das untere Drittel des unteren Schauglases erreicht Pumpe M-521 ausschalten.
4. Nach Abschluss der Befüllung die Hähne H-003 und H-010 schließen.
5. Falls der Druck im Reaktor größer als 15 bar(abs) (Druckaufnehmer PIR-851) ist, Hahn H-024 und Hahn H-016 öffnen bis der Druck im Reaktor 15 bar(abs) erreicht hat. Hähne H-024 und H-016 wieder schließen.

6. Hahn H-009 öffnen.
7. Ca. 30s vor dem Ende der Rüstzeit den Reaktordruckregler einschalten und Hahn H-015 öffnen, wenn die Druckanzeige PIR-855 den Wert 24 bar(abs) anzeigt. (Ende der Rüstzeit und Beginn der Reaktionszeit.)
8. Einschalten der Ablaufsteuerung am Prozessleitsystem.
9. Nach Ablauf der Reaktionszeit: Ausschalten des Reaktordruckreglers und Schließen des Synthesegaseinlasshahnes H-009. (Ende der Reaktionszeit, Beginn der Rüstzeit.)
10. Einlasshahn H-019 zum Flash-Pufferbehälter öffnen.
11. Öffnen des Bodenablassventiles (H-013) am SBR wodurch die Reaktionsmischung aus dem Reaktor in den Pufferbehälter strömt. Warten bis sich die Drücke des Reaktors (Druckaufnehmer PIR-851) und des Pufferbehälters (Druckaufnehmer PIR-856) angeglichen haben.
12. Hähne H-019 und H-013 schließen.
13. Hahn H-009 öffnen und Reaktordruckregler einschalten. Nach Erreichen des Reaktordruckes von 19 bar (abs) (Druckaufnehmer PIR-851) Reaktordruckregler ausschalten und Hahn H-009 schließen.
14. Hahn H-019 und Bodenablassventil H-013 öffnen um Rückstände der Reaktionsmischung im Reaktor in den Pufferbehälter zu überführen. Warten bis sich die Drücke des Reaktors (Druckaufnehmer PIR-851) und des Pufferbehälters (Druckaufnehmer PIR-856) angeglichen haben.
15. Hähne H-019 und H-013 schließen.
16. Falls der Druck im Flash-Pufferbehälter größer als 12 bar(abs) (Druckaufnehmer PIR-856) ist, Hahn H-021 langsam öffnen bis der Behälterdruck 12 bar(abs) erreicht hat.
17. Zweimalige Wiederholung der Schritte 13-16.
18. Wiederholen der Schritte 13-15.
19. Falls der Druck im Reaktor größer als 11 bar(abs) (Druckaufnehmer PIR-851) ist, Hahn H-024 und Hahn H-016 öffnen bis der Druck im Reaktor 11 bar(abs) erreicht hat. Hähne H-024 und H-016 wieder schließen.

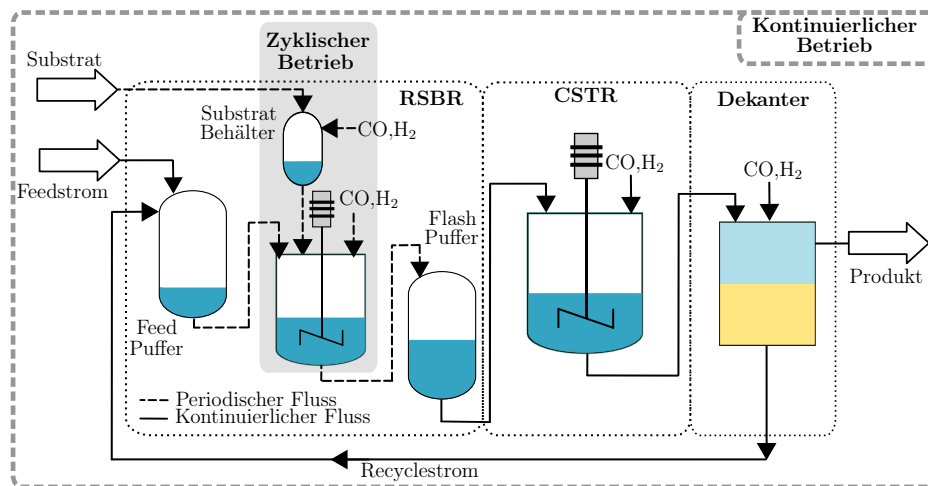


Abbildung 5.4. Grundfließbild des RSBR-CSTR-Prozesses.

5.3. Experimentelle Untersuchungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse vom Betrieb des zyklischen Semibatch-Reaktors mit nachgeschaltetem Rührkesselreaktor und geschlossenem Katalysatorrecyclestrom vorgestellt. Ein vereinfachtes Grundfließbild des Prozessaufbaus ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Das Reaktor-Tandem wurde in insgesamt drei Kampagnen betrieben, um unterschiedliche Fragestellungen zu beantworten. Zuerst wurde die Langzeitstabilität des RSBR-CSTR-Tandems untersucht, da es durch das diskontinuierlich-kontinuierliche Betriebskonzept leicht zu Anreicherungen in den beiden Pufferbehältern oder im Semibatch-Reaktor selbst kommen kann. In der nächsten Untersuchung wurde die Reaktorleistung ermittelt, wenn das Reaktor-Tandem in den Gesamtherstellungsprozess mit Dodecen-Isomer-Recyclestrom integriert wird. Abschließend galt es die optimale Reaktionsführung durch die dynamische Änderung der Betriebsparameter im SBR zu realisieren. Für die ersten beiden Untersuchungen wurde der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor in die von Zagajewski (2015) an der Technischen Universität Dortmund konstruierten Miniplant integriert und betrieben. Für die letzte Untersuchung wurde der RSBR in das Setup integriert, welches für den Betrieb des Wendelrohrreaktor-Tandems genutzt worden ist (siehe Abschnitt 4.1.2 und 4.1.3). Damit die Ergebnisse dieser Kampagnen mit denen des HCTR-CSTR-Tandems verglichen werden können, wurden die in Tab. 4.2 gelisteten Parameter fixiert. Einzig für die Realisierung der optimalen Reaktionsführung in Abschnitt 5.3.3 wurde die Verweilzeit auf 300 min erhöht.

5.3.1. RSBR-CSTR Langzeitbetrieb

Das Ziel der ersten Studie mit dem zyklischen Semibatch-Reaktor-Tandem war es zu prüfen, dass sich keine Komponenten innerhalb der Pufferbehälter und dem SBR anreichern, sodass ein stabiler Betrieb über eine lange Zeitspanne aufrechterhalten werden kann. Für diese Untersuchung wurde der RSBR an die Technische Universität Dortmund transferiert und dort in die vorhandene Miniplant integriert. Der Aufbau dieser Miniplant ist näher im Anhang B beschrieben. Nachfolgend werden zuerst die Reaktionsparameter abgeleitet und im Anschluss die Ergebnisse dargestellt und diskutiert.

Ableitung der Reaktorbetriebsparameter (Jokiel et al., 2019b)

Durch die Festlegung der Verweilzeit auf 210 min und der Nutzung von zwei Reaktoren musste, analog zum Betrieb des HCTR-CSTR-Tandems, die Zeitspanne zwischen den beiden Reaktoren aufgesplittet werden. Bei der Aufteilung ist zu beachten, dass der Füllstand des Rührkesselreaktors durch ein Überlaufrohr auf 330 ml fixiert ist. Hierdurch kann die Verweilzeit im CSTR nur durch den Massendurchsatz der Miniplant beeinflusst werden. Für den Verweilzeitanteil des RSBR muss, neben der Reaktionszeit, auch zusätzlich die Rüstzeit und die Verweilzeit im Flash-Pufferbehälter berücksichtigt werden. Die Rüstzeit wird generell beim absatzweisen Betrieb chemischer Produktionsprozesse mit einbezogen, da im Reaktor während der Rüstzeit zwar keine Reaktion abläuft, aber der Reaktor während der Zeitspanne nicht für andere Zwecke zur Verfügung steht (Müller-Erlwein, 2015). Die Verweilzeit im nachgeschalteten Flash-Pufferbehälter wird mit einbezogen, da im Behälter prinzipiell Reaktionsbedingungen herrschen (Temperatur ≈ 365 K, Druck 7–17 bar (abs)). Durch die fehlende Vermischung innerhalb des Pufferbehälters ist aber davon auszugehen, dass der Reaktionsfortschritt in diesem Behälter marginal ist. Auf Grundlage dieser Überlegungen setzt sich die Gesamtverweilzeit wie folgt zusammen:

$$\tau = t_{\text{Batch}} + t_{\text{Rüst}} + \tau_{\text{Flash-P.}} + \tau_{\text{CSTR}}. \quad (5.1)$$

Somit entspricht die Gesamtverweilzeit nicht mehr der Reaktionszeit, wie es im Wendelrohrreaktor-Tandem der Fall war.

Die Ermittlung der Batch-Reaktionszeit, der Rüstzeit und der Verweilzeit im Flash-Pufferbehälter erfolgte mithilfe des dynamischen Prozessmodells von Rätze et al. (2019), indem Gl. (5.1) als Nebenbedingung genutzt wurde. Die Rüstzeit wurde vor-

Tabelle 5.1. Verweilzeiten in den Apparaten während des RSBR-CSTR-Langzeitexperimentes (Jokiel et al., 2019b).

Apparat	Zeit / min
SBR	28,71
Rüstzeit	30
Flash-Pufferbehälter	31,35
CSTR	119,93

ab konservativ auf 30 min fixiert, wobei ein Puffer von ca. 10 min vorgesehen wurde, falls es zu Problemen bei der Befüllung oder dem Entleeren des SBR kommt. Die nach Festlegung der Rüstzeit ermittelten Zeiten sind in Tab. 5.1 dargestellt. Anhand der in Tab. 5.1 gelisteten Werte ist zu erkennen, dass die reine Reaktionszeit des Experimentes durch die Rüstzeit und die Verweilzeit im Flash-Pufferbehälter auf 150 min reduziert wird. Für das Experiment wurde die Batch-Reaktionszeit auf 30 min gerundet.

Bei der Festlegung der Reaktionsbedingungen wurde auf die vorher eingesetzten Referenzbedingungen zurückgegriffen, da die Beurteilung der Langzeitstabilität des Prozesses im Vordergrund des Experimentes stand. Die Temperatur von 378 K im Semibatch-Reaktor ist ein Kompromiss um die Isomerisierungsreaktion zum Reaktionsstart nicht unnötig zu fördern. Weiterhin konnten mit der äquimolaren Gaszusammensetzung während des HCTR-Alleinbetriebes gute Reaktionsergebnisse erreicht werden. Die Bedingungen im Rührkesselreaktor blieben mit $x_{\text{CO}} = 0,5$ mol/mol und $T = 388$ K ebenso unverändert. Unter Berücksichtigung der Reaktionsparameter und der Verweilzeiten in Tab. 4.2 wurden mit Hilfe des Prozessmodells von Rätze et al. (2019) die Prozessströme für das Experiment ermittelt (siehe Anhang D.2.1).

Ergebnisse (Jokiel et al., 2019b)

Aufgrund der Konstruktionsweise des Dekanters wurde der Rührkesselreaktor zum Start des Experimentes mit DMF-Katalysatorphase befüllt. Im Anschluss wurden wiederholt Betriebszyklen mit dem RSBR durchgeführt, um die Anlage zu füllen, sodass der Katalysatorkreislaufstrom nach dem siebenten Zyklus geschlossen werden konnte. Die Miniplant wurde im Rahmen dieses Experimentes kontinuierlich für 91 h betrieben, wobei 93 Produktionszyklen mit dem RSBR durchgeführt wurden. Die Produktausbeuten und der 1-Dodecen-Umsatz sind in Abb. 5.5 dargestellt. Mit

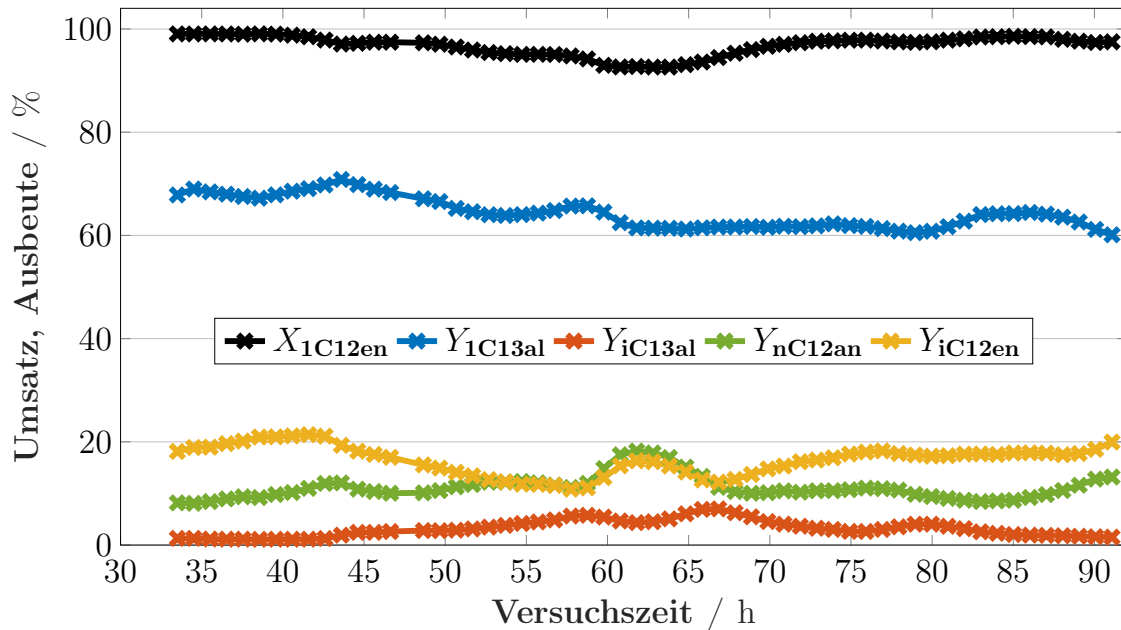


Abbildung 5.5. Verlauf des Umsatzes und der Produktausbeuten während des Langzeitbetriebs des RSBR-CSTR-Tandems. (Übersetzter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019b) mit Genehmigung der American Chemical Society ©2019.)

den gewählten Reaktionsbedingungen wurde während des gesamten Betriebes ein Umsatz von durchschnittlich 95 % erreicht. Allerdings traten während dieser Zeit Selektivitätsprobleme auf, da zwischen Betriebsstunde 40 h und 70 h vermehrt verzweigte Aldehyde und Dodecan gebildet wurden. Um diesem Selektivitätseinbruch entgegenzuwirken, wurde der Katalysator Make-Up Strom zwischen Betriebsstunde 60 h und 66 h um 9 ml/h erhöht. Im weiteren Verlauf bewirkte dies eine Abnahme der Bildung verzweigter Aldehyde, sodass zum Ende ein n/iso-Aldehyd Verhältnis von 97 : 3 erreicht wurde. Die vermehrte Bildung von verzweigten Aldehyden wirkt sich auch auf die Tridecanal-Ausbeute aus, welche nach der Inbetriebnahme fortwährend sinkt und sich auf einen durchschnittlichen Wert von 63 % einpendelt. Ähnliches gilt für die generierten internen Olefine, deren Ausbeute schwankt während des Experimentes ebenfalls fortwährend um den Durchschnittswert von 16 %. Auffällig in Abb. 5.5 ist die recht hohe Ausbeute an Hydrierprodukt mit 11 %.

Trotz der Schwankungen der Produktausbeuten während des Experimentes zeigen die Daten, dass der diskontinuierlich-kontinuierliche Prozess über eine lange Zeitspanne ununterbrochen betrieben werden konnte. Daraus ist ersichtlich, dass sich keine Komponenten in den Pufferbehältern oder dem Semibatch-Reaktor selbst anreicherten.

5.3.2. RSBR-CSTR mit simuliertem Nebenproduktrecycle

In der nächsten Studie sollte das Reaktionsergebnis des RSBR-CSTR-Tandems mit geschlossenem Nebenproduktrecyclestrom ermittelt werden. Hierzu wurden, analog zum Experiment mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem (siehe Abschnitt 4.4.2), zusätzlich Dodecen-Isomere in den Prozess gefördert, um die Rückführung aus einer nachgeschalteten Trennkolonne zu simulieren. Auch dieses Experiment wurde an der Technischen Universität Dortmund unter Nutzung des dortigen Miniplantaufbaus durchgeführt.

Ableitung der Reaktorbetriebsparameter

Im Gegensatz zur Untersuchung mit dem HCTR-CSTR-Tandem, wurden in diesem Experiment zwei unterschiedliche 1-Dodecen zu Dodecen-Isomer Verhältnisse ($\Phi_{C_{12en}}$) verwendet, um deren Einfluss aufzuzeigen. Zum einen, analog zur vorherigen Untersuchung, ein Verhältnis von $\Phi_{C_{12en}} = 0,5 \text{ g/g}$ und zum anderen ein Verhältnis von $\Phi_{C_{12en}} = 0,75 \text{ g/g}$. Die Dodecen-Isomer-Mischungen wurden vorab durch die Isomerisierung von 1-Dodecen hergestellt (siehe Abschnitt C.1).

Für die Untersuchung wurden die Gesamtverweilzeit von 210 min und die Rüstzeit von 30 min beibehalten, wodurch sich die gleiche Batch-Reaktionszeit sowie Verweilzeiten im CSTR und Flash-Pufferbehälter ergeben, wie im Experiment zuvor (siehe Tab. 5.1).

Bezüglich der Reaktionsparameter wurde bei der Untersuchung zum Einfluss des Nebenproduktrecyclestroms mit dem HCTR-CSTR-Tandem festgestellt, dass die Reaktionsparameter zwar in geringem Maße den Umsatz beeinflussen, aber nicht die Produktselektivitäten (siehe Abschnitt 4.4.2). Aus diesem Grund wurden die dortigen Referenzparameter für dieses Experiment genutzt, die identisch zu den Parametern des vorangegangenen RSBR-CSTR-Experimentes sind (siehe Abschnitt 5.3.1). Durch die Zufuhr der Dodecen-Isomere ergeben sich trotz gleicher Parameter unterschiedliche Prozessströme, die ebenfalls mit dem Prozessmodell von Rätze et al. (2019) ermittelt wurden (siehe Anhang D.2.2).

Ergebnisse (Jokiel et al., 2019b)

Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass der Umsatz auf den gesamten Dodecen-Gehalt bezogen ist, da bei der Analyse nicht zwischen den zugeführten und synthetisierten Dodecen-Isomeren unterschieden werden kann.

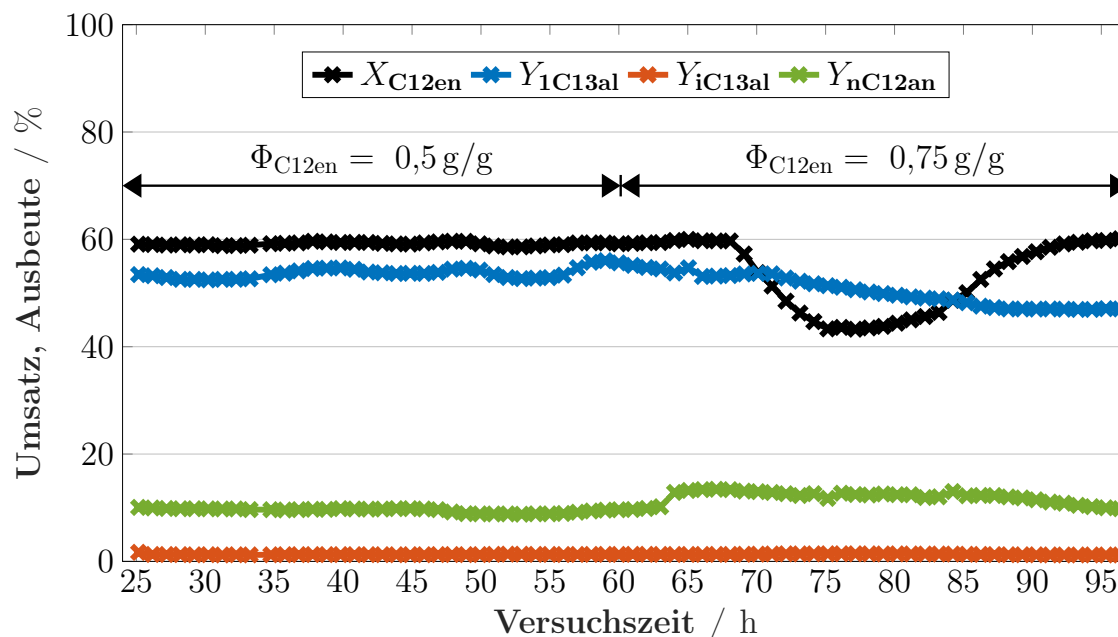


Abbildung 5.6. Verlauf des Umsatzes und der Produktausbeuten während des Experimentes mit dem RSBR-CSTR-Tandem und simulierten Nebenproduktrecycle. (Übersetzter Nachdruck aus Jokiel et al. (2019b) mit Genehmigung American Chemical Society ©2019.)

Die Miniplant wurde analog zum vorherigen Experiment angefahren, sodass der Katalysatorrecyclestrom wieder nach dem siebenten Produktionszyklus geschlossen werden konnte. Insgesamt wurden während der gesamten Betriebszeit 100 Produktionszyklen mit dem RSBR durchlaufen. Der Umsatz und die Produktausbeuten dieses Experimentes sind in Abb. 5.6 dargestellt. Im Vergleich zum vorherigen Experiment (siehe Abb. 5.5) sind geringere Schwankungen in den Verläufen von Abb. 5.6 zu erkennen, wodurch auf einen stabileren Betriebszustand geschlossen werden kann. 60 Stunden nach dem Anfahren wurde der Anteil an Dodecen-Isomeren im Feedstrom auf 0,75 g/g erhöht. Hierdurch fällt der Dodecen-Umsatz zunächst ab, steigt aber zum Ende wieder an und stabilisiert sich. Durch den erhöhten Anteil von Dodecen-Isomeren sinkt die Tridecanal-Ausbeute, während die Ausbeute des Hydrierproduktes zunächst ansteigt und sich bis zum Ende des Experimentes wieder auf den ursprünglichen Wert einpendelt. Wie Abb. 5.6 zeigt, besitzt die Erhöhung des Dodecen-Isomer-Anteils keine Auswirkungen auf die Bildung der verzweigten Aldehyde, deren Ausbeute blieb während des gesamten Betriebes sehr niedrig. Mit dem Dodecen-Isomer-Gehalt von $\Phi_{C12en} = 0,5 \text{ g/g}$ wurde eine Tridecanal-Ausbeute von 53 % bei einem Umsatz von 59 % erreicht. Der erhöhte Dodecen-Isomer-Gehalt führte zu einer geringeren Tridecanal-Ausbeute von 47 % bei gleichbleibendem Dodecen-Umsatz. Die Ausbeute von Dodecan betrug knapp 7 %.

Die Gegenüberstellung des erreichten Umsatzes von knapp 60 % mit dem tatsächlichen Anteil an endständigem Olefin im Gesamt-C₁₂en-Feedstrom von 66 % bei $\Phi_{C_{12}en} = 0,5 \text{ g/g}$ zeigt, dass nahezu das gesamte 1-Dodecen abreagiert ist. Mit der Erhöhung des Isomer-Gehaltes auf $\Phi_{C_{12}en} = 0,75 \text{ g/g}$ bzw. 57 % wurde auch ein Teil der zugeführten internen Olefine verbraucht.

Der gleichbleibende Umsatz mit steigendem Dodecen-Isomer-Gehalt des Experimentes ist abweichend zu den Ergebnissen der durchgeführten Sensitivitätsanalyse. Die Analyse zeigt, dass der erreichbare Umsatz mit steigendem $\Phi_{C_{12}en}$ absinkt (siehe Abb. 3.7). Allerdings wurde die Analyse bei einer Reaktionstemperatur von 378 K durchgeführt, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückisomerisierung langsamer ist. Im Experiment wurde der nachgeschaltete CSTR bei einer Temperatur von 388 K betrieben, wodurch die Rückisomerisierung stärker ausgeprägt ist und somit zu diesem Umsatz führt. Durch die Erhöhung des $\Phi_{C_{12}en}$ während des Betriebes könnte der angefahrne Betriebspunkt auch instabil gewesen sein, wodurch das tatsächliche Reaktionsergebnis verfälscht wurde. Zusätzlich muss beachtet werden, dass sich die Änderung der Feedstromzusammensetzung auch auf die Komposition des Recyclestroms auswirkt. Durch diese Rückkopplung ist die Zeitspanne, die der Prozess benötigt um sich wieder zu stabilisieren deutlich länger als ohne Rückführung, weshalb die Betriebszeit nach der Umstellung zu gering gewesen sein könnte. Rätze et al. (2019) wiesen auf Basis ihrer Simulationen zum Anfahrverhalten des RSBR-CSTR-Tandems darauf hin, dass etwa 16 Betriebszyklen benötigt werden damit ein stabiler Betriebspunkt erreicht wird.

5.3.3. RSBR-CSTR unter optimalen Reaktionsbedingungen

Den Abschluss der experimentellen Untersuchungen mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor-Tandem bildet der Betrieb unter Verwendung optimierter Reaktionsparameter. Abweichend zu den vorangegangenen Untersuchungen wurde in diesem Experiment die Verweilzeit von 210 min auf 300 min erhöht, um den Verweilzeitanteil im Flash-Pufferbehälter und der Rüstzeit auf die gesamte Verweilzeit zu reduzieren. Bisher lag dieser Anteil bei knapp 30 %, wodurch die genutzte Reaktionszeit des RSBR-CSTR-Tandems deutlich geringer war, als bei den Untersuchungen mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem. Alle anderen Prozessparameter in Tab. 4.2 wurden beibehalten. Nachfolgend werden zuerst die Reaktionsbedingungen abgeleitet, bevor im Anschluss die Ergebnisse des Experimentes präsentiert werden.

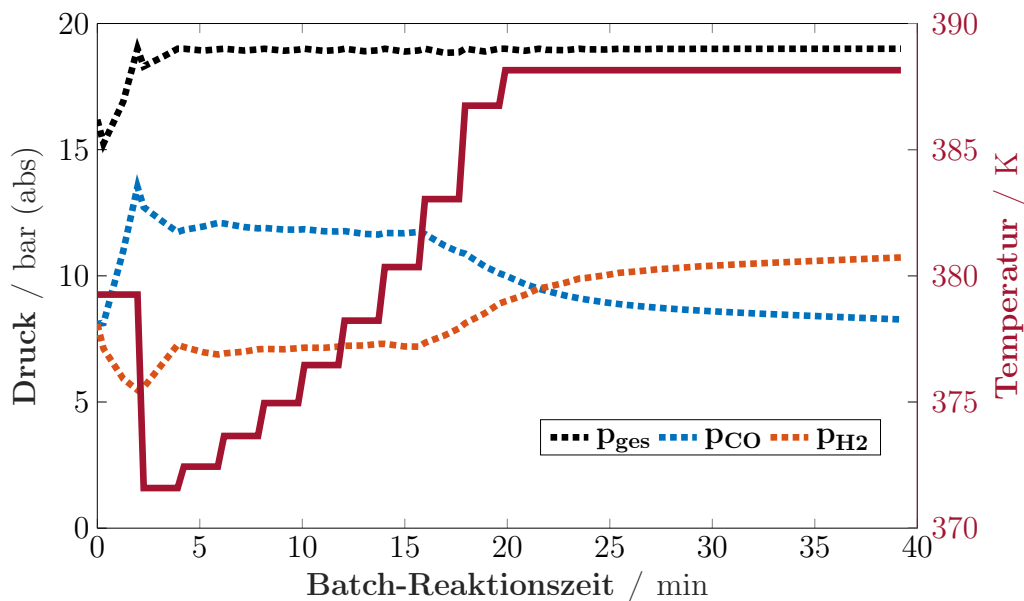
Tabelle 5.2. Verweilzeiten in den Apparaten während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimalen Reaktionsbedingungen.

Apparat	Zeit / min
SBR	39,2
Rüstzeit	20
Flash-Pufferbehälter	34,2
CSTR	206,6

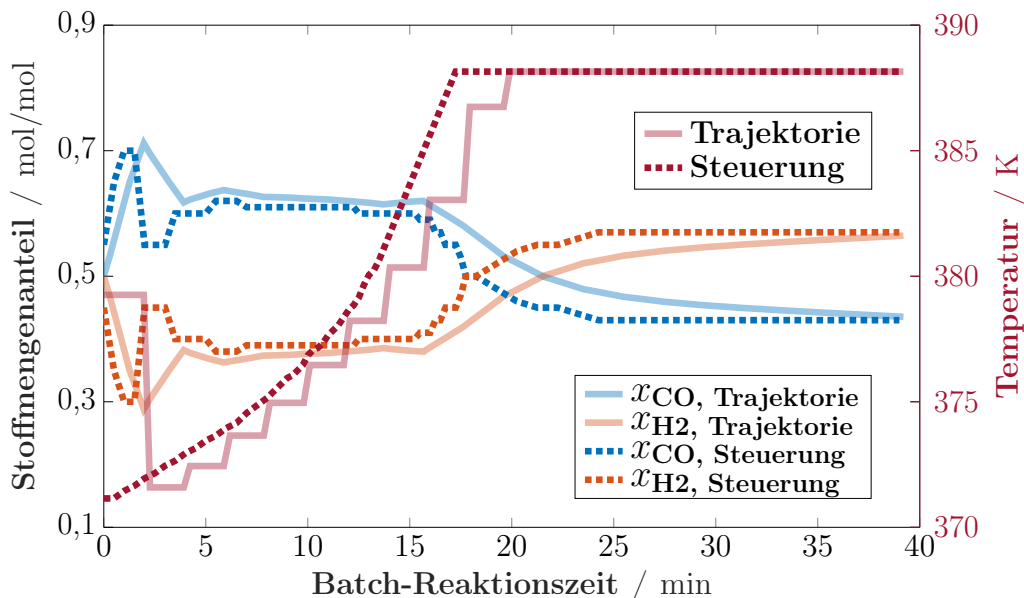
Ableitung der Reaktorbetriebsparameter

Durch die Erhöhung der Verweilzeit auf 300 min musste die Aufteilung dieser Zeitspanne nach Gl. (5.1) erneut durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten mit dem Miniplant-Aufbau der Technischen Universität Dortmund konnte das Flüssigkeitsvolumen im Rührkesselreaktor als Freiheitsgrad genutzt werden, da dieses nicht durch ein Überlaufrohr auf 330 ml fixiert ist. Hierdurch konnte der Massendurchsatz von 120 g/h, der bei den Untersuchungen mit dem HCTR-CSTR-Tandem in den Abschnitten 4.4.2 und 4.4.3 genutzt wurde, trotz Erhöhung der Verweilzeit beibehalten werden. Durch die bereits gesammelten Erfahrungen während des Betriebes des RSBR wurde die Rüstzeit auf 20 min reduziert, um die Batch-Reaktionszeit weiter zu steigern. Nach der Festlegung der Rüstzeit und des Massendurchsatzes wurde das dynamische Prozessmodell von Rätze et al. (2019) genutzt, um die Reaktionszeit im SBR und die Verweilzeiten im Flash-Pufferbehälter und im CSTR zu bestimmen (siehe Tab. 5.2). Die Verminderung der Rüstzeit um 10 min spiegelt sich direkt in der Batch-Reaktionszeit wieder, welche 10 min länger ist, als bei den Experimenten zuvor (siehe Tab. 5.1). Weiterhin erhöht sich, durch die längere Batch-Reaktionszeit, auch die Verweilzeit im Flash-Pufferbehälter. Für die Realisierung der Verweilzeit von 206,6 min im Rührkesselreaktor muss das Flüssigkeitsvolumen im Betrieb auf 560 ml erhöht werden, wodurch zusätzlich die im Rührkesselreaktor installierte ATR-Infrarotsonde genutzt werden konnte, um die Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu ermitteln. Diese Daten sind im Anhang E.3 dargestellt.

Mit den festgelegten Verweilzeiten wurden im Anschluss Optimierungsrechnungen mit dem Prozessmodell von Rätze et al. (2019) durchgeführt, um die dynamischen Steuerungstrajektorien des SBR, die Betriebsparameter des Rührkesselreaktors und die Prozessströme zu bestimmen. Als Zielfunktion diente, analog zu den Untersuchungen davor, die Maximierung der Tridecanal-Selektivität bei hohen Umsätzen und Aldehyd n/iso-Verhältnissen von mehr als 95 : 5.



(a) Ermittelte Trajektorien.



(b) Vergleich der resultierenden Steuerparameter mit den Trajektorien.

Abbildung 5.7. Optimierte Reaktionsparameter (a) und resultierende Steuerparameter für den zyklischen Semibatch-Reaktor (b).

Für den nachgeschalteten Rührkesselreaktor ergaben die Rechnungen, dass eine Temperatur von 388 K und ein CO-Anteil von 0,28 mol/mol optimal sind, um die Zielfunktion zu erfüllen. Die dynamischen Steuerungstrajektorien für den Semibatch-Reaktor sind in Abb. 5.7a dargestellt. Die Stufen im Temperaturverlauf von Abb. 5.7a sind auf die Modellformulierung und die Diskretisierung zurückzuführen. Durch die Nutzung der gleichen Zielfunktion sind die optimalen Trajektorien fast identisch zu

den von Kaiser et al. (2016) ermittelten Bedingungen für einen Semibatch-Reaktor (siehe Abb. 3.5f). Weiterhin sind auch zu den optimalen Reaktionsbedingungen des Wendelrohrreaktor-Tandems Analogien im Temperaturverlauf und der Gaszusammensetzung zu erkennen (siehe Abb. 4.18a).

