

Andreas Jörke

**Mechanisms and kinetics of
petro- and oleochemicals in
complex hydroformylation
reaction networks**





Mechanisms and kinetics of petro- and oleochemicals in complex hydroformylation reaction networks

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Andreas Jörke
geboren am 30. April 1986 in Magdeburg

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

Promotionskommission: apl. Prof. Dr. rer. nat. Heike Lorenz (Vorsitz)
Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern (Gutachter)
Prof. Dr. rer. nat. Armin Börner (Gutachter)
Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt (Gutachter)
Prof. Dr.-Ing. Christof Hamel (Mitglied)

eingereicht am 09. Januar 2018
Promotionskolloquium am 27. April 2018

Forschungsberichte aus dem Max-Planck-Institut
für Dynamik komplexer technischer Systeme

Band 50

Andreas Jörke

**Mechanisms and kinetics of petro-
and oleochemicals in complex
hydroformylation reaction networks**

Shaker Verlag
Aachen 2018

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Magdeburg, Univ., Diss., 2018

Copyright Shaker Verlag 2018

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-6059-1

ISSN 1439-4804

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg im Zeitraum zwischen 2012 und 2017 im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Sonderforschungsbereiches Transregio-63 "Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen - InPROMPT". An dieser Stelle möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung durch die DFG herzlich bedanken.

Mein besonderer und herzlicher Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern und Prof. Dr.-Ing. Christof Hamel für die herausfordernde, spannende und interdisziplinäre Aufgabenstellung, die hervorragende Betreuung und die gewährten Freiräume zur selbstständigen Durchführung dieser Arbeit. Ebenso herzlich danke ich Prof. Dr. rer. nat. Armin Börner und Prof. Dr. rer. nat. Dieter Vogt für die anerkennende Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Für die hervorragende Zusammenarbeit innerhalb des SFB/TRR63 bedanke ich mich bei allen SFB-Kollegen aus Berlin, Dortmund und Magdeburg. Dabei möchte ich an dieser Stelle besonders Emilija Kohls für die Bereitstellung von Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen erwähnen.

Weiterhin danke ich Dr. Marc Garland und Dr. Tung Dinh Nguyen vom Institute of Chemical and Engineering Sciences Singapur für die detaillierte Einführung in die Infrarot-Spektroskopie und Chemometrie, die experimentelle Unterstützung und die Gastfreundschaft während meines dortigen Forschungsaufenthaltes.

Anregungen entnahm ich den im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten von Sven Gitte, Susann Triemer, Jorge Forascepi Marinas, Sabine Kirschtowski, Tanja Stuwe und Alpesh Mor.

Den Doktoranden und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik und der Arbeitsgruppe Physikalisch-Chemische Grundlagen der Prozesstechnik des Max-Planck-Institutes für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg, insbesondere Gregor Kiedorf, Martin Gerlach, Matthias Felischak, Thomas Munkelt,

Luise Blach, Erik Temmel, Peter Schulze und allen anderen, möchte ich an dieser Stelle herzlich für die tolle und spannende Zeit und Zusammenarbeit danken und hoffe, dass man sich wiedersieht. Ferner gilt mein Dank Marion Hesse, Nancy Ziebell, Sophia Pistorius und Stephanie Geyer für die herausragende und schnelle Hilfe in organisatorischen Angelegenheiten, sowie den Werkstätten der O-v-G-Universität und des MPI Magdeburg für die tatkräftige Unterstützung bei der technischen Realisierung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten.

Zum Schluss gilt der größte Dank meiner Familie, insbesondere meinen Eltern. Ihr habt immer an mich geglaubt, mich unterstützt und ermutigt. Ohne euch wäre ich nicht so weit gekommen. Danke!

Mai 2018

Andreas Jörke

Abstract

The homogeneously rhodium-BiPhePhos catalyzed hydroformylation of renewable long-chain fatty acid methyl esters (FAME's) to polymer precursors is an important and promising example reaction for industrially relevant "Green Chemistry". A typical FAME of interest with internal double bond is methyl oleate, which can be produced from e.g. rapeseed oil. However, corresponding mechanistic kinetic models, needed for model-based process design and optimization, are still not available in the literature. Hence, it is intended to contribute to this field of research with this thesis, which is part of the collaborative research center SFB/TRR63 "Integrated Chemical Processes in Liquid Multiphase Systems".

