

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

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Guyer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, möchte ich für sein mir stets entgegengebrachtes Wohlwollen und verständnisvolles Interesse danken.

Besonderen Dank schulde ich Herrn Dr. Pio Guyer für seine wertvollen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
EINLEITUNG	7
THEORETISCHER TEIL	9
I. Anlagerung von Kohlenoxyd an organische Verbindungen	9
1. Aeltere Verfahren	9
2. Neuere Verfahren (Carbonylierungen)	13
3. Reaktionsmechanismus	20
II. Dehydratation von Alkoholen	25
1. Uebersicht	25
2. Kondensierte Phosphate	28
3. Montmorillonit	29
III. Metallcarbonyle	30
IV. Gleichgewichtsberechnungen	32
PRAKTISCHER TEIL	39
A. ALLGEMEINES	39
I. Edukte und Katalysatoren	39
1. Ausgangsstoffe für die Carbonylierung	39
2. Carbonylierungskatalysatoren	41
3. Wasserabspaltungskatalysatoren	43
II. Materialfragen	45
III. Apparatur und Arbeitsweise	46
1. Carbonylierung von Aethylen	46
2. Carbonylierung von Aethanol im Autoklaven	49
3. Carbonylierung von Aethanol in der kontinuierlichen Apparatur	49
IV. Analysenmethoden	51
1. Gasförmige Produkte	51
2. Flüssige Produkte	52
B. CARBONYLIERUNG VON AETHYLEN	53
I. Versuche mit Nickelcarbonyl als Katalysator	53
1. Vorversuche	54
2. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Propionsäurebildung	55

	Seite
3. Einfluss der Partialdrucke bezw. des Ansatzverhältnisses der Edukte	58
II. Versuche mit Nickelpropionat als Katalysator	61
1. Vorversuche	61
2. Propionsäurebildung und Reaktionszeit als Funktion der Arbeitsbedingungen	62
C. CARBONYLIERUNG VON ALKOHOLEN	68
I. Untersuchungen an wasserabspaltenden Katalysatoren	69
1. Dehydratation von Aethanol unter erhöhtem Druck	69
2. Dehydratation von Aethanol unter Normaldruck	77
II. Carbonylierung von Aethylalkohol	79
1. Versuche mit wasserabspaltenden Katalysatoren ohne spezifische Kohlenoxydüberträger	79
2. Versuche mit Metaphosphaten unter Zusatz von Nickelcarbonyl	82
a) Bildung von Propionsäure in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen	83
b) Einfluss der Calcinerungstemperatur des Katalysators auf die Propionsäurebildung	85
c) Katalytische Aktivität verschiedener Metaphosphate	87
3. Carbonylierung von Aethylalkohol mit Metaphosphat unter Zusatz von Nickelpropionat	88
4. Carbonylierung von Aethylalkohol mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl	89
a) Propionsäurebildung als Funktion der Reaktionsbedingungen	89
b) Einfluss der Phase und der Verweilzeit auf die Propionsäurebildung	93
5. Versuche mit Montmorillonit unter Propionatzusatz	94
III. Carbonylierung höherer Alkohole	97
ZUSAMMENFASSUNG	100

EINLEITUNG

Die Anfänge der direkten Carbonsäuresynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff gehen auf Patente der Badischen Anilin- und Sodafabriken aus dem Jahre 1912 zurück, in denen die Bildung von Essigsäure aus Wassergas nach der Gleichung



beschrieben wurde. Das Verfahren lieferte aber aus begreiflichen Gründen keine einheitlichen Produkte und wurde bald aufgegeben, nachdem F. Fischer 1925 erkannt hatte, dass die sauren Produkte des Syntholprozesses nur auf der sekundären Reaktion



beruhen und nicht auf einer direkten Bildung aus Wassergas. Die Essigsäuresynthese wurde in der Folge in zwei Reaktionen aufgeteilt, die bekannte Methanolsynthese einerseits und die Kohlenoxydanlagerung andererseits.

Besonders von der Du Pont de Nemours Co. wurden in den dreissiger Jahren grosse Anstrengungen unternommen, diese Kohlenoxydanlagerung an Alkohole und Olefine mit sauren Katalysatoren bei relativ hohen Temperaturen und Drucken zu realisieren, doch wurde über eine technische Auswertung dieser Versuche nie etwas bekannt.

Während des zweiten Weltkrieges wurde dann von W. Reppe und Mitarbeitern in den Metallcarbonylen eine neue Katalysatorgruppe entdeckt, die es gestattete, bei viel milderer Bedingungen Carbonsäuren mit grösseren Ausbeuten darzustellen. Von diesen Metallcarbonylen ist die Bezeichnung des Verfahrens: Carbonylierung abgeleitet worden.

Besondere Bedeutung besitzen dabei die Synthese von Acrylsäure aus Acetylen, Kohlenoxyd und Wasser für die Kunststoffindustrie, die Synthese von Essigsäure aus Methanol und Kohlenoxyd für die Kunstseidenindustrie und nicht zuletzt die Propionsäuresynthese, welche mit der langsamen Verdrängung der Acetatseide durch die Propionatseide an Wichtigkeit stets zunimmt.

Die Synthese von Propionsäure erfolgt einerseits durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Aethylen mit Nickelcarbonyl als Katalysator und andererseits durch Kohlenoxydaddition an Aethylalkohol mit Nickelhalogeniden

als Katalysatoren. Die als Zwischenstufe auftretenden freien Halogenwasserstoffsäuren erschwerten aber die technische Durchführung dieser letzteren Reaktion, da nur Edelmetalle wie Platin oder Tantal den Anforderungen genügen.

Es war nun das Ziel dieser Arbeit, die Bedingungen der Carbonylierung von Aethylen und Aethanol genauer zu untersuchen und dabei wenn immer möglich tiefer in den Reaktionsmechanismus einzudringen. Im besonderen handelte es sich darum, einen Weg zu finden, Kohlenoxyd unter Vermeidung von Halogenen an Alkohole anzulagern. Da bekannt war, dass sich Olefine mit Nickelcarbonyl allein gut carbonylieren lassen, lag es nahe, zu versuchen, die Alkoholcarbonylierung über die Olefinstufe anstelle der Halogenidstufe zu leiten, und die Halogenidkatalysatoren durch Wasserabspalter zu ersetzen.

THEORETISCHER TEIL.

I. Anlagerung von Kohlenoxyd an organische Verbindungen.

1. Aeltere Verfahren.

Von den zahlreichen älteren Patenten, die sich mit der Synthese von Carbonsäuren aus Alkoholen, Olefinen oder Aethern und Kohlenoxyd befassen, finden sich die meisten in den Werken von J. SCHMIDT (1) und F. KRCZIL (2) zusammengefasst. Als Katalysatoren werden drei Gruppen von sauren Stoffen, oft in Verbindung mit oberflächenaktiven Trägern, verwendet:

1. Phosphorsäure und Phosphate
2. Komplexe Kieselsäuren und Komplexe von säurebildenden Metallen
3. Halogensalze oder flüchtige Halogenverbindungen

Besonders H. DREYFUS veröffentlichte eine Menge von Patenten, welche als Katalysatoren Phosphate und komplexe Säuren verwenden. Es wird im allgemeinen bei 300 - 400⁰ C unter 300 - 700 atm gearbeitet. Die I. G. FARBENINDUSTRIE patentierte vor allem Oxyde zwei- und dreiwertiger Metalle, während G. CARPENTER (Du Pont de Nemours Co.) vor allem Metallsäuren als Katalysatoren vorschlägt. Die halogenhaltigen Katalysatoren wurden erstmals von J. WOODHOUSE (Du Pont de N.) geschützt, wobei Borfluorid eine besondere Bedeutung erlangte.

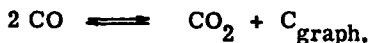
Als Reaktionsbeschleuniger wurden verschiedene Zusätze empfohlen. Neben Kupfer sind dies meist carbonylbildende Metalle, obschon die Anwesenheit von Metallcarbonylen als ausgesprochen schädlich erachtet wurde.

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten über diese Carbonsäuresynthesen stammen von D. V. N. Hardy (3). Auf Grund thermodynamischer Berechnungen stellte er fest, dass das Gleichgewicht



-
- (1) J. SCHMIDT, Das Kohlenoxyd, 136 (Leipzig 1935)
 - (2) F. KRCZIL, Adsorbtiionsstoffe in der Kontaktanalyse, 533 (Leipzig 1938)
 - (3) D. V. N. HARDY, Soc. 34, II, 1335 (1934)

bei Atmosphärendruck nur bis zu Temperaturen von 370° eine Bildung von Essigsäure erwarten lässt. Wird der Druck erhöht, so sinkt der Zerfall der Essigsäure in Methanol und Kohlenoxyd. Die praktischen Versuche führte er in einer Hochdruck-Kreislaufapparatur durch, in welcher Methanol und Kohlenoxyd durch den Katalysator gepumpt werden konnten. Bei den Versuchen mit flüssiger Phosphorsäure als Katalysator bei 320 - 340° und einem Druck von 150 atm bestand das Reaktionsprodukt aus zwei Schichten, unverändertem Methanol, Essigsäure (1 %), Methylacetat (7 %), Dimethylaether (5 %) und Wasser einerseits und einem gelben Oel (7 %) andererseits. Dieses konnte als Hexamethylbenzol, ein Polymerisationsprodukt von Methylen, identifiziert werden. Um die Bildung der freien Säure zu begünstigen, wurde in der Folge mit wässrigem Methanol gearbeitet, wobei bei gleicher Menge Polymerisationsöl viel weniger Dimethylaether (1 %) und Methylacetat (0,5 %), aber mehr Essigsäure (7 %) gefunden wurden. Ein Zusatz von 2 % Kupferphosphat verhinderte die Bildung der unerwünschten Oele fast vollständig und förderte die Bildung von Essigsäuremethylester (13,5 %). Der gebrauchte Katalysator enthielt stets beachtliche Mengen von Kohlenstoff, der durch Zersetzung von Methylen oder durch die Reaktion



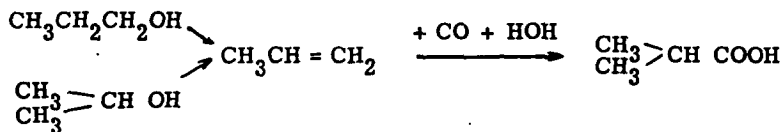
entstanden sein kann. Das überschüssige Kohlenoxyd enthielt kleinere Mengen Kohlendioxyd und Methan. Durch systematische Versuche wurde gefunden, dass die optimale Temperatur bei 340° liegt und dass eine Erhöhung von Druck, Zirkulation und Katalysatormenge eine Steigerung der Säureausbeute ergeben.

Mit Aethylalkohol erhielt D. V. N. HARDY (4) bei 200 atm und 250 - 370° C nur sehr wenig Propionsäure und Aethylpropionat neben Spuren von Acetaldehyd und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Hingegen fielen mit steigender Temperatur immer grössere Mengen öliger Aethylenpolymerisate an. Durch Anwendung viel höherer Drucke im Bereich von 500 - 1000 atm sollten nach Hardy bessere Resultate erzielt werden können.

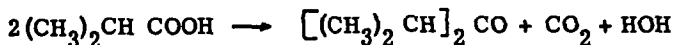
Die Propylalkohole ergaben schon bei der relativ niedrigen Temperatur von 220° C und einem Kohlenoxyddruck von 200 atm einen maximalen Umsatz, der bei iso-Propylalkohol 75 %, beim normalen Alkohol 57 % betrug. Die Reaktionsprodukte bestanden hauptsächlich aus Carbonsäuren (im besten

(4) D. V. N. HARDY, Soc. 36 I, 358 (1936)

Fälle 35 %) neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen, nicht umgesetztem Alkohol, Wasser und Spuren von Ketonen und Aethern. In den Restgasen wurde neben Kohlenoxyd nur Propylen gefunden, welches die Hauptverlustquelle darstellte. Neben iso-Buttersäure wurden höhere Säuren der allgemeinen Formel $C_{3n}H_{6n+1}COOH$, die auf Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Polymerisationsprodukte des Propylens zurückgeführt werden können, festgestellt. Aus der Tatsache, dass die Bildung von normaler Buttersäure ausblieb, wurde geschlossen, dass die Alkohole nicht als solche mit dem Kohlenoxyd reagieren, sondern, dass beide Propylalkohole zunächst zum Olefin dehydratisiert werden, aus dem dann die iso-Buttersäure durch β -Addition von Kohlenoxyd und Wasser hervorgeht.