Damit diese Trajektorien realisiert werden konnten, mussten diese in Steuervariablen für das Prozessleitsystem überführt werden (siehe Abb. 5.7b). Für die Umsetzung der Temperaturrampe war es notwendig, dass die Soll-Temperatur prädiktiv vom Prozessleitsystem an den Regler der Reaktortemperatur übergeben wurde, weshalb die Temperaturrampe der Steuerung in Abb. 5.7b um ca. 1,5–2,5 min nach links versetzt ist. Dies gibt dem Regler des Thermostaten genug Zeit, die Temperatur im Semibatch-Reaktor entsprechend anzupassen und die Störung durch die Reaktion auszugleichen, sodass die Temperaturtrajektorie entsprechend realisiert werden kann. Zur Realisierung der Partialdruckänderung wurde der Druckregler des Reaktors genutzt, welcher die Ströme der beiden Massenstromregler anpasst, um den Reaktordruck von 19 bar(abs) aufrecht zu erhalten. Die Zusammensetzung des Stroms kann durch die Vorgabe der molaren Zusammensetzung angepasst werden. Die Parameter der zugehörigen Variablen werden ebenso prädiktiv aufgeprägt, aber mit einer etwas geringeren Zeitdifferenz von 0,5–1,5 min. Dies ist mit dem geringen Gasvolumen im SBR ($\epsilon_{G,SBR} = 0,33$), einem kontinuierlichen Gasauslassstrom über ein Vordruckregelventil sowie dem Gasverbrauch durch die Hydroformylierungsreaktion zu begründen. Letzterer nimmt mit steigendem Umsatz ab, weshalb sich die Zeitdifferenz mit zunehmender Reaktionszeit erhöht. Im Betrieb des RSBR wurden diese Steuervariablen fortwährend mithilfe der Ablaufsteuerung des Prozessleitsystems nach dem manuellen Start der Semibatch-Reaktionen aufgeprägt. Neben den Reaktionsbedingungen lieferte das Prozessmodell von Rätze et al. (2019) auch die Prozessströme für das Experiment (siehe Anhang D.2.3).

Ergebnisse

Das Anfahren der Miniplant startete mit einer im kontinuierlichen Rührkesselreaktor durchgeführten Semibatch-Reaktion. Diese diente dazu den Dekanter zu füllen. 4,5 h nach dem Start dieser Reaktion im CSTR wurde der RSBR zugeschaltet und die Füllstände im Flash-Pufferbehälter und im Rührkesselreaktor angeglichen. Der Übergang in den Regelbetrieb erfolgte weitere 4,5 h später durch das Schließen des Katalysatorrecyclestroms. Insgesamt wurden während des gesamten Experimentes 62 Betriebszyklen mit dem RSBR durchlaufen, wobei die Ströme während der Nachtstunden pausiert wurden. Die Produktausbeuten während dieser Betriebszeit

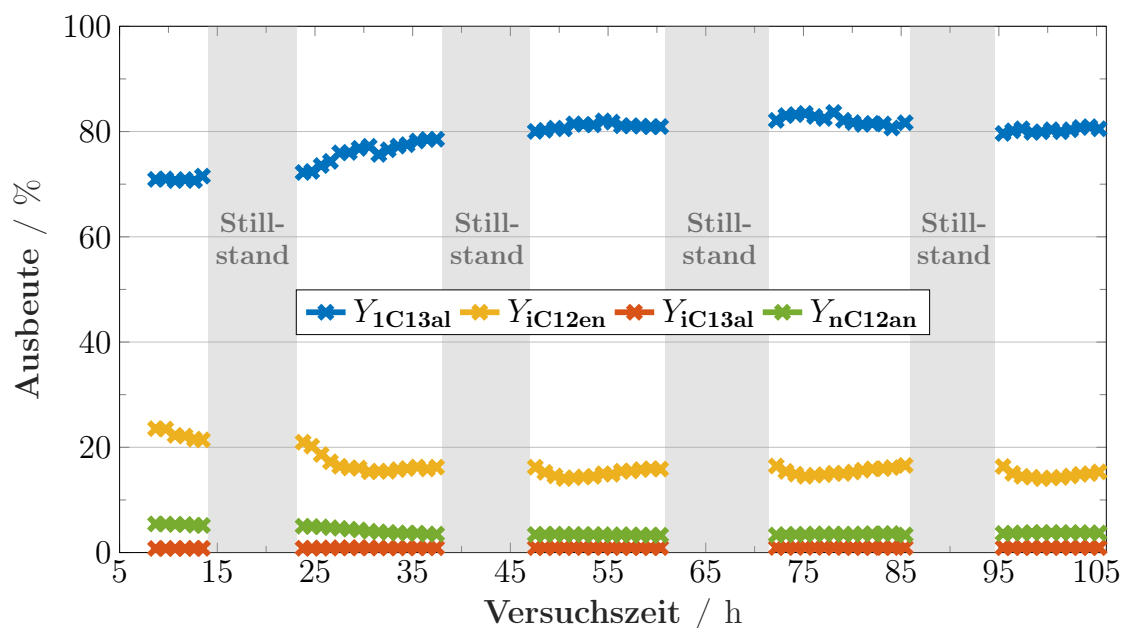


Abbildung 5.8. Verläufe der Ausbeuten während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsbedingungen.

sind in Abb. 5.8 dargestellt. Durch die größere Verweilzeit von 300 min waren die Auswirkungen des Stillstandes während der Nachtstunden geringer als zuvor. Dies ist daran zu erkennen, dass sich die Produktausbeuten nach der Wiederinbetriebnahme ab dem dritten Versuchstag kaum verändern. Der Umsatz betrug in der dargestellten Zeitspanne immer 100 %, da am Ausgang des Rührkesselreaktors mittels GC/MS-Analysen kein 1-Dodecan mehr nachgewiesen werden konnte. Abb. 5.8 zeigt, dass sich die Tridecanal-Ausbeute während der ersten beiden Versuchstage langsam erhöht, während sich die Ausbeuten von Dodecan und Dodecan-Isomeren im gleichen Zeitraum verringern. Ab dem dritten Versuchstag bleiben die Ausbeuten annähernd konstant, wobei Werte von 80 % für Tridecanal, 15 % von Dodecan-Isomeren und 4 % Dodecan erreicht wurden. Die Bildung verzweigter Aldehyde blieb während des gesamten Experimentes bei knapp 1 % Ausbeute, sodass ein Aldehyd n/iso-Verhältnis von mindestens 98 : 2 erreicht wurde.

Während des Experimentes wurden Proben entnommen, um die Umsatz- und Selektivitätsentwicklung über der Verweilzeit darstellen zu können (siehe Abb. 5.9). Es ist zu erkennen, dass der größte Teil des eingesetzten 1-Dodecan bereits im Semibatch-Reaktor umgesetzt wird. In der Entwicklung der Selektivitäten über der Verweilzeit ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen, wie er auch bei den Experimenten mit dem Wendelrohrreaktor beobachtet worden ist (siehe Abb. 4.14 und 4.19). Die

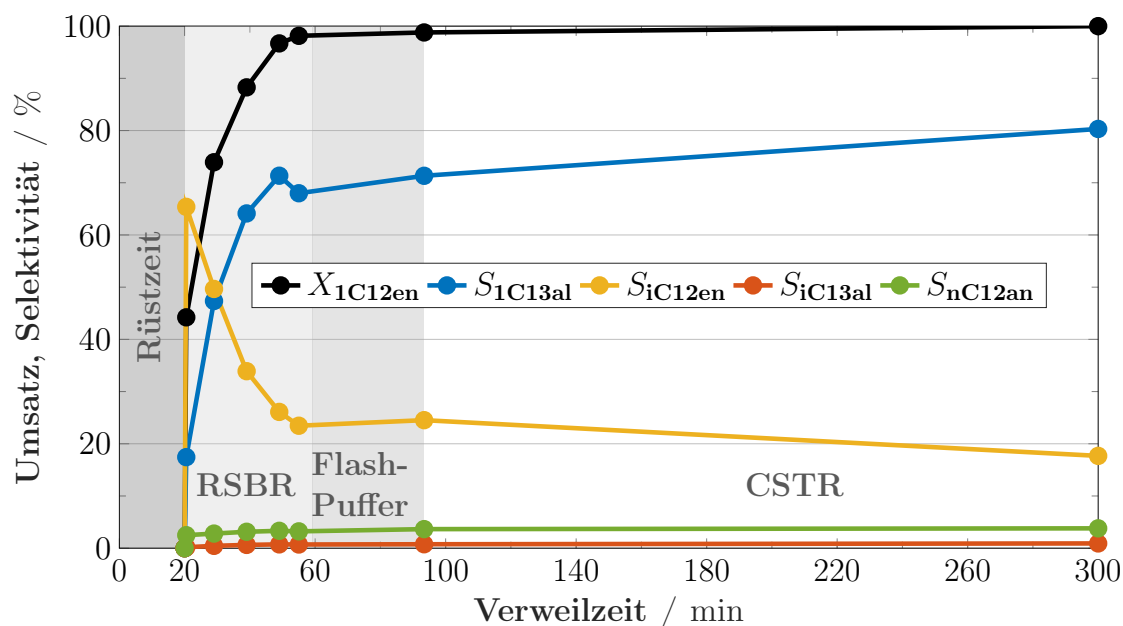


Abbildung 5.9. Verläufe von Umsatz und Selektivität über der Verweilzeit während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsbedingungen.

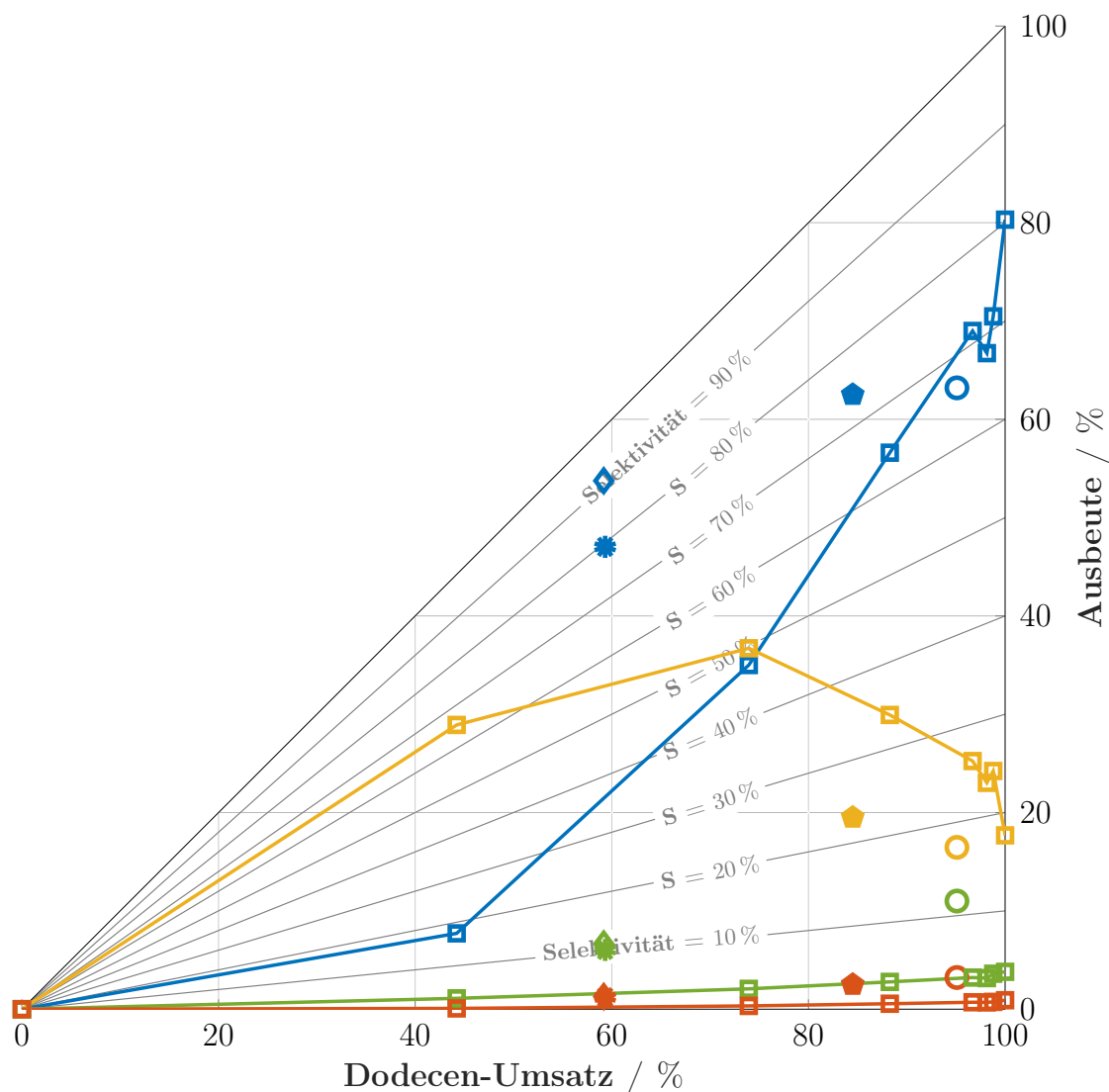
Isomerisierungsaktivität ist zu Reaktionsbeginn sehr hoch, nimmt aber im Anschluss fortwährend ab, wodurch die Hydroformylierungsreaktion in den Vordergrund tritt. Dies bewirkt eine kontinuierliche Steigerung der Tridecanal-Selektivität. Durch die Temperaturrampe und der dynamisch geänderten Gaszusammensetzung im SBR wurde bereits eine Tridecanal-Selektivität von gut 69 % bei einem Umsatz von 98 % erreicht. Die Selektivität der Nebenprodukte bleibt durch die Reaktionsbedingungen während der gesamten Verweilzeit sehr gering. Im nachfolgenden Flash-Pufferbehälter verändert sich die Zusammensetzung des Reaktionsmediums kaum, was auf die niedrigere Temperatur von 363 K und die fehlende Gas-Flüssig-Kontraktion zurückzuführen ist. Im Rührkesselreaktor wird, durch den hohen Wasserstoffanteil die Katalysatoraktivität erhöht, wodurch die langsame Rückisomerisierung der internen Dodecene gefördert wird, welche im Anschluss zum Zielprodukt hydroformyliert werden. Durch die lange Verweilzeit im CSTR erhöht sich die Tridecanal-Selektivität im Rührkesselreaktor um weitere 10 % während die Dodecan-Isomer-Selektivität fortwährend abnimmt. Auffällig ist, dass der hohe Wasserstoffanteil im Rührkesselreaktor nicht zu einer Steigerung der Dodecan-Selektivität führte.

5.3.4. Diskussion und Vergleich der Ergebnisse

Zum Abschluss dieses Abschnittes werden die Ergebnisse aller mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor-Tandem durchgeführten Experimente miteinander verglichen. Hierzu sind die Daten wieder in Form eines $Y = f(X)$ -Diagramms in Abb. 5.10 dargestellt. Zusätzlich wurden die Produktausbeuten von Dreimann et al. (2016b), welche einen einzelnen Rührkesselreaktor nutzten, mit eingezeichnet.

Ein Vergleich des Reaktionsergebnisses des RSBR-CSTR-Langzeitexperimentes mit den Daten Dreimann et al. (2016b) zeigt, dass mit dem RSBR-CSTR-Tandem ein höherer 1-Dodecen-Umsatz erreicht wurde. Allerdings unterscheiden sich die Ausbeuten des Zielaldehydes kaum, sodass eine deutlich geringere Tridecanal-Selektivität für das RSBR-CSTR-Tandem resultiert. Als Ursache für die geringere Tridecanal-Selektivität kann die durch die Rüstzeit rund 15 % kürzere Reaktionszeit gesehen werden. In der Gesamtverweilzeit wurde auch der Flash-Pufferbehälter berücksichtigt welcher, wie in Abb. 5.9 gezeigt, kaum etwas zum Reaktionsfortschritt beiträgt, sodass die Reaktionszeit im RSBR-Tandem rund 60 min kürzer war als im CSTR von Dreimann et al. (2016b).

Durch die Zufuhr von internen Olefinen wird, wie vorher bereits festgestellt wurde, insbesondere die Selektivität zum linearen Aldehyd deutlich erhöht, da die Isomerisierung als Hauptnebenreaktion gehemmt wird. Im Vergleich wurde bei diesem Experiment der geringste Umsatz erreicht. Auch der Einbruch der Tridecanal-Selektivität bei der Erhöhung des Anteils an internen Olefinen ist deutlich zu erkennen. Im Experiment zur Realisierung der optimalen Reaktionsführung mit dem RSBR-CSTR-Tandem wurde der höchste Umsatz und die höchste Tridecanal-Ausbeute erreicht. Im Vergleich zu den Ergebnissen von Dreimann et al. (2016b) wurden in diesem Experiment der Umsatz und die Tridecanal-Ausbeute um je 25 % gesteigert, wobei die reine Reaktionszeit nur um 36 min bzw. 17 % erhöht wurde. Zusätzlich kann, unter Einbezug von Abb. 5.9 festgehalten werden, dass die Produktausbeute und der Umsatz von Dreimann et al. (2016b) bereits während der Reaktionszeit im Semibatch-Reaktor übertroffen wurde. Dies zeigt noch einmal die deutliche Verbesserung des Reaktionsergebnisses, welches durch die Nutzung des RSBR-Tandems und der Optimierung der Reaktionsparameter erreicht wurde.



Experiment		Y_{iC13al}	Y_{iC12en}	Y_{iC13al}	Y_{nC12an}
RSBR-CSTR	Langzeitexperiment ¹	○	○	○	○
	Nebenproduktre- cycle $\Phi_{C12en} = 0,5$ ²	◇	N/A	◇	◇
	Nebenproduktre- cycle $\Phi_{C12en} = 0,75$ ²	⊛	N/A	⊛	⊛
	Opt. Bedingungen ^{1,3}	□	□	□	□
CSTR	Dreimann et al., 2016b ¹	◇	◇	◇	N/A

¹ Umsatz bezogen auf 1-Dodecen
² Umsatz bezogen auf 1-Dodecen und Dodecen-Isomere
³ Gesamtverweilzeit 90 min höher

Abbildung 5.10. Vergleich der Dodecen-Umsätze und Produkt-Ausbeuten der Experimente mit dem zyklischen Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor-Tandem und mit Dreimann et al. (2016b).

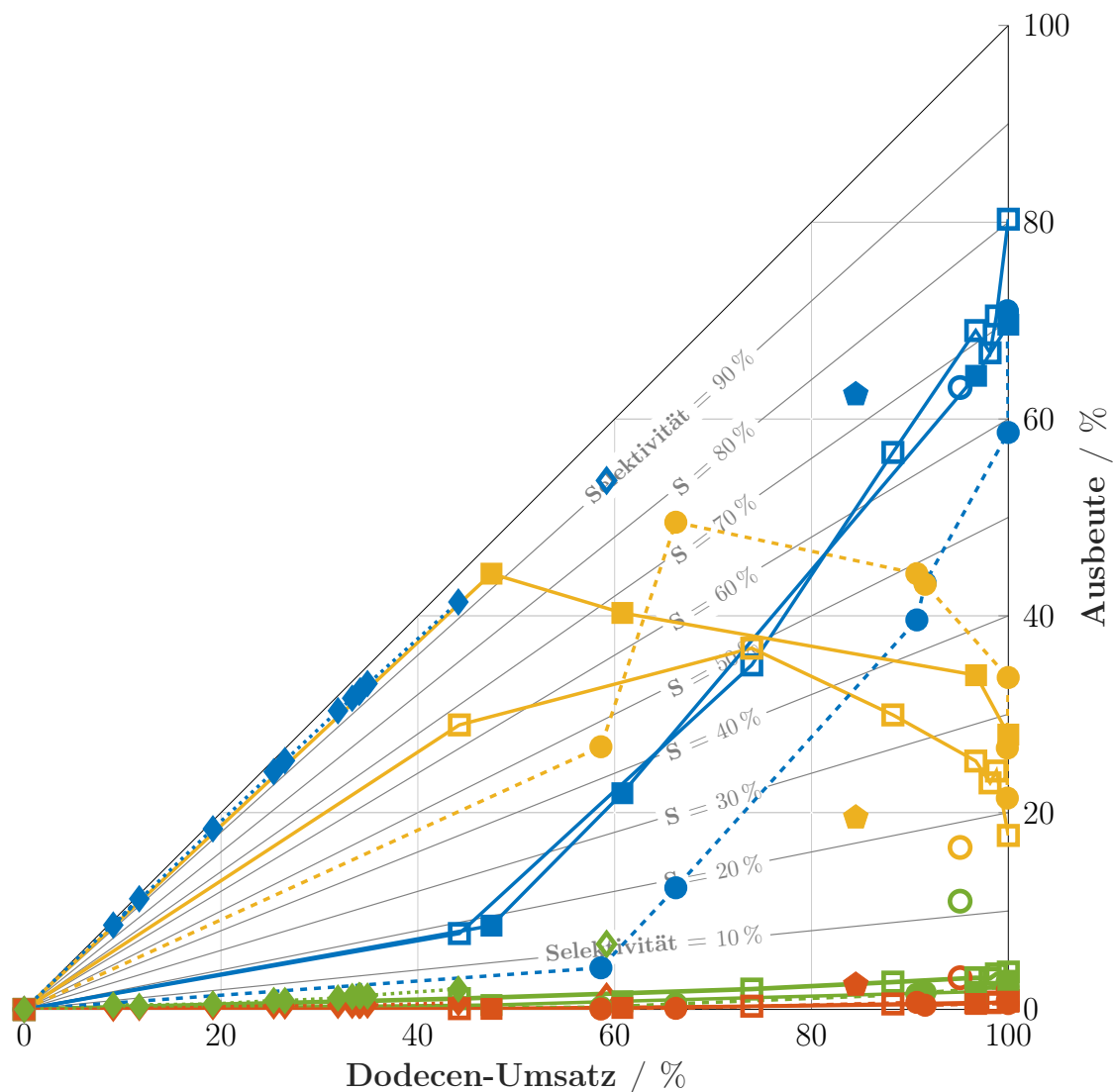
6. Vergleich der Reaktor-Tandems

Abschließend werden beide Reaktor-Tandems miteinander verglichen, um deren Vorzüge und Schwachstellen auszuloten. In dieser Gegenüberstellung werden neben den Umsätzen und Produktausbeuten auch die Konstruktion und Automatisierung mit einbezogen. Weiterhin wird, im Hinblick einer kommerziellen Nutzung, eine Betrachtung zur Maßstabsvergrößerung durchgeführt. Da in den beiden Reaktor-Tandems jeweils ein kontinuierlicher Rührkesselreaktor enthalten ist, wird dieser in diesem Vergleich weitestgehend außen vorgelassen. Generell können Rührkesselreaktoren als Arbeitspferd der chemischen Industrie betrachtet werden, weshalb die Konstruktion, Automatisierung und Maßstabsvergrößerung dieser Reaktorgeometrie keine ungewöhnlichen Tätigkeiten darstellen.

6.1. Reaktionsergebnis

Der Vergleich der Reaktionsergebnisse wird in der gleichen Form durchgeführt, wie in den beiden Abschnitten zuvor. Hierzu sind in Abb. 6.1 von allen durchgeführten Experimenten die Produktausbeuten über die Umsätze dargestellt. Zusätzlich wurden die Produktausbeuten von Dreimann et al. (2016b) in Abb. 6.1 eingefügt, die einen einzelnen kontinuierlichen Rührkesselreaktor nutzten.

Im Vergleich zu Dreimann et al. (2016b) wurden, ohne Nebenproduktrecyclestrom, mit den beiden optimalen Reaktor-Tandems und mit dem alleinigen Wendelrohrreaktor immer höhere 1-Dodecen-Umsätze erreicht. Gleiches gilt für die Tridecanal-Ausbeuten mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem, welche ebenfalls immer höher waren als die von Dreimann et al. (2016b). Mit dem zyklischen Semibatch-Reaktor-Tandem wurde bei gleicher Verweilzeit lediglich annähernd die gleiche Tridecanal-Ausbeute erreicht wie Dreimann et al. (2016b). Der Grund für die fehlende Verbesserung ist die niedrigere Reaktionszeit, die durch den Satzbetrieb des RSBR resultiert, da die Rüstzeit und die Verweilzeit im Flash-Pufferbehälter in der Gesamtverweilzeit berücksichtigt sind. Um die Reaktionszeit des RSBR-Tandems zu steigern, wurde die Verweilzeit im Experiment zur Realisierung der optimalen Re-



Experiment		Y_{iC13al}	Y_{iC12en}	Y_{iC13al}	Y_{nC12an}
HCTR-CSTR	nur HCTR ¹	●---●	●---●	●---●	●---●
	Nebenproduktrecycle $\Phi_{C12en} = 0,5^2$	◆---◆	N/A	◆---◆	◆---◆
	Opt. Bedingungen ¹	■---■	■---■	■---■	■---■
RSBR-CSTR	Langzeitexperiment ¹	○---○	○---○	○---○	○---○
	Nebenproduktrecycle $\Phi_{C12en} = 0,5^2$	◇---◇	N/A	◇---◇	◇---◇
	Opt. Bedingungen ^{1,3}	□---□	□---□	□---□	□---□
CSTR	Dreimann et al., 2016b ¹	◆	◆	◆	N/A

¹ Umsatz bezogen auf 1-Dodecen
² Umsatz bezogen auf 1-Dodecen und Dodecen-Isomere
³ Gesamtverweilzeit 90 min höher

Abbildung 6.1. Vergleich der Dodecen-Umsätze und Produkt-Ausbeuten zwischen beiden Reaktor-Tandems und mit Dreimann et al. (2016b).

aktionsführung auf 300 min erhöht. Hierdurch wurden 80 % des eingesetzten Olefins zum Zielprodukt umgesetzt, was der höchsten Zielproduktausbeute entspricht, die für die Hydroformylierung von 1-Dodecen in einer Miniplant unter Nutzung dieses thermomorphen Lösungsmittelsystems bisher erreicht wurde. Im Vergleich zur Tridecanal-Ausbeute von Dreimann et al. (2016b) entspricht dies einer Steigerung um 25 %. Diese Steigerung ist nicht nur auf die Erhöhung der Verweilzeit, sondern auch auf die optimierten Reaktionsbedingungen und das Reaktordesign zurückzuführen, da die Tridecanal-Ausbeute von Dreimann et al. (2016b) bereits während der Batch-Reaktionszeit von 39,2 min im SBR übertroffen wurde (siehe Abb. 5.9).

Ein Vergleich der Tridecanal-Verläufe mit optimierten Reaktionsbedingungen beider Tandems in Abb. 6.1 zeigt, dass diese bis zu einem Umsatz von knapp 90 % fast deckungsgleich sind. Hieraus ist ersichtlich, dass die Einflüsse durch die Reaktorgeometrien und der leicht unterschiedlichen Bedingungen bis zu diesem Umsatz kaum eine Rolle spielen. Ab diesem Umsatz kommt der höhere Wasserstoffanteil im RSBR zum Tragen, wodurch die Konzentration des aktiven Katalysators erhöht wird. Entlang des Wendelrohrreaktors kann die Zusammensetzung der Gasphase nicht geändert werden, weshalb weniger Olefin zu Tridecanal umgesetzt wird.

Die Gegenüberstellung aller Produktausbeuten in Abb. 6.1 veranschaulicht, dass die Isomerisierung der Olefine die Hauptnebenreaktion war. Die Bildung der unerwünschten verzweigten Aldehyde war trotz der hohen 1-Dodecen-Umsätze gering. Ebenso wurden, trotz der hohen Wasserstoffanteile im Rührkesselreaktor bei den Experimenten mit optimierten Bedingungen, niedrige Dodecan-Ausbeuten erreicht. Die Ergebnisse der Experimente mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom zeigen, dass mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor-Tandem eine deutlich höhere Tridecanal-Ausbeute erreicht wurde, als mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem, wobei die Zielproduktselektivität in beiden Fällen mehr als 90 % betrug. Da die Experimente in beiden Reaktor-Tandems unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, muss die geringe Tridecanal-Ausbeute auf die Reaktorgeometrie zurückzuführen sein. Der größte Unterschied zwischen den beiden Reaktordesigns ist, wie bereits in Abschnitt 4.4.2 erwähnt, die Rückvermischung. Der Inhalt des Semibatch-Reaktors ist komplett rückvermischt, während die Strömung durch den Wendelrohrreaktor als rückvermischungsfrei angesehen werden kann (Emig und Klemm, 2017). Hinweise darauf, dass die Rückvermischung bei hohen Konzentrationen von internen Olefinen förderlich ist, fanden Kaiser et al. (2017) bei der Fluss-Profil-Analyse zur Herleitung der beiden Reaktor-Tandems sowie Hentschel et al. (2014) bei der Gesamtprozessoptimierung. Experimentelle Untersuchungen zur Hydroformylierung oder zur isomerisierenden Hydroformylierung werden üblicherweise in gerührten Re-

Tabelle 6.1. Resultierende Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) der Experimente und Vergrößerungsfaktoren des Reaktorvolumens im Vergleich mit dem CSTR von Dreimann et al. (2016b).

Reaktorgeometrie	Experiment	RZA _{1C13al} [kg/l/s]	V/V _{CSTR} [l/l]
HCTR-CSTR	nur HCTR	2,75	2,03
	Nebenproduktrecycle $\Phi_{C12en} = 0,5$	1,37	1,59
	Opt. Bedingungen	2,75	1,59
RSBR-CSTR	Langzeitexperiment	2,58	1,62
	Nebenproduktrecycle $\Phi_{C12en} = 0,5$	1,99	1,62
	Opt. Bedingungen	2,63	1,62
CSTR	Dreimann et al. (2016b)	2,53	1

aktoren durchgeführt, weshalb diese Daten nicht zum Vergleich herangezogen werden können. Allgemein ist für Folge- und Parallelreaktionen bekannt, dass es Einflüsse der Durchmischung auf die Produktselektivität gibt (Bourne, 2003; Kraume, 2018), sodass die fehlende Rückvermischung im Wendelrohrreaktor als Ursache für die niedrige Tridecanal-Ausbeute nicht auszuschließen ist. Da zu dieser Thematik keine detaillierte Analyse durchgeführt wurde, kann nur festgehalten werden, dass mit dem rückvermischungsfreien Wendelrohrreaktor bei hohen Eingangskonzentrationen von Dodecen-Isomeren ein geringerer Umsatz und eine niedrigere Produktausbeute erreicht wird, als mit dem rückvermischten zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor.

Die Verbesserung des Reaktionsergebnisses wurde, neben der Optimierung der Reaktionsführung, auch durch den Einsatz von zwei Reaktoren erreicht, wodurch sich das genutzte Reaktorvolumen vergrößerte. Um die Auswirkung dieser Volumenvergrößerung auf die Produktivität aufzuzeigen, sind in Tab. 6.1 die Raum-Zeit-Ausbeuten für das Zielprodukt Tridecanal dargestellt. Anhand der Werte ist zu erkennen, dass die Raum-Zeit-Ausbeuten der beiden Reaktor-Tandems ohne Nebenproduktrecyclestrom immer größer sind, als die Raum-Zeit-Ausbeute Dreimann et al. (2016b), obwohl das 1,6 bis 2-fache Reaktorvolumen genutzt wurde.

Im Vergleich zwischen den beiden Tandems wurden mit dem HCTR-CSTR-Tandem höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht. Die Werte des zyklischen Semibatch-Reaktor-Tandems sind etwas geringer, da im Reaktorvolumen des RSBR auch die beiden Pufferbehälter berücksichtigt sind, obwohl in beiden Behältern kein Reaktionsfort-

schritt erreicht wird. Ohne diese beiden Behälter lägen die Raum-Zeit-Ausbeuten des RSBR-Tandems um knapp 35 % höher. Für den Semibatch-Reaktor selbst ergibt sich für das Experiment unter optimalen Bedingungen eine Raum-Zeit-Ausbeute von 5,71 kg/l/s. Dieser Wert ist fast doppelt so hoch wie der des alleinigen Wendelrohrreaktors, wodurch der SBR die höchste Produktivität besitzt.

Im Fall des Betriebes der beiden Reaktor-Tandems mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom sind die Raum-Zeit-Ausbeuten geringer als die von Dreimann et al. (2016b). Dies ist auf die niedrigen Umsätze zurückzuführen, welche bei den Experimenten erreicht worden sind.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit den beiden optimierten Reaktorgeometrien höhere Umsätze bei mindestens gleicher Tridecanal-Ausbeute erreicht werden können, als mit einem einzelnen Rührkesselreaktor. Ebenso wurden mit beiden Reaktor-Tandems höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht als mit einem einfachen CSTR, obwohl deutlich größere Reaktorvolumina verwendet worden sind.

6.2. Konstruktion

Die Konstruktion des Wendelrohrreaktors und des zyklischen Semibatch-Reaktors war hauptsächlich durch ihre unterschiedlichen Betriebsweisen geprägt. Zusätzlich musste durch den Einsatz des homogenen Katalysators und der Verwendung eines thermomorphen Lösungsmittelsystems zur Rückgewinnung des Katalysators sichergestellt werden, dass alle Bauelemente druckstabil sind und auf die entsprechende Temperatur beheizt werden können.