Hydroformylation of substrates with internal double bond requires simultaneous double bond isomerization to produce linear aldehydes. If these substrates are esters, the ester group could in principle interact with the hydroformylation catalyst and affect its activity. These issues have to be understood in order to be quantified by mechanistic kinetic models. Hence, two model compounds were used in this thesis to study the kinetics of double bond isomerization, hydrogenation and (tandem isomerization-) hydroformylation reactions with and without ester-catalyst interactions: 1-decene as typical long-chain olefin and the structurally analogous and renewable FAME methyl 10-undecenoate. The reaction mechanisms of both substrates were investigated using *operando* ATR-FTIR spectroscopy to observe catalyst resting states and derive rate determining steps. Two catalyst species were detectable during isomerization, hydrogenation and hydroformylation of both substrates: Active hydrido-Rh^I-mono- and inactive dicarbonyl complexes. Substrate coordination to the Rh^I-monocarbonyl determined the reaction rates of both substrates and it was concluded that both substrates are converted by the same reaction mechanisms. Although no significant rate differences between both substrates were observable during hydroformylation, the catalyst activity was significantly reduced under CO free FAME isomerization or hydrogenation conditions. This catalyst deactivation depended on ester concentration and was assigned to the formation of inactive Rh^I-ester complexes. Oxidative addition of H₂ to Rh^I complexes formed isomerization and hydrogenation active Rh^{III}-trihydride complexes and restored partly the catalyst activity. The developed kinetic models quantify the respective mechanistic findings and are based on the specific reaction mechanisms for both model substrates.

Dynamic (semi-) batch experiments were conducted to estimate unknown kinetic model parameters of the developed mechanistic kinetic models. A model-based and universal "parameter subset selection" method, which was extended to a local analysis by exploiting dynamic parameter sensitivities, was used to systematically design the required experiments. Thus, parameter identifiability could be improved. The resulting experimental design divided the hydroformylation reaction network into double bond isomerization, hydrogenation and hydroformylation subnetworks, which were analyzed individually. After parameter estimation, the developed mechanistic kinetic models were able to reproduce all experimental observations for both substrates with high accuracy.

Conclusively, optimal process variable trajectories (reaction temperature and CO/H₂ partial pressures) for maximum linear aldehyde yield were calculated by dynamic optimization for both model substrates using the corresponding developed mechanistic kinetic models. The calculations showed that the hydroformylation of olefins and esters with terminal double bond should be conducted at low temperature and high synthesis gas pressure whereas the tandem isomerization-hydroformylation of internal olefins is most productive at high temperature and low synthesis gas pressure. The optimal synthesis gas composition and pressure for the tandem isomerization-hydroformylation of internal esters, however, differed significantly from internal olefin results due to interactions between the ester group, the catalyst and the gaseous reactants and was characterized by a high CO percentage. Transfer of these results to methyl oleate with internal double bond caused a significant increase in productivity and selectivity compared to published standard reaction conditions.

Kurzfassung

Die homogenen Rhodium-BiPhePhos katalysierte Hydroformylierung nachwachsender langkettiger Fettsäuremethylester (FAME) zu Polymervorstufen ist eine wichtige und vielversprechende Beispielreaktion für industriell relevante "Grüne Chemie". Ein typischer FAME mit interner Doppelbindung ist Ölsäuremethylester, der u.a. aus Rapsöl gewonnen werden kann. Entsprechende mechanistische kinetische Modelle für modellbasiertes Prozessdesign und Optimierung sind in der Literatur bisher jedoch noch nicht verfügbar. Es wird daher beabsichtigt mit der vorliegenden Arbeit, die Teil des Sonderforschungsbereiches SFB/TRR63 "Integrierte chemische Prozesse in flüssigen Mehrphasensystemen" ist, zu diesem Forschungsfeld beizutragen.