Die Ketonbildung wird durch Decarboxylierung der gebildeten Säuren erklärt:



Unter den selben Bedingungen wurden die Reaktionen zwischen Kohlenoxyd und normalem, sekundärem und iso-Butylalkohol durch D. V. N. HARDY (5) untersucht. Die Reaktion trat auch hier bei allen Isomeren schon bei 200 - 210^o ein. Aus normalem und sekundärem Butylalkohol, die in geradkettige Olefine übergehen, entstand hauptsächlich Methyl-aethyl-essigsäure und in kleinerem Masse Pivalinsäure (Trimethylessigsäure) neben beträchtlichen Mengen höherer Homologen. Iso-Butylalkohol, dem ein verzweigt-kettiges Olefin entspricht, lieferte neben wenig höheren Homologen fast reine Trimethylessigsäure und nur Spuren von Methyl-aethyl-essigsäure. Die Bildung von Trimethylessigsäure aus normalem und sekundärem Butanol und die Entstehung von Methyl-aethyl-essigsäure aus iso-Butanol wird durch eine Isomerisierung der Butylene erklärt.

Schliesslich dehnte D. V. N. HARDY seine Versuche auch auf die Olefine aus (6). Aethylen wurde mit der vierfachen Menge Kohlenoxyd bei 290 - 300^o und 150 atm durch einen Phosphorsäurekatalysator geleitet. Neben

(5) D. V. N. HARDY, Soc. 36 I, 362 (1936)

(6) D. V. N. HARDY, Soc. 36 I, 364 (1936)

wenig Propionsäure wurden Aethylalkohol und Aethylenpolymerisate gefunden, welche auch die grossen Schwierigkeiten bei der Reaktion von Aethylalkohol mit Kohlenoxyd erklären. Propylen und iso-Butylen lieferten bei 200^o und 200 atm in glatter Reaktion und guten Ausbeuten dieselben Carbonsäuren, die schon bei der Kohlenoxydanlagerung an die entsprechenden Alkohole gefunden wurden. Der Säurebildung muss nach der Ansicht Hardy's eine Aktivierung des Olefins vorausgehen, welche dann die Kohlenoxydanlagerung ermöglicht. Durch Anlagerung von Wasser findet die Reaktion ihren Abschluss. Bei Phosphorsäure als Katalysator geschieht diese Aktivierung durch Bildung und Zerfall von Alkylphosphaten.

A. D. SINGH und N. W. KRASE (7) untersuchten die Essigsäuresynthese in der Dampfphase an einem festen Katalysator. Es wurde dazu Phosphorsäure, welche unter den Synthesebedingungen zu Metaphosphorsäure dehydratisiert wurde, verwendet. Wegen der Flüchtigkeit der Phosphorsäuren besitzt aber der Katalysator nur beschränkte Lebensdauer. Es wurde ein Ansteigen des Umsatzes mit der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit beobachtet, bei 450^o wurde eine Essigsäureausbeute von 30 % gefunden. Durch Verwendung von wässrigem Alkohol konnte die Lebensdauer des Katalysators und die Ausbeute an freier Essigsäure verbessert werden. Die organischen Nebenprodukte, Methanol, Methylacetat und Dimethylether konnten alle in Essigsäure übergeführt werden, so dass als einzige Verlustquelle die Bildung von Methan offen blieb, da auch die wasserunlöslichen, hochsiedenden Polymerisationsöle dank der Kupferauskleidung der Apparatur ausblieben.

Die Synthese von Essigsäure unter hohem Druck ist ferner der Gegenstand einer Arbeit von S. L. LELTSCHUK und A. S. KORPOW (8), welche Methanoldampf und Kohlenoxyd zusammen über einen mit Phosphorsäure und Chrom-, Titan-, oder Uranphosphaten imprägnierten Aktivkohlekontakt leiten.

(7) A. D. SINGH und N. W. KRASE, Ind. Eng. Chem. 27, 909 (1935)

(8) S. L. LELTSCHUK und A. S. KORPOW, C. 40, 3553 (1940)

2. Neuere Verfahren (Carbonylierungen)

In den Jahren 1938 - 1945 wurden bei der I. G. Farbenindustrie von W. REPPE und Mitarbeitern eine Reihe von neuen Reaktionen auf dem Gebiet des Acetylen und des Kohlenoxyds entwickelt. Es sind dies die Vinylierung, die Aethinylierung, die cyclisierende Polymerisation und die Carbonylierung, welche heute durch zahlreiche Publikationen zugänglich sind (9 - 13).

Der Begriff der Carbonylierung wurde von W. REPPE für solche Reaktionen geprägt, welche auf einer Anlagerung von Kohlenoxyd an organische Stoffe beruhen und die sich unter dem katalytischen Einfluss von Metallcarbonylen oder Carbonylwasserstoffen vollziehen. Hierunter fallen folgende von W. REPPE bearbeitete Reaktionen:

In Anwesenheit von Metallcarbonylen oder carbonylbildenden Stoffen:

- a) Die Umsetzung von Acetylen und seinen Substitutionsprodukten mit Kohlenoxyd und einer Verbindung mit beweglichem Wasserstoffatom (Wasser, Alkohol, Merkaptan, Ammoniak, Amine, Carbonsäuren u. a.) zu α - β ungesättigten Säuren und deren Derivaten.
- b) Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom an Olefine zur Bildung von gesättigten Carbonsäuren und deren Derivaten.
- c) Die Umsetzung von Alkoholen, Aethern und Estern mit Kohlenoxyd zu Carbonsäuren und deren Derivaten.
- d) Die Anlagerung von Kohlenoxyd an cyclische Aether zur Darstellung von Dicarbonsäuren.

In Anwesenheit von Carbonylwasserstoffen:

- e) Umsetzung von Acetylen mit Kohlenoxyd und Wasser zu Hydrochinon und dessen Derivaten.
- f) Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefine zur Bildung primärer Alkohole.
- g) Die Anlagerung von Kohlenoxyd und Ammoniak oder Aminen zur Darstellung ein- oder mehrfach alkylierter Amine.

(9) O. HECHT und H. KROEPER, Naturforsch. Med. Dtschl. 36 I, 1 (1948)

(10) W. REPPE, Neue Entwicklung auf dem Gebiet des Acetylen und Kohlenoxyds (Berlin 1949)

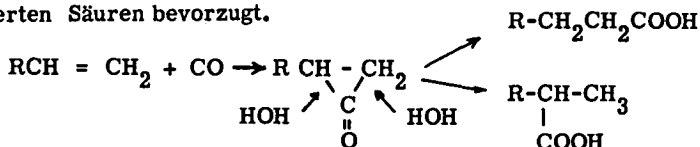
(11) W. REPPE und Mitarbeiter, A. 582, 1 - 161 (1953)

(12) W. REPPE, Experientia 5, 93 - 110 (1949)

(13) W. REPPE, Chimia 3, 233 (1949)

a) Carbonylierung von Olefinen.

In Weiterführung der Erkenntnisse bei Acetylen dehnten W. REPPE und H. KROEPER ihre Versuche auch auf Olefine aus, welche bisher nur unter sehr hohen Drucken mit Kohlenoxyd und Wasser vereinigt werden konnten. Nach der Arbeitshypothese von Reppe lagert sich bei der Carbonylierung das Kohlenoxyd primär an das Olefin an unter Bildung eines Cyclopropanonringes. Durch die Verbindung mit dem aktiven Wasserstoff wird dann der unbeständige Dreiring aufgespalten. Da dies nach zwei Seiten hin geschehen kann, sind immer zwei Isomere möglich, doch wird die Bildung von α -methylsubstituierten Säuren bevorzugt.



Bei der stöchiometrischen Arbeitsweise unter Verwendung von Metallcarbonylen als Kohlenoxydlieferanten in Gegenwart von Säuren zur Bindung des freiwerdenden Metalles, verlief die Carbonsäuresynthese träger als bei Acetylen und benötigte höhere Temperaturen (160 - 170^o), was zum arbeiten in geschlossenen Gefässen zwang.

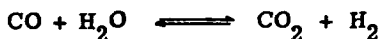
Bei der katalytischen Durchführung des Prozesses wurde zunächst das Olefin in Gegenwart von Halogeniden carbonylbildender Metalle mit Kohlenoxyd und Alkohol bei 180 - 200^o und 100 - 200 atm zur Reaktion gebracht. Die Wirkung der Halogenide nahm dabei vom Jodid zum Chlorid stark ab. Es bildeten sich in guter Ausbeute die Ester der gegenüber den Olefinen um 1 C-Atom reicheren Säuren. Zur Darstellung der freien Säuren, z. B. Propionsäure sind höhere Temperaturen von ca. 280 - 300^o nötig. Hier gelingt es mit kleinen Mengen Nickelcarbonyl (1 - 2 %) durch homogene Gaskatalyse ohne jeden Halogenzusatz gute Ausbeuten zu erreichen. Werden anstatt der Carbonyle fettsaure Salze carbonylbildender Metalle als Katalysatoren eingesetzt, so werden bis 95 %ige Ausbeuten, bezogen auf das vorgelegte Wasser, erreicht. Wird als Verbindung mit beweglichem Wasserstoffatom an Stelle des Wassers Propionsäure verwendet, wird direkt Propionsäureanhydrid gebildet. Diese Reaktion tritt auch ein, wenn bei der Propionsäure-Synthese Aethylen und Kohlenoxyd in grossem Ueberschuss vorhanden sind.

Unsymmetrisch substituierte Aethylene lassen sich nur in Anwesenheit von Halogenen carbonylieren. Es bilden sich nur ca. 15 % Trialkylessigsäure neben 85 % endständig carbonylierter Säure.

Bei der Carbonylierung von Diolefinen mit isolierten Doppelbindungen, z. B. Diallyl, bilden sich Dicarbonsäuren. Sind die Doppelbindungen in konjugierter Stellung, z. B. Butadien, dimerisieren die Olefine vor der Carbonylierung und liefern eine Menge von Homologen. Auch ungesättigte Alkohole und Carbonsäuren können durch Carbonylierung zu Oxysäuren bzw. Dicarbonsäuren verarbeitet werden.

Cyclische Olefine können durch Kohlenoxydanlagerung in Dicarbonsäuren übergeführt werden.

Zahlreiche neue Patente der Du Pont de Nemours Company zeigen, wie sehr sich die Amerikaner bemühen, den deutschen Vorsprung auf dem Gebiete der Carbonylierung wieder einzuholen. So stellen W. GRESHAM und R. BROOKS (14) aus Olefinen, Kohlenoxyd und Wasser bei 175 - 375^o und 500 - 1500 atm Carbonsäuren mit Ausbeuten von 80 - 90 % her, wobei Nickel- oder Kobaltcarbonyl als Katalysator verwendet werden. Zur Unterdrückung der Wassergasreaktion



wird dem Ausgangsgemisch von Anfang an Kohlendioxyd zugesetzt. Werden an Stelle des Wassers Alkohole eingesetzt, bilden sich die entsprechenden Ester, bei Carbonsäuren die entsprechenden Carbonsäureanhydride.

A. LARSON (15) leitet ein Gemisch von Wasserdampf, Olefin und Kohlenoxyd mit 1 % Nickelcarbonyl über Aktivkohle, welche in heizbaren Druckrohren auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht wird.

In jüngster Zeit wurde von H. KOCH (16) ein völlig neues Verfahren zur Synthese von Carbonsäuren durch Anlagerung von Kohlenoxyd und Wasser an Olefine veröffentlicht. Gegenüber den bisher bekannten Verfahren zeichnet es sich durch besonders milde Reaktionsbedingungen aus, nämlich Temperaturen von 0 - 30^o und Drucke von 1 - 100 atm. Als Katalysatoren dienen saure Stoffe, konzentrierte Schwefelsäure oder Bortrifluorid in komplexer Bindung, mit deren Hilfe in einer ersten Stufe Kohlenoxyd in Abwesenheit von Wasser mit dem Olefin vereinigt wird. Das Wasser wird erst in einer zweiten Stufe zugesetzt und bringt die Reaktion zum Abschluss. Die Methode eignet sich für sämtliche offenkettigen Olefine beliebiger Kettenlänge

(14) W. GRESHAM und R. BROOKS, US 2. 448. 368 (1948)

(15) A. LARSON, US 2. 448. 375 (1948)

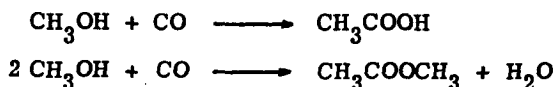
(16) H. KOCH, Brennstoffchemie 36, 321 (1955)

und Lage der Doppelbindung. Es sind also die normalen, unverzweigten wie auch die verzweigten Isomeren einschliesslich der sog. Ditertiären, die nach der Reppe'schen Methode nicht carbonyliert werden können, der Synthese zugänglich. Als weitere Gruppe kommen die ungesättigten ringförmigen Olefine in Betracht.

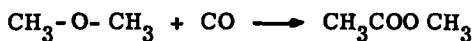
b) Carbonylierung von Alkoholen

Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch die Anlagerung von Kohlenoxyd an Alkohole durchgeführt. Es zeigte sich aber, dass diese nur in Gegenwart von Halogenen, bzw. Halogen-Wasserstoffsäuren durch die Carbonylierungskatalysatoren ermöglicht wurde. Die Aktivität der Halogene nahm vom Chlorid zum Jodid stark zu.