Die größte Herausforderung bei der Konstruktion des 290 m langen Wendelrohrreaktors war die Realisierung eines kompakten Designs. Dies gelang durch die Nutzung eines möglichst großen Rohrdurchmessers und der helixförmigen Aufwicklung des Rohres, wobei ein möglichst großer Wendeldurchmesser verwendet wurde. Durch Überlegungen zum Einfluss der Schwerkraft auf die Gas-Flüssig-Strömung (siehe Abschnitt 4.3) wurde der Reaktor vertikal ausgerichtet, sodass der Reaktor selbst nur 0,5 m breit, 0,5 m tief und 2,3 m hoch ist. Bei der Aufwicklung des Rohres musste darauf geachtet werden, dass das Rohr mit gleichbleibender Biegung straff um das Stützrohr gewickelt wurde. Um dies zu gewährleisten, wurde das Stützrohr als Spindel genutzt und das aufgewickelte Rohr mit Haltern am Stützrohr fixiert. Durch diese Halter wird weiterhin verhindert, dass sich das Rohr wieder abwickelt, wenn

die integrierten Rohrverbinder gelöst werden. Diese Verschraubungen wurden benötigt, um die Probeentnahmeleitungen zu integrieren und die Länge des Reaktors nach seiner Konstruktion noch verändern zu können.

Die beiden Massenstromregler für die Synthesegasversorgung, das Leitungsnetz für die Feedströme und ein druckfester Pufferbehälter zum Entleeren des Reaktors, wurden in einem abtrennbaren Gestell untergebracht, welches die gleichen Ausmaße besitzt wie der Reaktor. Nachteilig an dieser Aufteilung war, dass der Schaltkasten für die Prozesssteuerung getrennt untergebracht werden musste. Die Temperierung des Reaktors und aller relevanten Rohrleitungen konnte durch die Verwendung von elektrischen Heizbändern und Heizmanschetten realisiert werden.

Der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor musste deutlich kompakter konstruiert werden ($B \times H \times T$: $0,9 \times 2,0 \times 0,5$ m), damit dieser an die Technische Universität Dortmund transportiert und in den dortigen Miniplantaufbau integriert werden konnte. Durch den Betrieb außerhalb des Max-Planck-Instituts war bei der Auswahl der Baugruppen wichtig, dass diese CE-Konform sind, um den Reaktoraufbau nach dem EG-Konformitätsverfahren zertifizieren zu können. Während der Konstruktion war die funktionelle und platzsparende Anordnung der vielen notwendigen Baugruppen innerhalb des Grundgerüsts eine fortwährende Herausforderung. Der Reaktor wurde schließlich mittig angeordnet, wodurch je einer der beiden Pufferbehälter auf der rechten und linken Seite des SBR platziert werden konnte (siehe Abb. 5.1). Da für die beiden Pufferbehälter kein Rührorgan vorgesehen war, wurden die Behälter aus mehreren 1"-Fittings zusammengesetzt. Dies bietet weiterhin den Vorteil, dass beide Pufferbehälter einen hohen Schlankheitsgrad besitzen. Hierdurch wurde im Grundgerüst ausreichend Platz geschaffen, um neben dem Schaltkasten für die Prozesssteuerung auch die drei notwendigen Hochdruckkolbenpumpen zu integrieren. Insgesamt konnten durch diesen Aufbau alle Baugruppen des RSBR bis auf zwei Thermostate im Grundgerüst untergebracht werden.

Durch eine geschickte Verrohrung der Gasversorgung war es ausreichend, jeweils nur einen Massenstromregler für Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu installieren, um beide Pufferbehälter und den Reaktor mit Synthesegas versorgen zu können. Für die Beheizung aller Rohrleitungen und der beiden Pufferbehälter wurden, analog zum Wendelrohrreaktor, elektrische Heizbänder verwendet.

Zusammengefasst war die Konstruktion des RSBR weitaus komplexer als die des Wendelrohrreaktors. Dies ist hauptsächlich auf die zyklische Betriebsweise zurückzuführen, wodurch eine größere Anzahl an Apparaten und Behältern notwendig ist.

6.3. Automatisierung

Die Betriebsweise der beiden Reaktor-Tandems spiegelt sich auch in ihrer Automatisierung wider. Der Wendelrohrreaktor wird kontinuierlich durchströmt und ist daher komplett automatisiert. Diese Automatisierung war, durch die Installation einer kontinuierlichen Gasversorgung und von Temperaturreglern, vergleichsweise einfach zu realisieren.

Dagegen ist der zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor nur teilweise automatisiert. Der SBR selbst ist mit einer kontinuierlichen Gasversorgung und Temperaturregelung ausgestattet, deren Parameter im Betrieb durch eine Ablaufsteuerung automatisiert verändert werden können, um dynamische Steuervariablen zu realisieren. Für die Befüllung und Entleerung des Reaktors müssen jedoch viele Schritte manuell durchgeführt werden (siehe Abschnitt 5.2), wodurch der Betrieb des zyklischen Semibatch-Reaktors sehr aufwendig ist und es zu Bedienfehlern kommen kann. Die vollständige Automatisierung des Befüll- und Entleervorgangs ist grundsätzlich technisch realisierbar. Hierzu müssen Steuerköpfe für alle notwendigen Absperrhähne und eine Füllstandserfassung in den beiden Pufferbehältern nachgerüstet werden. Allerdings hat dies zur Folge, dass das Grundgerüst des Semibatch-Reaktors vergrößert werden muss.

Durch die Semi-Automatisierung des RSBR ist der Betrieb dieses Reaktors sehr viel aufwendiger und fehleranfälliger als der des Wendelrohrreaktors. Dieser Unterschied kann durch das Nachrüsten von Steuerköpfen und einer Füllstandsüberwachung der beiden Pufferbehälter ausnivelliert werden, sodass der Betrieb beider Reaktor-Tandems vollständig automatisiert abläuft.

6.4. Maßstabsvergrößerung

Im Hinblick auf einen Einsatz der beiden Reaktor-Tandems im kommerziellen Umfeld wird nachfolgend eine Scale-Up-Betrachtung durchgeführt. Für die gesamte Betrachtung muss im Hinterkopf behalten werden, dass aus dem jetzigen Miniplantmaßstab der beiden Reaktor-Tandems keine direkten Regeln für die Übertragung maßstabsabhängiger Verfahrensschritte, wie der Strömungszustand, die Mikro- und Makrovermischung und die Transportvorgänge gezogen werden können (Zlokarnik, 2000). Aus diesem Grund wird vielmehr eine allgemeine Betrachtung durchgeführt, um die prinzipielle Machbarkeit des Scale-Ups der beiden Reaktor-Tandems zu erörtern und die relevanten Größen und Herausforderungen zu identifizieren.

Im Fall des kontinuierlichen Rührkesselreaktors muss darauf geachtet werden, dass der Inhalt im großem Maßstab weiterhin gut vermischt ist und hohe Gas-Flüssig-Stofftransportraten herrschen. Zusätzlich muss eine ausreichende Wärmeübertragung sichergestellt werden, wofür eine zusätzliche Rohrschlange im Behälter vorgesehen werden kann. Die Homogenisierung des Inhaltes und die Begasung wurden im genutzten CSTR und im SBR von einem Begasungsrührer übernommen. Im größeren Maßstab ist die Begasung der Flüssigphase mittels Begasungsrührer meist unüblich, da die Begasungsrate mit der Drehfrequenz gekoppelt ist und daher für eine ausreichende Begasung hohe Leistungseinträge notwendig sind (Kraume, 2002). Aus diesen Gründen wird für hohe Begasungsraten meist ein Gasverteiler unterhalb des Rührers installiert, über welchem das Gas innerhalb des Reaktors mithilfe eines Verdichters zirkuliert wird. Durch diese Entkopplung der Begasung von der Homogenisierung muss das Rührwerk nur noch die letzte Aufgabe erfüllen. Für die Übertragung in den technischen Maßstab wird meist der Leistungseintrag pro Volumen oder die Rührerumfangsgeschwindigkeit beibehalten (Kraume, 2018).

Zur Maßstabsvergrößerung von Wendelrohrreaktoren wurden bereits im Abschnitt 4.2.3 einige Hinweise gegeben. Im Fall des in dieser Arbeit genutzten Helixreaktors muss zusätzlich beachtet werden, dass Kaiser et al. (2017) spezielle Anforderungen bezüglich der axialen Rückvermischung und zum Gas-Flüssig-Stofftransport stellten. Diese Vorgaben wurden umgesetzt, indem der Reaktor im Taylor-Strömungsregime betrieben wurde, welches sich durch hohe Gas-Flüssig-Stofftransportraten und minimaler axialer Rückvermischung auszeichnet. Damit sich diese Strömungsform ausbildet, ist neben der Strömungsgeschwindigkeit und der Oberflächenspannung der Gas- und Flüssigphase, auch der Durchmesser des Rohres entscheidend (Hessel et al., 2009). Im Zuge der Reaktorauslegung führten Kaiser et al. (2017) bereits Voruntersuchungen durch, um den maximalen Rohrdurchmesser zu ermitteln, in dem das genutzte thermomorphe Lösungsmittelsystem noch das Taylor-Strömungsregime ausbildet. Dieser maximale Durchmesser wurde im Anschluss für die Konstruktion des Wendelrohrreaktors verwendet, weshalb eine weitere Vergrößerung des Rohrdurchmessers zum Erhöhen der Produktionskapazität keine Option ist. Aus diesem Grund muss, zur Maßstabsvergrößerung des Wendelrohrreaktors, auf das Numbering-Up zurückgegriffen werden. Hierzu können zum einen mehrere Wendelrohrreaktoren parallel miteinander verschaltet werden, wobei alle Einzelreaktoren, analog zu einem Rohrbündelreaktor, zentralisiert mit Synthesegas und dem Reaktionsmedium versorgt werden. Zum anderen können mehrere Produktionsstränge mit

eigenständiger Versorgung von Synthesegas und dem Reaktionsmedium parallel und unabhängig voneinander betrieben werden. Dies bietet den Vorteil, dass die Produktionskapazität der Anlage durch Zu- und Abschalten der Stränge angepasst werden kann. Nachteilig an diesem Ansatz sind die deutlich höheren Investitionskosten für die notwendige Peripherie.

Für den nachgeschalteten Rührkesselreaktor bedeutet das Numbering-Up des Wendelrohrreaktors nicht, dass auch die Anzahl der CSTRs erhöht werden muss. Vielmehr können mehrere Wendelrohrreaktoren zusammen mit einem Rührkesselreaktor betrieben werden.

Im Gegensatz zum Wendelrohrreaktor ist die geometrische Skalierung zur Erhöhung der Produktionskapazität des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors möglich. Bei der Maßstabsvergrößerung des SBR muss, analog zum nachgeschalteten kontinuierlichen Rührkesselreaktor, darauf geachtet werden, dass der Inhalt des Reaktors ausreichend durchmischt ist und hinreichende Gas-Flüssig-Stofftransportraten herrschen. Für diese Umsetzung können die eingangs erwähnten Punkte für das Scale-Up des kontinuierlichen Rührkesselreaktors verwendet werden.

Durch die zyklische Betriebsweise müssen bei der Maßstabsvergrößerung des RSBR noch weitere Punkte beachtet werden. Für den Betriebsablauf bedeutet der größere Maßstab beispielsweise, dass die Zeitspannen für die Befüllung und Entleerung des Reaktors ansteigen. Gleiches gilt für die benötigte Zeit, um den Reaktor zu temperieren. Die Zeitspanne erhöht sich durch das sinkende Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis, wodurch zwangsweise auch die Betriebstrajektorien des Reaktors angepasst werden müssen. Bezüglich der beiden Pufferbehälter ist zu beachten, dass für beide Behälter ein Rührorgan vorgesehen werden sollte, damit eine homogene Temperierung des gesamten Inhaltes sichergestellt ist.

Ein Problem, welches mit größerem Maßstab des RSBR stärker in den Vordergrund tritt, ist das große Synthesegasvolumen, welches sich fortwährend in den beiden Pufferbehältern und nach dem Entleeren im Reaktor befindet. Aus sicherheitstechnischer Sichtweise sind größere Synthesegasvolumina immer kritisch zu bewerten und zu vermeiden, da beide Gase hoch toxisch und extrem entzündbar sind (GESTIS-Stoffdatenbank, 2020). Falls kein entsprechendes sicherheitstechnisches Konzept für den zyklischen Semibatch-Reaktor ausgearbeitet werden kann, könnte dies das Ausschlusskriterium für die Überführung in den technischen Maßstab sein.

Die durchgeführte Scale-Up Betrachtung zeigt, dass unterschiedliche Strategien notwendig sind, um die Produktionskapazität der Reaktor-Tandems zu steigern. Durch das Strömungsregime, in dem der Wendelrohrreaktor betrieben wird, kann keine geometrische Skalierung des Rohrreaktors vorgenommen werden, weshalb der Numbering-Up-Ansatz weiterverfolgt werden muss. Im Gegensatz dazu kann der Maßstab des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors vergrößert werden. Mit zunehmendem Maßstab muss aber beachtet werden, dass sich das fortwährend im Reaktoraufbau befindende Synthesegasvolumen ebenfalls vergrößert und damit zum sicherheitstechnischen Problem werden kann.

6.5. Schlussfolgerung

Nach der systematischen Gegenüberstellung der beiden Reaktor-Tandems stellt sich abschließend die Frage, welches der beiden Tandems geeigneter für die Hydroformylierung von 1-Dodecen ist. Im Vergleich zu einem einzelnen Rührkesselreaktor konnte gezeigt werden, dass mit den Reaktor-Tandems und der Verwendung von optimierten Reaktionsparametern höhere Umsätze und höhere Ausbeuten des Zielproduktes erreicht wurden. Diese Verbesserung wurde durch eine Desintegration erreicht, wodurch eine größere Anzahl von Freiheitsgraden zur Verfügung steht. Durch diese Freiheitsgrade können, wie in der Analyse des Reaktionsnetzwerkes in Abschnitt 3.4 gezeigt, einzelne Teilreaktionen in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes zielgerichtet gehemmt oder gefördert werden, wodurch insgesamt eine größere Substratmenge zum Zielprodukt umgesetzt wird. Eine solche Desintegration und damit die Nutzung mehrerer Reaktoren ist in der chemischen Industrie nicht unüblich. In manchen Fällen, wie der Polymerisation sind mehrere in Reihe geschaltete Reaktoren sogar erforderlich um eine ausreichende Wärmeabfuhr durch die sich ändernden Stoffparameter sicherzustellen (Keim, 2006). Für andere Anwendungen wie im homogen katalysierten Dimersol G Prozess wird durch einen nachgeschalteten Rohrreaktor die Verweilzeit und damit der Umsatz weiter erhöht (Behr, 2008; Cornils et al., 2017).

Auf Basis der Produktausbeuten und Umsätze, die in den untersuchten Szenarien mit beiden Reaktor-Tandems erreicht wurden (siehe Abb. 6.1), kann geschlossen werden, dass der zyklische Semibatch-Reaktor gefolgt vom Rührkesselreaktor das geeignetere Reaktordesign für die Hydroformylierung von 1-Dodecen ist. Der Grund hierfür ist der geringe Umsatz, der mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom erreicht wurde. Daher ist bei der Integration des HCTR-CSTR-Tandems in den Gesamtprozess mit kontinuierlicher Rückführung der

synthetisierten Dodecen-Isomere damit zu rechnen, dass diese den 1-Dodecen-Umsatz ebenso negativ beeinflussen. Dies demonstriert, dass bei einer Optimierung der Reaktionsführung immer alle anderen Prozessebenen (siehe Abb. 2.5) berücksichtigt werden müssen. Trotz des großen Einflusses der Dodecen-Isomere auf den Umsatz im HCTR-CSTR-Tandem besteht innerhalb des Gesamtprozesses aber eine Möglichkeit den Umsatz zu steigern, indem die Verweilzeit im nachgeschalteten Rührkesselreaktor erhöht wird. Durch die größere Zeitspanne werden im CSTR mehr Dodecen-Isomere rückisomerisiert und zum Zielprodukt umgesetzt, sodass daraus eine höhere Tridecanal-Ausbeute resultiert. Dies wurde im Experiment zur Realisierung der optimalen Reaktionsführung mit dem RSBR-CSTR-Tandem demonstriert, bei dem die Verweilzeit von 210 min auf 300 min erhöht wurde, um die durch den Satzbetrieb verringerte Reaktionszeit zu steigern. Daraus ist ersichtlich, dass das Wendelrohrreaktor-Tandem nicht zwangsläufig auf Basis des Reaktionsergebnisses aussortiert werden muss, weshalb für die Beantwortung der eingangs gestellten Frage weitere Parameter mit einbezogen werden müssen.

Die Betrachtung der Prozessgrundfließbilder in Abb. 4.11 und Abb. 5.4 sowie der R&I-Fließbilder in Abb. 4.2 und Abb. 5.2 beider Reaktor-Tandems zeigt, dass der RSBR-CSTR-Aufbau durch die zyklische Betriebsweise deutlich komplexer ist. Aus diesem Grund und durch die fehlende Automatisierung war der Betrieb des RSBR-Tandems weitaus aufwendiger als der Betrieb des Wendelrohrreaktors. Die fehlende Automatisierung wird hier nicht weiter berücksichtigt da es wie in Abschnitt 6.3 dargelegt technisch möglich ist, den kompletten Betriebsablauf automatisiert durchzuführen. Dennoch bringt die zyklische Betriebsweise auch Nachteile mit sich, da alle Baugruppen fortwährend Wechselbeanspruchungen hinsichtlich Druck und Temperatur ausgesetzt sind. Aus diesem Grund ist der Verschleiß des zyklischen Semibatch-Reaktors deutlich höher einzuordnen als die Abnutzung, welche während des Betriebes des Wendelrohrreaktors auftritt. Dieser Verschleiß kam während der durchgeführten Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Tragen, wird aber eine Rolle spielen, falls der RSBR in den technischen Maßstab überführt und über lange Zeiträume betrieben wird.

Die Betriebsweise des zyklischen Semibatch-Reaktors bringt, im Vergleich zum Wendelrohrreaktor, auch Vorteile. Beispielsweise können die Reaktionsbedingungen fortwährend und kontinuierlich im Betrieb angepasst werden, um Qualitätsschwankungen der Rohstoffe auszugleichen oder die Reaktionsführung weiter zu optimieren. Dagegen bietet der HCTR nur die Möglichkeit, die Reaktionstemperatur entlang des Reaktors in diskreten Zonen anzupassen, um Schwankungen der Rohstoffqualität auszugleichen. Aus diesem Grund ist das RSBR-Tandem deutlich flexibler als das Wendelrohrreaktor-Tandem.

Die durchgeführte Scale-Up-Betrachtung der beiden Reaktor-Tandems zeigte, dass es grundsätzlich möglich ist, beide Tandems in den technischen Maßstab zu überführen. Hierzu müssen aufgrund der speziellen Anforderungen durch die Strömungsform im Wendelrohrreaktor aber unterschiedliche Strategien gewählt werden. Durch die Abhängigkeit der Taylor-Strömung vom Rohrdurchmesser ist es nicht möglich, dieses Strömungsregime beizubehalten, während der Rohrdurchmesser skaliert wird um größere Durchsätze zu ermöglichen. Aus diesem Grund müssen mehrere Wendelrohrreaktoren simultan betrieben werden um größere Produktionskapazitäten zu schaffen, was jedoch eine enorme Steigerung der Investitionskosten mit sich bringt. Im Gegensatz dazu kann eine geometrische Skalierung des zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors durchgeführt werden. Mit der Überführung des RSBR in den technischen Maßstab tritt allerdings ein sicherheitstechnisches Problem immer stärker in den Vordergrund, da sich während des Betriebes fortwährend ein großes Synthesegasvolumen innerhalb der Anlage befindet, welches zum K. O.-Kriterium des RSBR-Tandems werden kann.

Die Diskussion zeigt, dass beide Reaktorgeometrien ihre Vorzüge und Nachteile besitzen. Das weniger flexible Wendelrohrreaktor-Tandem kann einfach realisiert werden, ist durch seine kontinuierliche Betriebsweise äußerst robust und sicherheitstechnisch als unkritisch einzuordnen. Nachteilig am Wendelrohrreaktor ist die limitierte Produktionskapazität, welche nur durch den Parallelbetrieb mehrerer Reaktoren gesteigert werden kann. Zusätzlich sollte der HCTR aufgrund seiner geringen Rückvermischung nur für die Hydroformylierung von terminalen Olefinen eingesetzt werden. Das zyklisch betriebene Semibatch-Reaktor-Tandem ist deutlich flexibler, da die Reaktionsparameter fortwährend angepasst werden können. Durch die komplette Rückvermischung im SBR eignet sich das RSBR-CSTR-Tandem auch für die isomerisierende Hydroformylierung. Weiterhin ist, unter der Bedingung eines ausreichenden Sicherheitskonzeptes, die geometrische Skalierung dieses Reaktor-Tandems möglich, wobei durch die Betriebsweise mit einem deutlich höheren Verschleiß der Baugruppen zu rechnen ist.

Zusammenfassend kann daraus geschlossen werden, dass das Wendelrohrreaktor-Tandem besser geeignet ist, wenn ein kontinuierlich betriebener und robuster Prozess angestrebt wird. Dahingegen ist das Tandem mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor besser geeignet, wenn im kleinen bis mittleren Produktionsmaßstab Rohstoffe mit schwankenden Qualitätsstandards zu Produkten mit höchster Qualität verarbeitet werden müssen.

Teil IV.

Zusammenfassung und Ausblick

7.1. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Reaktor-Tandems für die Hydroformylierung von 1-Dodecen apparativ realisiert, experimentell charakterisiert und miteinander verglichen. Die Tandems wurden von Kaiser et al. (2017) computergestützt ausgelegt und ermöglichen mittels zusätzlicher Freiheitsgrade eine optimierte Reaktionsführung, sodass zielgerichtet die Selektivität zum linearen Aldehyd Tridecanal bei hohen Umsätzen maximiert wird. Bei den beiden Tandems handelt es sich zum einen um einen Wendelrohrreaktor gefolgt von einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor und zum anderen um einen zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor mit nachgeschaltetem CSTR. Die Reaktoren wurden nach den Spezifikationen von Kaiser et al. (2017) im Miniplantmaßstab konstruiert und kontinuierlich mit geschlossenem Katalysatorkreislaufstrom betrieben, um verschiedene Fragestellungen zu beantworten. Dabei wurden die Parameter der experimentellen Untersuchungen so gewählt, dass die Ergebnisse beider Reaktor-Tandems miteinander vergleichbar sind und zusätzlich eine Gegenüberstellung zum bisherigen Benchmark-Prozess ermöglicht wurde, bei dem ein einzelner Rührkesselreaktor verwendet worden ist. Für die Rückgewinnung des hochselektiven Rhodium-Katalysators wurde ein thermomorphes Lösungsmittelsystem genutzt, wodurch das Lösungsmittel, welches den homogenen Katalysator enthält, nach der Reaktion mittels Flüssig/Flüssig-Trennung separiert und kontinuierlich zurückgeführt werden kann.

Für die Umsetzung der optimalen Reaktionsführung wurde der Wendelrohrreaktor so ausgelegt, dass der Reaktor im segmentierten Taylor-Strömungsregime betrieben werden konnte. Durch die helixförmige Aufwicklung des 290 m langen Rohrreaktors wird außerdem die radiale Durchmischung der Strömung intensiviert und eine sehr kompakte Bauweise ermöglicht. Der Reaktor wurde mit mehreren Heizzonen ausgestattet, wodurch die Reaktortemperatur in diskreten Längenabschnitten optimal angepasst werden konnte. Die optimale Reaktionsführung wurde mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor kontinuierlich umgesetzt, da das Reaktordesign eine dynamische Änderung der Reaktionsparameter ermöglichte. Damit dieser Satzreaktor innerhalb eines kontinuierlichen Prozesses betrieben werden konnte, wurden zwei Pufferbehälter installiert, wodurch das RSBR-CSTR-Tandem deutlich komplexer aufgebaut ist als das Wendelrohrreaktor-Tandem.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen im Vergleich zu einem einzelnen Rührkesselreaktor, dass der 1-Dodecen Umsatz und die Tridecanal Ausbeute mit beiden Reaktor-Tandems um je bis zu 25 % gesteigert werden kann. Zusätzlich wurden mit beiden Tandems höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht als mit dem einzelnen CSTR obwohl deutlich größere Reaktorvolumina genutzt wurden.

Die abschließende Gegenüberstellung der Reaktor-Tandems deckte deren Vorzüge und Nachteile auf. Das Wendelrohrreaktor-Tandem ist einfach zu realisieren und äußerst robust im Betrieb, jedoch ist die Steigerung der Produktionskapazität nur über den Parallelbetrieb von mehreren Reaktoren möglich. Allerdings sollte der Rohrreaktor durch die fehlende Rückvermischung nur für die Hydroformylierung terminaler Olefine verwendet werden. Das RSBR-CSTR-Tandem ist dagegen deutlich flexibler im Betrieb, da die Reaktionsbedingungen fortwährend nachjustiert werden können. Weiterhin ist eine geometrische Skalierung des Reaktoraufbaus möglich. Aus sicherheitstechnischer Sichtweise muss dabei stets das große Synthesegasvolumen beachtet werden, welches sich fortwährend im Reaktoraufbau befindet.

Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, dass das Wendelrohrreaktor-Tandem bevorzugt werden sollte, falls ein robuster und kontinuierlich betriebener Prozess angestrebt wird. Im Fall von schwankenden Rohstoffqualitäten und hohen Dodecen-Isomer-Anteilen ist das Tandem mit dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor zu empfehlen.

7.2. Ausblick

Das in dieser Arbeit entstandene experimentelle Setup wurde von Anfang an sehr flexibel und in modularer Bauweise konstruiert, wodurch die Reaktoren auch einzeln betrieben oder beliebig miteinander verschaltet werden können. Durch diese hohe Flexibilität kann der Miniplantaufbau ohne größere Umbaumaßnahmen für weitere Untersuchungen verwendet werden, wozu nachfolgend einige Anregungen zusammengetragen sind:

- Hydroformylierung von anderen Substraten:
Beide Reaktor-Tandems können selbstverständlich auch für die Hydroformylierung von Olefinen mit kürzeren oder längeren Methylenketten verwendet werden. Im Hinblick auf eine Umstellung auf nachwachsende Oleo-Rohstoffe wäre eine Überprüfung zur Übertragbarkeit der abgeleiteten Strategien zur nachhaltigen Verbesserung des Reaktionsergebnisses auf andere Substrate zielführend.
- Weitere homogen katalysierte Reaktionen:
Homogene Katalysatoren bieten ein enormes Potential um chemische Produkte hochselektiv herzustellen. Werden zusätzlich die Richtlinien der nachhaltigen Chemie mit einbezogen und nachwachsende Rohstoffe genutzt, können zukunftsträchtige Prozesse entwickelt werden. Das experimentelle Setup kann dazu eingesetzt werden, um die Machbarkeit solcher Prozesse zu demonstrieren,

wobei zur Rückgewinnung des homogenen Katalysators weiter thermomorphe Lösungsmittelsysteme verwendet werden können. Als Modellreaktionen würden sich beispielsweise selektive Hydrierungen, Metathese-Reaktionen, Telomerisierungen, Aminierungen oder auch Tandem-Reaktionen wie die Hydroaminomethylierung anbieten. Die Aminierungsreaktionen sind hierbei hervorzuheben, da beide Reaktionen im Zuge der dritten Förderperiode des InPROMPT-SFBs näher untersucht werden.

- Lösungsmittelscreening:

In dieser Arbeit wurde ein thermomorphes Lösungsmittelsystem bestehend aus n-Decan, n,n-Dimethylformamid und 1-Dodecen verwendet. DMF wurde in der Europäischen Chemikalienverordnung (REACH) als Reproduktionstoxisch eingestuft und in die Liste von besonders besorgniserregenden Stoffen aufgenommen (ECHA, 2012). Aus diesem Grund ist damit zu rechnen, dass der Einsatz von DMF in naher Zukunft eingeschränkt bzw. unterbunden wird weshalb es von großem Interesse ist einen Ersatz zu finden. Im Zuge der Arbeiten von McBride und Sundmacher (2015) sowie McBride et al. (2016) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. K. Sundmacher bereits ein Ansatz entwickelt um TMS-Komponenten computergestützt auszuwählen. Diese Lösungsmittelkandidaten müssen auf ihre Praxistauglichkeit getestet werden, wozu das experimentelle Setup sehr gut verwendet werden kann.

- Industrie 4.0:

Im Hinblick auf die angestrebte Digitalisierung und Vernetzung chemischer Produktionsprozesse werden immer mehr Daten anfallen, die zielgerichtet von smarten Algorithmen verarbeitet und analysiert werden müssen. Für die Entwicklung dieser Algorithmen werden zukunftssträchtige Beispielprozesse benötigt, wie der Hydroformylierungsprozess welcher in dieser Arbeit untersucht wurde. Auf Grundlage dessen und der Tatsache, dass bereits Vorarbeiten für die Anbindung der notwendigen Prozessanalysetechnik in Form der Infrarotspektroskopie (siehe Anhang E.3) durchgeführt wurden, würde es sich anbieten, die Miniplant hierzu einzusetzen.

Neben diesen Anregungen wurden bereits die Planungen abgeschlossen um den zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor in einem größeren Maßstab (1,0l Reaktorvolumen) für die reduktive Aminierung von 1-Undecanal unter Nutzung eines mizellaren Lösungsmittelsystems einzusetzen. Hierzu wird der bereits vorhandene Rührkesselreaktor in der MLS-Miniplant der Technischen Universität Berlin (siehe Illner et al.

(2018) und Pogrzeba et al. (2015)) mit zwei Pufferbehältern ausgerüstet, um den zyklischen Betrieb zu ermöglichen. Weiterhin haben bereits die Arbeiten begonnen, um den in dieser Arbeit konstruierten der zyklische Semibatch-Reaktor (siehe Abb. 5.1) komplett zu automatisieren, sodass für das Entleeren und neu Befüllen des SBR keine manuellen Eingriffe mehr notwendig sind. Hierzu werden alle relevanten Absperrhähne mit pneumatischen Steuerköpfen ausgerüstet und mehrere Vibrationsgrenzschafter in die beiden Pufferbehälter integriert, um den Füllstand an diskreten Stellen zu erfassen.

Verzeichnisse

Literatur

- Alsmeyer, F., H.-J. Kloß und W. Marquardt (2004). „Indirect spectral hard modeling for the analysis of reactive and interacting mixtures“. In: *Applied Spectroscopy* 58, S. 975–985. DOI: [10.1366/0003702041655368](https://doi.org/10.1366/0003702041655368) (siehe S. [203](#)).
- Alsmeyer, F. und W. Marquardt (2004). „Automatic generation of peak-shaped models“. In: *Applied Spectroscopy* 58, S. 986–994. DOI: [10.1366/0003702041655421](https://doi.org/10.1366/0003702041655421) (siehe S. [203](#)).
- Aris, R. und G. I. Taylor (1956). „On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 235.1200, S. 67–77. DOI: [10.1098/rspa.1956.0065](https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0065) (siehe S. [72](#), [76](#)).
- Awwad, A., R. Xin, Z. Dong, M. Ebadian und H. Soliman (1995). „Flow patterns and pressure drop in air/water two-phase flow in horizontal helicoidal pipes“. In: *Journal of Fluids Engineering* 117 (4), S. 720–726. DOI: [10.1115/1.2817328](https://doi.org/10.1115/1.2817328) (siehe S. [66](#), [67](#)).
- Baerns, M., A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken (2006). *Technische Chemie*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA Weinheim. ISBN: 978-3-527-31000-5 (siehe S. [14](#), [73](#), [76](#), [79](#)).
- Bahrman, H., H. Bach und G. D. Frey (2013). „Oxo Synthesis“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc, S. 1–8. ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: [10.1002/14356007.a18_321.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a18_321.pub2) (siehe S. [17](#), [60](#)).
- Banerjee, S., E. Rhodes und D. S. Scott (1967). „Film inversion of cocurrent two-phase flow in helical coils“. In: *AIChE Journal* 13.1, S. 189–191. DOI: [10.1002/aic.690130137](https://doi.org/10.1002/aic.690130137) (siehe S. [65](#)).
- Banerjee, S., D. S. Scott und E. Rhodes (1970). „Studies on cocurrent gas-liquid flow in helically coiled tubes. II. Theory and experiments on turbulent mass transfer with and without chemical reaction“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 48.5, S. 542–551. DOI: [10.1002/cjce.5450480512](https://doi.org/10.1002/cjce.5450480512) (siehe S. [69](#)).
- Banerjee, Sanjoy, Edward Rhodes und Donald S. Scott (1969). „Studies on cocurrent gas-liquid flow in helically coiled tubes. I. Flow patterns, pressure drop and hold-up“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 47.5, S. 445–453. DOI: [10.1002/cjce.5450470509](https://doi.org/10.1002/cjce.5450470509) (siehe S. [66](#), [67](#)).

