

Über die Carbonylierung niederer Alkohole

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH
ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE
PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

Hans Joachim Türler

dipl. Ing.-Chem.

von La Neuveville (Bern) und Schaffhausen

Referent: Herr Prof. Dr. A. Guyer

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Bieler

Zürich 1959

L. Speich, Reproduktionsanstalt, Brandschenkestr. 47/49

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurde die Literatur über die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole und Olefine unter Bildung von Carbonsäuren besprochen, wobei der Reaktionsmechanismus besondere Beachtung fand.
2. Es wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Propionsäure aus Aethylen und Aethanol, sowie für einige Nebenreaktionen berechnet. Nach den thermodynamischen Betrachtungen ist bei höheren Drucken die Bildung von Propionsäure begünstigt. Die besten Umsätze sind bei einer optimalen Reaktionstemperatur von 250-300° zu erwarten.
3. Es wurden systematische Carbonylierungsversuche von Aethylen mit Nickelkatalysatoren durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Umsatz des Aethylens in erster Linie eine Funktion der Temperatur ist und oberhalb rund 200 at weder durch Drucksteigerung noch durch Aenderung des Ansatzverhältnisses der Komponenten oder der Konzentration des Katalysators beeinflussbar ist.
 - a) Bei den Versuchen mit Nickelcarbonyl setzte die Propionsäurebildung bei 270° ein, erreichte bei einer optimalen Temperatur von 295° ein Maximum von 70 % und sank infolge von Nebenreaktionen oberhalb 300° stark ab.
 - b) Bei der Katalyse mit Nickelpropionat anstelle von Carbonyl wurde bei einem scharfen Temperaturoptimum von 285° eine nahezu vollständige Umsetzung des Aethylens zu Propionsäure beobachtet.
 - c) Mit zunehmender Reaktionstemperatur tritt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit ein, wobei ein logarithmischer Zusammenhang festgestellt wurde.
4. Als Vorstufe zur Kohlenoxydanlagerung an Alkohole über die Olefinstufe wurde die Wasserabspaltung von Aethanol unter Druck studiert. Dabei erwiesen sich bei einer Reaktionstemperatur von 300° nur saure Katalysatoren, besonders ringförmige Metaphosphate und Montmorillonit, als brauchbar.
5. Es konnte gezeigt werden, dass es gelingt, Kohlenoxyd an Alkohole anzulagern unter gleichzeitiger Verwendung von wasserabspaltenden und Kohlenoxyd übertragenden Katalysatoren, wobei die nächsthöheren Carbonsäuren gebildet werden.

6. Bei Drucken oberhalb 600 at gelang es, mit Hilfe von wasserabspaltenden Katalysatoren ohne einen spezifischen Kohlenoxydüberträger Aethanol mit Kohlenoxyd zu Propionsäure zu vereinigen.
Durch einen Zusatz von Nickelcarbonyl oder Nickelpropionat gelang es, die Säurebildung schon bei viel niedrigeren Drucken in Gang zu bringen, wobei auch hier eine direkte Abhängigkeit der Säurebildung und der Reaktionszeit von der Temperatur beobachtet wurde. Eine Bildung von Propionsäureester trat dabei nur bei niedrigen Temperaturen und Drucken auf.
7. Die als wasserabspaltende Katalysatoren verwendeten kondensierten Phosphate wiesen alle eine sehr kurze Lebensdauer auf und zeigten grosse Unterschiede in ihrer Wirksamkeit je nach der Art des verwendeten Kations. Eine Verbesserung der Haltbarkeit durch Erhöhung der Calciniertemperatur gelang nur auf Kosten der Aktivität.
8. Montmorillonit als wasserabspaltender Katalysator zeichnete sich durch gute Beständigkeit aus, doch ist seine Aktivität kleiner als die der Metaphosphate.
9. Durch Versuch in einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur konnte festgestellt werden, dass sich die Kohlenoxydanlagerung unter intermediärer Aethylenbildung mit Nickelcarbonyl als Katalysator in der Gasphase abspielt. Wird statt Nickelcarbonyl aber Nickelpropionat verwendet, so muss zur Carbonylbildung eine flüssige wässrige Phase vorhanden sein.
10. Bei der Carbonylierung höherer Alkohole über die Olefinstufe wurde festgestellt, dass sich die gebildeten Säuremengen nach der Wasserabspaltungsfähigkeit der Alkohole richten, wobei die sekundären Alkohole infolge ihrer leichten Wasserabspaltung die besten Resultate zeigen.