Aus Methanol konnten in Gegenwart von metallischem Nickel und Jod bei 250 - 300^o und 200 - 300 atm Essigsäure und Methylacetat in 90 % iger Ausbeute erhalten werden.



Als Nebenreaktion tritt bei der Carbonylierung von Methanol und den niedrigen Homologen stets Aetherbildung auf, deren Umfang von der Temperatur und vom Katalysator abhängt. Da die Konzentration der Aether über den ganzen Versuch aber konstant bleibt und sie selbst in Carbonsäuren überführt werden können, haben sie nur den Charakter einer Zwischenstufe. Aus Dimethyläther gelingt es leicht, Essigester neben freier Essigsäure herzustellen:



Aethylalkohol liefert bei der Behandlung mit Kohlenoxyd bei 320^o und 200 atm mit Kupferjodid und Nickelgriess als Katalysatoren Propionsäure mit einer Ausbeute von 65 % neben einigen Prozenten Propionsäureäthylester.

Bei den höheren Alkoholen wurde das Auftreten von verzweigten Säuren in weit geringerem Masse als bei den entsprechenden Olefinen beobachtet, was REPPE zu Annahme eines anderen Mechanismus veranlasste. Aus normalem Propylalkohol wurden 80 % normale und 20 % iso-Buttersäure isoliert.

Die korrodierenden Eigenschaften des Katalysators stellten an die

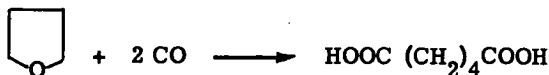
Reaktionsgefässe so grosse Anforderungen, denen nur Platin oder Tantal und ähnliche Materialien standhielten. Diese Materialschwierigkeiten erschwerten auch bis heute eine technische Durchführung des Prozesses.

Bei Kobaltkatalysatoren, welche zur Bildung von Carbonylwasserstoffen, die den Charakter starker Säuren tragen, befähigt sind, ist nach W. GRESHAM (17) die Anwesenheit von Halogenen nicht notwendig.

Das Verfahren wurde auch auf mehrwertige Alkohole und cyclische Aether ausgedehnt. Besonderes Interesse verdienen hier wohl die Synthese von Adipinsäure aus Butandiol



und Tetrahydrofuran,



welche für die Synthese von Polyamidkunststoffen von grosser Bedeutung ist.

Nach dem Bekanntwerden dieser Arbeiten von REPPE und seiner Forschungsgruppe haben sich sofort zahlreiche andere Wissenschaftler mit diesen Reaktionen beschäftigt. H. ADKINS und R. W. ROSENTHAL (18) gelang es erst dann die Resultate von Reppe zu reproduzieren, als gefunden wurde, dass neben Nickelchlorid noch freie Salzsäure, vorhanden sein muss. In einem silberausgekleideten Autoklaven mit Glaseinsatz wurden verschiedene Alkohole mit Kohlenoxyd behandelt. Bei primären Alkoholen wurde bei 300⁰ gearbeitet, bei sekundären und tertiären bei 275⁰, bei einem Kohlenoxyddruck von 300 atm. Unterhalb 275⁰ trat bei allen Alkoholen nur eine Dehydratation zu den entsprechenden Olefinen ein. Im Gegensatz zu Reppe fanden die Autoren nur verzweigt-kettige Säuren, ja primäre und sekundäre Alkohole lieferten dieselben Säuren, was schliessen lässt, dass die Reaktion über eine Dehydration zu den Olefinen verläuft. Auf Grund der unterschiedlichen Tendenz zur Wasserabspaltung betragen die Säureausbeuten bei den sekundären Alkoholen rund 75 %, bei den primären und tertiären 30 - 50 %.

W. ZOLLINGER (19) arbeitete hauptsächlich mit Kobaltkatalysatoren und stellte vor allem fest, dass die wasserfreien Alkohole zum Ester der

(17) W. GRESHAM, US 2. 542, 769 (1949)

(18) H. ADKINS und R. W. ROSENTHAL, J. Am. Soc. 72, 4550 (1950)

(19) W. ZOLLINGER. Diss. ETH (1950)

synthetisierten Carbonsäuren führen, die wässrigen Alkohole aber eher zu den freien Carbonsäuren, wobei die Gesamtausbeute noch etwas grösser ist als bei wasserfreien Alkoholen. So gelang es bei 180⁰ und 250 - 280 atm mit Kobaltacetat und Kaliumjodid als Katalysatoren aus Methylalkohol und Kohlenoxyd 12 % freie Essigsäure und 43 % Essigsäuremethylester herzustellen. Eine Erhöhung des Druckes über 300 atm hatte keinen Einfluss auf die Säureausbeute. Bei etwas höheren Temperaturen, 250 - 290⁰ wurden aus Propylalkoholen Buttersäuren hergestellt. Da sich aus beiden Propylalkoholen nur normale Buttersäure gebildet hatte, schloss Zollinger die Möglichkeit einer olefinischen Zwischenstufe aus.

R. ANGST (20) gelang es, mit Nickelhalogenidkatalysatoren bei hohen Kohlenoxyddrucken aus Methanol, Dimethyläther und Essigsäuremethylester beinahe quantitativ Essigsäure herzustellen. Als einziges Nebenprodukt wurde mit steigender Temperatur in vermehrter Masse Methan gefunden. Durch Erhöhung des Kohlenoxyddruckes gelang es dann aber, diese Methanbildung zurückzudrängen und gleichzeitig den Anteil an freier Essigsäure im Produkt zu erhöhen. Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch Zusatz von Wasser und durch Erhöhung der Reaktionstemperatur gesteigert werden.

Im weiteren gelang es ANGST, die homologen höheren Alkohole der aliphatischen Reihe bis zum Octanol unter analogen Bedingungen zu carbonylieren. Neben den normalen Carbonsäuren wurden auch verzweigt-kettige Säuren gefunden, welche durch Isomerisierung der Ausgangsstoffe entstanden sein müssen. In Analogie zu dem bei der Essigsäuresynthese gefundenen Methan wurden hier die entsprechenden Alkane nachgewiesen. Die meisten Alkohole wurden mit einer Ausbeute von über 90 % in die höheren Säuren übergeführt, wobei mit zunehmender Kohlenstoffzahl ein deutlicher Anstieg der Carbonylierungsdauer beobachtet wurde. Äthylalkohol nahm eine Sonderstellung ein, indem bei relativ geringer Säureausbeute eine besonders lange Carbonylierungszeit beobachtet wurde.

E. BROOKS (21) stellt aus Alkoholen und Kohlenoxyd bei Temperaturen unter 300⁰ und Drucken von 700 atm mit 2 - 10 % Kobalt, Kobaltoxyd, Kobaltcarbonyl oder Carbonylwasserstoff als Katalysatoren Carbonsäureester her.

(20) R. ANGST, Diss. ETH (1954)

(21) E. BROOKS, US 2.457.204 (1948)

Bei der Verwendung von Kobaltacetat empfiehlt W. GRESHAM (22) den Zusatz von geringen Mengen Wasserstoff, um die Bildung des Kobaltcarbonyles oder Carbonylwasserstoffes zu erleichtern.

H. J. HAGENMEYER (23) stellt aus Olefinen, Alkoholen, Aethern und Estern in einem mit Kupfer ausgekleideten Autoklaven bei 200 - 300⁰ und 200 - 400 atm Carbonsäuren her. Sein Katalysator besteht aus drei Komponenten:

- a) Katalysatorgrundkörper: Halogenid, Cyanid, Selenid oder Sulfid eines carbonylbildenden Metalles
- b) Akzeptormetall: Nickel, Kobalt, Eisen oder Silber
- c) Promotor: Alkalisalze meist Halogenide

Die neueste Entwicklung auf dem Gebiete der Carbonylierung lässt immer mehr die Tendenz erkennen, die Synthese so zu katalysieren, dass keine freien Halogenwasserstoffsäuren mehr auftreten. Dadurch werden die Korrosionsfaktoren, welche bisher eine technische Durchführung der Reaktionen sehr erschwerten oder gar verunmöglichten, auf ein mit gebräuchlichem Material zu bewältigendes Mass zurückgedrängt.

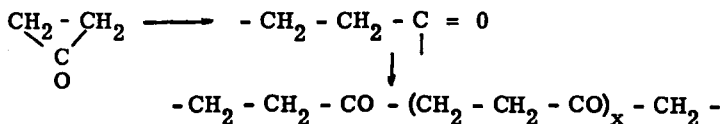
So wurde verschiedentlich versucht, anstelle des Halogens ein anderes Anion zu wählen. Da aber schon die Halogenide des Nickels in ihrer Wirkung vom Jodid zum Chlorid stark absanken, ist es begreiflich, dass Fluoride oder noch schwächere Anionen wie Cyanide oder Sulfide zu Misserfolgen führen mussten.

Eine erste Möglichkeit, die Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auszuschliessen besteht darin, völlig unter Wasserausschluss zu arbeiten, so dass die Halogenwasserstoffe nicht dissoziieren können. REPPE (24) stellt auf diesem Wege aus Estern und Aethern Anhydride her, welche dann in einer zweiten, Normaldruckstufe mit Alkohol oder Wasser verseift werden können und so wieder Ester oder freie Säuren liefern.

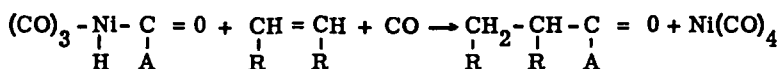
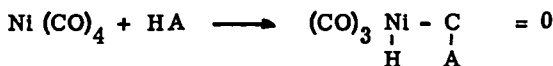
Triphenylphosphin- und Aminkomplexe der Nickelhalogenide eröffnen eine weitere Möglichkeit, da sie viel weniger stark korrodierend wirken als die freien Halogenide. Nach REPPE (25) werden dabei bei etwas tieferen Temperaturen gleiche Ausbeuten wie mit den herkömmlichen Katalysatoren erreicht.

- (22) W. GRESHAM, US 2.462.738 (1949)
(23) H. J. HAGENMEYER, US 2.593.440 (1952)
(24) W. REPPE, DBP 930.327 (1954)
(25) W. REPPE, US 2.729.651 (1956)

Der von Reppe postulierte Cyclopropanonring ist als solcher allerdings nicht bekannt, hingegen gelang es P. LIPP, J. BUCHKREMER und H. SEELES (27) aus Diazomethan und Keten ein labiles Cyclopropanonhydrat herzustellen, das sehr leicht zu Propionsäure isomerisiert. Eine weitere Stütze der Dreiringhypothese ist die Tatsache, dass sich bei der Verwendung von komplexen Metallcyaniden als Katalysatoren längere Ketone und Ketocarbonsäuren bilden, welche durch Polymerisation der hier als Radikal auftretenden Spaltprodukte des Cyclopropanons erklärt werden können. (28)



Demgegenüber lehnen G. DUPONT, P. PIGANOL und J. VIALLE (29) diese Cyclopropanontheorie ab, da das Olefin und das Kohlenoxyd nicht allein, sondern nur in Gegenwart der Verbindung mit labilem Wasserstoffatom zu Reaktion gebracht werden können. So schlagen diese Forscher vor, eine Anlagerung des Hilfskörpers, womit sie die Verbindung mit dem aktiven Wasserstoff meinen, an das Carbonyl als Zwischenstufe anzunehmen. Diese Zwischenverbindung soll sich dann mit dem Olefin umsetzen:



Die Anlagerung des Hilfskörpers HA (A z. B. -OH oder -OR) ist aber mit der Elektronentheorie nicht vereinbar, weshalb die Theorie fallen gelassen werden musste. Seit es H. KOCH gelungen ist, Olefine mit Kohlenoxyd ohne Wasser zur Reaktion zu bringen, fällt diese Argumentation erst recht dahin.