- Behr, A. (2000). „Ziegler Processes“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: [10.1002/14356007.a28_505](https://doi.org/10.1002/14356007.a28_505) (siehe S. 14).
- (2008). *Angewandte homogene Katalyse*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA Weinheim. ISBN: 978-3-527-31666-3 (siehe S. 13–16, 20, 22, 132).
- Behr, A. und C. Fängewisch (2002). „Temperature-Dependent Multicomponent Solvent Systems - An Alternative Concept for Recycling Homogeneous Catalysts“. In: *Chemical Engineering & Technology* 25, S. 143–147. DOI: [10.1002/1521-4125\(200202\)25:2<143::AID-CEAT143>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200202)25:2<143::AID-CEAT143>3.0.CO;2-0) (siehe S. 21).
- Behr, A., G. Henze, L. Johnen und C. Awungacha (2008). „Advances in thermomorphic liquid/liquid recycling of homogeneous transition metal catalysts“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 285, S. 20–28. DOI: [10.1016/j.molcata.2008.01.021](https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.01.021) (siehe S. 21, 22).
- Behr, A., G. Henze, D. Obst und B. Turkowski (2005). „Selection process of new solvents in temperature-dependent multi-component solvent systems and its application in isomerising hydroformylation“. In: *Green Chemistry* 7, S. 645–649. DOI: [10.1039/B508032K](https://doi.org/10.1039/B508032K) (siehe S. 22).
- Behr, A., A. Kleyensteiber und M. Becker (2013). „A novel approach to selecting thermomorphic multicomponent solvent systems (TMS) for hydroaminomethylation reactions“. In: *Chemical Engineering and Processing* 69, S. 15–23. DOI: [10.1016/j.cep.2013.01.013](https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.01.013) (siehe S. 21).
- Behr, A. und T. Seidensticker (2018). *Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe. Vorkommen, Konversion, Verwendung*. Springer Spektrum. ISBN: 978-3-662-55255-1. DOI: [10.1007/978-3-662-55255-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-55255-1) (siehe S. 4, 14, 30).
- Beller, M., B. Cornils, C. D. Frohning und C. W. Kohlpaintner (1995). „Progress in hydroformylation and carbonylation“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 104.1, S. 17–85. DOI: [10.1016/1381-1169\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00130-1) (siehe S. 17).
- Betriebsanleitung HFSB_D* (2017). Version 1.1. Bedienungsanleitung, Technische Dokumentation. Hersteller: Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme, Abteilung Prozesstechnik, Sandtorstr. 1, 39106 Magdeburg, S. 1–253 (siehe S. 103).
- Bianza, J., K. U. Künnemann, T. Gaide, A. J. Vorholt, T. Seidensticker, J. M. Dreimann und D. Vogt (2019). „Thermomorphic Multiphase Systems - Switchable Solvent Mixtures for the Recovery of Homogeneous Catalysts in Batch and Flow

- Processes“. In: *Chemistry – A European Journal* 25, S. 11586–11608. DOI: [10.1002/chem.201902154](https://doi.org/10.1002/chem.201902154) (siehe S. [20](#), [21](#)).
- Bohnen, H.-W. und B. Cornils (2002). „Hydroformylation of Alkenes: An industrial view of the Status and Importance“. In: *Advanced Catalysis* 47, S. 1–64. DOI: [10.1016/S0360-0564\(02\)47005-8](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47005-8) (siehe S. [13](#), [14](#), [17–19](#), [60](#)).
- Börner, A. und R. Franke (2016). *Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis*. Bd. 1,2. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-3-527-67796-2. DOI: [10.1002/9783527677931](https://doi.org/10.1002/9783527677931) (siehe S. [13–16](#), [18](#), [19](#)).
- Bourne, J. R. (2003). „Mixing and the Selectivity of Chemical Reactions“. In: *Organic Process Research & Development* 7.4, S. 471–508. DOI: [10.1021/op020074q](https://doi.org/10.1021/op020074q) (siehe S. [126](#)).
- Bruice, P. Y. (2007). *Organische Chemie*. 5. Aufl. Pearson Studium. ISBN: 978-3-827-37190-4 (siehe S. [202](#)).
- Brunsch, Y. (2013). „Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling für die homogen katalysierte Hydroformylierung langkettiger Alkene“. Dissertation. Technische Universität Dortmund (siehe S. [35](#)).
- Brunsch, Y. und A. Behr (2013). „Temperature-Controlled Catalyst Recycling in Homogeneous Transition-Metal Catalysis: Minimization of Catalyst Leaching“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 52, S. 1586–1589. DOI: [10.1002/anie.201208667](https://doi.org/10.1002/anie.201208667) (siehe S. [34](#)).
- Castelain, C., A. Mokrani, P. Legentilhomme und H. Peerhossaini (1997). „Residence time distribution in twisted pipe flows: helically coiled system and chaotic system“. In: *Experiments in Fluids* 22, S. 359–368. DOI: [10.1007/s003480050061](https://doi.org/10.1007/s003480050061) (siehe S. [72](#)).
- Charpentier, J.-C. (1981). „Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors“. In: Hrsg. von T. B. Drew, G. R. Cokelet, J. W. Hoopes und T. Vermeulen. Bd. 11. *Advances in Chemical Engineering*. Academic Press, S. 1–133. DOI: [10.1016/S0065-2377\(08\)60025-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(08)60025-3) (siehe S. [69](#)).
- Cornils, B., A. Börner, R. Franke, B. Zhang, E. Wiebus und K. Schmid (2017). In: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-3-527-65173-3. DOI: [10.1002/9783527651733](https://doi.org/10.1002/9783527651733) (siehe S. [13–16](#), [132](#)).

- Cornils, B., W. A. Herrmann, M. Muhler und C. H. Wong, Hrsg. (2007). *Catalysis from A to Z*. 3. Aufl. 1-3 Bde. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-3-527-31438-6 (siehe S. 18).
- Cornils, B., W.A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Meckling, H. Olivier-Bourbigou und D. Vogt, Hrsg. (2005). *Multiphase Homogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA Weinheim. ISBN: 3-527-30721-4 (siehe S. 19, 20).
- Czop, V., D. Barbier und S. Dong (1994). „Pressure drop, void fraction and shear stress measurements in an adiabatic two-phase flow in a coiled tube“. In: *Nuclear Engineering and Design* 149.1, S. 323–333. DOI: [10.1016/0029-5493\(94\)90298-4](https://doi.org/10.1016/0029-5493(94)90298-4) (siehe S. 66).
- Dean, W. R. (1927). „XVI. Note on the motion of fluid in a curved pipe“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 4.20, S. 208–223. DOI: [10.1080/14786440708564324](https://doi.org/10.1080/14786440708564324) (siehe S. 62).
- (1928). „LXXII. The stream-line motion of fluid in a curved pipe (Second paper)“. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 5.30, S. 673–695. DOI: [10.1080/14786440408564513](https://doi.org/10.1080/14786440408564513) (siehe S. 62).
- Deibele, L. und R. Dohrn, Hrsg. (2006). *Miniplant-Technik*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-60902-4. DOI: [10.1002/3527609024](https://doi.org/10.1002/3527609024) (siehe S. 25).
- Dreimann, J. (18. Aug. 2018). *Persönliche Kommunikation am 18.08.2018* (siehe S. 36).
- Dreimann, J. M., T. A. Faßbach, S. Fuchs, M. R. L. Fürst, T. Gaide, R. Kuhlmann, K. A. Ostrowski, A. Stadler, T. Seidensticker, D. Vogelsang, H. W. F. Warmeling und A. J. Vorholt (2017). „Vom Laborkuriosum zum kontinuierlichen Prozess: Die Entwicklung thermomorpher Lösungsmittelsysteme“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89.3, S. 252–262. DOI: [10.1002/cite.201600119](https://doi.org/10.1002/cite.201600119) (siehe S. 20).
- Dreimann, J. M., H. Warmeling, J. N. Weimann, K. Künemann, A. Behr und A. J. Vorholt (2016a). „Increasing selectivity of the hydroformylation in a miniplant: catalyst, solvent and olefin recycle in two loops“. In: *AIChE Journal* 62, S. 4377–4383. DOI: [10.1002/aic.15345](https://doi.org/10.1002/aic.15345) (siehe S. 36, 87).
- Dreimann, J., P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr und A. Górak (2016b). „Highly integrated reactor-separator systems for the recycling of homogeneous catalysts“. In: *Chemical Engineering and Processing* 99, S. 124–131. DOI: [10.1016/j.cep.2015.07.019](https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.019) (siehe S. 36, 81, 85, 87, 95, 97–99, 120, 121, 123–127, 201).

- Dümbgen, G. und D. Neubauer (1969). „Großtechnische Herstellung von Oxo-Alkoholen aus Propylen in der BASF“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 41.17, S. 974–980. DOI: [10.1002/cite.330411708](https://doi.org/10.1002/cite.330411708) (siehe S. 18).
- ECHA (2012). *Support document for identification of n,n-Dimethylformamid as a substance of very high concern because of its CMR properties*. Europäische Chemikalienagentur. URL: <https://echa.europa.eu/documents/10162/3f575bea-5a96-4f18-a110-d294d37422c7> (besucht am 26.02.2020) (siehe S. 139).
- Emenike, V., X. Xie, R. Schenkendorf, A. C. Spiess und U. Krewer (2019). „Robust dynamic optimization of enzyme-catalyzed carboligation: A point estimate-based back-off approach“. In: *Computers & Chemical Engineering* 121, S. 232–247. ISSN: 0098-1354. DOI: [10.1016/j.compchemeng.2018.10.006](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.10.006) (siehe S. 26).
- Emig, G. und E. Klemm (2017). *Chemische Reaktionstechnik*. 6. Aufl. Springer Vieweg. ISBN: 978-3-662-49268-0. DOI: [10.1007/978-3-662-49268-0](https://doi.org/10.1007/978-3-662-49268-0) (siehe S. 80, 125).
- Evans, D., J. A. Osborn und G. Wilkinson (1968). „Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts“. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* (0), S. 3133–3142. DOI: [10.1039/J19680003133](https://doi.org/10.1039/J19680003133) (siehe S. 16, 35).
- Fachgruppe Prozesstechnik am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg (2019). *Forschungsstrategie der Fachgruppe Prozesstechnik*. URL: <https://www.mpi-magdeburg.mpg.de/pse> (besucht am 30.07.2019) (siehe S. 23).
- Franke, R., D. Selent und A. Börner (2012). „Applied Hydroformylation“. In: *Chemical Reviews* 112.11, S. 5675–5732. ISSN: 0009-2665. DOI: [10.1021/cr3001803](https://doi.org/10.1021/cr3001803) (siehe S. 13, 16).
- Freund, H., A. Peschel und K. Sundmacher (2011). „Modellgestützter Reaktorentwurf auf Basis der optimalen Reaktionsführung“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (4), S. 420–426. DOI: [10.1002/cite.201000195](https://doi.org/10.1002/cite.201000195) (siehe S. 26).
- Freund, H. und K. Sundmacher (2008). „Towards a methodology for the systematic analysis and design of efficient chemical processes: Part 1. From unit operations to elementary process functions“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47.12, S. 2051–2060. DOI: [10.1016/j.cep.2008.07.011](https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.07.011) (siehe S. 25, 26).

- Freund, H. und K. Sundmacher (2011). „Process Intensification, 1. Fundamentals and Molecular Level“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., S. 1–23. ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: [10.1002/14356007.o22_o02](https://doi.org/10.1002/14356007.o22_o02) (siehe S. [22](#), [23](#)).
- Fsadni, A. M. und J. P.M. Whitty (2016). „A review on the two-phase pressure drop characteristics in helically coiled tubes“. In: *Applied Thermal Engineering* 103, S. 616–638. ISSN: 1359-4311. DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2016.04.125](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.04.125) (siehe S. [66](#)).
- Gerlach, M., D. Abdul Wajid, L. Hilfert, F. T. Edelmann, A. Seidel-Morgenstern und C. Hamel (2017). „Impact of minor amounts of hydroperoxides on rhodium-catalyzed hydroformylation of long-chain olefins“. In: *Catalysis Science & Technology* 7 (7), S. 1465–1469. DOI: [10.1039/C7CY00244K](https://doi.org/10.1039/C7CY00244K) (siehe S. [16](#), [94](#)).
- GESTIS-Stoffdatenbank (2020). *Einträge: Kohlenmonoxid und Wasserstoff*. IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. URL: http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates&fn=default.htm&vid=gestisdeu:sdbdeu (besucht am 18.02.2020) (siehe S. [131](#)).
- Global Carbon Atlas (2019). *Carbon Story: Present. Visualizing human impact*. Where does it come from. Global Carbon Project. URL: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/outreach> (besucht am 10.12.2019) (siehe S. [3](#)).
- Günther, A., S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel und K. F. Jensen (2004). „Transport and reaction in microscale segmented gas–liquid flow“. In: *Lab Chip* 4 (4), S. 278–286. DOI: [10.1039/B403982C](https://doi.org/10.1039/B403982C) (siehe S. [80](#)).
- Guo, L., Z. Feng und X. Chen (2001). „An experimental investigation of the frictional pressure drop of steam–water two-phase flow in helical coils“. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 44.14, S. 2601–2610. DOI: [10.1016/S0017-9310\(00\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(00)00312-4) (siehe S. [67](#)).
- Heinemann, F. (2003). „Process Intensification through combined use of process simulation and miniplant technology“. In: *European Symposium on Computer Aided Process Engineering-13*. Hrsg. von A. Kraslawski und I. Turunen. Bd. 14. Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, S. 155–160. DOI: [10.1016/S1570-7946\(03\)80107-4](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(03)80107-4) (siehe S. [25](#)).
- Hentschel, B. (2017). „Optimal Reaction Route for Hydroformylation of Long-Chain Olefins in Thermomorphic Solvent Systems“. Dissertation. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (siehe S. [37](#)).

- Hentschel, B., G. Kiedorf, M. Gerlach, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, H. Freund und K. Sundmacher (2015). „Model-based identification and experimental validation of the optimal reaction route for the hydroformylation of 1-dodecene“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, S. 1755–1765. DOI: [10.1021/ie504388t](https://doi.org/10.1021/ie504388t) (siehe S. [7](#), [29](#), [30](#), [35](#), [38](#), [40](#), [81](#), [164](#), [207](#), [209](#)).
- Hentschel, B., A. Peschel, H. Freund und K. Sundmacher (2014). „Simultaneous design of the optimal reaction and process concept for multiphase systems“. In: *Chemical Engineering Science* 115, S. 69–87. DOI: [10.1016/j.ces.2013.09.046](https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.046) (siehe S. [31](#), [37](#), [38](#), [85](#), [92](#), [125](#)).
- Hernandez, R., J. Dreimann, A. Vorholt, A. Behr und S. Engell (2018). „Iterative Real-Time Optimization Scheme for Optimal Operation of Chemical Processes under Uncertainty: A Proof of Concept in a Miniplant“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.26, S. 8750–8770. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b00615](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00615) (siehe S. [36](#)).
- Herrmann, C., W. Hübinger, J. Kremeskötter, R. Minges, J. Schmidt-Thümes, H. U. Morit, W. Schmidt und M. Ridder (1998). „Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung chemischer Reaktionen“. WO 98/08602. BASF Aktiengesellschaft (siehe S. [62](#)).
- Hertweck, D., V. N. Emenike, A. S. Spiess und R. Schenkendorf (2020). „Rigorous Model-Based Design and Experimental Verification of Enzyme-Catalyzed Carboxylation under Enzyme Inactivation“. In: *Catalysts* 10.1, S. 96. DOI: [10.3390/catal10010096](https://doi.org/10.3390/catal10010096) (siehe S. [26](#)).
- Hessel, V., A. Renken, J. C. Schouten und J. Yoshida, Hrsg. (2009). *Micro Process Engineering. Vol. 1: Fundamentals Operations and Catalysts*. 1-3 Bde. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-3-527-31550-5. DOI: [10.1002/9783527631445](https://doi.org/10.1002/9783527631445) (siehe S. [130](#)).
- Hewitt, G. F. und S. Jayanti (1992). „Prediction of film inversion in two-phase flow in coiled tubes“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 236, S. 497–511. DOI: [10.1017/S0022112092001502](https://doi.org/10.1017/S0022112092001502) (siehe S. [65](#)).
- Hibbel, J., E. Wiebus und B. Cornils (2013). „75 Jahre Hydroformylierung – Oxoreaktoren und Oxoplanzen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85.12, S. 1853–1871. DOI: [10.1002/cite.201300098](https://doi.org/10.1002/cite.201300098) (siehe S. [13](#)).
- Hrastar, R., M. G. Petrišič, N. Ogrinc und I. J. Košir (2009). „Fatty Acid and Stable Carbon Isotope Characterization of Camelina sativa Oil: Implications for

- Authentication“. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57.2, S. 579–585. DOI: [10.1021/jf8028144](https://doi.org/10.1021/jf8028144) (siehe S. 30).
- Illner, M., E. Esche und J.-U. Repke (2018). „Optimal Control of Surfactant containing Multiphase Systems – Challenges and Solution Strategies for a stable Mini-Plant Operation“. In: *13th International Symposium on Process Systems Engineering (PSE 2018)*. Hrsg. von M. R. Eden, M. G. Ierapetritou und G. P. Towler. Bd. 44. Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, S. 739–744. DOI: [10.1016/B978-0-444-64241-7.50118-X](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64241-7.50118-X) (siehe S. 39, 139).
- InPROMPT (2019). *SFB Transregio 63 Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems*. URL: <https://www.inprompt.tu-berlin.de/> (besucht am 10.12.2019) (siehe S. 4).
- Jepsen, J. C. (1970). „Mass transfer in two-phase flow in horizontal pipelines“. In: *AIChE Journal* 16.5, S. 705–711. DOI: [10.1002/aic.690160504](https://doi.org/10.1002/aic.690160504) (siehe S. 69).
- Johnson, M. D., S. A. May, J. R. Calvin, J. Remacle, J. R. Stout, W. D. Diseroad, N. Zaborenko, B. D. Haeberle, W.-M. Sun, M. T. Miller und J. Brennan (2012). „Development and Scale-Up of a Continuous, High-Pressure, Asymmetric Hydrogenation Reaction, Workup, and Isolation“. In: *Organic Process Research & Development* 16.5, S. 1017–1038. DOI: [10.1021/op200362h](https://doi.org/10.1021/op200362h) (siehe S. 62).
- Jokiel, M., N. M. Kaiser, P. Kováts, M. Mansour, K. Zähringer, K. D. P. Nigam und K. Sundmacher (2019a). „Helically coiled segmented flow tubular reactor for the hydroformylation of long-chain olefins in a thermomorphic multiphase system“. In: *Chemical Engineering Journal* 377, S. 120060. ISSN: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2018.09.221](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.221) (siehe S. xi, 71, 78, 80, 82, 92, 93, 95–97).
- Jokiel, M., K. H. G. Rätze, N. M. Kaiser, K. U. Künnemann, J.-P. Hollenbeck, J. M. Dreimann, D. Vogt und K. Sundmacher (2019b). „Miniplant scale evaluation of a semibatch-continuous tandem reactor system for the hydroformylation of long-chain olefins“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, S. 2471–2480. DOI: [10.1021/acs.iecr.8b03874](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03874) (siehe S. xii, 101, 109–113, 183).
- Jokiel, M. und K. Sundmacher (2019). „Spezielle Labortechnische Reaktoren: Wendelrohrreaktor“. In: *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik*. Hrsg. von W. Reschetilowski. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–31. ISBN: 978-3-662-56444-8. DOI: [10.1007/978-3-662-56444-8_46-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-56444-8_46-1) (siehe S. xi, 60, 62, 65, 66, 68, 69, 73, 75).
- Jokiel, M., L.-M. Wagner, M. Mansour, N. M. Kaiser, K. Zähringer, G. Janiga, K. D. P. Nigam, D. Thévenin und K. Sundmacher (2017). „Measurement and

- simulation of mass transfer and backmixing behavior in a gas-liquid helically coiled tubular reactor“. In: *Chemical Engineering Science* 170, S. 410–421. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/j.ces.2017.01.027](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.027) (siehe S. 69).
- Jörke, A. (2018). „Mechanisms and kinetics of petro- and oleochemicals in complex hydroformylation reaction networks“. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (siehe S. 16).
- Kaiser, N. M. (2019). „Dynamic optimization based reactor synthesis and design under uncertainty for liquid multiphase processes“. Dissertation. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik. DOI: [10.25673/25399](https://doi.org/10.25673/25399) (siehe S. 31).
- Kaiser, N. M., R. J. Flassig und K. Sundmacher (2016). „Probabilistic reactor design in the framework of elementary process functions“. In: *Computers & Chemical Engineering* 94, S. 45–59. DOI: [10.1016/j.compchemeng.2016.06.008](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.06.008) (siehe S. 31, 38, 39, 43, 44, 46, 94, 117).
- (2018). „Reactor-network synthesis via flux profile analysis“. In: *Chemical Engineering Journal* 335, S. 1018–1030. DOI: [10.1016/j.cej.2017.09.051](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.051) (siehe S. 26, 166).
- Kaiser, N. M., M. Jokiel, K. McBride, R. J. Flassig und K. Sundmacher (2017). „Optimal reactor design via flux profile analysis for an integrated hydroformylation process“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, S. 11507–11518. DOI: [10.1021/acs.iecr.7b01939](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01939) (siehe S. iii, v, 5, 11, 29, 31–34, 38, 55–57, 60, 78–80, 82, 87, 92–94, 101, 102, 125, 130, 137, 210, 212).
- Karst, F., H. Freund, M. Maestri und K. Sundmacher (2014). „Multiscale Chemical Process Design Exemplified for a PEM Fuel Cell Process“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86.12, S. 2075–2088. DOI: [10.1002/cite.201400127](https://doi.org/10.1002/cite.201400127) (siehe S. 26).
- Kasturi, G. und J.B. Stepanek (1972). „Two phase flow—I. Pressure drop and void fraction measurements in concurrent gas-liquid flow in a coil“. In: *Chemical Engineering Science* 27.10, S. 1871–1880. DOI: [10.1016/0009-2509\(72\)85049-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)85049-8) (siehe S. 66).
- Keil, F. J. (2018). „Process Intensification“. In: *Reviews in Chemical Engineering* 32 (2), S. 135–200. DOI: [10.1515/revce-2017-0085](https://doi.org/10.1515/revce-2017-0085) (siehe S. 22).
- Keim, W., Hrsg. (2006). *Kunststoffe: Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-352-731582-6. DOI: [10.1002/3527608974](https://doi.org/10.1002/3527608974) (siehe S. 132).

- Keßler, T., C. Kunde, S. Linke, K. McBride, K. Sundmacher und A. Kienle (2019). „Systematic Selection of Green Solvents and Process Optimization for the Hydroformylation of Long-Chain Olefines“. In: *Processes* 7, S. 882. DOI: [10.3390/pr7120882](https://doi.org/10.3390/pr7120882) (siehe S. [38](#)).
- Kiedorf, G., D. M. Hoang, A. Müller, A. Jörke, J. Markert, H. Arellano-Garcia, A. Seidel-Morgenstern und C. Hamel (2014). „Kinetics of 1-dodecene hydroformylation in a thermomorphic solvent system using a rhodium-biphosphos catalyst“. In: *Chemical Engineering Science* 115, S. 31–48. DOI: [10.1016/j.ces.2013.06.027](https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.06.027) (siehe S. [29](#), [35](#)).
- Kimball, B. A. und S. B. Idso (1983). „Increasing atmospheric CO₂: effects on crop yield, water use and climate“. In: *Agricultural Water Management* 7.1, S. 55–72. DOI: [10.1016/0378-3774\(83\)90075-6](https://doi.org/10.1016/0378-3774(83)90075-6) (siehe S. [3](#)).
- Kohlpaintner, C. W., R. W. Fischer und B. Cornils (2001). „Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process“. In: *Applied Catalysis A: General* 221, S. 219–225. DOI: [10.1016/S0926-860X\(01\)00791-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00791-8) (siehe S. [19](#)).
- Kohlpaintner, C., M. Schulte, J. Falbe, P. Lappe, J. Weber und G. D. Frey (2013). „Aldehydes, Aliphatic“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: [10.1002/14356007.a01_321.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a01_321.pub3) (siehe S. [4](#), [13](#), [30](#)).
- Koutsky, J. A. und R. J. Adler (1964). „Minimisation of axial dispersion by use of secondary flow in helical tubes“. In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 42, S. 329–246. DOI: [10.1002/cjce.5450420602](https://doi.org/10.1002/cjce.5450420602) (siehe S. [70](#)).
- Kováts, P., D. Pohl, D. Thévenin und K. Zähringer (2018). „Optical determination of oxygen mass transfer in a helically-coiled pipe compared to a straight horizontal tube“. In: *Chemical Engineering Science* 190, S. 273–285. DOI: [10.1016/j.ces.2018.06.029](https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.029) (siehe S. [68](#), [69](#), [80](#)).
- Kraume, M. (2002). *Mischen und Rühren: Grundlagen und moderne Verfahren*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-30709-8. DOI: [10.1002/3527603360](https://doi.org/10.1002/3527603360) (siehe S. [130](#)).
- (2018). „Misch- und Rührtechnik in chemischen Reaktoren“. In: *Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik*. Hrsg. von W. Reschetilowski. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 1–46. ISBN: 978-3-662-56444-8. DOI: [10.1007/978-3-662-56444-8_18-1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-56444-8_18-1) (siehe S. [126](#), [130](#)).

- Kriesten, E., F. Alsmeyer, A. Bardow und W. Marquardt (2008a). „Fully automated indirect hard modelling of mixture spectra“. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 91.2, S. 181–193. ISSN: 0169-7439. DOI: [10.1016/j.chemolab.2007.11.004](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2007.11.004) (siehe S. 203).
- Kriesten, E., D. Mayer, F. Alsmeyer, C.B. Minnich, L. Greiner und W. Marquardt (2008b). „Identification of unknown pure component spectra by indirect hard modeling“. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 93.2, S. 108–119. ISSN: 0169-7439. DOI: [10.1016/j.chemolab.2008.05.002](https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2008.05.002) (siehe S. 203).
- Krist, S. (2013). *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*. 2. Aufl. Springer-Verlag Wien. ISBN: 978-3-7091-1005-8. DOI: [10.1007/978-3-7091-1005-8](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-1005-8) (siehe S. 14, 30).
- Kulic, E. und E. Rhodes (1974). „Chemical mass transfer in co-current gas-liquid slug flow in helical coils“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 52.1, S. 114–116. DOI: [10.1002/cjce.5450520118](https://doi.org/10.1002/cjce.5450520118) (siehe S. 69).
- Kumar, V., M. Aggarwal und K. D. P. Nigam (2006). „Mixing in curved tubes“. In: *Chemical Engineering Science* 61.17, S. 5742–5753. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/j.ces.2006.04.040](https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.04.040) (siehe S. 69, 70).
- Levenspiel, O. (2013). *Chemical Reactor Omnibook*. Print on Demand. Lulu.com. ISBN: 978-1-300-99184-7 (siehe S. 74, 76).
- Linke, S., K. McBride und S. Sundmacher (2020). „Systematic Green Solvent Selection for the Hydroformylation of Long-Chain Alkenes“. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. Article ASAP. DOI: [10.1021/acssuschemeng.0c02611](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02611) (siehe S. 22).
- Liu, H., C. O. Vandu und R. Krishna (2005). „Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries: flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.14, S. 4884–4897. DOI: [10.1021/ie049307n](https://doi.org/10.1021/ie049307n) (siehe S. 78).
- Lobedann, M., S. Klutz und S. K. Kurt (2016). „Device and method for continuous virus inactivation“. US2016/0375159 A1. Bayer AG (siehe S. 62).
- Lockhart, R. W. und R. C. Martinelli (1949). „Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes“. In: *Chemical Engineering Progress* 1 (45), S. 39–48 (siehe S. 66).
- López-Guajardo, E., E. Ortiz-Nadal, A. Montesinos-Castellanos und K. D.P. Nigam (2017). „Coiled flow inverter as a novel alternative for the intensification of a

- liquid-liquid reaction“. In: *Chemical Engineering Science* 169, S. 179–185. DOI: [10.1016/j.ces.2017.01.016](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.016) (siehe S. 62).
- Mandal, S. N. und S. K. Das (2002). „Gas—Liquid Flow Through Helical Coils in Horizontal Orientation“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 80.5, S. 979–983. DOI: [10.1002/cjce.5450800522](https://doi.org/10.1002/cjce.5450800522) (siehe S. 67).
- Mansour, M., P. Khot, D. Thévenin, K. D. P. Nigam und K. Zähringer (2018). „Optimal Reynolds number for liquid-liquid mixing in helical pipes“. In: *Chemical Engineering Science*. DOI: [10.1016/j.ces.2018.09.046](https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.09.046) (siehe S. 70, 164).
- Mansour, M., Z. Liu, G. Janiga, K. D. P. Nigam, K. Sundmacher, D. Thévenin und K. Zähringer (2017). „Numerical study of liquid-liquid mixing in helical pipes“. In: *Chemical Engineering Science* 172, S. 250–261. DOI: [10.1016/j.ces.2017.06.015](https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.06.015) (siehe S. 70, 164).
- Mansour, M., D. Thévenin, K. D. P. Nigam und K. Zähringer (2019). „Generally-valid optimal Reynolds and Dean numbers for efficient liquid-liquid mixing in helical pipes“. In: *Chemical Engineering Science* 201, S. 382–385. DOI: [10.1016/j.ces.2019.03.003](https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.003) (siehe S. 70).
- Markert, J., Y. Brunsch, T. Munkelt, G. Kiedorf, A. Behr, C. Hamel und A. Seidel-Morgenstern (2013). „Analysis of the reaction network for the Rh-catalyzed hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system“. In: *Applied Catalysis A: General* 462-463, S. 287–295. DOI: [10.1016/j.apcata.2013.04.005](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.04.005) (siehe S. 29, 35).
- McBride, K. (2017). „Model-based process design and solvent selection for the efficient recovery of homogeneous catalyst in chemicals production“. Dissertation. Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (siehe S. 37).
- McBride, K., T. Gaide, A. Vorholt, A. Behr und K. Sundmacher (2016). „Thermomorphic solvent selection for homogeneous catalyst recovery based on COSMO-RS“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 99, S. 97–106. DOI: [10.1016/j.cep.2015.07.004](https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.004) (siehe S. 22, 38, 139).
- McBride, K., N. M. Kaiser und K. Sundmacher (2017). „Integrated reaction–extraction process for the hydroformylation of long-chain alkenes with a homogeneous catalyst“. In: *Computers & Chemical Engineering* 105, S. 212–223. DOI: [10.1016/j.compchemeng.2016.11.019](https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.11.019) (siehe S. 37, 82, 211).
- McBride, K., S. Linke, S. Xu und K. Sundmacher (2018). „Computer Aided Design of Green Thermomorphic Solvent Systems for Homogeneous Catalyst Recovery“.

- In: *13th International Symposium on Process Systems Engineering (PSE 2018)*. Hrsg. von M. R. Eden, M. G. Ierapetritou und G. P. Towler. Bd. 44. Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, S. 1783–1788. DOI: [10.1016/B978-0-444-64241-7.50292-5](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64241-7.50292-5) (siehe S. [22](#)).
- McBride, K. und K. Sundmacher (2015). „Computer-aided design of solvents for the recovery of a homogeneous catalyst used for alkene hydroformylation“. In: *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Hrsg. von K. V. Gernaey, J. K. Huusom und R. Gani. Bd. 37. Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, S. 2075–2080. DOI: [10.1016/B978-0-444-63576-1.50040-6](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63576-1.50040-6) (siehe S. [22](#), [139](#)).
- McGee, H. (2004). *On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen*. 2. Aufl. Scribner. ISBN: 1-4165-5637-0 (siehe S. [13](#)).
- Mishra, P. und S. N. Gupta (1979). „Momentum Transfer in Curved Pipes. 1. Newtonian Fluids“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 18.1, S. 130–137. DOI: [10.1021/i260069a017](https://doi.org/10.1021/i260069a017) (siehe S. [65](#)).
- Müller-Erlwein, E. (2015). *Chemische Reaktionstechnik*. 3. Aufl. Springer Spektrum. ISBN: 978-3-658-09396-9. DOI: [10.1007/978-3-658-09396-9](https://doi.org/10.1007/978-3-658-09396-9) (siehe S. [109](#)).
- Müller, M., M. F. Cunningham und R. A. Hutchinson (2008). „Continuous Atom Transfer Radical Polymerization in a Tubular Reactor“. In: *Macromolecular Reaction Engineering* 2.1, S. 31–36. DOI: [10.1002/mren.200700029](https://doi.org/10.1002/mren.200700029) (siehe S. [62](#)).
- Nauman, E. B. (1977). „The residence time distribution for laminar flow in helically coiled tubes“. In: *Chemical Engineering Science* 32.3, S. 287–293. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/0009-2509\(77\)80207-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)80207-8) (siehe S. [74](#)).
- (2008). *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. 2. Aufl. John Wiley & Sons, Inc. ISBN: 978-0-470-10525-2 (siehe S. [75](#)).
- Nigam, K.D. P. und A. K. Saxena (1986). „Residence time distribution in straight and curved tubes“. In: *Encyclopedia of Fluid Mechanics*. Hrsg. von N. P. Chermisnoff. Bd. 1. Gulf Publishing Co., Morganville, S. 675–762. ISBN: 978-0-872-01513-5 (siehe S. [72](#)).
- Onken, U. und A. Behr (1996). *Chemische Prozesskunde*. Hrsg. von M. Baerns, J. Falbe, F. Fetting, H. Hofmann, W. Keim und U. Onken. 3 Bde. Lehrbuch der Technischen Chemie Band 3. Geort Thieme Verlag Stuttgart New York. ISBN: 3-13-687601-6 (siehe S. [31](#)).