Die Hydroformylierung von Substraten mit interner Doppelbindung zu linearen Aldehyden setzt simultane Doppelbindungsisomerisierung voraus. Sollten diese Substrate Ester sein, ist es prinzipiell möglich, dass die Estergruppe mit dem Katalysator wechselwirkt und seine Aktivität beeinträchtigt. Diese Aspekte müssen verstanden werden, um durch mechanistische kinetische Modelle quantifiziert werden zu können. Daher wurden zwei Modellsubstanzen in dieser Arbeit verwendet, um die Kinetik der Doppelbindungsisomerisierungs-, Hydrierungs- und (isomerisierenden) Hydroformylierungsreaktionen mit und ohne Ester-Katalysator-Wechselwirkungen zu studieren: 1-Decen als typisches langkettiges Olefin und der strukturell analoge und nachwachsende FAME 10-Undecensäuremethylester. Die Reaktionsmechanismen beider Substrate wurden mittels *operando* ATR-FTIR Spektroskopie untersucht, um Katalysator-Ruhezustände zu beobachten und geschwindigkeitsbestimmende Schritte abzuleiten. Zwei Katalysatorspezies waren während der Isomerisierung, Hydrierung und Hydroformylierung beider Substrate beobachtbar: Aktive Hydrido-Rh^I-Mono- und inaktive Dicarbonyl-Komplexe. Die Koordinierung des Substrates am Rh^I-Monocarbonyl bestimmte die Reaktionsgeschwindigkeiten beider Substrate und es konnte geschlossen werden, dass beide Substrate nach dem gleichen Reaktionsmechanismus umgesetzt werden. Obwohl keine signifikanten Unterschiede zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten beider Substrate während der Hydroformylierung beobachtet werden konnten, war die Katalysatoraktivität unter CO freien FAME Isomerisierungs- und Hydrierungsbedingungen signifikant verringert. Diese Katalysatordeaktivierung zeigte eine deutliche Esterkonzentrationsabhängigkeit und wurde auf die Bildung inaktiver Rh^I-Ester-Komplexe

zurückgeführt. Oxidative Addition von H_2 an Rh^I -Komplexe bildete isomerisierungs- und hydrierungsaktive Rh^{III} -Trihydrid-Komplexe und stellte die Katalysatoraktivität teilweise wieder her. Die entwickelten kinetischen Modelle beinhalten die mechanistischen Erkenntnisse dieser Arbeit und basieren auf den spezifischen Reaktionsmechanismen für beide Modellsubstrate.

Dynamische (Semi-) Batch-Experimente wurden durchgeführt, um die unbekannten Modellparameter der entwickelten mechanistischen kinetischen Modelle zu schätzen. Eine modellbasierte und universelle "parameter subset selection" Methode wurde zu einer lokalen Analyse durch das Ausnutzen dynamischer Parametersensitivitäten weiterentwickelt und für die systematische Planung der notwendigen Experimente genutzt. Dadurch konnte die Parameteridentifizierbarkeit verbessert werden. Der resultierende Versuchsplan teilt das Hydroformylierungsnetzwerk in Doppelbindungsisomerisierungs-, Hydrierungs- und Hydroformylierungs-Subnetzwerke auf, die individuell untersucht wurden. Die kinetischen Modelle beider Modellsubstrate waren nach erfolgter Parameterschätzung in der Lage, alle experimentellen Beobachtungen mit hoher Genauigkeit zu reproduzieren.

Abschließend wurden anhand der entwickelten mechanistischen kinetischen Modelle optimale Prozessvariablen-Trajektorien (Reaktionstemperatur und CO/H_2 Partialdrücke) für eine maximale Aldehydausbeute durch dynamische Optimierung für beide Modellsubstrate berechnet. Die Ergebnisse zeigten, dass die Hydroformylierung von Olefinen und Estern mit terminaler Doppelbindung bei niedriger Temperatur und hohem Synthesegasdruck durchgeführt werden sollte, während die tandem isomerisierende Hydroformylierung von internen Olefinen bei hoher Temperatur und niedrigem Synthesegasdruck am produktivsten ist. Die optimale Synthesegaszusammensetzung und -druck der tandem isomerisierenden Hydroformylierung von internen Estern unterschied sich jedoch signifikant von den Ergebnissen für interne Olefine aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Estergruppe, Katalysator und den gelösten Gasen und war durch einen hohen CO -Anteil charakterisiert. Übertragung dieser Ergebnisse auf Ölsäuremethylester mit interner Doppelbindung führte zu signifikanten Produktivitäts- und Selektivitätssteigerungen im Vergleich zu publizierten Standardreaktionsbedingungen.