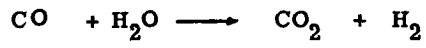
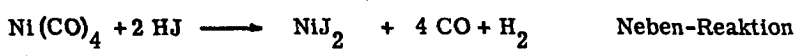
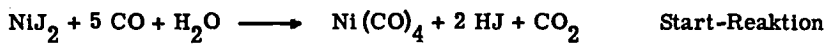
Die Addition von Kohlenoxyd und Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom an Olefine mit Nickelcarbonyl als Katalysator kann aber auch ohne die "Cyclopropanontheorie" elektronentheoretisch erklärt werden:

(27) P. LIPP, J. BUCHKREMER und H. SEELES, A. 499, 1 (1932)

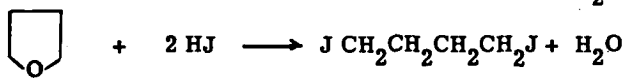
(28) W. REPPE, EP 671 732 (1950)

(29) G. DUPONT, P. PIGANOL und J. VIALLE, Bull. Soc. Chim. France 1948, 529 (1948)

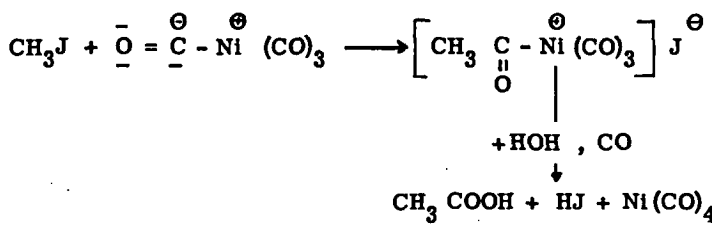
W. REPPE verwarf nämlich diese Olefintheorie aus zwei Gründen: einmal da er sich so die Bildung von Essigsäure nicht erklären konnte und zweitens, da bei seinen Untersuchungen die verzweigten Säuren nicht auftraten. Nach REPPE wird aus dem Nickelhalogenid unter erhöhtem Kohlenoxyddruck mit Wasser zunächst Nickelcarbonyl neben der Halogenwasserstoffsäure gebildet. Der Halogenwasserstoff aus dieser Startreaktion reagiert in einer Nebenreaktion z. T. wiederum mit Nickelcarbonyl zum Nickeljodid unter Freisetzung von Wasserstoff. Die Gesamtreaktion entspricht dem Wassergasgleichgewicht:



Der Halogenwasserstoff wirkt sofort veresternd oder ringspaltend auf die vorhandenen Hydroxyl- oder Aethergruppen:



Die Halogenalkyle setzen sich nun direkt mit dem Kohlenoxyd und dem Wasser in Gegenwart von Nickelcarbonyl zu den Carbonsäuren um:

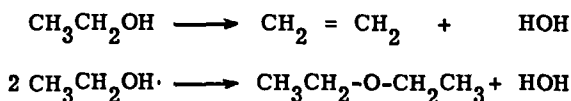


Die Bildung von Nickelcarbonyl und Jodwasserstoffsäure aus Nickeljodid, Kohlenoxyd und Wasser konnte experimentell bewiesen werden, wie auch die Umsetzung von Jodalkylen mit Kohlenoxyd und Wasser unter Katalyse durch Nickelcarbonyl.

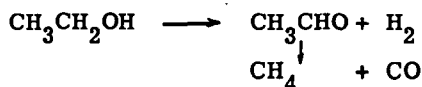
II. Dehydratation von Alkoholen.

1. Uebersicht.

Zur Dehydratation von Alkoholen ist eine Reihe von wasserabspaltenden Mitteln bekannt, welche schon bei Temperaturen von 150 - 250° wirksam sind, aber meist nur bis zu Aetherstufe dehydratisieren. Bei höheren Temperaturen, 300 - 400°, wirken zahlreich wasserabspaltende Katalysatoren bis zur Olefinstufe:



Als häufigste Nebenreaktion tritt die Dehydrierung der Alkohole auf, d. h. die Spaltung in Aldehyd und Wasserstoff:



Die Dehydrierung wird besonders durch basische Stoffe katalysiert, während saure Stoffe eher die Wasserabspaltung begünstigen. In Anwesenheit von feinverteilten Metallen, besonders Kupfer und Nickel geht diese Zersetzung bei relativ niederen Temperaturen nach P. SABATIER und J. B. SENDERENS (31) noch weiter bis zur Bildung von Methan und Kohlenoxyd.

Unter den wasserabspaltenden Katalysatoren sind fast alle schon früher bei der Kohlenoxydanlagerung nach den älteren Verfahren genannten Stoffe wiederzufinden. Am meisten interessieren aber in diesem Zusammenhange drei Gruppen von Katalysatoren:

- Phosphorsäuren und Phosphate
- Metalloxyde
- Silikate

Phosphorsäuren werden meist auf Trägern verwendet und wirken hauptsächlich in ihrer Meta- oder Pyro-Form als Wasserabspalter. Sie verlieren aber ihre Wirksamkeit rasch infolge ihrer eigenen Flüchtigkeit und der sich

(31) P. SABATIER und J. B. SENDERENS, A. 4, 467 (1905)

bildenden Ester sehr rasch. Besser beständig sind die Salze der Pyro- und Metaphosphorsäure.

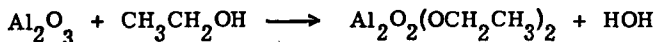
Aluminiumoxyd ist unter den Oxyden der meistverbreitete und in seiner Wirkung nicht übertriffene Dehydratisationskatalyst. Er verliert seine Aktivität nur langsam und ist durch ausgeschiedenen Kohlenstoff leicht zu vergiften. Andere Oxyde, wie die des Thoriums, Wolframs und Chroms begünstigen auch noch die Dehydrierung und Isomerisierung und sind deshalb weniger geeignet.

In jüngster Zeit wurden auch Tonminerale, Bentonite und Montmorillonite, Kaolin, Bauxit und Silikagel als Dehydrationskatalysatoren verwendet.

Primäre Alkohole werden mit allen diesen Katalysatoren bei 300 - 500^o gespalten, sekundäre benötigen etwas tiefere Temperaturen, während die tertiären schon unterhalb 200^o dehydratisiert werden.

Eine grosse Gruppe von Forschern nimmt an, dass Olefine immer über primär gebildete Aether entstehen, so R. PEASE und C. YOUNG (32), A. ALVARADO (33) und K. KEARBY (34). Sie gehen dabei von der Beobachtung aus, dass die Ausbeute von Aethylaether bei einer bestimmten Temperatur mit zunehmender Berührungszeit nach dem Erreichen eines Maximums abnimmt, während die Aethylenausbeute ständig zunimmt. Es gelang ferner unter denselben Bedingungen aus Aethanol und aus Diaethylaether Aethylen herzustellen. J. BALACEANU und J. JUNGERS (35) zeigten auf Grund der Bildungsenergien und Reaktionsgeschwindigkeiten, dass die Dehydratation der Alkohole über die Aether gehen muss.

Der Mechanismus der Dehydratation wird von P. SABATIER durch eine primäre Veresterung des Alkohols mit dem als Säureanhydrid aufgefassten Oxyd erklärt:



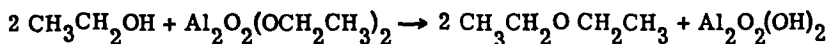
Dieser Ester, ein Alkoholaluminat, reagiert mit zwei weiteren Molekülen Alkohol unter Bildung des Aethers:

(32) R. PEASE und C. YOUNG, Am. Soc. 46, 390, 2397 (1924)

(33) A. ALVARADO, ibid. 50, 790 (1928)

(34) K. KEARBY, Ind. Eng. Chem. 32, 1607 (1940)

(35) J. BALACEANU und J. JUNGERS, Bull. Soc. Chim. Belg. 60, 476 (1951)



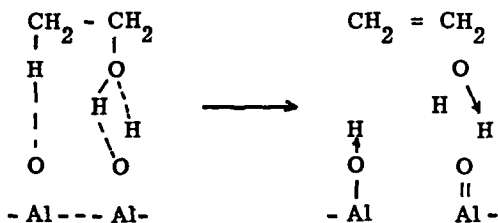
Bei höheren Temperaturen kann sich das Aluminat direkt unter Abspaltung des Olefins zersetzen:



während das Aluminiumoxydhydrat unter Wasserabspaltung zum Oxyd regeneriert wird:



A. EUCKEN und E. WICKE (36) fassen die Dehydratation von Alkoholen als "Wasserstoffaustauschkatalyse" auf, wobei zugleich oxydische wie hydratische Stellen an der Katalysatoroberfläche wirksam sind, welche sich mit den Hydroxygruppen des zu dehydratisierenden Alkohols unter Wasserstoffbrückenbildung vereinigen:



Völlig wasserfreies Aluminiumoxyd katalysiert deshalb die Dehydratation nicht.

Während die monomolekulare Wasserabspaltung aus Alkohol zu Olefin und Wasser eine Verdoppelung der Molzahl bewirkt, bleibt bei der bimolekularen Aetherbildung die Molzahl gleich. Daraus ist ersichtlich, dass durch Erhöhung des Druckes die Aetherbildung gegenüber der Aethylenbildung begünstigt wird. V. N. IPATIEFF (37) stellte unter einem Druck von 300 atm und bei 370° mit einer wässrigen Eisenchloridlösung als Katalysator aus Aethylalkohol Aethylaether neben nur sehr wenig Aethylen her.

Eine Hauptschwierigkeit bei der Dehydratation von Aethylalkohol besteht in der gleichzeitig auftretenden Polymerisation des Aethylens, welche knapp

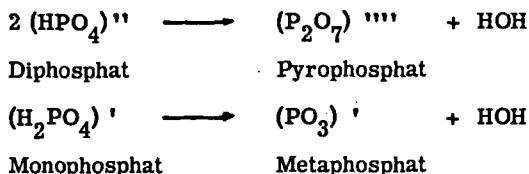
(36) A. EUCKEN und E. WICKE, Z. Naturf., 20, 163 (1947)

(37) V. N. IPATIEFF, Am. Soc. 66, 1627 (1944)

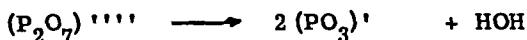
oberhalb der Temperatur für die Wasserabspaltung beginnt und durch die sauren Katalysatoren noch begünstigt wird.

2. Kondensierte Phosphate.

Die Chemie der kondensierten Phosphate, welche früher unter dem mehrdeutigen Begriff Metaphosphate bekannt waren, hat in neuester Zeit eine systematische Bearbeitung gefunden, doch herrschen über die Konstitution heute noch gewisse Unklarheiten. Nach der klassischen Theorie wurde angenommen (38), dass beim Erhitzen die Diphosphate in die Pyrophosphate übergehen, die Monophosphate dagegen in die Metaphosphate:



Oberhalb 300° sollen auch die Pyrophosphate in die Metaphosphate übergehen.



E. THILO's neueste Arbeiten (39) führten zur Annahme von vier verschiedenen Anionentypen:

- Metaphosphate im eigentlichen Sinne bilden ringförmige Anionen der allgemeinen Formel $(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n\ominus}$. Bekannt sind die Trimetaphosphate ($n=3$) und die Tetrametaphosphate ($n=4$).
- Polyphosphate bilden kettenförmige Anionen der allgemeinen Formel $(\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{n+2\ominus}$ oder $(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{n\ominus}$ wobei n Werte von 1 bis 10^5 annehmen kann.
- Isometaphosphate setzen sich aus Ringen und Ketten zusammen und sind nur als Ester bekannt.
- Vernetzte Polyphosphate haben die allgemeine Formel $(\text{P}_n\text{O}_{3n-x})^{n-2x\ominus}$. x gibt die Anzahl der Vernetzungsstellen an.

(38) H. NEUKOMM, Diss. ETH (1952)

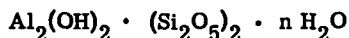
(39) E. THILO, Chem. Techn. 8, 251 (1956)

Ringförmige Metaphosphate entstehen bei mittelgrossen Kationen, kettenförmige bei grossen und sehr kleinen Kationen. Die an der Grenze liegenden Elemente liefern bei hohen Temperaturen ringförmige, bei niederen Temperaturen kettenförmige Anionen.

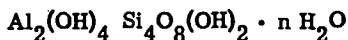
Ueber die Verwendung der Metaphosphate als Dehydratationskatalysatoren wurde das vorhandene Material von H. NEUKOMM zusammengestellt.

3. Montmorillonit.

Der Montmorillonit ist ein dreischichtiges Tonmineral der Glimmergruppe. Nach U. HOFMANN (40) besitzt er die folgende Idealstrukturformel:



Für die Azidität sind einerseits die Abweichungen von der Idealstruktur verantwortlich, welche in einem isomorphen Ersatz der mehrwertigen Kationen der Tetraeder und Oktaeder im Kristallgitter durch Kationen niedrigerer Valenz bestehen. Andererseits können oberflächliche saure SiOH-Gruppen, die hauptsächlich am Rande der Schichtpakete liegen, für die negative Ladung der Tonteilchen verantwortlich sein. Diese sind in der Formel von EDELMANN-FAVEJEE (41) festgehalten:



Dank der negativen Aufladung und der schichtförmigen Struktur besitzt der Montmorillonit seinen Säurecharakter, eine grosse Ionenaustauschfähigkeit und die grossen Adsorptionskräfte für organische und anorganische Verbindungen, was für seine katalytische Wirkungsweise von Bedeutung ist.

Auf Grund des chemischen Aufbaues und der Funktionen gehört der Montmorillonit zu den Säurekatalysatoren und wird für solche Reaktionen verwendet, die sonst mit Wasserstoffsäuren- oder Lewis-Säuren katalysiert werden. Sie sollten sich also als Wasserabspaltungskatalysatoren gut eignen. Der Reaktionsmechanismus muss auf Grund der sauren Gruppen ähnlich dem der Phosphorsäure-Katalyse sein.