- Pedersen, H. und C. Horvath (1981). „Axial dispersion in a segmented gas-liquid flow“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 20.3, S. 181–186. ISSN: 0196-4313. DOI: [10.1021/i100003a001](https://doi.org/10.1021/i100003a001) (siehe S. 80).
- Peschel, A., H. Freund und K. Sundmacher (2010). „Methodology for the design of optimal chemical reactors based on the concept of elementary process functions“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49, S. 1035–10548. DOI: [10.1021/ie100476q](https://doi.org/10.1021/ie100476q) (siehe S. 26).
- Peschel, A., B. Hentschel, H. Freund und K. Sundmacher (2012). „Design of multiphase reactors exemplified on the hydroformylation of long chain olefins“. In: *Chemical Engineering Journal* 188, S. 126–141. DOI: [10.1016/j.cej.2012.01.123](https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.123) (siehe S. 26).
- Peschel, A., F. Karst, H. Freund und K. Sundmacher (2011). „Analysis and optimal design of an ethylene oxide reactor“. In: *Chemical Engineering Science* 66, S. 6453–6469. DOI: [10.1016/j.ces.2011.08.054](https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.08.054) (siehe S. 26).
- Pogrzeba, T., D. Müller, T. Hamerla, E. Esche, N. Paul, G. Wozny und R. Schömäcker (2015). „Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Long-Chain Olefins in Aqueous Multiphase Systems in a Continuously Operated Miniplant“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.48, S. 11953–11960. DOI: [10.1021/acs.iecr.5b01596](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01596) (siehe S. 39, 139, 140).
- Rätze, K. H. G., M. Jokiel, N. M. Kaiser und K. Sundmacher (2019). „Dynamic simulation and experimental validation of a cyclic operated semi-batch-reactor“. In: *Chemical Engineering Journal* 377, S. 120453. ISSN: 1385-8947. DOI: [10.1016/j.cej.2018.11.151](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.151) (siehe S. xii, 38, 101, 109, 110, 112, 114, 115, 117, 212).
- Roelen, O. (1938). „Verfahren zur Herstellung von sauerstoffhaltigen Verbindungen“. DE849548. Chemische Verwertungsgesellschaft Oberhausen MBH (siehe S. 13).
- Runstraat, A.V.D., P. Geerdink, E. Lawrence und V. Goether (2011). US2011/0112216 A1. Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO) (siehe S. 62).
- Ruthven, D. M. (1971). „The residence time distribution for ideal laminar flow in helical tube“. In: *Chemical Engineering Science* 26.7, S. 1113–1121. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/0009-2509\(71\)80025-8](https://doi.org/10.1016/0009-2509(71)80025-8) (siehe S. 74).
- Saxena, A. K. und K. D. P. Nigam (1984). „Coiled configuration for flow inversion and its effect on residence time distribution“. In: *AIChE Journal* 30.3, S. 363–368. DOI: [10.1002/aic.690300303](https://doi.org/10.1002/aic.690300303) (siehe S. 63, 72).

- Schäfer, E., Y. Brunsch, G. Sadowski und A. Behr (2012). „Hydroformylation of 1-dodecene in the thermomorphic solvent system dimethylformamide/decane. Phase behavior-reaction performance- catalyst recycling“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51, S. 10296–10306 (siehe S. 34, 35).
- Schmidt, E. F. (1967). „Wärmeübergang und Druckverlust in Rohrschlangen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 39.13, S. 781–789. DOI: [10.1002/cite.330391302](https://doi.org/10.1002/cite.330391302) (siehe S. 64, 68).
- Schmidt, R., K. Griesbaum, A. Behr, D. Biedenkapp, H.-W. Voges, D. Garbe, C. Paetz, G. Collin, D. Mayer und H. Höke (2014). „Hydrocarbons“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, S. 1–74. ISBN: 978-3-527-30673-2. DOI: [10.1002/14356007.a13_227.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a13_227.pub3) (siehe S. 14).
- Schomäcker, R., M. Schwarze, H. Nowothnick, A. Rost und T. Hamerla (2011). „Mizellare Lösungen und Mikroemulsionen als Reaktionsmedien für katalytische Reaktionen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.9, S. 1343–1355. DOI: [10.1002/cite.201100042](https://doi.org/10.1002/cite.201100042) (siehe S. 38).
- Schwarze, M., T. Pogrzeba, I. Volovych und R. Schomäcker (2015). „Microemulsion systems for catalytic reactions and processes“. In: *Catalysis Science & Technology* 5 (1), S. 24–33. DOI: [10.1039/C4CY01121J](https://doi.org/10.1039/C4CY01121J) (siehe S. 38).
- Shah, A. K. und M. M. Sharma (1973). „Mass transfer in a liquid-liquid coil contactor“. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 51.6, S. 772–775. DOI: [10.1002/cjce.5450510625](https://doi.org/10.1002/cjce.5450510625) (siehe S. 68).
- Sharma, L. (19. Mai 2018). *Persönlicher Kommunikation am 19.05.2018 zu Korrektur der Parameter in Gleichung 1 von (Sharma, Nigam und Roy, 2017a). Die korrekten Parameter lauten: $a = 0,00015n^2 - 0,00125n + 0,01$; $b = -2,2010^{-13}$ und $c = -0,04n^2 - 0,31n + 2,09$* (siehe S. 72).
- Sharma, L., K. D. P. Nigam und S. Roy (2017a). „Single phase mixing in coiled tubes and coiled flow inverters in different flow regimes“. In: *Chemical Engineering Science* 160, S. 227–235. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/j.ces.2016.11.034](https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.11.034) (siehe S. 72, 73, 76, 157).
- (2017b). „Axial dispersion in single and multiphase flows in coiled geometries: Radioactive particle tracking experiments“. In: *Chemical Engineering Science* 157, S. 116–126. DOI: [10.1016/j.ces.2016.05.012](https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.05.012) (siehe S. 73).

- Singh, J. und K. D. P. Nigam (2016). „Pilot plant study for effective heat transfer area of coiled flow inverter“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 102, S. 219–228. DOI: [10.1016/j.cep.2016.02.001](https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.02.001) (siehe S. 68).
- Taylor, G. I. (1953). „Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 219.1137, S. 186–203. DOI: [10.1098/rspa.1953.0139](https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0139) (siehe S. 72, 76).
- (1961). „Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube“. In: *Journal of Fluid Mechanics* 10.2, S. 161–165. DOI: [10.1017/S0022112061000159](https://doi.org/10.1017/S0022112061000159) (siehe S. 79).
- Thandlam, A. K., C. Das und S. K. Majumder (2017). „Flow pattern-based mass and heat transfer and frictional drag of gas-non-Newtonian liquid flow in helical coil: two- and three-phase systems“. In: *Heat and Mass Transfer* 53.4, S. 1183–1197. DOI: [10.1007/s00231-016-1898-y](https://doi.org/10.1007/s00231-016-1898-y) (siehe S. 68).
- Trivedi, R. N. und K. Vasudeva (1974). „RTD for diffusion free laminar flow in helical coils“. In: *Chemical Engineering Science* 29.12, S. 2291–2295. ISSN: 0009-2509. DOI: [10.1016/0009-2509\(74\)80005-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(74)80005-9) (siehe S. 74).
- (1975). „Axial dispersion in laminar flow in helical coils“. In: *Chemical Engineering Science* 30.3, S. 317–325. DOI: [10.1016/0009-2509\(75\)80081-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)80081-9) (siehe S. 72).
- Trost, B. M. (1991). „The atom economy - a search for synthetic efficiency“. In: *Science* 254.5037, S. 1471–1477. DOI: [10.1126/science.1962206](https://doi.org/10.1126/science.1962206) (siehe S. 4).
- Tudor, R. und A. Shah (2017). „Industrial Low Pressure Hydroformylation: Forty-Five Years of Progress for the LP OxoSM Process“. In: *Johnson Matthey Technology Review* 61.3, S. 246–256. DOI: [10.1595/205651317X695875](https://doi.org/10.1595/205651317X695875) (siehe S. 18).
- Turner, A. H. (1983). „Purity aspects of higher alpha olefins“. In: *Journal of the American Oil Chemists Society* 60.3, S. 623–627. DOI: [10.1007/BF02679801](https://doi.org/10.1007/BF02679801) (siehe S. 14).
- Umweltbundesamt (2019). *Trends der Lufttemperatur*. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/trends-der-lufttemperatur> (besucht am 10.12.2019) (siehe S. 3).
- Van Leeuwen, P. W. N. M. und J.C. Chadwick (2011). *Homogeneous Catalysts: Activity – Stability – Deactivation*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-32329-6 (siehe S. 16).

- Van Leeuwen, P. W. N. M. und C. Claver, Hrsg. (2002). *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*. Kulver Academic Publishing New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. ISBN: 978-0-306-46947-3 (siehe S. 16, 19, 60).
- Vashisth, S., V. Kumar und K. D. P. Nigam (2008). „A Review on the Potential Applications of Curved Geometries in Process Industry“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.10, S. 3291–3337. DOI: [10.1021/ie701760h](https://doi.org/10.1021/ie701760h) (siehe S. 60, 66, 67).
- VDI-Gesellschaft, Hrsg. (2013). *VDI-Wärmeatlas*. 11. Aufl. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-19981-3. DOI: [10.1007/978-3-642-19981-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-19981-3) (siehe S. 64, 65, 67).
- Verdoes, D., E. L. V. Goetheer, Z. Hornstra-Xu und J. I. Walpot (2006). „Process and apparatus for carrying out crystallization“. WO 2006/025741 A2. Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek (TNO (siehe S. 62).
- Weissermel, K. und H.-J. Arpe (1994). *Industrielle Organische Chemie*. 4. Aufl. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim. ISBN: 3-527-28634-9 (siehe S. 14).
- Wiedmeyer, V., F. Anker, C. Bartsch, A. Voigt, V. John und K. Sundmacher (2017a). „Continuous Crystallization in a Helically Coiled Flow Tube: Analysis of Flow Field, Residence Time Behavior, and Crystal Growth“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.13, S. 3699–3712. DOI: [10.1021/acs.iecr.6b04279](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04279) (siehe S. 62).
- Wiedmeyer, V., A. Voigt und K. Sundmacher (2017b). „Crystal Population Growth in a Continuous Helically Coiled Flow Tube Crystallizer“. In: *Chemical Engineering & Technology* 40.9, S. 1584–1590. DOI: [10.1002/ceat.201600530](https://doi.org/10.1002/ceat.201600530) (siehe S. 62).
- Wiese, K.-D. und D. Obst (2006). In: Bd. 18. Topics in Organometallic Chemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Kap. Hydroformylation, S. 1–33. ISBN: 978-3-540-33003-5. DOI: [10.1007/3418_015](https://doi.org/10.1007/3418_015) (siehe S. 13, 15, 20, 35, 59, 102).
- Xin, R. C. und M. A. Ebadian (1997). „The effects of Prandtl numbers on local and average convective heat transfer characteristics in helical pipes“. In: *Journal of Heat Transfer* 3, S. 467–473. DOI: [10.1115/1.2824120](https://doi.org/10.1115/1.2824120) (siehe S. 68).
- Zagajewski, M. (2015). „Planung, Bau und Betrieb einer Miniplant zur kontinuierlichen Hydroformylierung von 1-Dodecen in thermomorphen Mehrkomponenten-

- Lösungsmittelsystemen“. Dissertation. Technische Universität Dortmund (siehe S. 32, 34–36, 85, 108, 182, 183, 191, 201).
- Zagajewski, M., A. Behr, P. Sasse und J. Wittmann (2014a). „Continuously operated miniplant for the hydroformylation of 1-dodecene in a thermomorphic multicomponent solvent system (TMS)“. In: *Chemical Engineering Science* 115, S. 88–94. DOI: [10.1016/j.ces.2013.09.033](https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.09.033) (siehe S. 35, 36, 85, 182, 183, 201).
- Zagajewski, M., J. Dreimann und A. Behr (2014b). „Verfahrensentwicklung vom Labor zur Miniplant: Hydroformylierung von 1-Dodecen in thermomorphen Lösungsmittelsystemen“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86, S. 449–457. DOI: [10.1002/cite.201300147](https://doi.org/10.1002/cite.201300147) (siehe S. 35, 36, 85).
- Zagajewski, M., J. Dreimann, M. Thönes und A. Behr (2016). „Rhodium catalyzed hydroformylation of 1-dodecene using an advanced solvent system: Towards highly efficient catalyst recycling“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 99, S. 115–123. DOI: [10.1016/j.cep.2015.06.014](https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.06.014) (siehe S. 35, 36, 85).
- Zhang, B., H. Jiao, D. Michalik, S. Kloß, L. M. Deter, D. Selent, A. Spannenberg und R. Franke A. Börner (2016). „Hydrolysis Stability of Bidentate Phosphites Utilized as Modifying Ligands in the Rh-Catalyzed n-Regioselective Hydroformylation of Olefins“. In: *ACS Catalysis* 6, S. 7554–7565. DOI: [10.1021/acscatal.6b02185](https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02185) (siehe S. 16).
- Zlokarnik, M. (1999). *Rührtechnik*. Chemische Technik/Verfahrenstechnik. Springer, Berlin, Heidelberg. ISBN: 978-3-642-58635-4. DOI: [10.1007/978-3-642-58635-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-58635-4) (siehe S. 57).
- (2000). *Scale-up: Modellübertragung in der Verfahrenstechnik*. 1. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-3-527-29864-8. DOI: [10.1007/978-3-642-58635-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-58635-4) (siehe S. 129).

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

Abkürzung	Definition
1C12en	1-Dodecen
1C13al	Tridecanal
Abb.	Abbildung
acac	Acetylaceton
Ar	Argon
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
bzw.	beziehungsweise
BiPhePhos	6, 6'[(3, 3'-Di-tert-butyl-5, 5'-dimethoxy-1, 1'-biphenyl-2, 2'diyl)bis(oxy)]bis(dibenzo[d, f][1,3,2]dioxaphosphepin)
CE	Conformité Européenne (Europäische Gemeinschaft)
CFI	Coiled Flow Inverter (Wendelströmungsumkehrer)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CO	Kohlenmonoxid
CSTR	kontinuierlicher Rührkesselreaktor (continuously stirred tank reactor)
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft e.V.
DMF	n,n-Dimethylformamid
DSR	ideales Strömungsrohr mit Seiteneinspeisung, (distributed/differential sidestream reactor)
EG	Europäische Gemeinschaft
EPF	Elementare Prozessfunktion
FPA	Fluss-Profil-Analyse

Abkürzung	Definition
GC	Gaschromatographie
ggf.	gegebenenfalls
H ₂	Wasserstoff
HCTR	Wendelrohrreaktor (helically coiled tubular reactor)
HM	Hard-Modell
HZ	Heizzone
iC12en	Dodecen Regioisomere mit der Summenformel: C ₁₂ H ₂₄ und Ausnahme von 1-Dodecen
iC13al	Aldehyd Regioisomere mit der Summenformel: C ₁₃ H ₂₆ O und Ausnahme von Tridecanal
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry)
InPROMPT	Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
Ko	Kobalt
Komp.	Komponente
KR	Kriging
L	Ligand
MLS	Mizellares Lösungsmittelsystem
M	Metall
MS	Massenspektroskopie
N ₂	Stickstoff
N/A	nicht verfügbar, nicht zutreffend
nC12an	Dodecan
n/iso	n/iso-Verhältnis: $\frac{n_{1C13al}}{n_{1C13al} + n_{iC13al}}$
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
Opt.	Optimiert
P	Phosphor
PFR	Ideales Strömungsrohr (plug flow reactor)
Prod.	Produkt
RCH/RP	Ruhrchemie/Rhône-Poulenc

Abkürzung	Definition
Ref.	Referenz
Rh	Rhodium
R&I-Fließbild	Rohrleitungs- und Instrumenten-Fließbild
RSBR	zyklisch betriebener Semibatch-Reaktor (repeatedly operated semi-batch-reactor)
SBR	Semibatch-Reaktor
SFB	Sonderforschungsbereich
Tab.	Tabelle
TMS	Thermomorphes Lösungsmittelsystem

Lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	[Einheit]
a	Temperaturleitfähigkeit	[m ² /s]
B	Breite	[m]
b	Ganghöhe	[m]
b^*	dimensionslose Wendelsteigung, $b^* = \frac{b}{\pi D}$	[-]
C_i	Dimensionslose Konzentration der Komponente i , $C_i = \frac{c_i}{c_{i,0}}$	[-]
c_0	Anfangskonzentration	[mol/l]
c_i	Konzentration der Komponente i	[mol/l]
c_i^*	Sättigungskonzentration der Komponente i	[mol/l]
\bar{c}_p	Mittlere spezifische isobare Wärmekapazität	[J/kg/mol]
D	Wendeldurchmesser	[m]
d	Durchmesser	[m]
D^*	Mittlerer Krümmungsdurchmesser, $D^* = D \left[1 + \left(\frac{b}{\pi D} \right)^2 \right]$	[m]
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i	[m ² /s]
D_{ax}	Axialer Dispersionskoeffizient	[m ² /s]
E_A	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
H	Höhe	[m]
j	Dosierstrom	[mol/min; mol/ml/min]

Symbol	Beschreibung	[Einheit]
K	Hemmungskonstanten	[verschiedene Einheiten]
K_H	Henry-Konstante	[bar ml/mol]
k_{La}	volumetrischer Stoffdurchgangskoeffizient	[1/s]
k_n	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktionsordnung n	[m ⁿ⁻³ /mol ⁿ⁻¹ /s ⁿ]
K_P	Gleichgewichtskonstante	[–]
L	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
M_c	Vermischungskoeffizient nach Mansour et al., 2018 , 2017	[–]
M	Molare Masse	[g/mol]
\dot{n}	Molenstrom	[mol/s]
n	Reaktionsordnung	[–]
n	Rührerdrehzahl	[1/min]
n	Stoffmenge	[mol]
n_{CFI}	Anzahl der 90° Biegungen im CFI	[–]
\dot{q}	Wärmestrom	[J/min]
R	Allgemeine Gaskonstante	[kJ/mol/K]
R	Radius	[m]
\bar{r}_j	Reaktionsrate für die jte Reaktion in der Reaktionskinetik nach Hentschel et al. (2015)	[mol/g/min]
r_j	Reaktionsrate für die jte Reaktion	[mol/l/min]
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute, $RZA = \frac{\dot{m}_{1C12en,Feed} X_{1C12en} S_{1C13al} M_{1C13al}}{V_{Reaktor} M_{1C12en}}$	[kg/l/s]
s	Wandstärke	[m]
S_i	Selektivität der Substanz i, $S_i = \frac{Y_i}{X_{Edukt}}$	[mol/mol]
\mathcal{T}	Dimensionslose Temperatur, $\mathcal{T} = \frac{T}{T_{Ref.}}$	[–]
T	Temperatur	[K]
T	Tiefe	[m]
t	Zeit	[s]
V	Volumen	[m ³]

Symbol	Beschreibung	[Einheit]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
\dot{V}	Volumenstrom	[m ³ /s]
X_i	Umsatz der Substanz i, $X_i = \frac{n_i(t=0) - n_i(t)}{n_i(t=0)}$	[mol/mol]
x_i	Stoffmengenanteil der Substanz i, $x = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}$	[mol/mol]
Y_i	Ausbeute der Substanz i, $Y_i = \frac{ \nu_i }{\nu_{Edukt}} \frac{n_i(t) - n_i(t=0)}{n_{Edukt}(t=0)}$	[mol/mol]
Z	Dimensionslose Länge, $Z = \frac{z}{L}$	[-]
z	Längenabschnitt in axialer Richtung	[m]

Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	[Einheit]
α	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m ² /K]
β	Steigungswinkel	[°]
ΔG	Gibbs-Energie	[kJ/mol]
ΔH_R	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
ϵ_G	Volumetrischer Gasgehalt, $\epsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_L}$	[l/l]
η	Dynamische Viskosität	[kg/m/s]
λ	Krümmungsverhältnis, $\lambda = \frac{d}{D}$	[-]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/m/K]
ν	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	[-]
Φ_{C12an}	Massenverhältnis Dodecan zu 1-Dodecen, $\Phi_{C12en} = \frac{m_{nC12an}}{m_{1C12en}}$	[g/g]
Φ_{C12en}	Massenverhältnis Dodecen Isomere zu 1-Dodecen, $\Phi_{C12en} = \frac{m_{iC12en}}{m_{1C12en}}$	[g/g]
$\Phi_{TMS,i}$	Massenverhältnis der Komponente i im TMS, $\Phi_{TMS,i} = \frac{m_i}{m_{DMF} + m_{n-Decan} + m_{1C12en}}$	[g/g]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
τ	Verweilzeit	[min]

Symbol	Beschreibung	[Einheit]
Θ	Dimensionslose Zeit, $\Theta = \frac{t}{\tau}$	[-]
φ	Differentielle Selektivität nach Kaiser et al., 2018, $\varphi = \frac{n_{\text{gebildetes Produkt}}}{n_{\text{verbrauchter Reaktand}}}$	[mol/mol]
ξ	Widerstandsbeiwert	[-]

Indizes

Symbol	Indizes
apol.	Apolar
Dek.	Dekanter
G	Gas
ges.	Gesamt
i	Komponente/Substanz
in	hinein
j	Laufindex für die Anzahl chemischer Reaktionen
Kat.	Katalysator
krit.	kritisch
L	flüssig
max	maximal
n	Reaktionsordnung
Opt.	Optimal
out	heraus
PFR	Ideales Strömungsrohr (plug flow reactor)
pol.	Polar
Flash-P.	Flash-Pufferbehälter
r	Radiale Koordinate
Ref.	Referenz
s	Leerrohr (superficial)
tot	total
z	Axiale Koordinate

Dimensionslose Kennzahlen

Kennzahl	Definition
Bo	Bodenstein-Zahl: $Bo = \frac{uL}{D_{ax}}$
Da _I	Damköhler-Zahl 1. Art bei Sensitivitätsanalyse: $Da_I = \frac{r_j \tau}{c_{C12en,0}}$
Da _I	Damköhler-Zahl 1. Art: $Da_I = r\tau c_{i,0}^{n-1}$
De	Dean-Zahl: $De = Re \sqrt{\frac{d}{D}}$
Fo	Fourier-Zahl: $Fo = \frac{at}{L^2} = \frac{Le}{Bo}$
Le	Lewis-Zahl: $Le = \frac{a}{D}$
Nu	Nusselt-Zahl: $Nu = \frac{\alpha L}{\lambda}$
Pr	Prandtl-Zahl: $Pr = \frac{\eta}{\rho a}$
Re _{tp}	Reynolds-Zahl für zweiphasige Strömungen: $Re_{tp} = \frac{(v_G + v_L)\rho_L d}{\eta_L}$
Re	Reynolds-Zahl: $Re = \frac{\rho v d}{\eta}$
Sc	Schmidt-Zahl: $Sc = \frac{\nu}{D_i}$

Abbildungen

2.1	Allgemeine Reaktionsgleichung der Hydroformylierung eines terminalen Olefins.	13
2.2	Einfluss der CO- und Chelatligandenkonzentration auf die Koordination am Katalysator.	15
2.3	Katalysezyklus der Hydroformylierung und Bildung der Nebenprodukte.	16
2.4	Schematische Darstellung der temperaturabhängigen Mischungslücke eines thermomorphen Lösungsmittelsystems im Gibbsschen Dreieck.	21
2.5	Hierarchische Ebenen eines chemischen Prozesses.	23
2.6	Umsatz-Selektivitätsdiagramm.	24
2.7	Schematische Darstellung der Prozesssynthese mit der EPF-Methode.	25
2.8	Ablauffolge der Fluss-Profil-Analyse zur Herleitung von Reaktor-Netzwerken.	27
3.1	Reaktionsnetzwerk der Hydroformylierung von 1-Dodecen.	30
3.2	Von Kaiser et al. (2017) vorgeschlagene Reaktor-Tandems für die Hydroformylierung von 1-Dodecen.	33
3.3	Einfluss der Partialdrücke auf die Konzentration der aktiven Katalysatorspezies.	40
3.4	Abhängigkeit der Da_T -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz bei konstanten Reaktionsbedingungen.	41
3.5	Reaktionsbedingungen für die dynamische Analyse des Reaktionsnetzwerkes.	43
3.6	Abhängigkeit der Da_T -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz unter den dynamischen Reaktionsbedingungen.	45
3.7	Abhängigkeit der Da_T -Zahl aller Teilreaktionen des 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerkes vom Umsatz mit Nebenproduktrecycleströmen.	47

4.1	Konstruierter Helixreaktor.	57
4.2	R&I-Fließbild des Wendelrohrreaktors.	58
4.3	R&I-Fließbild des konstruierten Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor.	61
4.4	Geometrische Kenngrößen der Wendelgeometrie und schematische Darstellung der Sekundärströmung im Rohrinernen.	62
4.5	Widerstandsbeiwert für Wendelrohre mit unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen und Widerstandsbeiwert eines Strömungsrohres als Funktion der Reynolds-Zahl.	66
4.6	Vergleich der Nusselt-Zahlen für Wendelrohre mit unterschiedlichen Krümmungsverhältnissen und Nu-Zahlen für ein gerades Strömungsrohr ($d/L = 0,0001$) als Funktion der Reynolds-Zahl ($Pr = 5$ und $Pr_{Wand} = 5$).	68
4.7	Einfluss der Veränderung von Rohrdurchmesser (a), Wendelrohrdurchmesser (b) und Steigung (c) auf die Durchmischung bei unterschiedlichen Reynolds-Zahlen.	71
4.8	Vergleich zwischen Bodenstein-Zahlen für das Wendelrohr und dem CFI nach Sharma et al. (2017a) sowie den Bo-Zahlen für ein gerades Strömungsrohr nach Wen und Fan (Baerns et al., 2006) als Funktion der Reynolds-Zahl.	73
4.9	Umsatzgrad verschiedener Reaktortypen als Funktion der Damköhler-Zahl 1.Art für Reaktionen erster (a) und zweiter (b) Ordnung.	75
4.10	Schematische Darstellung der Taylor-Strömung.	79
4.11	Grundfließbild des HCTR-CSTR-Tandems mit nachgeschaltetem Dekanter für die kontinuierliche Katalysatorrückgewinnung.	81
4.12	Ergebnisse der Simulationsstudie zur Ermittlung der HCTR-Temperatur.	83
4.13	Tridecanalkonzentrationen nach verschiedenen Verweilzeiten entlang des HCTR während des gesamten Experimentes.	84
4.14	Umsatz- und Selektivitätsverläufe im Wendelrohrreaktor über der Verweilzeit.	86
4.15	Ergebnisse der Simulationsstudie zu den Betriebsparametern des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.	88
4.16	Umsatz und Ausbeuten während des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.	90

4.17 Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz- und Selektivitätsverlauf im HCTR-CSTR-Tandem mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom.	91
4.18 Optimierte Reaktionsparameter (a) und vorhergesagte Konzentrationsverläufe (b).	93
4.19 Produktselektivitäten am Ausgang des Rührkesselreaktors.	95
4.20 Einfluss der Reaktionsparameter auf die Konzentrationsverläufe während des HCTR-CSTR Experimentes mit optimierten Reaktionsparametern.	96
4.21 Vergleich der Verläufe von Umsatz und der Tridecanal-Ausbeute des Experiments mit den Modellvorhersagen.	97
4.22 Vergleich der Reaktionsergebnisse der durchgeführten Experimente mit dem Wendelrohrreaktor-Tandem unter Nutzung optimierter Reaktionsparameter untereinander und Vergleich zu Dreimann et al. (2016b).	98
5.1 Konstruierter zyklischer Semibatch-Reaktor.	103
5.2 R&I-Fließbild des konstruierten zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors.	104
5.3 Produktionszyklus des Semibatch-Reaktors.	105
5.4 Grundfließbild des RSBR-CSTR-Prozesses.	108
5.5 Verlauf des Umsatzes und der Produktausbeuten während des Langzeitbetriebs des RSBR-CSTR-Tandems.	111
5.6 Verlauf des Umsatzes und der Produktausbeuten während des Experimentes mit dem RSBR-CSTR-Tandem und simuliertem Nebenproduktrecycle.	113
5.7 Optimierte Reaktionsparameter (a) und resultierende Steuerungsparameter für den zyklischen Semibatch-Reaktor (b).	116
5.8 Verläufe der Ausbeuten während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsbedingungen.	118
5.9 Verläufe von Umsatz und Selektivität über der Verweilzeit während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsbedingungen.	119
5.10 Vergleich der Dodecen-Umsätze und Produkt-Ausbeuten der Experimente mit dem zyklischen Semibatch-Reaktor-Rührkesselreaktor-Tandem und mit Dreimann et al. (2016b).	121

6.1	Vergleich der Dodecen-Umsätze und Produkt-Ausbeuten zwischen beiden Reaktor-Tandems und mit Dreimann et al. (2016b).	124
D.1	Parameter des HCTR-Experimentes in Abschnitt 4.4.1.	196
D.2	Parameter des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom in Abschnitt 4.4.2.	197
D.3	Optimierte Parameter des HCTR-CSTR-Experimentes in Abschnitt 4.4.3.	197
D.4	Parameter des RSBR-CSTR-Langzeitexperimentes Abschnitt 5.3.1.	198
D.5	Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom und $\Phi_{C12en} = 0,5 \text{ g/g}$ Abschnitt 5.3.2.	198
D.6	Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom und $\Phi_{C12en} = 0,75 \text{ g/g}$ Abschnitt 5.3.2.	199
D.7	Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsparametern in Abschnitt 5.3.3.	199
E.1	GC-Chromatogramm der Reaktionsmischung.	200
E.2	Infrarotspektren während des RSBR-CSTR-Experimentes unter optimalen Reaktionsbedingungen im Rührkesselreaktor und Reinstoffspektren der Hauptkomponenten.	203
E.3	Generiertes Komponenten-Hard-Modell für DMF mit den beinhaltenen Peak Funktionen.	204
E.4	Angefittetes Hard-Modell (a) und mittels GC bestimmte Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Rührkesselreaktor (b).	205

Tabellen

4.1	Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizienten von Wendelrohrreaktoren in Abhängigkeit des Strömungsregimes.	69
4.2	Fixierte Prozessparameter in dieser Arbeit.	81
4.3	Restriktionen des Wendelrohrreaktors bei der Ermittlung der Reaktionsparameter.	82
5.1	Verweilzeiten in den Apparaten während des RSBR-CSTR-Langzeitexperimentes.	110
5.2	Verweilzeiten in den Apparaten während des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimalen Reaktionsbedingungen.	115
6.1	Resultierende Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA) der Experimente und Vergrößerungsfaktoren des Reaktorvolumens im Vergleich mit dem CSTR von Dreimann et al. (2016b).	126
A.1	Bauelemente des konstruierten Wendelrohrreaktors.	177
A.2	Bauelemente des konstruierten zyklischen Semibatch-Reaktors.	178
A.3	Bauelemente des Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor.	180
E.1	Parameter der genutzten GC-Analysemethode.	200
E.2	Verwendete Kalibrierstandards.	201
F.1	Auflistung der verwendeten Chemikalien und Gase.	205
G.1	Parameter für die Ratengleichungen (G.1) und Gleichung (G.5) zur Ermittlung der aktiven Katalysatorkonzentration.	208
G.2	Parameter für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.	208
G.3	Gaslöslichkeitsparameter und k_{La} -Werte.	209

Anhang

A. Technische Kenndaten des Versuchsaufbaus

In diesem Abschnitt sind technische Kenndaten des genutzten experimentellen Setups zusammengefasst. Hierzu sind vom Wendelrohrreaktor, dem zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktor und vom entstandenen Miniplantaufbau mit dem kontinuierliche Rührkesselreaktor die relevanten Baugruppen in tabellarischer Form aufgelistet.

A.1. Wendelrohrreaktor

Tab. A.1 zeigt alle Baugruppen konstruierten Wendelrohrreaktors wobei sich die Bezeichnungen auf das R&I-Fließbild in Abb. 4.2 beziehen. Der Wendelrohrreaktor verfügt über ein eigenständiges Prozessleitsystem auf Basis der Siemens PCS7 (V8.1).

Tabelle A.1. Bauelemente des konstruierten Wendelrohrreaktors.

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
B-001	Reaktor	Eigenbau	$V = 2,025 \text{ l}$, $L = 290 \text{ m}$
BF-091	Pufferbehälter	Eigenbau/Swagelok [®]	$V = 210 \text{ ml}$
F-011 bis F-013	Filter	Swagelok [®]	7 Micron
FIRC-121, FIRC-122	Massenstrom- regler	Brooks Instruments GmbH	$\dot{V}_{max} =$ 15 Nml/min
H-101 bis H-130	Absperrhahn	Swagelok [®]	Serie 41 und Serie 43
PIR-861 bis PIR-866	Druckmessum- former	ICS Schneider Messtechnik GmbH	IMP 333
R-011 bis R-015	Rückschlag- klappe	Swagelok [®]	
TIR-771 bis T-780, TIR 782, TIR-786	Thermoelement	TC Mess- und Regeltechnik GmbH, HORST GmbH	Typ K
TIR-781	Thermoelement	RS Components GmbH	Typ Pt100

Tabelle A.1. Bauelemente des konstruierten Wendelrohrreaktors (Fortsetzung).

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
W-020 bis W-027	Heizschnur, Heizmanschette	HORST GmbH	
Y-361, Y-362	Hahn mit pneumatischem Antrieb	Swagelok [®]	Serie 43

A.2. Zyklisch betriebener Semibatch-Reaktor

Die Baugruppen des konstruierten zyklisch betriebenen Semibatch-Reaktors sind in Tab. A.2 gelistet. Die genannten Bezeichnungen beziehen sich auf das R&I-Fließbild in Abb. 5.2. Das Reaktormodul wird mit Hilfe eines eigenständigen Prozessleitsystems auf Basis der Siemens PCS7 (V8.1) gesteuert.

Tabelle A.2. Bauelemente des konstruierten zyklischen Semibatch-Reaktors.