Contents

Nomenclature	1
1 Introduction	7
1.1 Industrial development and state of the art	7
1.1.1 Cobalt based processes	8
1.1.2 Rhodium based processes	8
1.2 Current research	9
1.2.1 Alternative catalyst metals	10
1.2.2 Ligands	10
1.2.3 Catalyst immobilization and recycling	14
1.2.4 Renewable substrates	15
1.3 Thesis goals	17
2 Theory and modeling	21
2.1 Thermodynamics	21
2.1.1 Non-stoichiometric Gibbs energy minimization	22
2.1.2 Benson's group contribution method	24
2.2 Kinetics	27
2.2.1 Reactor model and mass transfer	27
2.2.2 Kinetic modeling	30
2.3 Local parameter subset selection	33
2.3.1 Principle of local parameter subset selection	35
2.3.2 Illustration of the method using an example reaction	38
2.4 Summary	41
3 Hydroformylation of n-decene	43
3.1 Double bond isomerization equilibrium of n-decene	43
3.1.1 Calculation of thermodynamic state functions	46
3.1.2 Isomerization equilibrium composition and equilibrium constants	48
3.1.3 Experimental validation	51
3.2 Hydroformylation reaction mechanism for 1-decene	53
3.2.1 Mechanistic investigations using <i>operando</i> FTIR spectroscopy	56
3.2.2 Reduced hydroformylation reaction mechanism for n-decene	62

3.3	Kinetic modeling	63
3.3.1	Catalyst pre-equilibrium	65
3.3.2	Isomerization	65
3.3.3	Hydrogenation	66
3.3.4	Hydroformylation	67
3.4	Kinetic experiments and parameter estimation	69
3.4.1	Experimental design and subnetwork analysis	70
3.4.2	Isomerization subnetwork	72
3.4.3	Hydrogenation subnetwork	75
3.4.4	Hydroformylation network	76
3.4.5	Tandem isomerization-hydroformylation network	79
3.5	Optimal reaction control strategies	84
3.6	Summary	87
4	Hydroformylation of methyl 10-undecenoate	91
4.1	Comparison of UME to 1-decene	92
4.1.1	Isomerization subnetwork	93
4.1.2	Hydrogenation subnetwork	99
4.1.3	Hydroformylation network	101
4.2	Hydroformylation reaction mechanism for UME	103
4.2.1	Mechanistic investigations using <i>operando</i> FTIR spectroscopy	103
4.2.2	Extended hydroformylation reaction mechanism for UME	106
4.3	Kinetic modeling	108
4.4	Kinetic experiments and parameter estimation	110
4.4.1	Experimental design and subnetwork analysis	110
4.4.2	Isomerization subnetwork	111
4.4.3	Hydrogenation subnetwork	112
4.4.4	Hydroformylation network	114
4.5	Optimal reaction control strategies	118
4.6	Summary	121
5	Outlook	125
6	Summary and conclusions	127
	References	133
Appendix A	Experimental details	xiii
A.1	Setup	xiii
A.2	Procedures, solvents and materials	xvi
A.3	Gas chromatographic analysis	xvii

Appendix B	Gas solubility and mass transfer coefficient	xix
Appendix C	Characterization of gas-liquid mass transfer limitations	xxiii
Appendix D	Local parameter subset selection results	xxvii
Appendix E	Derivation of the non-stoichiometric equilibrium formulation	xxix
Appendix F	Quantum chemical calculations	xxx
F.1	Comparison of BGCM to quantum chemical calculations	xxxi
F.2	Rh-BiPhePhos catalyst structures	xxxvi
Appendix G	Additional experimental results	xxxvii

Nomenclature

Latin symbols

A	dimensionless rate constant at reference temperature	-
a	activity/absorbance	-
B	dimensionless activation energy	-
$\vec{b}$	vector of total amount of substance of chemical elements	mol
$\overline{\overline{C}}$	Christiansen Matrix	$s^{(1-M)}$
c	molar concentration	mol l^{-1}
c_p	molar heat capacity at const. pressure	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
E	enhancement factor	-
E_A	activation energy	J mol^{-1}
f	right hand side of mass balance ODE	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\overline{\overline{FIM}}$	Fisher-Information-Matrix	-
G	Gibbs energy	J
g	molar Gibbs energy	J mol^{-1}
H	Henry's constant	$\text{Pa m}^{-3} \text{mol}^{-1}$
h	molar enthalpy	J mol^{-1}
Ha	Hatta number	-
$\vec{I}$	identity matrix	-
J	diffusion flux density	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
K	(equilibrium/inhibition/...) constant	various
k	rate constant	s^{-1}
k_∞	collision factor	s^{-1}
k_{eff}	effective mass transfer coefficient	s^{-1}
M	number of catalytic steps per cycle	-
N	number/amount	-
n	amount of substance	mol
$\overline{\overline{P}}$	permutation matrix	-
p	pressure	bar
$\overline{\overline{Q}}$	orthogonal matrix	-
$\overline{\overline{R}}$	upper triangular matrix	-
R^2	linear correlation coefficient	-