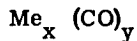
(40) U. HOFMANN, Z. Kristall. A. 86, 340 (1933)

(41) C. H. EDELMANN und J. C. FAVEJEE, Z. Kristall. A. 102, 417 (1940)

III. Metallcarbonyle.

Aus den vorangehenden Kapiteln konnte ersehen werden, welche grosse Bedeutung die Metallcarbonyle in der modernen Kohlenoxydchemie als Katalysatoren gewonnen haben. Um die Erforschung dieser Carbonyle hat sich vor allem W. HIEBER (42) verdient gemacht. In Zusammenhang mit den Carbonylierungen fanden dann die Carbonyle und besonders die Carbonylwasserstoffe eine eingehende Bearbeitung durch W. REPPE.

Die Metallcarbonyle sind Verbindungen, in denen Kohlenoxyd direkt und komplex an das Metall gebunden ist. Die allgemeine Formel lautet :



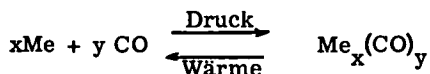
Zu einer derartigen Kohlenoxydanlagerung sind die Metalle der 6. 7. und 8. Nebenreihe des periodischen Systems, die auch sonst zur Bildung von Komplexen neigen, befähigt, wobei die zur gleichen Gruppe gehörenden Glieder gleichartig zusammengesetzte Typen bilden. In der VI. Gruppe sind es die Hexacarbonyle von Chrom, Wolfram und Molybdän, in der Gruppe VIII/8 die Penta-, Enea- und trimeren Tetracarbonyle von Eisen, Ruthenium und Osmium und in der Gruppe VIII/10 das durch das Fehlen der Carbonyle von Platin und Palladium bedingte einsame Nickel-tetracarbonyl. Die Gruppen VII und VIII/9 bilden dimere Carbonyle, was in ihrer ungeraden Atomzahl begründet ist. Das zentrale Metallatom besitzt meistens die Wertigkeit Null und bindet die Kohlenoxydgruppen nur durch Nebervalenzen um sich. Die Carbonyle bilden, mit Ausnahme von Nickel und Eisen, die bei Zimmertemperatur flüssig sind, farblose bis farbige Kristalle. Trotz des hohen Molekulargewichtes sind sie sehr leicht sublimierbar oder destillierbar. Die Metallcarbonyle sind nicht mit den anderen salzartigen Metallverbindungen zu vergleichen, da sie Nichtleiter und diamagnetisch, unlöslich in polaren und gut löslich in den meisten unpolaren organischen Lösungsmitteln sind. Alle diese Eigenschaften lassen sich auf ihre, den Edelgasen analoge Elektronen-Konfiguration zurückführen.

Hingegen gehen sie gerne Additions- und Substitutionsverbindungen ein. So vermögen sie Halogene anzulagern oder gegen Kohlenoxyd auszutauschen. Wird das Kohlenoxyd durch Wasserstoff ersetzt, entstehen die Carbonylwasserstoffe, welche als starke Säuren bekannt sind. Im Gegensatz zu Eisen und

(42) W. HIEBER, Naturforsch. Med. Dtschl. 24, Anorg. Chem. II 108 (1948)

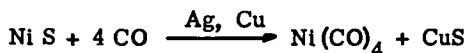
Kobalt ist Nickel auf Grund seiner Elektronenkonfiguration nicht befähigt, ein Carbonylhydrid zu bilden. HIEBER nimmt an, dass durch die vom Wasserstoff mitgebrachten Elektronen die Zentralatome der Carbonylhydride zu "Pseudonickelatomen" ergänzt werden. Dadurch wird auch bei Kobalt eine einatomige Form ermöglicht.

Die Stabilität der Carbonyle nimmt in dem Masse ab, als man im periodischen System nach rechts fortschreitet. Nickel nimmt dabei als äusserstes Element eine Sonderstellung ein. Die Eignung als Carbonylierungskatalysator geht mit dieser Stabilität parallel und erreicht bei Nickel ihr Optimum. Bei höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein, die aber durch eine Steigerung des Kohlenoxyddruckes wieder rückgängig gemacht werden kann. Es besteht somit ein Gleichgewicht folgender Art:

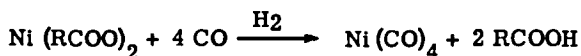


Zur Darstellung der Carbonyle sind verschiedene Methoden bekannt: Nach R. MOND und C. LANGER (43), den Entdeckern der Carbonyle, leitet man Kohlenoxyd bei erhöhter Temperatur über feinverteiltes Metall. Dabei bilden sich durch direkte Vereinigung von Metall und Kohlenoxyd die Carbonyle. Durch Druckenwendung kann die Reaktion begünstigt werden, da sie mit einer Volumenverminderung verbunden ist. Chrom, Wolfram und Molybdän lassen sich nach A. JOB und CASSAL (44) nur über eine Grignard-Reaktion in die Carbonyle überführen.

Durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Druck auf wässrige Suspensionen von Sulfiden, Cyaniden oder Hydroxyden werden nach KIRK - OTHMER ebenfalls Metallcarbonyle gewonnen (45)



Werden Kohlenoxyd und Wasserstoff mit Metallsalzen niederer Fettsäuren in wässriger Lösung zur Reaktion gebracht, bilden sich auch hier Carbonyle (46).



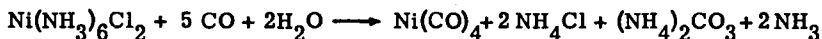
(43) R. MOND und J. LANGER, J. Chem. Soc. 57, 749 (1890)

(44) A. JOB und CASSAL, C. r. 183, 53, 392 (1926)

(45) KIRK-OTHMER, Encyclopedie of Chem. Tech. 3, 179 (1948)

(46) W. GRESHAM und D. HARDY, US 2. 473.993 (1949)

Ein neues Verfahren von REPPE besteht darin, Carbonyle durch Einwirken von Kohlenoxyd auf verdünnte, ammoniakalische Nickelhalogenidlösungen herzustellen.



Mit der Kohlenoxydreduktion von Nickel-2-salzen in Gegenwart von Natriumdithionit fand W. HIEBER (47) erstmals eine Carbonylbildung durch unmittelbare Reduktion der Nickel-2-kationen in homogener flüssiger Phase, die auf der Oxydation des Dithionites zum Sulfit beruht. Die Umsetzung soll quantitativ sein.

Nicht unerwähnt darf die extreme Giftigkeit der Carbonyle bleiben, die scharfe Vorsichtsmassnahmen erfordert! Bei Nickelcarbonyl in Luft treten schon bei 0,5% Vergiftungen mit dauernden Schädigungen auf!

IV. Gleichgewichtsberechnungen.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Carbonylierungsreaktionen von Aethylalkohol und Aethylen als homogene Gasreaktionen sowie der Zwischenstufen und Nebenreaktionen soll einige Anhaltspunkte über die zu erwartenden Produkte geben.

In den bisherigen Veröffentlichungen wurden für die Essigsäuresynthese von D. V. N. HARDY (3) Berechnungen nach der Nernst'schen Formel ausgeführt. Näherungsweise Berechnungen für diese Synthese stammen von A. D. SINGH und N. W. KRASE (7).

Die von G. NATTA (48) veröffentlichten Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Essigsäure und einiger Homologen aus Alkoholen und Kohlenoxyd bei 400°C weichen stark von den durch W. ZOLLINGER (19) und R. ANGST (20) gefundenen Werten ab, sodass es als zweckmässig erschien, im folgenden die Gleichgewichtskonstanten für die Propionsäuresynthese aus Aethanol und Kohlenoxyd sowie der Zwischenreaktionen: Dehydratation von Aethanol zu Aethylen und Carbonylierung von Aethylen und einiger Nebenreaktionen zu berechnen.

(47) W. HIEBER, Z. anorg. Chem. 269, 292 (1952)

(48) G. NATTA, La Chimica e L'Industria, 24, 289 (1942)

Sind die freien Bildungsenergien (ΔF) einer Reaktion bei verschiedenen Temperaturen bekannt, so können daraus die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten (K_p) abgeleitet werden, da diese beiden Größen durch die folgende Beziehung zusammenhängen:

$$\Delta F_{T^0} = -RT \ln K_p$$

Die freien Bildungsenergien einer Reaktion können aus den ΔF^0 -Werten der beteiligten Stoffe ermittelt werden:

$$\Delta F_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta F_{\text{Produkte}}^0 - \sum \Delta F_{\text{Edukte}}^0$$

Da in der Literatur die Temperaturabhängigkeit der freien Bildungsenergien der beteiligten Stoffe, sowie die Bildungswärmen, aus denen die freien Bildungsenergien berechnet werden können, nicht auffindbar waren, wurden die freien Bildungsenergien nach einer vereinfachten Methode nach D. W. VAN KREVELEN und H. A. G. CHERMIN (49) mittels "group-contributions" bestimmt:

$$\Delta F^0 = \sum \text{Gruppenanteile} + RT \ln \sigma$$

wobei σ die Symmetriezahl des Moleküls ist.

Diese Gruppenwerte sind lineare Temperaturfunktionen nach der Gleichung:

$$\Delta F_{\text{Gruppe}}^0 = A + \frac{B}{100} \cdot T$$

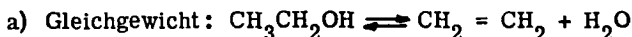
Die Konstanten A und B finden sich bei VAN KREVELEN tabelliert.

Tabelle 1: Freie Bildungsenergien der Reaktionsteilnehmer in cal/Mol.

Temperatur ° K	ΔF^0 CH ₃ CH ₂ COOH	ΔF^0 CH ₃ CH ₂ OH	ΔF^0 CH ₂ =CH ₂	ΔF^0 CO	ΔF^0 H ₂ O
300	-92.026	-39.946	16.607	-32.952	-54.196
473	-79.079	-29.696	19.512	-36.632	-51.956
573	-71.576	-23.796	20.202	-38.752	-50.666
673	-63.720	-17.500	23.080	-40.882	-49.348

(49) D. W. KREVELEN und H. A. G. CHERMIN, Chem. Eng. Sci. 1, 66 (1951)

Für die verschiedenen Reaktionsteilnehmer wurden nach obiger Methode die in der vorangehenden Tabelle 1 zusammengestellten freien Bildungsenergien gefunden.

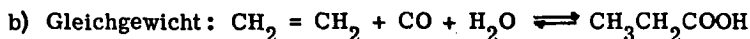


Das Dehydratationsgleichgewicht von Aethanol zu Aethylen und Wasser ist in der Literatur schon zu mehreren Malen berechnet und experimentell bestimmt worden. In der Tabelle 2 sind die nach der von J. PERRY (50) gegebenen Formel berechneten Werte aufgeführt:

$$\log K_p = \frac{1907}{T} - 7,32 \cdot \log T + 5,53 \cdot 10^{-3} T - 0,707 \cdot 10^{-6} T^2 + 11,31$$

Tabelle 2: Gleichgewichtskonstanten für die Aethylenbildung aus Aethanol

Temperatur °K	log K _p
273	-1,920
300	-1,129
373	0,437
473	1,779
573	2,703
673	3,164

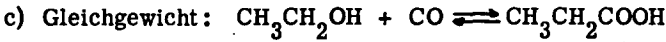


Dieses Gleichgewicht wurde, da die thermodynamischen Daten der Propionsäure fehlten, nach VAN KREVELEN berechnet:

Tabelle 3: Gleichgewichtskonstanten für die Propionsäure-Synthese aus Aethylen, Kohlenoxyd und Wasser.

Temperatur °K	ΔF_T^0	log K _p
300	-21.485	15,680
473	-11.000	5,101
573	- 2.350	0,900
673	3.430	- 1,115

(50) J. PERRY, Chemical Engineers' Handbook, 349 (1953)



Auch hier wurde eine Berechnung nach VAN KREVELEN durchgeführt, deren Resultate in der Tabelle 4 zusammengestellt sind.

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist die bei einer chemischen Reaktion umgesetzte Energie nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig, nicht aber vom Reaktionsweg. Es kann also diese dritte Reaktion als Summe der beiden ersten aufgefasst werden. Die Gleichgewichtskonstante der Summenreaktion wird durch Multiplikation der K_p -Werte der Teilreaktionen erhalten. Die so erhaltenen Werte sind in der Tabelle 4 vergleichshalber auch aufgeführt.

Tabelle 4: Gleichgewichtskonstanten der Propionsäuresynthese aus Aethanol und Kohlenoxyd.