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
B-001	Reaktor	Büchi AG	mini clave $V = 200 \text{ ml}$
BF-002, BF-003	Pufferbehälter	Eigenbau/Swagelok [®]	$V = 210 \text{ ml}$
BF-004	Substrat Vorlagebehälter	Swagelok [®]	$V = 142 \text{ ml}$
F-001 bis F-003	Filter	Swagelok [®]	7 Micron
FIRC-111, FIRC-112	Massenstrom- regler	Brooks Instruments GmbH	$\dot{V}_{max} = 1 \text{ Nl/h}$
H-001 bis H-027	Absperrhahn	Swagelok [®]	Serie 41 und Serie 43
M-001	Antriebsmotor	Büchi AG	cyclone 075
P-521	Hochdruck- kolbenpumpe	KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH	Smartline 1000, $\dot{V}_{max} =$ 50 ml/min
P-522, P-523	Hochdruck- kolbenpumpe	KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH	Smartline 1050, $\dot{V}_{max} =$ 10 ml/min

Tabelle A.2. Bauelemente des konstruierten RSBR (Fortsetzung).

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
PC-651	Vordruckregelventil	Bronkhorst Nord GmbH	$\dot{V}_{max} = 47 \text{ Nml/min}$
PC-652, PC-653	Vordruckregelventil	Swagelok [®]	Serie KDP
PIR-852 bis PIR-856, PIR-858	Druckmessumformer	ICS Schneider Messtechnik GmbH	IMP 333
PIR-857	Druckmessumformer	KELLER Gesellschaft für Druckmesstechnik mbH	Serie 23SYEi
R-001 bis R-006	Rückschlagklappe	Swagelok [®]	
TIR-751 bis T-756	Thermoelement	TC Mess- und Regeltechnik GmbH	Typ K
TIR-757, TIR-758, TIR-759	Thermoelement	RS Components GmbH, Büchi AG	Typ Pt100
W-011, W-012	Thermostat	Julabo GmbH	FP40-HL
W-021 bis W-026	Heizband, Heizschnur	HORST GmbH, Winkler GmbH	
X-001	Berstscheibe	Rembe [®] GmbH Safety + Control	$p_{max} = 60 \text{ bar}$
Y-311, Y-312, Y-351 bis Y-353	Magnetventil	Bürkert GmbH & Co. KG	Serie 0255, Serie 2400

A.3. Miniplantaufbau mit kontinuierlichem Rührkesselreaktor

Neben den beiden Reaktormodulen ist im Rahmen dieser Arbeit auch ein Miniplant-setup entstanden, welches den kontinuierlichen Rührkesselreaktor, einen Dekanter sowie die Gas- und Lösungsmittelversorgung beinhaltet. Alle relevanten Baugruppen sind in Tab. A.3 aufgelistet wobei sich die genannten Bezeichnungen auf das R&I-Fließbild in Abb. 4.3 beziehen. Dieser komplette Miniplantaufbau wird über ein Siemens PCS7 (V8.1) Prozessleitsystem gesteuert.

Tabelle A.3. Bauelemente des Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor.

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
A-001	Waage	Mettler Toledo GmbH	$m_{max} = 3 \text{ kg}$
A-002 bis A-004	Waage	Sartorius AG	$m_{max} = 12 \text{ kg}$
B-001	Reaktor	Büchi AG	versoclave Typ 4, $V = 1,01$
B-002	Substrat Vorlagebehälter	Swagelok®	$V = 0,2851$
B-003	Dekanter	Büchi AG	versoclave Typ 4, $V = 1,01$
BF-001 bis BF-003	Vorlagebehälter	DWK Life Sciences GmbH (Duran®)	$V = 250 \text{ ml}$, $V = 5,0 \text{ L}$
BP-001	Produktbehälter	DWK Life Sciences GmbH (Duran®)	$V = 5,01$
FC-621	Durchflussregler	Bronkhorst Nord GmbH	$\dot{m}_{max} = 18 \text{ kg/h}$
FC-622, FC-623	Durchflussmesser	Bronkhorst Nord GmbH	$\dot{m}_{max} = 18 \text{ kg/h}$
H-21, H-22, H-31, H-103, H-161, H-201 bis H-218, H-301 bis H-310, H-622, H-623	Absperrhahn	Swagelok®	Serie 41 und Serie 43
H-101, H-102, H-351 bis H-354	Dosierventil	Swagelok®	Serie M
LBS-881	Vibrationsgrenzschalter	ACS-CONTROL-SYSTEM GmbH	SCM-300
M-001	Antriebsmotor	Büchi AG	cyclone 300
P-501 bis P-505	Hochdruckkolbenpumpe	KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH	Smartline 1050, Azura P4.1S, $\dot{V}_{max} = 10 \text{ ml/min}$

Tabelle A.3. Bauelemente des Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (Fortsetzung).

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
PC-304	Überströmventil	Swagelok [®]	Öffnungsdruck 24,1 bar
PC-604	Vordruckregelventil	Bronkhorst Nord GmbH	$\dot{V}_{max} =$ 47 Nml/min
PC-802	Vordruckregelventil	Brooks Instruments GmbH	$\dot{V}_{max} =$ 40 Nml/h
PIR-101, PIR-801 bis PIR-806	Druckmessumformer	ICS Schneider Messtechnik GmbH	IMP 333
PIR-701	Druckmessumformer	KELLER Gesellschaft für Druckmesstechnik mbH	Serie 23SYEi
R-311 bis R-317, R-351 bis R-355	Rückschlagklappe	Swagelok [®]	
TIRC-704, TIRC-708	Thermoelement	TC Mess- und Regeltechnik GmbH	Typ K
TIR-701, TIR-709	Thermoelement	Büchi AG	Typ Pt100
V-001, V-002	Verdichter	Maximator GmbH	bis 61 bar (abs)
V-003	Vakuumpumpe	ILMVAC GmbH	
V0CO, V1CO, V0H2, V1H2	Massenstromregler	Brooks Instruments GmbH	$\dot{V}_{max} = 1$ Nl/h, $\dot{V}_{max} =$ 15 Nml/h
W-001, W-005	Thermostat	Julabo GmbH	FP40-HL, CF41
W-010, W-011	Heizband	HORST GmbH	
X-200, X-300	Berstscheibe	Rembe [®] GmbH Safety + Control	$p_{max} = 60$ bar

Tabelle A.3. Bauelemente des Miniplantaufbaus mit dem kontinuierlichen Rührkesselreaktor (Fortsetzung).

Bezeichnung	Beschreibung	Hersteller	Typ
Y-301 bis	Hahn mit	Swagelok®	Serie 43
Y-305, Y-311 bis Y-318, Y-340, Y-341	pneumatischem Antrieb		

B. Miniplant der Technischen Universität Dortmund (Zagajewski, 2015; Zagajewski et al., 2014a)

Die Experimente mit dem RSBR in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 wurden an der Technischen Universität Dortmund in Kooperation zum Lehrstuhl für Technische Chemie von Prof. Vogt durchgeführt. Der Versuchsaufbau, bestehend aus einem Rührkesselreaktor und einem Dekanter, ist nachfolgend kurz beschrieben.

Der Rührkesselreaktor wurde aus einem 1 l Autoklaven mit Schaugläsern und Heizmantel konstruiert. Für die Homogenisierung und Begasung der Flüssigphase wird ein Blattrührer genutzt. Das Synthesegas wird mithilfe zweier Massenstromregler in den Reaktor dosiert. Der Reaktor ist über ein Überlaufrohr mit dem Dekanter ($V = 495$ ml) verbunden, wodurch das Flüssigvolumen des CSTR auf ca. 330 ml fixiert ist. Zum Druckausgleich zwischen dem CSTR und dem Dekanter sind die Gasphasen beider Behälter miteinander verbunden.

Der Dekanter ist im Inneren mit Barrieren ausgestattet, um Kurzschlussströmungen zu unterbinden. Der Behälter wird über einen Mantel von einem externen Thermostaten temperiert. Die Produktphase wird über ein Überlaufrohr aus dem Dekanter entnommen. Die Entnahme erfolgt mithilfe eines Flüssigkeitsdetektors, der ein Magnetventil schaltet, wenn die Verbindungsleitung zwischen dem Detektor und dem Überlaufrohr gefüllt ist. Die aus dem Prozess entnommene Produktphase wird zuerst in einen separaten Behälter entspannt, welcher wiederum mit einem weiteren Behälter gekoppelt ist, um die Produktphase letztendlich aufzusammeln. Das Gewicht dieses Behälters wird kontinuierlich von einer Waage erfasst.

Analog zur Produktphase wird auch die Katalysatorphase über ein Überlaufrohr aus dem Dekanter entnommen. Hierzu wurde ebenso ein Flüssigkeitsdetektor und ein Magnetventil in der Austrittsleitung installiert. Für die durchgeführten Expe-

rimente musste diese Vorrichtung modifiziert werden, damit die Katalysatorphase kontinuierlich in den Feed-Pufferbehälter des RSBR gefördert werden konnte. Hierzu wurde nach dem Magnetventil ein weiterer Pufferbehälter installiert, worin sich die Katalysatorphase sammelt. Im Anschluss wurde eine Hochdruckkolbenpumpe genutzt um die Katalysatorphase kontinuierlich aus diesem Behälter in den Feed-Pufferbehälter des RSBR zu fördern. Direkt nach der Pumpe wurde ein Überströmventil installiert, um die negative Druckdifferenz zwischen Dekanter (20 bar) und Feed-Pufferbehälter (4–6 bar) zu kompensieren. Zur Lösungsmittelversorgung des Reaktors (n-Decan, Katalysator Make-Up) stehen zwei Kolbenpumpen zur Verfügung, wobei die Vorlagebehälter der Pumpen zur Überwachung der Förderströme kontinuierlich gewogen werden.

Der Miniplantaufbau verfügt weiterhin über einen Gaschromatograph, welcher automatisch in 60 min Intervallen Proben aus der Produktphase des Dekanters entnimmt. Zur Steuerung aller elektronischen Bauteile und Erfassung der Messsignale wurde ein Prozessleitsystem auf LabVIEW-Basis programmiert. Nähere technische Informationen zum Aufbau der Miniplant sind in Zagajewski (2015) und Zagajewski et al. (2014a) zu finden.

C. Experimentelle Vorgehensweisen

Nachfolgend sind die Vorgehensweisen zur Synthese der Dodecen-Isomer Mischungen und der durchgeführten Miniplant-Experimente beschrieben. Die dabei genannten Bezeichnungen der Apparate und Bauteile beziehen sich auf die Fließbilder in den Abb. 4.2, 4.3 und 5.2.

C.1. Synthese der Dodecen-Isomer Gemische (Jokiel et al., 2019b)

Für die Experimente mit dem simulierten Nebenproduktrecycle wurde zusätzlich ein Gemisch von Dodecen-Isomeren in den Prozess gefördert. Da kein Isomer-Gemisch kommerziell erworben werden konnte, wurde 1-Dodecen isomerisiert. Die Versuchsvorgehensweise ist im Folgenden kurz beschrieben.

Für die Isomerisierung wurde der Rührkesselreaktor des Miniplantaufbaus (siehe Abschnitt 4.1.2) genutzt. Zu Beginn wurde der Reaktor mehrfach evakuiert und mit dem Schutzgas Argon gespült. Im Anschluss wurden 232 g DMF, 348 g n-Decan, 145 g 1-Dodecen, 0,0222 g Rh(acac)(CO)₂ und 0,2234 g BiPhePhos mittels Vakuum in den Reaktor gegeben und der Rührer eingeschaltet ($n = 750$ 1/min). Zum

Aktivieren des Katalysators wurde der Reaktor dreimal mit Synthesegas ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$) gespült und wieder evakuiert. Im Anschluss wurde der Reaktor mit 10 bar (abs) Argon beaufschlagt und auf eine Temperatur von 388 K geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden in Abständen von 20, 50 und 90 min Proben aus dem Reaktor entnommen. Die Proben wurden direkt mit 2-Propanol als Phasenvermittler verdünnt, um das thermomorphe Lösungsmittelsystem in den einphasigen Zustand zu überführen. 120 min nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde der Reaktor abgekühlt und entspannt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon Atmosphäre in einen Scheidetrichter überführt, um die katalysatorhaltige DMF-Phase abzutrennen.

Die entnommenen Proben wurden mittels GC und GC/MS analysiert, um deren Zusammensetzung zu ermitteln. Dabei wurde festgestellt, dass bereits nach 20 min Reaktionszeit kaum noch 1-Dodecen vorhanden war. Insgesamt bestand die Mischung aus 29–30 wt% Dodecen-Isomeren und enthielt weniger als 1 wt% DMF.

C.2. HCTR-CSTR Experimente

Nachfolgend ist kurz die Durchführung der HCTR-CSTR-Experimente erläutert. Die beschriebenen Vorgehensweisen in Anhang C.2.1 bis C.2.4 gelten generell auch für die beiden Experimente, bei denen nur der Wendelrohrreaktor genutzt wurde und bei dem der Nebenproduktrecyclestrom simuliert wurde. Zusätzliche Hinweise zu den Experimenten, bei dem nur der Wendelrohrreaktor genutzt wurde und mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom, sind in Anhang C.2.6 und Anhang C.2.7 zu finden.

C.2.1. Vorbereitungen

Vor jedem Experiment wurde ein Drucktest mit einem geeignetem Schutzgas (bspw. Stickstoff oder Helium) des kompletten Setups (Wendelrohrreaktor, Rührkesselreaktor, Dekanter, Gas- und Lösungsmittelversorgung) durchgeführt.

Weiterhin wurde das komplette Setup im Zuge der Vorbereitungen mit Vakuum beaufschlagt und alle beheizbaren Behälter und Rohrleitungen auf deren Maximaltemperatur erwärmt um noch vorhandene Lösungsmittelreste zu verdampfen. Diese Bedingungen wurden ca. 4–8 h aufrechterhalten, wobei die Anlage zwischendurch immer wieder mit Schutzgas gespült und erneut unter Vakuum gesetzt wurde. Im Anschluss wurde die komplette Anlage mehrfach mit Argon gespült, um alle Fremdgase zu entfernen.

C.2.2. Anfahren der Anlage

Zum Start des Experimentes wurden zuerst die Datenaufzeichnungen der Prozessleitsysteme aktiviert. Im Anschluss wurden die Heizungen des Wendelrohrreaktors (W-020 - W-027), der Verbindungsleitungen (W-010, W-011) und der Thermostat des Dekanters (W-005) eingeschaltet um die Apparate/Leitungen auf die entsprechenden Temperaturen zu heizen bzw. zu kühlen. Außerdem wurden die Vorlagebehälter für 1-Dodecen, n-Decan und der Katalysatorlösung befüllt, die Schutzgasspülungen dieser Behälter eingeschaltet und die zugehörigen Feed-Pumpen entlüftet. Zum Anfahren der Anlage wurde im Rührkesselreaktor (B-001) zuerst eine Semi-batch-Reaktion mit 600 g Reaktionsmischung gestartet, um mit diesem Inhalt den Dekanter (B-003) zu füllen. Vor der Befüllung des Rührkesselreaktors wurde er sechsmal mit Argon gespült und evakuiert. Im Anschluss wurde die Katalysatorphase, bestehend aus DMF, Katalysator-Precursor und BiPhePhos, mit Hilfe von Vakuum über Hahn H-218 in den Reaktor gegeben. Die Katalysatorlösung wurde davor für ca. 10 min ins Ultraschallbad gestellt, um die Feststoffe komplett aufzulösen. Nach der Befüllung des Reaktors mit der Katalysatorphase, wurde auf die gleiche Weise das n-Decan in den Reaktor gegeben. Im Anschluss wurde der Rührer eingeschaltet (650 1/min). Um den Katalysator zu aktivieren und noch gelöste Fremdgase in der Reaktionslösung zu entfernen wurde der Reaktor dreimal abwechselnd evakuiert ($p \approx 520$ mbar (abs)) und mit ca. 0,1 bar Synthesegas ($x_{CO} = 0,5$ mol/mol über Hahn H-201) beaufschlagt. Nach der letzten Evakuierung wurde der Hahn (H-205) zwischen dem Rührkesselreaktor (B-001) und dem Substrat Vorlagebehälter (B-002) geschlossen und der Reaktor mit 14 bar (abs) Synthesegas beaufschlagt. Der Thermostat W-001 wurde im Anschluss eingeschaltet, um den Reaktor auf 378 K zu erwärmen. Währenddessen wurde das 1-Dodecen über den Hahn H-216 mithilfe von Vakuum in den Vorlagebehälter B-002 gefüllt. Der Behälter wurde ebenfalls dreimal mit Synthesegas über Hahn H-215 gespült und evakuiert. Nach dem Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur wurde der Synthesegasdruck im Reaktor auf 18,5 bar (abs) und im Vorlagebehälter auf 24 bar (abs) erhöht. Mit dem Erreichen des Gasdruckes im Vorlagebehälter B-002 wurde der Hahn H-205 zwischen dem Behälter und dem Reaktor geöffnet und die Hydroformylierungsreaktion gestartet. Der während der Reaktion abnehmende Gasdruck wurde durch den Druckregler im Prozessleitsystem ausgeregelt, sodass die Reaktion isobar bei 20 bar (abs) abläuft. Nach ca. 15 min wurde die Temperatur des Rührkesselreaktors und die Feed-Gaszusammensetzung auf die Betriebswerte des jeweiligen Experimentes verändert. Der Dekanter (B-003) wurde, vor seiner Befüllung mithilfe der beiden Massenstromregler

FIC-V1H2 und FIC-V1CO mit einem Synthesegasdruck ($x_{\text{CO}} = 0,5 \text{ mol/mol}$) von 13 bar (abs) beaufschlagt. Das elektronische Druckregelventil PC-604 wurde vorab auf den gleichen Wert eingestellt. Nachdem der Druck erreicht wurde, wurden die Hähne H-212, Y-351 und H-304 geöffnet und der Massenstromregler FIRC-621 mit Förderstrom zwischen 90–150 g/h eingeschaltet um den Dekanter (B-003) zu füllen.

In der Zeitspanne der Befüllung des Dekanters, wurde Hahn H-104 geöffnet um den Wendelrohrreaktor mithilfe der beiden Massenstromregler (FIC-121, FIC-122) mit Synthesegas zu beaufschlagen. Als Zusammensetzung wurde die Gaszusammensetzung des jeweiligen Experimentes gewählt. Während der Druckbeaufschlagung wurde fortwährend das mechanische Vordruckregelventil PC-661 am Ausgang des Reaktors eingestellt.

Nachdem der Füllstand im Dekanter in der Mitte des Schauglases zu sehen war, wurde der Wendelrohrreaktor in Betrieb genommen. Hierzu wurden die Hähne (H-106, H-111 H-117, H-118, H-119) am Wendelrohrreaktor geöffnet, Feed-Pumpen für die DMF-Katalysatormischung (M-501), für das n-Decan (M-502) und für das 1-Dodecen (M-502) und die beiden Massenstromregler des Wendelrohrreaktors (FIC-121, FIC-122) eingeschaltet. (Je nach Experiment wurde das n-Decan mit dem 1-Dodecen vermischt und zusammen über die Pumpe M-502 in den Prozess gefördert.) Mit dem Einschalten der Pumpen wurde ebenfalls Hahn H-623 und H-202 am Rührkesselreaktor geöffnet. Die Massenströme wurden so eingestellt, dass der Gesamtstrom dem angestrebten Gesamtdurchsatz der Anlage entspricht. Alle Vorlagenbehälter und der Produktbehälter wurden während des gesamten Experimentes mit dem Schutzgas Argon gespült.

Als Nächstes wurde darauf gewartet, dass entweder die Katalysatorphase im Dekanter die gewünschte Füllhöhe (Mitte Schauglas) erreicht oder der Flüssigkeitsdetektor (LBS-881) für die maximale Füllhöhe des Dekanters anschlägt. Im ersten Fall wurde der Katalysatorrecyclestrom geschlossen indem die Hähne H-307, Y-305, H-622, Hahn H-119 (Wendelrohrreaktor) geöffnet, Pumpe M-505 eingeschaltet und die DMF-Vorlage gegen die DMF-Make-Up-Vorlage getauscht. Zusätzlich wurden die Feedströme des Make-Ups, n-Decan und 1-Dodecen auf die entsprechenden Prozesswerte angepasst. Falls zuerst der maximale Füllstand erreicht wurde, wurde die Produktpumpe (M-504) und der Füllstandsregler eingeschaltet und im Anschluss der Katalysatorrecyclestrom geschlossen. Zusätzlich musste darauf geachtet werden, dass die Füllhöhe im Rührkesselreaktor die gewünschte Höhe erreicht (äußere Markierung), sodass der Massenstrom des Reglers FICR-621 auf den entsprechenden Prozesswert eingestellt werden konnte.

C.2.3. Betrieb der Anlage

Während des Anlagenbetriebes wurden alle 30 min bestimmte Betriebsparameter, wie Gewichte der Vorlagenbehälter, die Füllhöhen im CSTR und Dekanter sowie Drücke und Temperaturen in den Reaktoren und des Dekanters dokumentiert. Hierdurch wurde der Betriebszustand der Anlage fortwährend übersichtlich zusammengefasst, sodass die Parameter sehr leicht mit den jeweiligen Sollwerten verglichen und gegebenenfalls nachjustiert werden konnten.

Zusätzlich wurden während des Experimentes in bestimmten Zeitabständen Proben aus den Reaktoren, dem Dekanter und dem Katalysatorrecyclestrom entnommen und deren Zusammensetzung mittels Gaschromatographie bzw. GC/MS (siehe Anhang [E.1](#) und [E.2](#)) untersucht.

C.2.4. Abfahren und Reinigung der Anlage

Im Zuge des Abfahrens wurde die Anlage direkt mit 2-Propanol zum Reinigen befüllt. Zum Abfahren wurden zuerst die Feedpumpen (M-501, M-502, M-503) abgestellt. Im Anschluss wurden die Vorlagebehälter mit 2-Propanol gefüllt und die Pumpen erneut mit den vorherigen Förderströmen eingeschaltet. Zusätzlich wurde der Katalysatorkreislauf durch das Abstellen von Pumpe M-505 unterbrochen und der Förderwert der Produktpumpe (M-504) erhöht, damit der Dekanter nicht überläuft. Nach ca. 60 min wurde der CO- und H₂-Strom in den Wendelrohrreaktor, den Dekanter und in den Rührkesselreaktor gestoppt. Hierdurch konnten die Feedströme auf die maximalen Förderraten der Pumpen erhöht werden. Der Strom (FIRC-621) zwischen dem Rührkesselreaktor und dem Dekanter wurde ebenfalls erhöht. Im Anschluss wurde der Dekanter entspannt (H-305), mehrfach mit Stickstoff gespült (H-303), die Produktpumpe gestoppt und der Inhalt des Dekanters über ein Tauchrohr (H-310) abgelassen. Die Temperatur im Dekanter wurde auf >343 K erhöht. Sobald der Dekanter wieder mit ausreichend Flüssigphase gefüllt war, sodass der Überlaufgrenzschalter (LBS-881) anspringt, wurde die Katalysatorkreislaufpumpe (M-504) eingeschaltet um auch die Leitungen des Recyclestroms zu spülen. Mit dem Einschalten von Pumpe M-504 wurden die Ströme der Feedpumpen (M-501, M-502, M-503) reduziert und an die Förderrate der Produktpumpe (M-504) angepasst. Diese Einstellungen wurden für mindestens 60 min beibehalten. Im Anschluss wurden alle Thermostate und Heizungen abgestellt. Während der Spülung der Anlage mit 2-Propanol, wurde der Synthesegasdruck im Rührkesselreaktor langsam mithilfe des elektronischen Druckregelventils (PC-802) in die Abgasleitung entspannt. Nachdem der Druck im Reaktor komplett abgebaut war, wurde das sich noch in den

Versorgungsleitungen befindende Gas mit den Massenstromreglern (FIRC-V0CO und FIRC-V0H2) in den Rührkessel überführt und ebenfalls in die Abgasleitung entspannt. Durch das Öffnen der Absperrhähne Y-316 und Y-318 wurden abschließend alle Gasversorgungsleitungen mit Stickstoff gespült. Der Wendelrohrreaktor wurde ebenso über Hahn H-129 mit Schutzgas gespült. Abschließend wurde die Datenaufzeichnung des Prozessleitsystems ausgeschaltet.

Nach dem Abkühlen aller Bauteile wurde das 2-Propanol abgelassen, der Reaktor und Dekanter geöffnet und auf Rückstände untersucht. Um das 2-Propanol aus den Leitungen zu entfernen wurden alle Heizungen erneut eingeschaltet und das verdampfte 2-Propanol mithilfe von Vakuum aus der Anlage entfernt. Neben dieser Reinigung wurden der Rührkesselreaktor und der Dekanter noch zusätzlich mit 2-Propanol gefüllt bei mindestens 363 K für ca. 90 min ausgekocht.

C.2.5. Start- und Stopp-Prozedur zum pausieren des Betriebes über Nacht

Die Experimente in den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 wurden über Nacht unterbrochen. Die durchgeführte Abschaltprozedur am Abend und Anfahrprozedur am darauffolgenden Morgen sind in den folgenden beiden Abschnitten kurz beschrieben.

Abfahrprozedur Die Miniplant wurde abgefahren, indem zuerst die Feedpumpen (M501, M-502, M-503) abgestellt wurden. Im Anschluss wurden die Gasströme in den Wendelrohrreaktor (FIC-121 und FIC-122), Rührkesselreaktor (FIRC-V0CO und FIRC-V0H2) und Dekanter (FIRC-V1CO und FIRC-V1H2) gestoppt. Nach dem Stoppen aller Feedströme wurden die Kreislaufströme durch Ausschalten der Katalysatorpumpe (M-505) und des Massenstromreglers (FIRC-621) unterbrochen und die Produktpumpe (M-504) ausgeschaltet.

Nach dem Abstellen aller Ströme wurden alle Ein- und Ausgänge des Wendelrohrreaktors (H-104, H-106, H-111, H-117, H-118, H-119, H-128), des Rührkesselreaktors (H-623, H-201, H-202, H-215, H-212) und des Dekanters (H-301, H-304, H-306, H-307, H-622) verschlossen. Im Anschluss wurden die Gewichte der Vorlagenbehälter, die Füllhöhen im CSTR und Dekanter, Drücke und Temperaturen der Reaktoren und des Dekanters notiert. Abschließend wurde die Schutzgasspülung der Vorlagebehälter und des Produktbehälters unterbrochen (H-300), die Ansaugschläuche der Feedpumpen aus den Vorlagebehältern entfernt, die Behälter verschlossen und die Datenaufzeichnung der Prozessleitsysteme neu gestartet.

Anfahrprozedur Vorbereitend wurde eine neue Katalysator Make-Up-Vorlage angesetzt. Im Anschluss wurde die Datenaufzeichnung der Prozessleitsysteme neu gestartet sowie die Drücke, Temperaturen und Füllstände der Reaktoren und des Dekaners notiert. Als Nächstes wurde die Schutzgasspülung der Vorlage- und des Produktbehälters wieder eingeschaltet (H-300), die Ansaugschläuche der Pumpen in die Behälter gegeben und die Pumpen entlüftet. Im Anschluss wurden die Hähne für die Synthesegasversorgung des Rührkesselreaktors (H-215) und des Dekaners (H-301) geöffnet. Falls erforderlich wurden die Drücke der beiden Reaktoren und des Dekaners mithilfe der jeweiligen Massenstromregler auf die angestrebten Betriebsdrücke erhöht. Vor dem Anfahren wurden alle Drücke, Temperaturen und die Gewichte der Vorlagebehälter notiert. Im Anschluss wurden die Hähne H-623, H-202, H-212 am Rührkesselreaktor, H-304, H-306, H-307, H-622 am Dekanter und H-104, H-106, H-111, H-117, H-118, H-119, H-128 am Wendelrohrreaktor geöffnet. Zum Anfahren der Anlage wurden zuerst die Massenstromregler für das Synthesegas in den Wendelrohrreaktor (FIRC-121, FIRC-122), dem Rührkesselreaktor (FIRC-V0CO, FIRC-V0H2) und dem Dekanter (FIRC-V1CO, FIRC-V1H2) angestellt. Im Anschluss wurde die Katalysatorkreislaufpumpe (M-505) eingeschaltet und die Feedströme in den Wendelrohrreaktor durch das Einschalten der Pumpen (M-501, M-502, M-503) aktiviert. Abschließend wurde der Strom zwischen dem Rührkesselreaktor und dem Dekanter durch das Einschalten des Massenstromreglers FIRC-621 und der Produktpumpe M-504 eingeschaltet. Nach der Wiederinbetriebnahme der Anlage wurden alle Ströme überprüft und gegebenenfalls nachjustiert.

C.2.6. Alleinbetrieb des Wendelrohrreaktors (Abschnitt 4.4.1)

Für dieses Experiment wurde der Rührkesselreaktor aus dem Prozess genommen und der Wendelrohrreaktor über den Beipass (H-308) direkt mit dem Dekanter (B-003) verbunden. Zum Anfahren der Anlage wurde der Helixreaktor (H-101, H-109, H-110, H-129, H-130) und der Dekanter (H-303, H-309) mehrfach mit Argon gespült und evakuiert, um Fremdgase zu entfernen. Im Anschluss wurden alle Heizungen des Wendelrohrreaktors (W-020 bis W-024, W-027) und der Thermostat des Dekaners (W-005) eingeschaltet um beide Apparate auf die jeweiligen Betriebstemperaturen zu erwärmen bzw. zu kühlen. Nachdem diese Temperaturen erreicht worden sind, wurde Hahn H-104 geöffnet und der Synthesegasdruck im Helixreaktor auf 21 bar (abs) ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$) mithilfe der beiden Massenstromregler FIC-121 und FIC-122 erhöht. Währenddessen wurde das Vordruckregelventil PC-661 am Ausgang des Reaktors fortlaufend eingestellt. Parallel dazu wurde das Druckregelventil PC-604

am Dekanter auf 13 bar (abs) eingestellt, H-301 geöffnet und der Synthesegasdruck im Dekanter mithilfe der Massenstrommesser FICR-V1CO und FIRC-V1H2 auf 13 bar (abs) ($x_{\text{CO}} = 0,5 \text{ mol/mol}$) erhöht. Nach Erreichen des Druckes im Dekanter wurden die beiden Massenstrommesser FIRC-V1CO und FIRC-V1H2 ausgeschaltet und Hahn H-301 geschlossen.

Nachdem die Drücke erreicht worden sind, wurde die Schutzgasspülung der Vorlagebehälter (H-103) eingeschaltet, die Betriebsströme an den beiden Massenstromreglern des Helixreaktors (FIC-121, FIC122) eingestellt, die Hähne H-106, H-109, H-111, H-117, H-118, H-119, H-304, H-305 geöffnet, die Feed-Pumpen für DMF mit gelöstem Katalysator (M-501), n-Decan (M-502), und 1-Dodecen (M-503) eingeschaltet. Mithilfe der Waagen (A-001, A-002, A-003) wurden die Ströme entsprechend angepasst, dass der später angestrebte Gesamtdurchsatz erreicht wurde. Nachdem die Phasengrenze der Katalysatorphase die Mitte des Schauglases im Dekanter erreicht hatte, wurden alle Ströme in den Wendelrohrreaktor durch das Ausschalten der Pumpen M-501, M-502 und M-503 sowie durch das Ausschalten der Massenstrommesser FIRC-121 und FIRC-122 unterbrochen und die Hähne H-103, H-106, H-109, H-111, H-117, H-118, H-119, H-304, H-305 geschlossen. Abschließend wurden die Schutzgasbeaufschlagung der Vorlagebehälter abgestellt, die Ansaugschläuche der Pumpen aus den Behältern entnommen die Drücke und Füllstände notiert sowie die Datenaufzeichnungen der Prozessleitsysteme neu gestartet, sodass der Betrieb der Anlage über Nacht pausiert werden konnte (siehe Anhang [C.2.5](#)).

Am nächsten Morgen wurde die Katalysator Make-Up-Vorlage vorbereitet und die Schutzgasspülung der Vorlagebehälter (H-103) eingeschaltet. Im Anschluss wurde Hahn H-104 geöffnet und der Druck im Helixreaktor mithilfe der beiden Massenstromregler auf 21 bar (abs) erhöht. Zum Anfahren der Anlage wurden die Hähne H-106, H-109, H-111, H-117, H-118, H-119, H-304, H-305 geöffnet, die Betriebsströme der beiden Massenstromregler des Wendelrohrreaktors (FIC-121, FIC122) eingestellt und die Pumpen M-501, M-502 und M-503 auf die entsprechenden Betriebsströme eingeschaltet. Als Nächstes wurde der Katalysatorrecyclestrom geschlossen, indem die Hähne H-307, H-622 und H-128 geöffnet sowie die Pumpe M-505 eingeschaltet wurde. Weiterhin wurde Hahn H-306 geöffnet, die Produktpumpe M-504 und der Füllstandsregler des Dekanters eingeschaltet, wodurch der Regelbetrieb der Anlage aufgenommen werden konnte.

Während des Regelbetriebes wurden die Anlagenparameter fortwährend kontrolliert und falls notwendig nachjustiert sowie Proben aus dem Prozess für die GC-Analyse entnommen.

Zum Abfahren der Anlage am Abend wurde analog vorgegangen wie im Anhang C.2.5 beschrieben, indem zuerst alle ein- und austretenden Ströme unterbrochen, der Katalysatorrecyclestrom abgestellt und alle Absperrhähne geschlossen wurden. Die Vorgehensweise zum Anfahren am nächsten Morgen entspricht der, die zuvor für den zweiten Versuchstag beschrieben worden ist.

Im Zuge des Abfahrens der Anlage am letzten Versuchstag wurden der Wendelrohrreaktor und der Dekanter direkt mit 2-Propanol zum Reinigen gefüllt und durchgespült. Nach dem Ablassen des 2-Propanols wurde der Dekanter noch einmal mit 2-Propanol ausgekocht und alle Lösungsmittelreste durch das Aufheizen der Anlage unter Vakuumeinwirkung verdampft.