$\Re$	sum of squares	$\text{mol}^2 \text{l}^{-2}$
r	reaction rate	$\text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$
RF	response factor	-
$RMSE$	root mean squared error	-
$\bar{S}$	Sensitivity Matrix	various
s	molar entropy	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
STY	space time yield	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
T	temperature	$\text{K} / ^\circ\text{C}$
t	time	s
TOF	turnover frequency	h^{-1}
$\bar{U}$	unitary matrix	-
V	volume	m^3
$\bar{V}$	unitary matrix	-
$\bar{V}^T$	conjugate transpose matrix of $\bar{V}$	-
X	conversion	-
x	molar fraction	-
Y	yield	-

Greek symbols

$\bar{\beta}$	element-species-matrix	-
γ	activity coefficient	l mol^{-1}
Δ	difference/change	-
δ	film thickness/error	$\text{m}, -$
ϵ	tolerance	-
η_{mach}	machine precision	-
$\bar{\theta}$	parameter vector	various
κ	condition number	-
λ	Lagrange multiplier	-
$\bar{\nu}$	stoichiometric coefficient matrix	-
ν_i	stoichiometric coefficient of catalytic step i ($= 1 \forall i$ in this thesis)	-
ρ	residual/rank	$\text{mol l}^{-1}, -$
$\bar{\Sigma}$	singular value matrix	-
σ	singular values	-
τ	normalized reaction time	-
$\bar{\phi}$	Benson group matrix	-
Ω	product of ω 's	s^{1-M}
ω	pseudo first order rate coefficient	s^{-1}

Indices, sub- and superscripts

0	initial
abs	absolute
bg	Benson groups
CI	competitive inhibition
cal	calculated
cyc	cycle
d	double bond
e	element
el	chemical elements
eq	equilibrium
es	external symmetry
exp	experimental
f	formation
fix	fixed
gas	gas phase
h, i, j, m	counting indices
is	internal symmetry
liq	liquid phase
m	molecule
mod	model/modified
n	normalized
NCI	non-competitive inhibition
oi	optical isomers
p	parameters
ref	reference
rel	relative
rxn	reaction
s	species
sym	symmetry
t	time points
tot	total
$^{\circ}$	at 1 bar _a
$\ominus$	at 1 bar _a , 298 K
*	at phase boundary
$\wedge$	reduced/lumped
$\cdot$	flow/flux
$\sim$	approximated

Mathematic symbols and operators

$(\cdot)^T$	transpose
$(\cdot)^+$	Moore-Penrose pseudo-inverse
$\overline{(\cdot)}$	vector
$\overline{\overline{(\cdot)}}$	matrix
$(\cdot) \circ (\cdot)$	Hadarmad (entrywise) product
$\nabla(\cdot)$	gradient/Jacobian
$\nabla^2(\cdot)$	Hessian

Constants

R	gas constant	8.3145 J mol ⁻¹ K ⁻¹
---	--------------	--

Abbreviations

1D	1-decene
acac	acetylacetone
BGCM	Benson's group contribution method
BP	BiPhePhos
C10/dec	n-decene
CI	confidence interval
cat	catalyst
DC	dicarbonyl
DMF	n,n-dimethylformamide
div	divergence
EC	ester complex
FAME	fatty acid methyl ester
Hyd	hydrogenation
Hyf	hydroformylation
hOME	methyl stearate
hUME	methyl undecanoate
Inh	inhibitor
Iso	isomerization
ISTD	internal standard
iHyf	tandem isomerization-hydroformylation
ioxoUME	branched hydroformylation product of UME
iso-decene	internal n-decenes
iUME	internal UME isomers
LACS	least abundant catalys species
l:b	linear:branched
lig	ligand

MMS	micellar solvent system
MACS	most abundant catalyst species
MC	monocarbonyl
NLP	non-linear program
OME	methyl oleate + double bond isomers
oxoOME	linear + branched hydroformylation product of OME
oxoUME	linear hydroformylation product of UME
QM	quantum chemical
QRD	QR-decomposition
RDS	rate determining step
RS	resting state
SB	semi-batch (isobar)
SsS	subset selection
SVD	singular value decomposition
sub	substrate
TDTBPP	tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite
TH	trihydride
TMS	thermomorphic multicomponent solvent system
TPP	triphenylphosphine
TPPTS	tris(3-sulfophenyl)phosphine trisodium salt
UME	methyl 10-undecenoate
vacc	vacuum
ve	valence electron