Temperatur °K	ΔF_T°	$\log K_p$ berechnet	$\log K_p$ aus Teilreakt.
300	-19.128	13,95	14,55
473	-12.748	5,90	6,88
573	- 9.028	3,45	3,80
673	- 5.138	1,67	2,05

Der von G.NATTA für 673° K angegebene Wert beträgt 0.721.

d) Nebenreaktionen

Die Lagen der Nebenreaktionen sind, da es sich um einfache Reaktionen handelt, meistens bekannt.

So konnten die Werte des Wassergasgleichgewichtes und des Boudouard-Gleichgewichtes der Literatur entnommen werden (51):

Tabelle 5: Gleichgewichtskonstanten der Wassergasreaktion und des Boudouard'schen Gleichgewichtes

Temperatur °K	$\log \frac{(\text{CO}_2)(\text{H}_2)}{(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})}$	$\log \frac{(\text{CO}_2)(\text{C})}{(\text{CO})^2}$
300	4,95	20,81
400	3,17	13,25
500	2,12	8,75
600	1,43	5,73
700	0,95	3,57

(51) NAT. BUR. STAND. "Selected Values of Thermodynamics of Hydrocarbons", 890 (1941)

Die Aetherbildung bei der Dehydratation von Aethanol wurde von F. VALENTIN untersucht. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gibt er folgende Formel an: (52)

$$\log K_p = 7,70 - 2200 \cdot T^{-1} - 1,00 \log T \pm 0,04$$

Tabelle 6: Gleichgewichtskonstanten der Aetherbildung aus Aethanol

Temperatur $^{\circ}\text{K}$	$\log K_p$
300	-2,11
373	-0,77
473	0,37
573	1,11
673	1,61

In der Figur 1 sind die Gleichgewichtslagen der verschiedenen Reaktionen als Funktion der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass sämtliche berechneten Reaktionen bei der erforderlichen Arbeitstemperatur von rund 300° thermodynamisch möglich sind. Die realen Verhältnisse sind allerdings ausserdem noch von kinetischen Faktoren abhängig. Interessant ist vor allem die Tatsache, dass die Kohlenoxydanlagerung an Aethylen und Aethanol mit steigender Temperatur erschwert wird, während die Dehydratation von Alkohol zu Aethylen oder Aether begünstigt wird. Deshalb ist für die Kohlenoxydanlagerung an Alkohol, welche über eine Dehydratation zum Alkohol verlaufen soll, dort ein Optimum zu erwarten, wo sich die beiden Gleichgewichte überschneiden.

Durch obige Gleichgewichtsbetrachtungen wird der Einfluss des Druckes nicht erfasst. Mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten lassen sich aber die druckabhängigen Gleichgewichtskonstanten (K_p') berechnen:

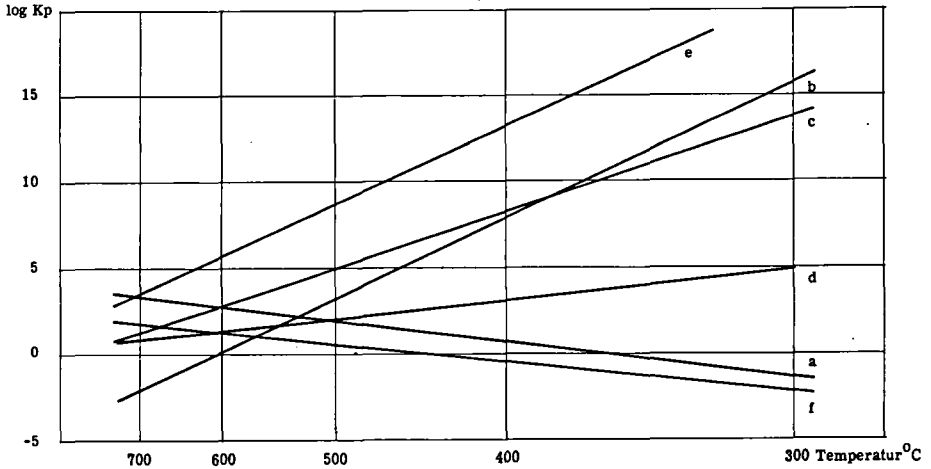
$$K_p' = \frac{K_p}{K_f}$$

Es ergaben sich aber bei der Arbeitstemperatur von 300°C nur ganz geringfügige Abweichungen, da die K_f -Werte innerhalb der Fehlergrenze um 1 schwankten.

Der Druckeinfluss lässt sich jedoch aus den Molverhältnissen abschätzen. Da die Kohlenoxydanlagerung an Aethanol unter Volumenabnahme verläuft, muss

(52) F. VALENTIN, J. Chem. Soc. 1950, 498 (1950)

Figur 1: Gleichgewichtskonstanten der Propionsäuresynthese aus Aethanol und Kohlenoxyd und deren Nebenreaktionen



- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HOH}$
- b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
- d) $\text{CO} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- e) $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$
- f) $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{HOH}$

sich das Gleichgewicht bei erhöhtem Druck auf die Seite der Säure verschieben. Das Gleichgewicht der Dehydratation von Aethylalkohol muss sich, da es bei der Bildung von Aethylen unter Volumenzunahme verläuft, auf die Seite der Aethylalkoholbildung oder auf die Aetherseite verschieben, da diese Reaktion bei konstantem Volumen verläuft. Es muss sich also auch hier ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Teilreaktionen einstellen.

PRAKTISCHER TEIL

A. Allgemeines.

I. Edukte und Katalysatoren.

1. Ausgangsstoffe für die Carbonylierungen.

Für die ersten Propionsäuresynthesen stand ein Aethylen der Phillips Petroleum Comp. (USA) zur Verfügung, das eine Reinheit von über 99 % besass und ohne weitere Vorbehandlung verwendet werden konnte.

Als später von einem Aethylen, welches durch Acetylenhydrierung hergestellt worden war, und das eine Reinheit von nur 94 % besass, ausgegangen wurde, traten einige unangenehme Begleiterscheinungen wie ölige Abscheidungen auf dem Reaktionsprodukt, starke Nickel- und Kohlenstoffabscheidung und ein plötzlicher Temperaturanstieg bei Reaktionsbeginn auf. Diese zwangen zu einer Reinigung des Gases, welche in einer zu diesem Zweck aufgebauten halbtechnischen Apparatur mit einer stündlichen Leistung von ca. 500 g Aethylen durch spezifische Absorption der Verunreinigungen vorgenommen wurde. Die Arbeitsweise der in Figur 2 dargestellten Apparatur war die folgende:

In der Druckflasche (1) befindet sich das rohe Aethylen. In den Waschflaschen (2) wird das Kohlendioxyd in konzentrierter Kalilauge absorbiert, in den beiden folgenden Flaschen (3) wird das Acetylen in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung unter Bildung von Kupferacetylid entfernt, wobei auch Sauerstoff zurückgehalten wird. In weiteren zwei Absorbern wird das Ammoniak, welches aus dieser Lösung mitgerissen werden kann, in verdünnter Schwefelsäure neutralisiert (4). Zwischen Kupferlösung und Schwefelsäure und vor der Natronlauge befinden sich noch je eine leere Sicherheits-Flasche, um beim Zurücksaugen des Gases Unfälle zu vermeiden. Im Gasometer (5) wird das gereinigte Gas aufgefangen, sobald die beim Hahn (6) entnommene Probe zeigt, dass das Gas den Anforderungen genügt. Im Silicagelturm (7), der von Zeit zu Zeit durch Erhitzen auf 200° im Stickstoffstrom regeneriert werden muss, wird das Gas getrocknet. Mittels Blaugel kann seine Wirksamkeit im Schauglas (8) überwacht werden. In den beiden reduzierten Kupfersäulen werden noch Reste von Sauerstoff gebunden (9).

Durch einen Kolbenkompressor (10) wird das Gas auf 30 - 40 atm komprimiert, im Solekühler (11) bei -35° verflüssigt und wiederum in Stahl- oder Aluminiumdruckflaschen abgefüllt. Durch eine Entlüftungsleitung im Kühler können nicht kondensierbare Verunreinigungen wie Methan, Wasserstoff oder Stickstoff entspannt werden. Das Bypassventil (13) gibt die Möglichkeit, die Ansaugmenge so zu regulieren, dass in der gesamten Apparatur stets ein kleiner Ueberdruck herrscht, um ein Ansaugen von Luft bei eventuellen Undichtigkeiten zu vermeiden. Die Zusammensetzung der verschiedenen Gase zeigt Tabelle 7.

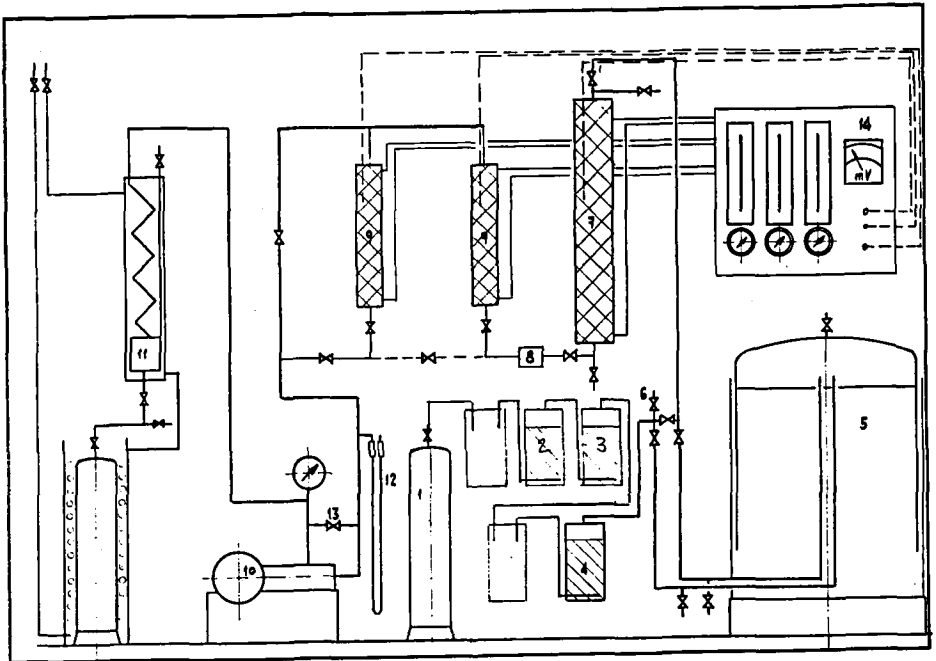


Fig. 2: Apparatur zur Reinigung von Aethylen

Das für die Carbonylierung verwendete Kohlenoxyd wurde durch Dehydratation von Ameisensäure an einem Borphosphatkatalysator bei 300° hergestellt. In Kalilauge wurde es von Kohlendioxyd befreit, in einem 4-stufigen Kompressor auf 600 atm verdichtet und einer Stahlflasche von 11 Liter Inhalt aufbewahrt. Als Verunreinigung wurden Eisencarbonyl und Schmieröle aus dem Kompressor festgestellt, welche sich aber durch einen Oelabscheider und ein Aktivkohlefilter entfernen liessen.

Tabelle 7: Prozentuale Zusammensetzung von Aethylen verschiedener Provenienz

Gas	Zusammensetzung in %	
	Phillips Co.	Chem. Fabrik Holten roh gereinigt
Aethylen	99	94 98
Acetylen		1,4 -
Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe		3,4 1,5
Kohlendioxyd		0,5 -
Sauerstoff		0,3 -
Stickstoff		0,5 0,5

Bei den Carbonylierungen von Alkoholen wurde für die Autoklavenversuche absoluter Alkohol verwendet, welcher durch vierstündiges Kochen über Kalk und anschliessende Destillation über Sikkon gewonnen wurde. Bei den kontinuierlichen Versuchen wurde denaturierter 96 %-iger Alkohol verwendet. Bei höheren Alkoholen wurden die Produkte "Fluka" mit der Bezeichnung purum gebraucht.