C.2.7. Simulierter Nebenproduktrecyclestrom (Abschnitt 4.4.2)

Die Vorgehensweise des Experimentes mit dem Wendelrohrreaktor gefolgt vom Rührkesselreaktor mit simulierten Nebenproduktrecyclestrom war analog zu der im Anhang C.2.1 bis Anhang C.2.5 beschrieben ist. Allerdings wurden bei diesem Experiment, das n-Decan, die synthetisierten Dodecen-Isomere und das 1-Dodecen in der gewünschten Zusammensetzung eingewogen und mithilfe von der Pumpe M-502 in die Anlage gefördert.

C.3. RSBR-CSTR Experimente

Analog zum vorherigen Abschnitt sind nachfolgend die Vorgehensweisen der Experimente mit dem RSBR-CSTR-Tandem beschrieben. Hierzu folgt zuerst die Beschreibung der an der Technischen Universität Dortmund durchgeführten Experimente (siehe Abschnitte 5.3.1 und 5.3.2). Abschließend ist die Vorgehensweise des Experimentes unter Nutzung des Versuchsaufbaus am Max-Planck-Institut zur Umsetzung der optimalen Reaktionsführung beschrieben (siehe Abschnitt 5.3.3).

C.3.1. RSBR-CSTR Experimente an der TU-Dortmund (Abschnitt 5.3.1 und 5.3.2)

Vor dem Start des Experimentes wurde die komplette Anlage evakuiert, um Fremdgase als auch Lösungsmittelrückstände der Reinigung zu verdampfen. Im Anschluss wurde die komplette Anlage mit dem Schutzgas Argon gespült. Analog zu früheren Experimenten von Zagajewski (2015) wurde der Rührkesselreaktor mit 303 g DMF, 0,044 40 g Rh(acac)(CO)₂ und 0,6743 g BiPhePhos befüllt. Diese Vorlage ist durch die Konstruktion des Dekanters notwendig um den unteren Teil des Behälters mit

der Katalysatorphase des TMS zu füllen. Im Anschluss wurde der Rührer im CSTR ($n_{\text{CSTR}} = 800 \text{ 1/min}$) und die Thermostaten des Rührkesselreaktors und Dekanters eingeschaltet, um die Apparate auf Betriebstemperatur zu temperieren. Weiterhin wurden der Rührkesselreaktor und der Dekanter mit 20 bar (abs) Synthesegas beaufschlagt.

Für die Inbetriebnahme des RSBR wurden die beiden Pufferbehälter mit 6 bar (abs) Synthesegas beaufschlagt. Der Reaktor wurde im Anschluss mit 54,6 g n-Decan, 54,6 g DMF, 0,0080 g Rh(acac)(CO)₂ und 0,1214 g BiPhePhos befüllt und der Rührer eingeschaltet ($n_{\text{SBR}} = 650 \text{ 1/min}$). Zur Aktivierung des Katalysators wurde der Reaktor im Anschluss dreimal mit Synthesegas gespült und evakuiert. Nach der Aktivierung des Katalysators wurde der Hahn zwischen dem 1-Dodecen Vorlagebehälter und dem Reaktor geschlossen, der SBR mit einem Synthesegasdruck von 14 bar (abs) beaufschlagt und der Reaktor auf die Betriebstemperatur geheizt. In der Zwischenzeit wurden 20,8 g 1-Dodecen in den Vorlagebehälter befüllt und der Behälter dreimal mit Synthesegas gespült. Weiterhin wurden die Feedpumpen für n-Decan und die DMF-Katalysator-Lösung eingeschaltet um den Feed-Pufferbehälter des RSBR zu füllen. Zum Start der ersten Reaktion im SBR wurde der 1-Dodecen-Vorlagebehälter mit einem Druck von 24 bar (abs) beaufschlagt und der Hahn H-015 zum Reaktor beim Erreichen dieses Druckes geöffnet. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurden die Schritte im Abschnitt 5.2 durchgeführt um den Reaktor zu entleeren und wieder zu befüllen. Nach dem der Befüllvorgang des Reaktors abgeschlossen war, wurde die Pumpe zum Überführen der Reaktionsmischung in den CSTR eingeschaltet und die nächste Batchreaktion gestartet.

Nachdem der Flüssigkeitsgrenschalter für die Katalysatorphase im Dekanter einen ausreichend hohen Füllstand detektiert hatte, wurde die Katalysatorkreislaufpumpe gestartet, die Vorlage des DMF-Feeds gegen die DMF Make-Up Zusammensetzung ausgetauscht und die Ströme angepasst, sodass die Miniplant in den Regelbetrieb überführt wurde.

Während dieses Regelbetriebes wurden fortwährend die Schritte des Produktionszyklusses mit dem RSBR durchgeführt sowie alle Prozessparameter überwacht und ggf. angepasst.

Zum Abfahren der Anlage wurden die Feedpumpen nach der Befüllung des SBRs gestoppt und im Anschluss eine letzte Satzreaktion durchgeführt. Nach Abschluss der Reaktion wurde das Synthesegas im SBR und im Feed-Pufferbehälter entspannt und beide Reaktoren mit Schutzgas gespült. Zum Reinigen der Versuchsanlage wurde 2-Propanol verwendet.

C.3.2. RSBR-CSTR Experiment in Abschnitt 5.3.3

Vorbereitungen Im Zuge der Vorbereitungen wurde ein Drucktest der gesamten Anlage durchgeführt. Im Anschluss wurden alle Heizungen und Thermostaten des Setups eingeschaltet, um alle Bauteile auf mindestens 333 K zu erwärmen und Vakuum gezogen um eventuelle Lösungsmittelreste zu verdampfen. Diese Bedingungen wurden für ca. 6–8 h aufrechterhalten, wobei die Anlage zwischendurch mehrfach mit Argon gespült und wieder evakuiert wurde. Abschließend wurde die Miniplant dreimal mit Argon gespült, um verbliebene Fremdgase zu entfernen.

Anfahren der Anlage Zum Anfahren der Anlage wurde eine Semibatch-Reaktion im Rührkesselreaktor mit 600 g Reaktionsmischung durchgeführt um im Anschluss den Dekanter mit der abreagierten Reaktionsmischung füllen zu können. Die Vorgehensweise hierzu ist in Anhang C.2.2 beschrieben.

Zur Vorbereitung des RSBR wurde der Thermostat W-002 für die Beheizung der Pumpenköpfe und alle elektrischen Begleitheizungen eingeschaltet, um die Behälter und Leitungen auf die entsprechenden Temperaturen zu erwärmen. Im Anschluss wurde der Sollwert des Druckregelventils PC-651 auf 19 bar (abs) erhöht und die beiden Pufferbehälter sowie der Reaktor mithilfe der beiden Massenstromregler FIRC-111 und FIRC-112 mit einem Synthesegasdruck von 5 bar (abs) mit äquimolarer Zusammensetzung über die Hähne H-004, H-007, H-013, H-019 beaufschlagt. Die Hähne wurden im Anschluss wieder geschlossen und der Synthesegasdruck im Reaktor durch das Öffnen der Hähne H-024 und H-016 in die Abgasleitung entspannt.

Zur Inbetriebnahme des Semibatch-Reaktors wurde dieser über Hahn H-011 evakuiert, je 50,4 g n-Decan und DMF-Katalysatormischung über Hahn H-025 in den Reaktor gegeben und der Rührer eingeschaltet (650 l/min). Im Anschluss Hahn H-007 geöffnet, der Reaktor mithilfe der beiden Massenstromregler FIRC-111 und FIRC-112 mit ca. 0,1 bar Synthesegas ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$) beaufschlagt, Hahn H-007 geschlossen und der Reaktor über Hahn H-011 evakuiert. Dies wurde dreimal durchgeführt, um den Katalysator zu aktivieren. Als Nächstes wurde Hahn H-015 geschlossen, Hahn H-007 geöffnet und der Reaktor mithilfe der beiden Massenstromregler FIRC-111 und FIRC-112 mit ca. 14 bar (abs) Synthesegas ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$) beaufschlagt. Im Anschluss wurde Hahn H-007 geschlossen und über Hahn H-011 der Substrat Vorlagebehälter (BF-004) evakuiert. Als Nächstes wurden 19,2 g 1-Dodecan über Hahn H-026 in BF-004 gefüllt und der Behälter ebenfalls drei-

mal mit Synthesegas (über Hahn H-009) gespült und evakuiert. Abschließend wurde der Behälter BF-004 mit ca. 16 bar Synthesegas ($x_{CO} = 0,5 \text{ mol/mol}$) beaufschlagt und der Thermostat W-001 eingeschaltet, um den Reaktor auf 371 K zu erwärmen. Nachdem der Dekanter zur Hälfte gefüllt war, wurde die Reaktion im Semibatch-Reaktor gestartet (Schritte 6 und 7 in Abschnitt 5.2) und die Ablaufsteuerung im Prozessleitsystem eingeschaltet, wodurch die dynamischen Reaktionsparameter während der Reaktionszeit aufgeprägt wurden. Mit dem Start der Reaktion im RSBR wurde Hahn H-001 und H-002 geöffnet und die Feed-Pumpen für n-Decan (M-502) und DMF-Katalysatorlösung (M-501) eingeschaltet um den Feed-Pufferbehälter des RSBR zu füllen. Nach Ablauf der Batch-Reaktionszeit wurde der Regelbetrieb des RSBR aufgenommen, indem die Abschnitt 5.2 beschriebenen Schritte fortlaufend durchgeführt wurden. Zusätzlich wurde nach dem ersten Entleeren des SBR in den Flash-Pufferbehälter die Hähne H-020, H-629 und H-203 geöffnet und die Pumpe M-523 eingeschaltet um die Reaktionsmischung aus dem Flash-Pufferbehälter in den nachgeschalteten Rührkesselreaktor zu fördern. So wurde weiter verfahren, bis der Füllstand der DMF-Phase im Dekanter in der Mitte des Schauglases sichtbar war und der angestrebte Füllstand im CSTR erreicht wurde. Als Nächstes wurde der Massenstromregler FIRC-621 zwischen CSTR und Dekanter auf einen Wert von 120 g/h gestellt sowie der Katalysatorrecyclestrom durch das Einschalten von Pumpe M-505 und das Öffnen der Hähne H-307 und H-622 geschlossen. Durch das Schließen des Katalysatorkreislaufes wurde die DMF-Vorlage gegen die Make-Up-Vorlage getauscht und alle Feedströme auf die angestrebten Betriebswerte eingestellt. Gleichzeitig wurde Hahn H-306 geöffnet, die Pumpe für den Produktstrom (M-505) und der Füllstandsregler des Dekanters (LBS-881) eingeschaltet. Hierdurch wurde die Anlage in den Regelbetrieb überführt. Während des Regelbetriebes wurden alle Prozessparameter fortlaufend überwacht und dokumentiert sowie Proben aus dem Prozess entnommen.

Start- und Stopp-Prozedur zum pausieren des Betriebes über Nacht Bei diesem Experiment wurde der Betrieb während der Nachtstunden pausiert, indem alle Ströme gestoppt wurden. Der Ausgangspunkt hierzu war das Ende der Reaktionszeit im RSBR, sodass die Reaktionsmischung über Nacht im SBR verblieb. Im Anschluss wurde der Katalysatorkreislaufstrom, der Produktstrom, die Ströme in den Feed-Pufferbehälter sowie die Ströme in und aus dem CSTR durch das Abstellen der Pumpen M-505, M-504, M-501, M-502, M-523 und der Massenstromregler FIRC-V0CO, FIRC-V0H2, FIRC-621 unterbrochen. Als Nächstes wurden die Hähne H-001, H-002, H-009, H-013, H-019, H-020 am RSBR, H-629, H-201 H-202, H-205,

H-212 am CSTR und H-304, H-306, H-307, H-622 am Dekanter geschlossen. Im Anschluss wurden alle Drücke, Temperaturen des SBR, CSTR und des Dekanters sowie Gewichte der Vorlagebehälter und des Produktbehälters dokumentiert. Abschließend wurde die Schutzgasbeaufschlagung der Vorlagebehälter durch das Schließen von Hahn H-300 unterbrochen, die Ansaugschläuche der Feedpumpen aus den Vorlagebehältern entfernt und die Behälter verschlossen sowie die Datenaufzeichnung der Prozessleitsysteme neu gestartet.

Zur Wiederinbetriebnahme der Miniplant am nächsten Morgen wurde eine neue Vorlage des DMF-Make-Up angesetzt, die Ansaugschläuche der Behälter wieder in die Vorlagebehälter gegeben, die Pumpen entlüftet und die Schutzgasbeaufschlagung der Pumpen durch das Öffnen von Hahn H-300 eingeschaltet. Falls notwendig wurden die Drücke im CSTR und im Dekanter auf die Betriebswerte erhöht. Als Nächstes wurden alle Parameter dokumentiert sowie die Hähne H-001, H-002, H-009, H-013, H-019, H-020 am RSBR H-629, H-201 H-202, H-205, H-212 am CSTR und H-304, H-306, H-307 und H-622 am Dekanter geöffnet. Im Anschluss wurde der Inhalt des Semibatch-Reaktors in den Flash-Pufferbehälter entleert und der SBR wieder befüllt. Mit dem Start der Reaktion im SBR wurden im Anschluss alle Pumpen (M-501, M-502, M-504, M-505, M-523), der Synthesegasstrom in den CSTR (FIRC-V0CO, FIRC-V0H2) und der Strom zwischen CSTR und Dekanter (FIRC-621) eingeschaltet, wodurch der Regelbetrieb der Anlage wiederhergestellt war.

Abfahren der Anlage Im Zuge des endgültigen Abfahrens der Anlage wurde diese mit 2-Propanol gefüllt, um alle Behälter und Leitungen zu spülen. Hierzu wurden die Vorlagebehälter die Feedpumpen M-501 und M-502 sowie die Katalysatorkreislaufpumpe M-505 nach dem Befüllen des SBR abgeschaltet und der Strom der Produktpumpe M-504 erhöht, damit der Dekanter nicht überläuft. Im Anschluss wurden die Vorlagebehälter mit 2-Propanol gefüllt und die beiden Pumpen M-501 und M-502 wieder eingeschaltet um den Feed-Pufferbehälter zu füllen. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde der Inhalt des SBR in den Flash-Pufferbehälter entleert, der SBR erneut befüllt und die Ströme in und aus den CSTR (M-523 und FIRC-621) auf die maximalen Flüsse erhöht sowie der Druck im Dekanter über Hahn H-305 entspannt. Nach dem Entspannen wurde der Dekanter mehrfach mit Schutzgas gespült und der Behälter über das Tauchrohr von Hahn H-310 entleert. Über den RSBR wurde im Anschluss die gesamte Anlage mit 2-Propanol gefüllt. Nachdem der Dekanter wieder ausreichend gefüllt war, wurde die Katalysatorrecyclepumpe eingeschaltet, um das komplette Setup für ca. 1 h zu spülen. Im Anschluss wurden alle Behälter entspannt

und mehrfach mit Schutzgas gespült, die Heizungen und Thermostate abgeschaltet und alle Hähne geschlossen. Nach dem Abkühlen wurden aller Behälter entleert und der SBR, CSTR und Dekanter mit 2-Propanol gefüllt und für ca. 1 h bei mindestens 353 K ausgekocht. Nach dem Entleeren wurden verblieben Lösungsmittelreste innerhalb der Versuchsanlage durch das Erwärmen unter Vakuum verdampft.

D. Betriebsparameter der Miniplantexperimente

Nachfolgend sind alle Parameter der durchgeführten Experimente von Teil III in Form von vereinfachten Prozessfließbildern mit den Volumen- bzw. Massenströmen, Temperaturen, Drücken und Gaszusammensetzungen dargestellt.

D.1. HCTR-CSTR-Experimente

D.1.1. Alleinbetrieb HCTR in 4.4.1

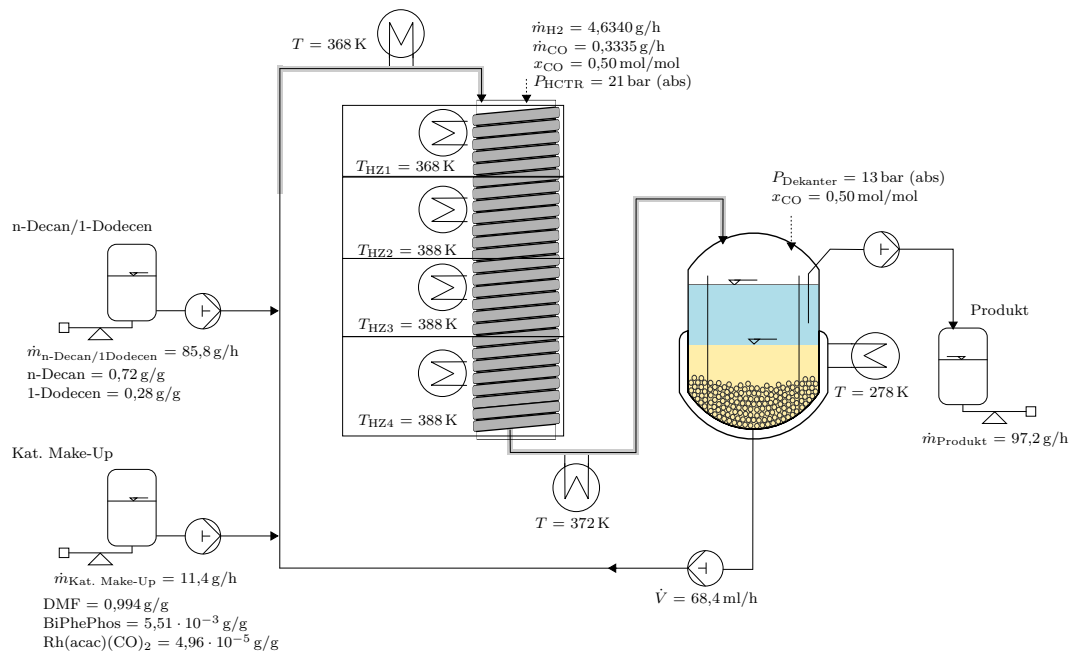


Abbildung D.1. Parameter des HCTR-Experimentes in Abschnitt 4.4.1.

D.1.2. Simulierter Nebenproduktrecyclestrom in 4.4.2

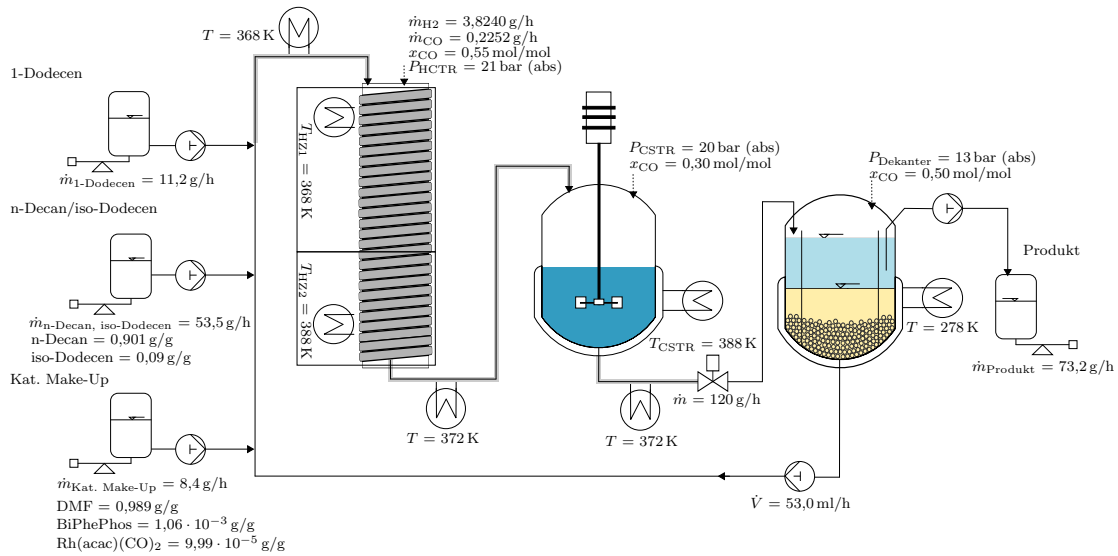


Abbildung D.2. Parameter des HCTR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom in Abschnitt 4.4.2.

D.1.3. Optimalen Reaktionsbedingungen in 4.4.3

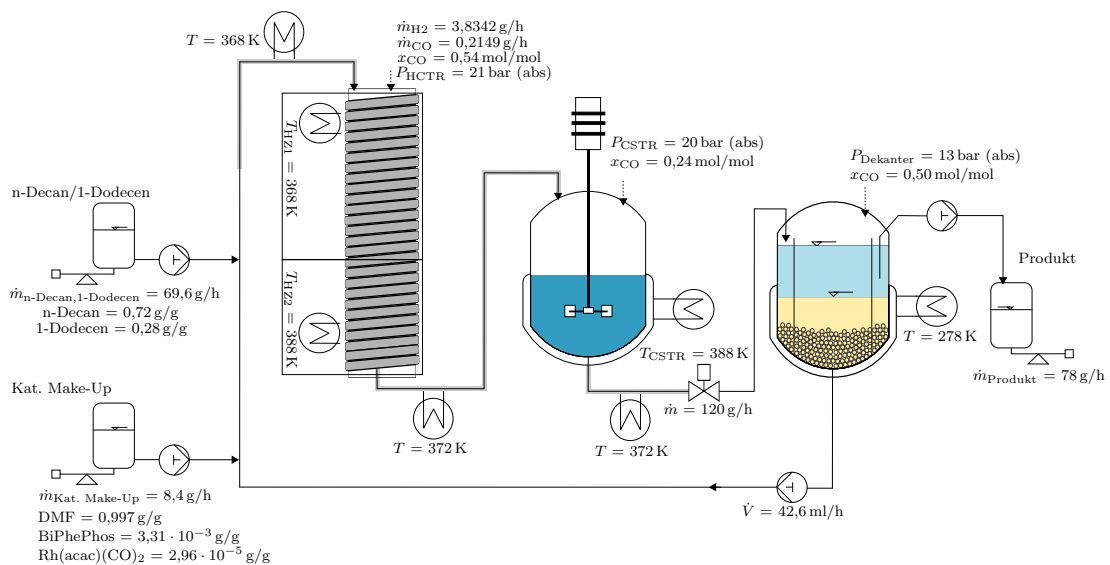


Abbildung D.3. Optimierte Parameter des HCTR-CSTR-Experimentes in Abschnitt 4.4.3.

D.2. RSBR-CSTR-Experimente

D.2.1. Langzeitbetrieb in 5.3.1

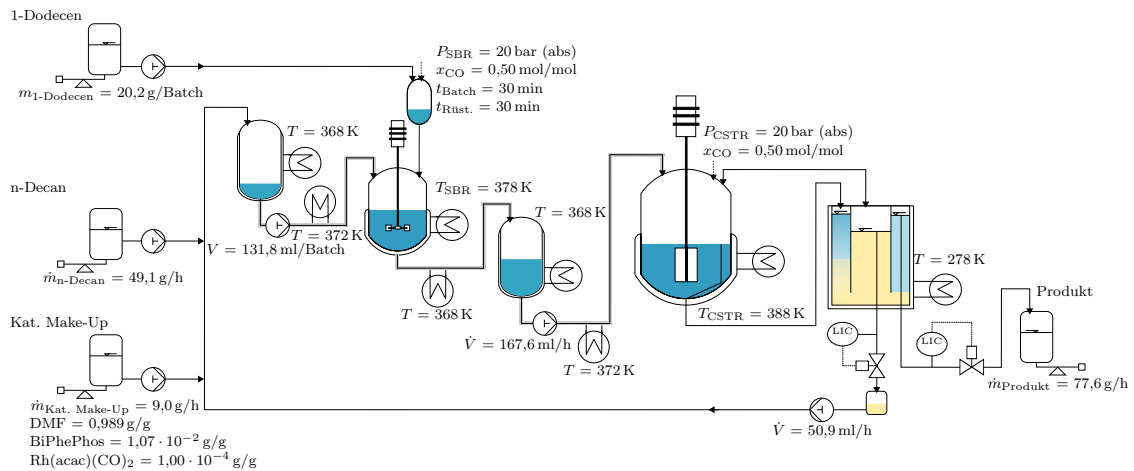


Abbildung D.4. Parameter des RSBR-CSTR-Langzeitexperimentes Abschnitt 5.3.1.

D.2.2. Simulierter Nebenproduktrecycle in 5.3.2

$$\Phi_{\text{C12en}} = 0,5 \text{ g/g}$$

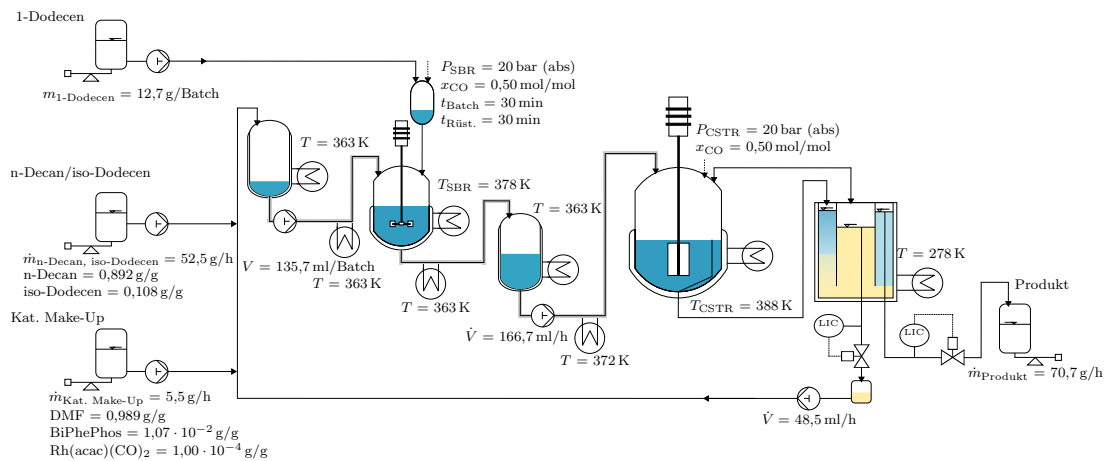


Abbildung D.5. Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom und $\Phi_{\text{C12en}} = 0,5 \text{ g/g}$ Abschnitt 5.3.2.

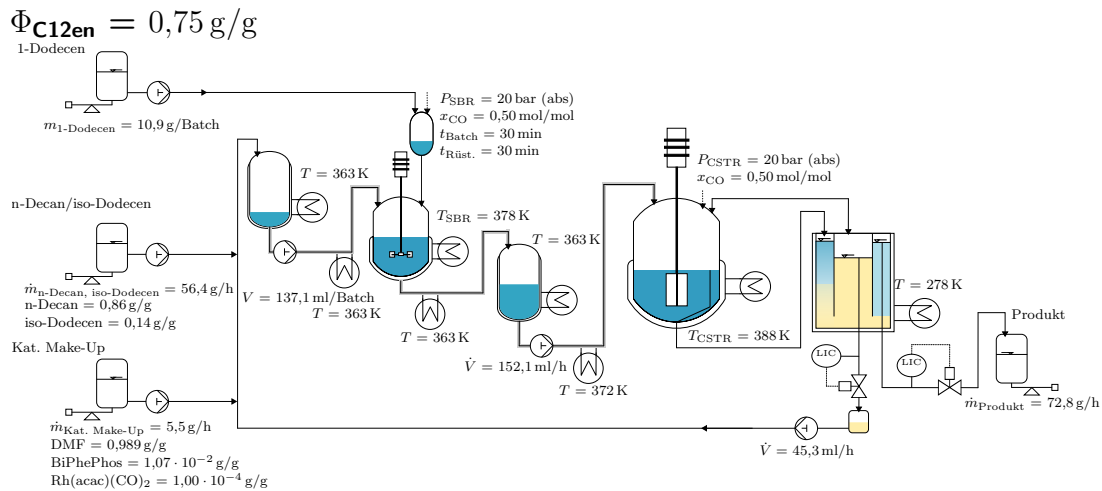


Abbildung D.6. Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit simuliertem Nebenproduktrecyclestrom und $\Phi_{C12en} = 0,75 \text{ g/g}$ Abschnitt 5.3.2.

D.2.3. Optimierte Reaktionsparameter in Abschnitt 5.3.3

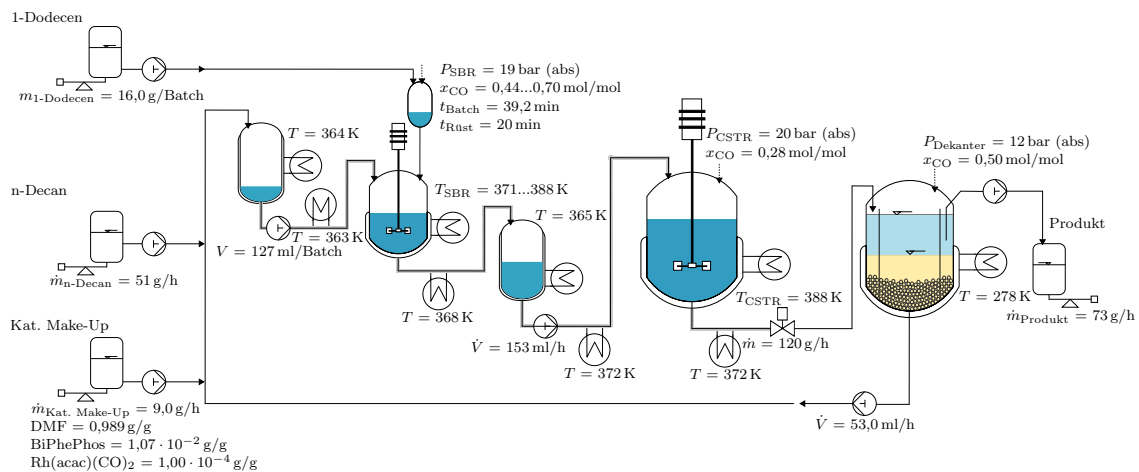


Abbildung D.7. Parameter des RSBR-CSTR-Experimentes mit optimierten Reaktionsparametern in Abschnitt 5.3.3.

E. Analytik

E.1. Gaschromatographie

Für die Analysen der entnommenen Proben bei den Experimenten in den Abschnitten 4 und 5.3.3 wurde ein Gaschromatograph der Firma Agilent Technologies inc. (Typ 9820) mit einem Flammenionisationsdetektor und einer HP5 Säule verwendet. Die Parameter der genutzten GC-Methode sind in Tabelle E.1 zusammengefasst. Abb. E.1 zeigt ein GC-Chromatogramm der Reaktionsmischung.

Tabelle E.1. Parameter der genutzten GC-Analysemethode.

Einlass	Splitverhältnis: 50:1		
	Temperatur: 473 K		
	Gesamtstrom: 53,2 ml/min		
	Gas: Helium		
Detektor	Temperatur: 493 K		
	H ₂ -Strom: 40,0 ml/min		
	Luftstrom 250 ml/min		
	Modus: konstanter N ₂ -Make-Up-Strom		
Ofen	Make-Up-Strom: 45 ml/min		
	Rampe / K/min	Temperatur / K	Haltezeit / min
	0	343	5
	5	473	10
Säule	Länge: 30 m		
	Fluss: 1 ml/min		
	Einlassdruck: 5,8 psi		
	Auslassdruck: Atmosphäre		
	Durchschnittsgeschwindigkeit: 20 cm/s		

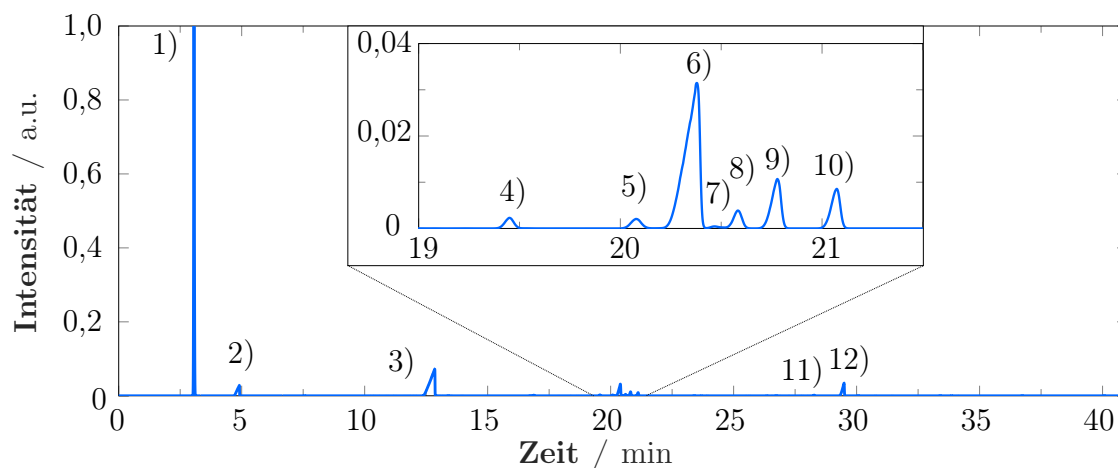


Abbildung E.1. GC-Chromatogramm der Reaktionsmischung: 1) 2-Propanol; 2) DMF; 3) n-Decan 4) 5-Methyl-6-Methyldecan; 5) 3-Methyl-2-Undecen; 6) 1-Dodecen; 7) Dodecen-Isomer; 8) Dodecan; 9) Dodecen-Isomer; 10) Dodecen-Isomer; 11) 2-Methyldodecanal; 12) Tridecanal.