2. Carbonylierungskatalysatoren.

a) Nickelcarbonyl

Nickelcarbonyl wurde nach dem von REPPE (11) entwickelten Verfahren hergestellt: Eine wässrige Nickelsalzlösung (Chlorid oder Sulfat) wurde mit etwas mehr Ammoniak, als zur Bildung des Hexaminkomplexes nötig war, versetzt und unter einem Kohlenoxyddruck von ungefähr 200 atm so lange bei 160° geschüttelt, bis keine Kohlenoxydaufnahme mehr stattfand. Dann wurde auf Zimmertemperatur abgekühlt, entspannt und das Nickelcarbonyl

aus dem mit konz. Schwefelsäure neutralisierten und getrockneten Gas ausgefroren. Das noch im Autoklav verbleibende Carbonyl wurde, um eine Zersetzung zu verhindern, am Vakuum bei Zimmertemperatur herausdestilliert. Durch eine zweite Vakuumdestillation wurde ein sehr reines Nickelcarbonyl in einer Ausbeute von über 95 % erhalten.

b) Nickelpropionat

Da in der Literatur über die Herstellung von Nickelpropionat keine Angaben zu finden waren, wurde dieses analog dem bekannten Nickelacetat hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente einerseits Nickelhydroxyd, welches durch Fällung mit Natronlauge hergestellt wurde und andererseits ein mit Soda aus dem Nitrat gefälltes Nickelcarbonat, da das im Handel unter der Bezeichnung "Nickelcarbonat basisch gereinigt" erhältliche Produkt vielzweifelhaft Natrium enthält. Nickelhydroxyd oder Nickelcarbonat wurden nun direkt mit Propionsäure zum Propionat umgesetzt. Auf Grund zahlreicher Versuche wurde folgende Vorschrift entwickelt:

Nickelhydroxyd: In einer Lösung von 335 g kristallisiertem Nickelsulfat-Heptahydrat in 9,5 Liter Wasser wurde unter starkem Umrühren durch Zusatz von 500 ccm Natronlauge, die 97,5 g Natriumhydroxyd enthielt, Nickelhydroxyd ausgefällt. Nach fünfmaligem Waschen mit Wasser wurde filtriert und mehrere Tage bei 110⁰ getrocknet. Es wurden 108 g Nickelhydroxyd mit 98 % iger Ausbeute erhalten.

Nickelpropionat aus Hydroxyd: 46,35 g Nickelhydroxyd wurden in 550 ccm Wasser aufgeschlämmt und unter starkem Rühren mit 110 ccm Propionsäure versetzt. Nun wurde 5 Stunden auf 80⁰ erwärmt, bis die Lösung völlig klar war, und eingedampft. Es bildete sich eine grüne, honigartige Masse, welche langsam zu einer harten Kruste erstarrte. Diese wurde mit Aether, dem zur Bindung von noch vorhandenem Wasser etwas Alkohol zugesetzt wurde, gewaschen und während drei Tagen bei 60⁰ getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 75 % erreicht.

Nickelcarbonat: 100 g kristallisiertes Nickelnitrat und Natriumcarbonat wurden in je zwei Litern Wasser gelöst. Beim Zusammengiessen dieser beiden Lösungen entstand ein feiner, hellgrüner Niederschlag, der nach 12 stündigem Stehen abgenutscht wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether wurde an der Luft 24^h getrocknet.

Nickelpropionat aus Carbonat: Das Carbonat wurde in 300 ccm Wasser aufgeschlämmt und langsam mit 60 g Propionsäure versetzt (20 % Ueberschuss), wobei sich das Carbonat unter Kohlendioxydentwicklung löste. Die klare Lösung wurde eingedampft, bis die zähflüssige Schmelze zu erstarren begann. Das Rohprodukt wurde im Soxhletapparat mit Aether extrahiert und unter Vakuum getrocknet. Auch hier betrug die Ausbeute 75 %.

Interessant ist noch der Vergleich der Reinheiten der beiden Produkte, welche durch komplexometrische Titration mit Komplexon III und Murexid als Indikator nach Schwarzenbach bestimmt wurden:

Nickelpropionat berechnet	28,65 % Ni
" " aus Hydroxyd	28,40 " "
" " aus Carbonat	27,60 " "

Das aus Hydroxyd hergestellte Produkt wurde als Carbonylierungskatalysator verwendet.

3. Wasserabspaltungskatalysatoren.

a) Kondensierte Phosphate

Die kondensierten Phosphate wurden einheitlich nach den von H. NEUKOMM (39) beschriebenen Methoden hergestellt: Das Carbonat des gewünschten Kations wurde mit der stöchiometrischen Menge 50 %-iger Phosphorsäure in einer Porzellanschale unter ständigem Rühren zur Reaktion gebracht. Sobald die Kohlendioxydentwicklung aufhörte, wurde zur Trockene eingedampft und anschliessend während 48 Stunden im Trockenschrank bei 200° getrocknet. Der harte Kuchen wurde zerstoßen und auf eine Körnung von 2,5 - 4 mm ausgesiebt.

Nickelmetaphosphat: 258 g basisches Nickelcarbonat wurden in 145 ccm reiner 85 %-iger Phosphorsäure, welche mit 250 ccm Wasser verdünnt wurde, aufgelöst. Nach dem Eindampfen und Trocknen wurde ein gelbgrünes, poröses Produkt in nahezu vollständiger Ausbeute erhalten.

Cadmiummetaphosphat: 330 g Cadmiumcarbonat wurden in 375 ccm Phosphorsäure unter Zusatz von 650 ccm Wasser umgesetzt. Das poröse Produkt war reinweiss.

Cadmium-Strontium-Bariumphosphat (50:40:10 Mol-%): 165 g Cadmiumcarbonat, 132 g Strontiumcarbonat und 33 g Bariumcarbonat wurden in 227 ccm Phosphorsäure und 400 ccm Wasser aufgelöst und zu einem weissen Produkt eingedampft.

b) Oxyde:

Blaues Wolframoxyd wurde nach HOUBEN - WEYL (52) über das gelbe Oxyd durch eine Reduktion mit Alkohol erhalten. Das Trioxyd wurde direkt auf Bimssteingranalien gefällt, um einen körnigen Katalysator mit grosser Oberfläche zu erhalten:

20 g Natriumwolframat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und durch 120 ccm Bimssteinkörner aufsaugen gelassen. Die so beladenen Körner wurden in kochende Salzsäure geworfen und eine Stunde auf Siedetemperatur gehalten, wobei das gelbe Wolframoxyd ausfiel. Nach dem Abschütten der Salzsäure wurde mit Wasser chlorfrei gewaschen, dann 24^h bei 110^o und anschliessend 4^h bei 600^o getrocknet. Das gelbe Oxyd wurde im Autoklaven 4^h mit Aethylalkohol bei 300^o behandelt, wobei der grösste Teil in die blaue Modifikation übergeführt wurde.

Chromoxyd: Hier wurde das Problem, einen körnigen Katalysator zu erhalten, so gelöst, dass das Chromoxyd nach M. TRAUBE (53) aus einer wässrigen Lösung von Chromsäure durch Alkohol gelförmig ausgefällt wurde und nach dem Trocknen zerkleinert wurde.

c) Montmorillonit.

Es wurden zwei technische Katalysatoren, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist, verwendet, welche uns von der Firma "Süd-Chemie AG" in München zur Verfügung gestellt wurden. Es handelt sich um die Typen: KloSF und KSFO.

(52) HOUBEN-WEYL, Methoden der org. Chemie, 4/2, 213 (1955).

(53) M. TRAUBE, A. 66, 109 (1848)

II. Materialfragen.

Bei den durchgeführten Carbonylierungen waren von zwei Seiten her Korrosionen zu erwarten. Einmal durch die entstehende Propionsäure, deren Korrosionswirkung bei den meisten Materialien bekannt ist und zum andern durch die phosphorsäurehaltigen Katalysatoren, welche sich aber auf einige wenige Versuche beschränkte und der keine weitere Beachtung geschenkt werden musste. Der Angriff der Propionsäure hingegen war in stärkerem Masse zu beachten. Schon in der Kälte wird Eisen und vergüteter Stahl angegriffen, während Kupfer, Silber und andere Edelmetalle sowie Glas, Porzellan und Emaille selbst der heissen Säure zu widerstehen vermögen.

Die ersten Carbonylierungen wurden in einem Autoklaven aus Chromnickelstahl ausgeführt, der durch die entstehende Säure auch stark angegriffen wurde, und zwar auf seiner gesamten inneren Fläche. Ein Glaseinsatz kommt in diesem Falle nicht in Frage, da auch die gasförmige Propionsäure korrodierend wirkt. Der einzige Schutz besteht in einer Auskleidung aus widerstandsfähigem Metall.

In den folgenden Versuchen wurde der Angriff von Propionsäure unter den Synthesebedingungen auf einige, in der Literatur als geeignet empfohlene Materialien untersucht:

Genau abgewogene Streifen von Kupfer-, Silber-, Chromnickelstahl- und Aluminiumblech (Dichtungsmaterial) wurden während fünf Stunden den Synthesebedingungen ausgesetzt. Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes bezogen auf die Flächeneinheit und eine bestimmte Versuchsdauer, wurde ein vergleichbares Mass für die Beständigkeit gefunden.

Bei einem Totaldruck von 300 atm und einer Temperatur von 300° zeigten sich infolge Korrosion durch gasförmige Propionsäure in einer Kohlenoxydatmosphäre nach je 5 Stunden die in der Tabelle 8 zusammengestellten Gewichtsverluste.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Silber als einziges Material durch die Propionsäure überhaupt nicht angegriffen wird und sich deshalb gut für eine Autoklavenauskleidung eignet. Aluminium wird völlig zerstört und scheidet als Material für Ipatieff-Dichtungen aus. Bei Kupfer steigt die Korrosionswirkung nach dem Auflösen der passiven Oxydhaut stark an, was

sich in der grösseren Gewichtsabnahme im zweiten Versuch zeigt. Rostfreier Stahl verhält sich gerade umgekehrt, es bildet sich nämlich eine Schutzschicht aus Eisenpropionat, weshalb die Korrosion im zweiten Versuch kleiner ist.

Tabelle 8: Korrosion durch Propionsäure bei 300° in Kohlenoxyd-
atmosphäre bei 300 atm.

Material	Gewichtsverlust $\text{mg/cm}^2/5^{\text{h}}$	
	1. Versuch	2. Versuch
Silber	0,0	0,0
Kupfer	0,4	1,3
Chromnickelstahl	2,1	1,1
Aluminium	vollständig zerstört	

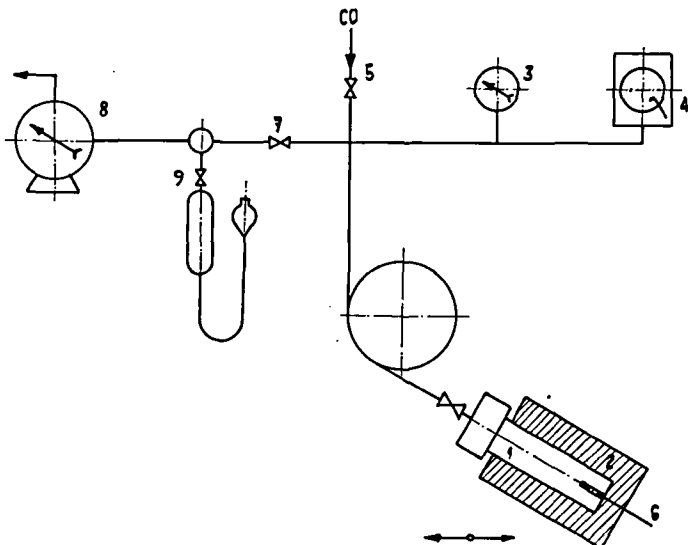
III. Apparatur und Arbeitsweise.

1. Carbonylierung von Aethylen.

Zur Durchführung der Carbonylierung von Aethylen wurde die in Figur 3 dargestellte Versuchsanordnung getroffen: Der Autoklav wurde in einem elektrischen Ofen auf die erforderliche Reaktionstemperatur gebracht und in einer Schüttelmaschine mit 120 Touren pro Minute hin und her bewegt. Durch eine Stahlkapillare wurde er mit einem Armaturenbrëtt verbunden, wo die Messinstrumente angeordnet waren, ein Feinmessmanometer und ein Druckschreiber. Durch ein System von Ventilen konnte Kohlenoxyd in den Autoklaven gepresst oder der Druck abgelassen werden. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines in den Thermostutzen eingeführten Thermoelementes durch ein Kompensationsmillivoltmeter gemessen. Die Temperaturregulierung erfolgte über ein Kontaktmillivoltmeter, dessen Thermoelement sich zwischen Autoklav und Heizofen befand.

Auf Grund der Korrosionsversuche wurde ein mit Silber ausgekleideter Stahlautoklav von ca. 100 ccm Inhalt verwendet, der einen von unten eingeschweissten Thermostutzen und einen Konusverschluss besass und dessen

maximale Beanspruchung bei 400^o und 100 atm lag. Ausserdem stand noch ein mit Platin ausgekleideter Spezialautoklav zur Verfügung, der aber nur bis 300^o und ca. 350 atm verwendet werden konnte. Wegen seines empfindlichen Flanschverschlusses war es angezeigt, den Autoklaven nur für Reaktionen mit flüssigen oder gasförmigen Katalysatoren zu verwenden, damit er nicht nach jedem Versuche geöffnet werden musste.