Tabelle E.2. Verwendete Kalibrierstandards.

Substanz	Hersteller	Reinheit
1-Dodecen	Sigma Aldrich	≥ 99,5 %
2-Propanol	Honeywell Riedel-de Haën TM	≥ 99,9 %
DMF	Sigma Aldrich	≥ 99,9 %
n-Decan	Sigma Aldrich	≥ 99,8 %
n-Dodecan	Sigma Aldrich	≥ 99,8 %
Tridecanal	Sigma Aldrich	≥ 95,0 %

Die Zusammensetzung der GC-Proben, welche während der Miniplant Experimente entnommen wurden, ist über eine Massenbruchkalibrierung aller Substanzen ermittelt worden. Hierzu wurde die entnommene Probenmasse (0,18–0,35 g) sowie die Masse des zugegebenen 2-Propanols (0,55–0,75 g) mittels Wägungen ermittelt. Das 2-Propanol wurde zugesetzt, um das TMS bei Raumtemperatur in den einphasigen Zustand zu überführen.

Für die Kalibrierung des Gaschromatographen wurden die in Tab. E.2 gelisteten Standards genutzt. Die Kalibrierbereiche der beiden Lösungsmittel DMF und n-Decan betrug 0–30 wt%, der Bereich von 1-Dodecen und Tridecanal betrug 0–15 wt% und der Bereich für Dodecan betrug 0–6 wt%. Für die Kalibrierung der Dodecen- und Tridecanal-Isomere wurden die gleichen Standards und gleichen Kalibriergeraden genutzt wie für 1-Dodecen und Tridecanal.

Für die Bestimmung der Reaktionsergebnisse der beiden an der Technischen Universität Dortmund durchgeführten Experimenten in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 wurde der in der Miniplant vorhandene Online-GC genutzt. Nähere Informationen zum Gerät und der Analysemethode sind in den Arbeiten von Zagajewski (2015) und Zagajewski et al. (2014a) und Dreimann et al. (2016b) zu finden.

E.2. Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektroskopie

Für die genaue Umsatzbestimmung während der Miniplantexperimente in den Abschnitten 4 und 5.3.3 wurden Proben zusätzlich mit einem GC/MS des Herstellers Agilent Technologies inc. (Typ 7890B) analysiert. Das Gerät ist ebenso mit einer HP5 Säule ausgestattet. Zur Analyse wurden die in Tabelle E.1 gelisteten Methodenparameter genutzt. Zur Auswertung der Massenspektren und zur Identifizierung der Stoffe wurde die NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (NIST 14) genutzt.

E.3. Infrarotspektroskopie

Durch den erhöhten Flüssigkeitsstand im Rührkesselreaktor während des RSBR-CSTR-Experimentes unter Nutzung optimaler Bedingungen in Abschnitt 5.3.3 wurden mit der im CSTR integrierten ATR-Infrarotsonde Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden nachfolgend aufgezeigt und den GC-Analysen gegenübergestellt.

Die IR-Messungen wurden mit einem Matrix MF Fourier-Transform-Infrarotspektrometer der Firma Bruker und einer Diamant ATR-Sonde (IN350T) durchgeführt. Für jedes der dargestellten Spektren wurden 24 Scans im Wellenlängenbereich zwischen 650 1/cm und 4000 1/cm durchgeführt, wobei die blinden Bereiche des ATR-Kristalls aus den Messdaten im Zuge der Datenvorbehandlung vor der Auswertung entfernt wurden. Durch die Wiederholungsscans dauert die Messung eines IR-Spektrums ca. 25 s. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software PEAXACT (S-Pact GmbH, V.4.1 und V.5).

Der Einsatz der IR-Messtechnik bietet gegenüber der konventionellen Gaschromatographie den Vorteil, dass die Messungen innerhalb weniger Sekunden durchgeführt werden können. Allerdings kann mit der IR-Messtechnik nur zwischen den funktionellen Gruppen der Moleküle differenziert werden, sodass keine Unterscheidung zwischen n-Decan und Dodecan aber auch zwischen 1-Dodecan und internen Dodecan-Isomeren möglich ist (Bruice, 2007). Die Auswertung der IR-Messdaten wird zusätzlich durch den sehr hohen molaren Lösungsmittelanteil und der Überlagerung der Absorptionsbanden erschwert. Abb. E.2 zeigt die Infrarotspektren die während des Miniplant Experimentes im Rührkesselreaktor aufgenommen wurden und die Reinstoffspektren der Hauptkomponenten, um die Problematik der Auswertung zu verdeutlichen. Insgesamt bestätigen die Spektren den stabilen Betriebspunkt der Miniplant während des Experimentes. Nur im Bereich zwischen 1200 1/cm und 900 1/cm Wellenzahlen sind Abweichungen zu erkennen, deren Ursache auch eine leichte Basislinienschiebung sein könnte. Die in Abb. E.2 dargestellten Reinstoffspektren zeigen, dass im Gemischspektrum kaum freie Einzelbanden der Komponenten vorhanden sind. Vielmehr überlagern sich die Absorptionsbanden der Komponenten gegenseitig. Zusätzlich muss beachtet werden, dass einzelne Banden der Komponenten durch Wechselwirkungen mit anderen Stoffen wandern können. Dies ist beispielsweise an der Carbonylschwingungsbande des DMF bei 1680 1/cm in Abb. E.2 zu erkennen. Weiterhin beeinflusst auch die Temperatur die Absorptionsstärke und damit die Bandenintensität. Aus diesen Gründen scheiden für die qualitative Auswertung dieses Gemischspektrums einfache Methoden wie die Bandenintegration aus, weshalb auf chemometrische Methoden zurückgegriffen werden muss.

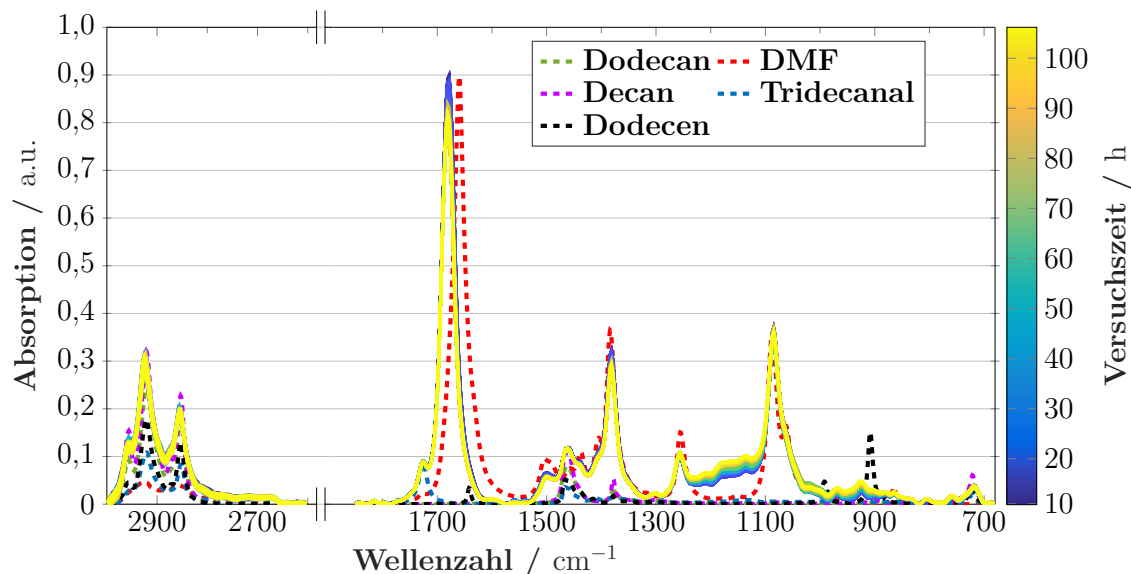


Abbildung E.2. Infrarotspektren während des RSBR-CSTR-Experimentes unter optimalen Reaktionsbedingungen im Rührkesselreaktor und Reinstoffspektren der Hauptkomponenten.

Für die Auswertung dieser Daten werden im Folgenden mechanistische Modelle, sogenannte Hard-Modells (HM) getestet, die im Gegensatz zu statistischen Modellen (Soft-Modells) auf physikalisch-chemischen-Gesetzen basieren (Alsmeyer et al., 2004; Alsmeyer und Marquardt, 2004). Mit dem HM wird das Gemischspektrum aus unterschiedlich gewichteten Einzelmodellen der Komponenten und einer Basislinie quasi nachgebildet. Die HMs der Einzelkomponenten sind dabei aus einzelnen Peak-Funktionen aufgebaut, die mathematisch durch Voigt-Funktionen beschrieben sind. Der Aufbau eines solchen Komponenten Hard-Modells ist am Beispiel des DMF in Abb. E.3 dargestellt, wobei das Komponentenmodell auf Basis von Reinstoffmessungen entwickelt wurde. Weiterhin sind die insgesamt 29 Peak Funktionen mit dargestellt, die benötigt werden, um das Reinstoffspektrum von DMF nachzubilden. Für die Anpassung des HM an die gemessenen Spektren sind diese einzelnen Peak-Funktionen nicht starr fixiert, sondern können innerhalb definierter Grenzen wandern und ihre Erscheinungsform ändern, sodass Mischungs- und Temperatureffekte ausgeglichen werden können (Kriesten et al., 2008a,b).

Für die Auswertung wurde für jede der Komponenten (DMF, Decan/Dodecan, Tridecanal und Dodecen) ein Einzelkomponentenmodell auf Basis von Reinstoffmessungen entwickelt. Im Anschluss wurden diese Komponentenmodelle zu einem HM für das Reaktionsmedium zusammengefügt, welches aus insgesamt 128 Peak Funktionen besteht. Das Anpassen dieses Modells an ein gemessenes IR-Spektrum dauert

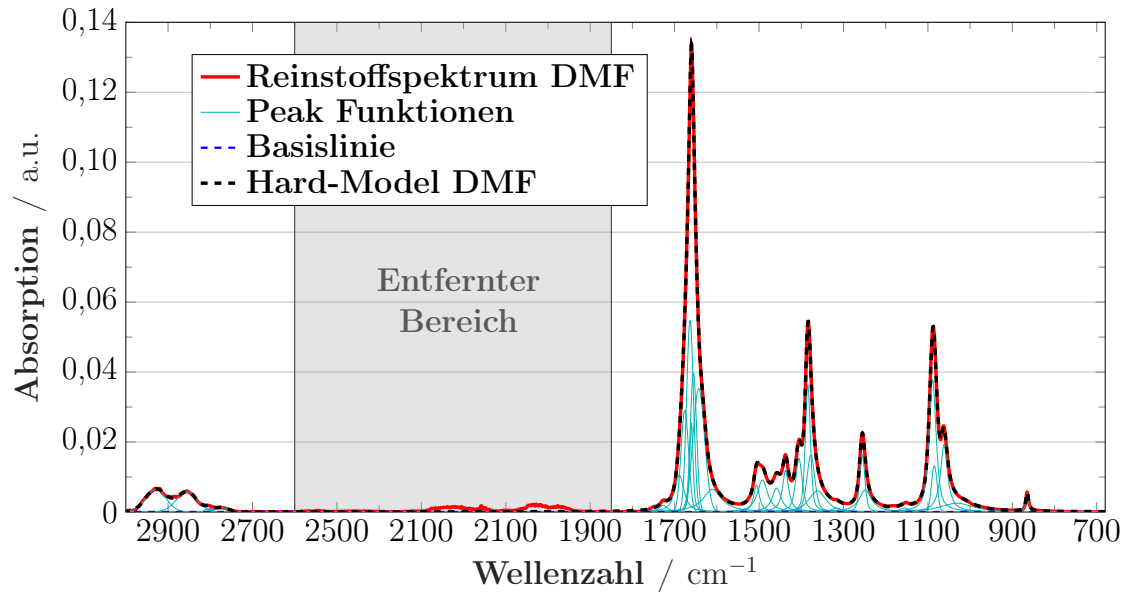
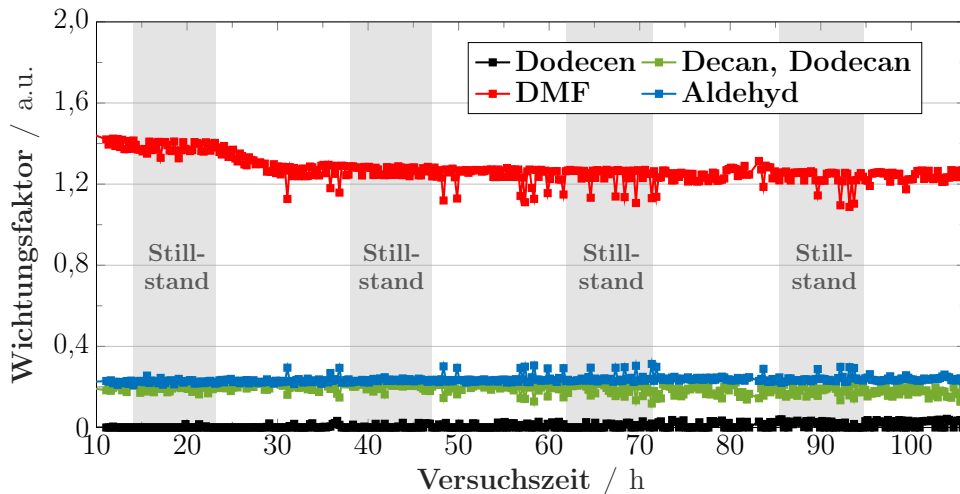


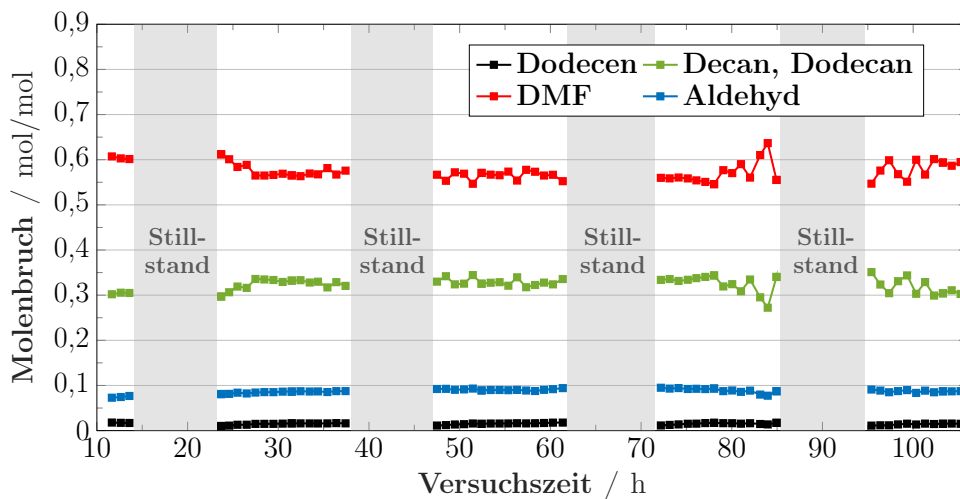
Abbildung E.3. Generiertes Komponenten-Hard-Modell für DMF mit den beinhalteten Peak Funktionen.

mit Datenvorbehandlung ca. 3–7 s mit einem Intel[®]Core[™]i7-6700 mit 3,7 GHz und 8 GB RAM. Ein Vorteil dieser Auswertungsmethode ist, dass das Modell auch ohne Kalibrierung qualitative Aussagen über die Zusammensetzung und damit über den Reaktionsverlauf liefern kann. Abb. E.4 zeigt die Wichtungsfaktoren nach Anpassung des HM an die gemessenen IR-Spektren von Abb. E.2 und die mittels Gaschromatographie bestimmten Molenbrüche im Reaktor. Die Residuen der Modellanpassung an die Gemischspektren betragen im Mittel 0,016, sodass das entwickelte HM das Gemischspektrum sehr gut nachbilden kann. Der Vergleich zwischen beiden Analysemethoden zeigt, dass die Tendenzen übereinstimmen. Auch das Absinken des DMF-Gehaltes ab Stunde 23 h und die Schwankungen in der Lösungsmittelkonzentration bei Betriebsstunde 81 h werden vom Hard-Modell erkannt und spiegeln sich in den Wichtungsfaktoren wider. In den Verläufen IR-Messtechnik (Abb. E.4a) sind jedoch fortwährend auch kleine Schwankungen in den Wichtungsfaktoren zu erkennen, die größer sind als das generelle Rauschen.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die genutzte Auswertungsmethode in der Lage ist, die Änderungen der Zusammensetzung wiederzugeben. Der nächste Schritt besteht in der Kalibrierung des Hard-Modells um auch quantitative Informationen über die Zusammensetzung im Reaktor zu erhalten. Nach der Kalibrierung des Modells kann die IR-Spektroskopie essenzielle Informationen über die Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Reaktor in einer deutlich kürzeren Zeitspanne bereitstellen als die Gaschromatographie.



(a) Wichtungsfaktoren des angefitteten HM an die IR-Spektren.



(b) Mittels GC bestimmte Molenbruchzusammensetzung.

Abbildung E.4. Angefittetes Hard-Modell (a) und mittels GC bestimmte Zusammensetzung der Reaktionsmischung im Rührkesselreaktor (b).

F. Chemikalien

Die bei den Experimenten verwendeten Chemikalien und Gase sind in Tabelle F.1 aufgelistet. Diese wurden ohne vorherige Aufreinigung direkt für die Experimente verwendet.

Tabelle F.1. Auflistung der verwendeten Chemikalien und Gase.

Stoff	Hersteller	Reinheit	Experiment in Abschnitt
1-Dodecen	Alfa aesar	> 96%	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3

Tabelle F.1. Auflistung der verwendeten Chemikalien und Gase (Fortsetzung).

Stoff	Hersteller	Reinheit	Experiment in Abschnitt
1-Dodecen	Merck	> 94%	5.3.1, 5.3.2
2-Propanol	Honeywell Riedel-de Haën	> 99,9%	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
Argon	Messer Industriegase GmbH		5.3.1, 5.3.2
Argon	Westfalen AG	5.0	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
BiPhePhos	Molisa	> 99%	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.1, 5.3.2, 5.3.3
n-Decan	Merck	> 99%	4.4.3
n-Decan	Merck	> 94%	4.4.1, 4.4.2, 5.3.3
n-Decan	VWR	> 95%	5.3.1, 5.3.2
n,n-Dimethylformamid	Sigma-Aldrich	> 99%	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
n,n-Dimethylformamid	VWR	> 99%	5.3.1, 5.3.2
Kohlenmonoxid	Messer Industriegase GmbH	3.0	5.3.1, 5.3.2
Kohlenmonoxid	Westfalen AG	3.0	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
Rh(acac)(CO) ₂	Sigma-Aldrich	> 98%	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
Rh(acac)(CO) ₂	Umicore	> 39% Rh	5.3.1, 5.3.2
Stickstoff	Westfalen AG	3.0	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3
Wasserstoff	Messer Industriegase GmbH	3.0	5.3.1, 5.3.2

Tabelle F.1. Auflistung der verwendeten Chemikalien und Gase (Fortsetzung).

Stoff	Hersteller	Reinheit	Experiment in Abschnitt
Wasserstoff	Westfalen AG	5.0	4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, 5.3.3

G. Reaktionskinetik von Hentschel et al. (2015)

Die Reaktionskinetik für das 1-Dodecen Hydroformylierungsreaktionsnetzwerk in Abb. 3.1 wurde von Hentschel et al. (2015) ermittelt. Die zugehörigen Ratengleichungen, die Gas-Flüssig-Stofftransportkoeffizienten und die Gaslöslichkeiten im TMS sind nachfolgend aufgelistet.

Ratengleichungen Die Ratengleichungen der Reaktionen 1 bis 6 sind wie folgt definiert:

$$\bar{r}_1 = \frac{k_{1,0}(T) c_{1C12en} c_{H_2} c_{CO}}{1 + K_{1,1} c_{1C12en} + K_{1,2} c_{1C13al} + K_{1,3} c_{H_2}}, \quad (\text{G.1a})$$

$$\bar{r}_2 = \frac{k_{2,0}(T) \left(c_{1C12en} - \frac{c_{iC12en}}{K_{p,2}} \right)}{1 + K_{2,1} c_{1C12en} + K_{2,2} c_{iC12en}}, \quad (\text{G.1b})$$

$$\bar{r}_3 = \frac{k_{3,0}(T) \left(c_{1C12en} c_{H_2} - \frac{c_{nC12an}}{K_{p,3}} \right)}{1 + K_{3,1} c_{1C12en} + K_{3,2} c_{nC12an} + K_{3,3} c_{H_2}}, \quad (\text{G.1c})$$

$$\bar{r}_4 = k_{4,0} c_{iC12en} c_{H_2}, \quad (\text{G.1d})$$

$$\bar{r}_5 = k_{5,0} c_{iC12en} c_{H_2} c_{CO}, \quad (\text{G.1e})$$

$$\bar{r}_6 = k_{6,0} c_{1C12en} c_{H_2} c_{CO}. \quad (\text{G.1f})$$

Die zugehörigen Parameter der Ratengleichungen (G.1) sind in Tab. G.1 gelistet. Die tatsächlichen Reaktionsraten unter Berücksichtigung von Gl. (G.5) können wie folgt berechnet werden:

$$r_j = \bar{r}_j c_{Kat} M_{Kat}. \quad (\text{G.2})$$

Die Temperaturabhängigkeit der Ratengleichungen (G.1) wurde mit dem Arrhenius-Ansatz und der Referenztemperatur $T_{Ref} = 378,15$ K berücksichtigt:

$$k_j = k_{0,j} \exp \left[\frac{-E_{A,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Ref}} \right) \right]. \quad (\text{G.3})$$

Tabelle G.1. Parameter für die Ratengleichungen (G.1) und Gleichung (G.5) zur Ermittlung der aktiven Katalysatorkonzentration.

j	E_A [kJ/mol]		k_0	K_1 [ml/mol]	K_2 [ml/mol]	K_3 [ml/mol]
1	113,08	$4,904 \cdot 10^{16}$	ml ³ /g/min/mol ²	574 876	3 020 413	11 732 838
2	136,89	$4,878 \cdot 10^6$	ml/g/min	38 632	223 214	
3	76,11	$2,724 \cdot 10^8$	ml ² /g/min/mol	2661,2	7100	1280
4	102,26	$2,958 \cdot 10^4$	ml ² /g/min/mol			
5	120,84	$3,702 \cdot 10^{10}$	ml ³ /g/min/mol ²			
6	113,08	$3,951 \cdot 10^{11}$	ml ³ /g/min/mol ³			
Kat.				$3,01 \cdot 10^4$	0	0,644

Tabelle G.2. Parameter für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

j	a_0 [kJ/mol]	a_1 [kJ/mol/K]	a_2 [kJ/mol/K ²]
1	-11,0034	0	0
2	-126,275	0,1266	$6,803 \cdot 10^{-6}$

Die Gleichgewichtskonstanten in den Ratengleichungen (G.1b) und (G.1c) sind wie folgt definiert:

$$K_{p,j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_j}{RT}\right), \quad (\text{G.4a})$$

$$\Delta G_j = a_{0,j} + a_{1,j}T + a_{2,j}T^2. \quad (\text{G.4b})$$

Die Parameter für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten (G.4) sind in Tab. G.2 dargestellt. Zusätzlich sind alle Ratengleichungen (G.1) noch abhängig von der Katalysatorkonzentration, welche wiederum von den Konzentrationen des gelösten Synthesegases beeinflusst wird. Für die Katalysatorkonzentration wurde die folgende Gleichung angegeben:

$$c_{Kat} = \frac{c_{Kat,tot}}{1 + K_{Kat,1}c_{CO}^{K_{Kat,3}} + K_{Kat,2}\frac{c_{CO}^{K_{Kat,3}}}{c_{H_2}}}. \quad (\text{G.5})$$

Die Parameter der Gleichgewichtskonstanten von Gl. (G.5) sind in Tab. G.1 aufgeführt.

Die Reaktionskinetik ist für den Temperaturbereich zwischen 368–388 K und den Druckbereich von 0–20 bar gültig.

Tabelle G.3. Gaslöslichkeitsparameter und $k_L a$ -Werte.

Gas	$H_{H,0}$ [bar ml/mol]	E_{A,K_H} [kJ/mol]	$k_L a$ [1/min]
H ₂	66 400	-3,06	9,57
CO	73 900	-0,84	7,08

Gas-Flüssig-Stofftransport und Gaslöslichkeiten Zur Beschreibung der Gaslöslichkeiten wurde von Hentschel et al. (2015) das Henry-Gesetz genutzt. Die Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeiten wurde ebenso mithilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben. Die zugehörigen Gleichungen lauten:

$$c_i^* = \frac{p_i}{K_{H,i}}, \quad (\text{G.6a})$$

$$K_{H,i} = K_{H,i,0} \exp\left(\frac{-E_{A,K_{H,i}}}{RT}\right). \quad (\text{G.6b})$$

Die Parameter für die Gleichungen (G.6) sind in Tab. G.3 gelistet.

H. Simulationsmodelle

Für die Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes (siehe Abschnitt 3.4), zur Ermittlung der Prozessströme und der Reaktionsparameter der durchgeführten Experimente mit dem alleinigen Wendelrohrreaktor (siehe Abschnitt 4.4.1) sowie mit dem HCTR-CSTR-Tandem mit simulierten Nebenproduktrecyclestrom (siehe Abschnitt 4.4.2) wurden Simulationsmodelle genutzt. Für die Beschreibung des Reaktionsnetzwerkes wurde die Kinetik von Hentschel et al. (2015) verwendet (siehe Anhang G). Der Aufbau dieser Simulationsmodelle ist nachfolgend kurz beschrieben.

H.1. Semibatch-Reaktormodell für Sensitivitätsanalyse

Für die Sensitivitätsanalyse des Reaktionsnetzwerkes in Abschnitt 3.4 wurde ein ideal durchmischter Semibatch-Reaktor mit isobarer Betriebsweise zugrunde gelegt, sodass für alle flüssigen Komponenten gilt:

$$\frac{dc_{i,L}}{dt} = j_i + \sum_j \nu_{i,j} r_j, \quad i \in \text{Komp. flüssig}. \quad (\text{H.1})$$

Durch die isobare Betriebsweise ergeben sich für die gasförmigen Komponenten ($i \in \text{CO, H}_2$) die Gleichungen:

$$\frac{dp_i}{dt} = j_{i,Gas} - \frac{V_L}{V_G} RT j_j = 0, i \in \text{Komp. gasförmig.} \quad (\text{H.2})$$

Der Stofftransport zwischen der Gas- und der Flüssigphase ist wie folgt definiert:

$$j_i = \begin{cases} (k_{La})_i \left(\frac{p_i}{K_{H,i}} - c_{L,i} \right) & i \in \text{Komp. gasförmig,} \\ 0 & i \in \text{Komp. flüssig.} \end{cases} \quad (\text{H.3})$$

Die Sensitivitätsanalyse wurde mit einem Katalysator zu 1-Dodecen Verhältnis von 1:10 000 durchgeführt. Die Gleichungen (H.1) und (H.2) wurden mit dem Solver *ode15s* in MATLAB (2017a) gelöst. Anhand der so ermittelten Konzentrationsverläufe wurden die Reaktionsraten berechnet.

H.2. Prozessmodell HCTR und Dekanter

Die Ströme und die Reaktionsbedingungen des Experimentes mit dem alleinigen Wendelrohrreaktor in Abschnitt 4.4.1 wurden mithilfe eines Prozessmodells ermittelt, dessen Modellformulierung nachfolgend beschrieben ist.

H.2.1. Helixreaktor

Zur Modellierung des Helixreaktors wurden die gleichen Modellgleichungen wie Kaiser et al. (2017) in Konzentrationsform genutzt. Für die Komponenten der Flüssigphase gilt:

$$\frac{dc_{L,i}}{dz} = \frac{1}{v_s} \left[j_i + \sum_j \nu_{i,j} r_j \right], i \in \text{Komp. flüssig.} \quad (\text{H.4})$$

Für die Komponenten der Gasphase gilt:

$$\frac{dp_{j,G}}{dz} = \frac{1}{v_s} j_i \frac{V_L}{V_G} RT, i \in \text{Komp. gasförmig.} \quad (\text{H.5})$$

Der Quellterm j_i ist wie folgt definiert:

$$j_i = \begin{cases} (k_{La})_i \left(\frac{p_i}{K_{H,i}} - c_{L,i} \right) & i \in \text{Komp. gasförmig,} \\ 0 & i \in \text{Komp. flüssig.} \end{cases} \quad (\text{H.6})$$

Die Modellgleichungen wurden mit dem ODE-Löser *ode15s* in MATLAB (2017a) gelöst. Zusätzlich berücksichtigt das Modell auch die vier Heizzonen entlang des Reaktors (siehe Tab. 4.3).

H.2.2. Dekanter

Das Dekantermodell fußt auf dem Kriging-Modell (*KR*) von McBride et al. (2017) zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes zwischen der polaren und unpolaren TMS-Phase. Das Modell ist gültig im Temperaturbereich von 248 K und 298 K. Als Eingangsgrößen benötigt das Kriging-Modell die Molenbrüche von DMF, Aldehyden und n-Decan und gibt den Molenbruch der polaren Phase zurück:

$$x_{pol,i} = KR(x_{i,Dek,in}T). \quad (\text{H.7})$$

Der Gehalt der von Dodecen wird über die Summationsbedingung der Molenbrüche bestimmt. Es ist noch darauf hinzuweisen, dass das Kriging-Modell nur zwischen Aldehyden, Alkanen, Alkenen und DMF unterscheidet. Die Molenströme der polaren und unpolaren Phasen werden auf Basis des Eingangsmolenstromes und der Zusammensetzung der polaren Phase ermittelt:

$$\dot{n}_{i,pol,Dek,out} = \dot{n}_{i,in,Dek}x_{pol,i}, \quad (\text{H.8})$$

$$\dot{n}_{i,apol,Dek,out} = \dot{n}_{i,in,Dek}(1 - x_{pol,i}). \quad (\text{H.9})$$

H.2.3. Mixer

Das Mixer-Modell dosiert auf Basis des Gesamtdurchsatzes (\dot{m}_{soll}) und der Lösungsmittelzusammensetzung ($\Phi_{\text{TMS},i}$) die Komponenten. Für n-Decan, DMF gilt:

$$\dot{n}_{i,mixer} = \frac{1}{M_i}\dot{m}_{soll}\Phi_{\text{TMS},i} - \dot{n}_{i,pol,Dek,out}, \quad i \in \text{DMF, n-Decan}. \quad (\text{H.10})$$

Als Olefin kann entweder nur 1-Dodecen dosiert werden ($\Phi_{C12en} = 1$) oder nach Vorgabe des 1-Dodecen zu Dodecen-Isomere Verhältnisses (Φ_{C12en}) auch interne Olefine:

$$\dot{n}_{1C12en,mixer} = \frac{\dot{m}_{soll}}{M_{1C12en}}\Phi_{\text{TMS},1C12en}\Phi_{C12en} - \dot{n}_{C12en,pol,Dek,out}, \quad (\text{H.11a})$$

$$\dot{n}_{iC12en,mixer} = \frac{\dot{m}_{soll}}{M_{1C12en}}\Phi_{\text{TMS},1C12en}(1 - \Phi_{C12en}) - \dot{n}_{C12en,pol,Dek,out}. \quad (\text{H.11b})$$

H.2.4. Prozesssimulation

Für die Prozesssimulation müssen der Gesamtdurchsatz (\dot{m}_{soll}), die Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems (Φ_{TMS}), die Katalysatorkonzentration, die Verweilzeit (τ), die Reaktionsbedingungen (Druck, Synthesegaszusammensetzung, Temperaturen der Heizzonen) und der Gasgehalt des Helixreaktors (ϵ_G) vorgegeben werden. Auf Basis dieser Vorgaben wird zuerst die Reaktorlänge ermittelt und der Reaktionsverlauf im Reaktor berechnet. Mit der Zusammensetzung der polaren Phase aus dem Kriging-Modell für den Dekanter wird mithilfe des Mixer-Modells die neue Eingangszusammensetzung für den Helixreaktor ermittelt. Die Modelle werden im Anschluss sequenziell gelöst bis das Abbruchkriterium, die Änderung des Dodecangehaltes zwischen der letzten und der aktuellen Iteration kleiner als $1 \cdot 10^{-14}$ ist oder die maximale Anzahl an Iterationen erreicht ist. Das Abbruchkriterium des Dodecangehaltes wurde auf Grundlage der langen Einschwingzeiten des dynamischen Prozessmodells von Rätze et al. (2019) gewählt. In den Simulationen benötigte das Prozessmodell in der Regel zwischen 15 und 30 Iterationen bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums als Abbruchkriterium.

H.3. Prozessmodell HCTR-CSTR und Dekanter

Zur Ermittlung der Reaktionsparameter und Berechnung der Ströme des Experiments in Abschnitt 4.4.2 wurde das Prozessmodell bestehend aus dem Wendelrohrreaktor und dem Dekanter um einen Rührkesselreaktor erweitert. Für den Rührkesselreaktor wurde ein stationäres Modell zugrunde gelegt (Kaiser et al., 2017):

$$0 = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + V_L \sum_j \nu_{i,j} r_j, i \in \text{Komp. flüssig}, \quad (\text{H.12a})$$

$$0 = \dot{n}_{i,in} - \dot{n}_{i,out} + V_L \sum_j \nu_{i,j} r_j + k_L a_i \left(\frac{p_i}{K_{H,i}} - c_{L,i} \right), i \in \text{Komp. gasförmig}. \quad (\text{H.12b})$$

Das Gleichungssystem (H.12) wurde mit *fsolve* in MATLAB (2017a) gelöst.