Figur 3: Apparatur für Autoklavenversuche

Legende:

- 1 Autoklav
- 2 Schüttelofen
- 3 Feinmessmanometer
- 4 Druckschreiber
- 5 Kohlenoxydeinlass
- 6 Thermoelement
- 7 Ablassventil
- 8 Gasuhr
- 9 Probeentnahme

Der gut gereinigte Autoklav wurde mit Wasser und dem Katalysator beschickt und verschlossen, mittels einer Stahlkapillare mit dem Vorratsgefäß für Aethylen verbunden, nach zweimaligem Spülen mit Aethylen und bei geöffnetem Ventil während einer Stunde mit der Aethylendruckflasche zusammen in ein Wasserbad gestellt. Bei Verwendung von Nickelpropionat als

Katalysator erübrigte sich das Spülen mit Aethylen, da der Autoklav durch vorausgehendes Evakuieren von der Luft befreit werden konnte. Durch eine exakte Bestimmung von Temperatur, Druck und Autoklavenvolumen konnte die eingefüllte Aethylenmenge unter Berücksichtigung der Kompressibilität nach der erweiterten Gasgleichung berechnet werden:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{x_1 \cdot T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{x_2 \cdot T_2}$$

Bei den in der Literatur zu findenden Kompressibilitätsdaten ist aber zwischen den Kompressibilitätsfaktoren x und den oft unter dem selben Namen aufgeführten Amagateneinheiten, welche auch als pV -Werte bezeichnet werden, zu unterscheiden. Diese geben das Verhältnis des pV -Produktes einer bestimmten Gasmenge bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zum pV -Produkt bei 0° und 1 atm an, schliessen also die Temperaturänderung bereits ein und werden in folgender Gleichung eingesetzt:

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{(pV)_{p_1 T_1}} = \frac{p_2 \cdot V_2}{(pV)_{p_2 T_2}} \quad ; \quad V_1 = \frac{p_2 \cdot V_2 (pV)_{p_1 T_1}}{p_1 (pV)_{p_2 T_2}}$$

Bedingung 1 gilt für das unkomprimierte Gas, Bedingung 2 für das komprimierte. Durch Auflösen der Gasgleichung nach V_1 wird die eingefüllte Aethylenmenge erhalten.

In analoger Weise wird aus Temperatur, Gasraum (Autoklaveneinhalt - eingefülltes Wasser) und dem Kohlenoxydpartialdruck die eingesetzte Kohlenoxydmenge berechnet.

Der mit Katalysator, Wasser und Aethylen gefüllte Autoklav wurde an das Messsystem angeschlossen und durch Aufpressen von Kohlenoxyd auf den gewünschten Anfangsdruck gebracht. Dann wurde aufgeheizt, was ungefähr eine Stunde dauerte, und auf konstanter Temperatur gehalten. Der Beginn der Reaktion zeigte sich durch einen starken Druckabfall an, das Ende durch einen konstanten Enddruck. War dieser erreicht, wurde der Druck abgelassen, wobei die Gasmenge gemessen wurde. Eine Probe davon wurde für die Analyse weggenommen, nachdem das störende Nickelcarbonyl vorher in zwei Kühlfallen ausgefroren worden war. Die im Autoklaven verbleibenden flüssigen Pro-

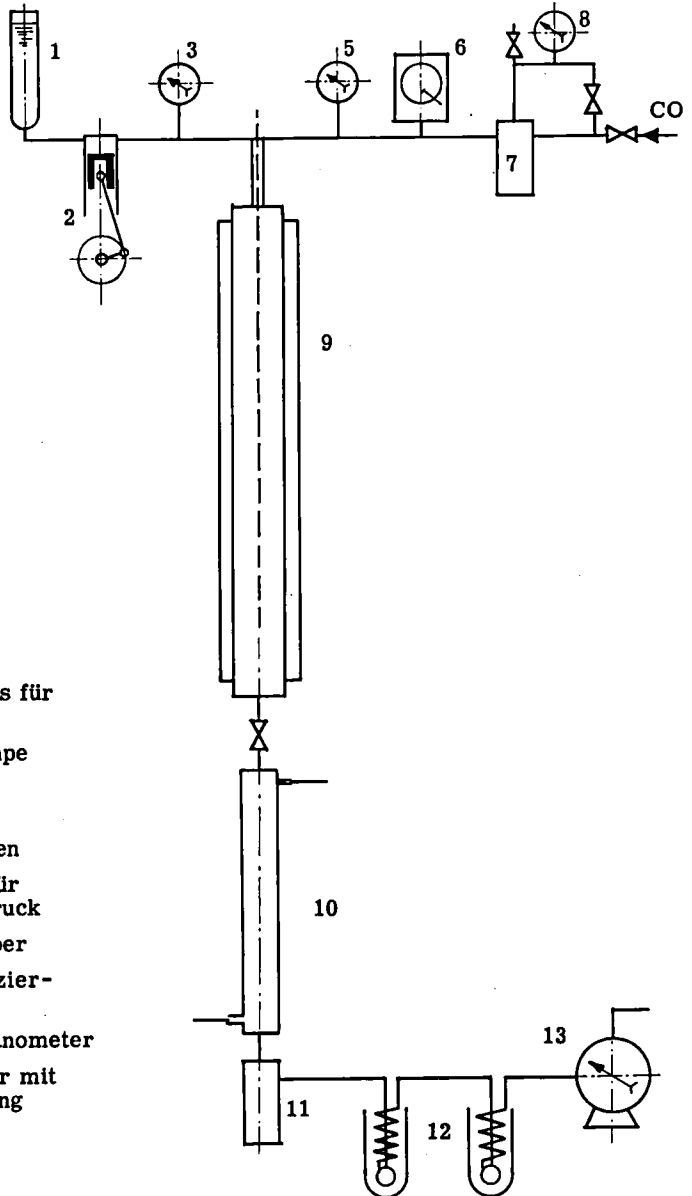
dukte wurden zuerst durch Ansetzen von Vakuum von gelösten Gasen und Nickelcarbonyl befreit und anschliessend aus dem Autoklaven herauspipetiert und gewogen. Ein aliquoter Teil davon wurde analysiert.

2. Carbonylierung von Aethanol im Autoklavenversuch.

Die Arbeitsmethode bei den Versuchen mit Aethanol unterschied sich im folgenden von derjenigen bei der Aethylencarbonylierung: Der Alkohol, der gleichzeitig als Lösungsmittel für den Katalysator (Nickelcarbonyl oder -propionat) diente, wurde in den Autoklaven gegeben und in den darüberstehenden leeren Raum wurde der Dehydrationskatalysator in einem Körbchen aus Silberdrahtnetz aufgehängt. Dann wurde der Autoklav verschlossen und mit dem Messsystem verbunden. Kohlenoxyd wurde aufgepresst, es wurde aufgeheizt und nach Beendigung des Druckabfalles rasch abgekühlt und entspannt. Das ausströmende Gas wurde in einer Gasuhr gemessen und eine Probe davon zur Analyse entnommen. Da hier, im Gegensatz zu den Versuchen mit Aethylen, eine Druckabsorption am festen Katalysator stattfindet, musste die Gasprobe über den ganzen Versuch genommen werden, indem pro Liter ausströmendes Gas 20 ccm in eine Gasmaus abgezapft wurden. Die leichtflüchtigen Produkte (Aldehyde, Aether, Carbonyl und nicht umgesetzter Alkohol) wurden zum Teil schon mit dem Gas beim Entspannen ausgetragen und anschliessend noch durch Ansetzen von Vakuum aus dem Autoklaven entfernt. In zwei Kühlfallen wurden sie zurückgehalten. Die schwerflüchtigen Produkte wurden mit Wasser, Alkohol und Aether herausgespült und analysiert. Da sich im Katalysator oft beträchtliche Mengen von Propionsäure niedergeschlagen hatten, wurde der Katalysator ebenfalls analytisch aufgearbeitet.

3. Kontinuierliche Carbonylierung von Aethanol.

Für die kontinuierlichen Versuche wurde eine Apparatur aus rostfreiem Stahl konstruiert, welche in der Figur 4 dargestellt ist. Der eigentliche Reaktor bestand aus einem beidseitig mit Konusverschluss versehenen Druckrohr von 150 ccm Inhalt. Ueber ein T-Stück, das noch den Thermostutzen aufzunehmen hatte, wurde der Reaktor mit der Einspritzpumpe für den Alkohol und dem Einlassventil für das Kohlenoxyd verbunden. Dieses war so konstruiert, dass bei jedem Verbrauch automatisch wieder Kohlenoxyd auf den ursprünglichen Druck nachgepresst wurde. Ein Feinmessmanometer und ein Druck-



Legende:

- 1 Vorratsgefäß für Alkohol
- 2 Einspritzpumpe
- 3 Manometer Alkoholdruck
- 4 Thermostutzen
- 5 Manometer für Kohlenoxyddruck
- 6 Druckschreiber
- 7 Autom. Reduzierventil
- 8 Hilfsdruckmanometer
- 9 Reaktionsrohr mit elektr. Heizung
- 10 Kühler
- 11 Abscheider
- 12 Kühlfallen
- 13 Gasuhr

Figur 4: Apparatur für Durchlaufversuche

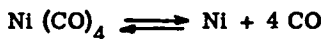
schreiber erlaubten die Druckkontrolle, ein Kontaktmillivoltmeter und ein Fallbügelschreiber die Temperaturregulierung und Registrierung. Durch ein Entspannungsventil unterhalb des Reaktors wurde der Druck in der Apparatur konstant gehalten und für ein kontinuierliches Austragen der Produkte aus dem Reaktionsraum gesorgt. Erst im Normaldruckteil wurden dann die flüssigen und gasförmigen Produkte getrennt, eine erste Abscheidung erfolgte in einer Saugflasche, eine weitere in zwei Kühlfallen, die in die Abgasleitung eingeschaltet waren. Durch eine Gasuhr wurden diese Abgase in einen Gasometer geleitet, wo nach jeweils 50 Litern Proben zur Gasanalyse entnommen wurden.

Die Kontaktzeit des Alkohols wurde durch Einstellung verschiedener Förderleistungen der Einspritzpumpe variiert. Für Leistungen über 50 ccm pro Stunde wurde eine Dieseleinspritzpumpe verwendet, doch traten hier bei Drucken über 500 atm grosse Verluste auf, indem Alkohol zwischen Kolben und Zylinder ins Getriebe entwich. Deshalb wurde für kleinere Förderleistungen, also für grössere Kontaktzeiten eine Tiedig-Pumpe in Betrieb genommen. Da ihre minimale Förderleistung aber weit über der benötigten Menge liegt, musste intermittierend gearbeitet werden, indem z. B. alle zwei Minuten 1 ccm eingepresst wurde.

IV. Analysenmethoden.

1. Gasförmige Produkte.

Die Endgase der Carbonylierungsversuche enthielten im allgemeinen dieselben Komponenten, nämlich Aethylen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe. In den meisten Versuchen war ausserdem noch Nickelcarbonyl vorhanden, welches vor der Analyse entfernt werden musste, da es sich mit Oxydationsmitteln leicht zersetzt:



und so bei der Bestimmung der Olefine Fehler verursacht. Es bestehen folgende Möglichkeiten, das Carbonyl zu entfernen:

Erstens kann Nickelcarbonyl bei ca. 180° thermisch zersetzt werden, was aber den Nachteil hat, dass der Kohlenoxydgehalt um das Vierfache des Carbonylgehaltes steigt und die prozentuale Zusammensetzung stört. Da diese

thermische Zersetzung nur sehr langsam erfolgt, wird dadurch die Analyse sehr verzögert.

Eine zweite Methode besteht darin, das Nickelcarbonyl durch ein starkes Oxydationsmittel (Salpetersäure, Bromwasser) zu zersetzen, wobei aber auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe oxydiert werden.

Der dritte Weg wurde bei den Versuchen beschritten, indem das Nickelcarbonyl vor der Probeentnahme aus dem Gasgemisch ausgefroren wurde.

Die Gasanalyse wurde in einem Orsatapparat mit den folgenden Absorptionsmitteln durchgeführt:

Kohlendioxyd	:	Kalilauge 1 : 2
Olefine	:	Gesättigtes Bromwasser mit anschließender Entfernung der Bromdämpfe in der Kalilauge
Kohlenoxyd	:	Zwei Pipetten mit salzsaurer Kupferchlorurlösung

Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe wurden als Gasrest bestimmt und nicht mehr getrennt.

2. Flüssige Produkte.

a) Carbonylierung von Aethylen.

Hier handelte es sich darum, freie Propionsäure neben Propionsäureaethylester zu bestimmen. Da das Produkt keine anorganischen Säuren enthielt, konnte ein aliquoter Teil davon direkt mit Natronlauge auf Phenolphthalein titriert werden, um die freie Säure zu erhalten. Als Ester gebundene Säure wurde durch Verseifung mit überschüssiger Kalilauge und Rücktitration mit n-Schwefelsäure bestimmt.

Durch eine potentiometrische Titration wurde festgestellt, dass sich eine verdünnte Propionsäure mit Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator scharf titrieren lässt. Die Titration eines Testgemisches von 0,2 ccm Propionsäure in 10 ccm Wasser mit 0,1 n-Natriumhydroxyd zeigte deutlich, dass der Umschlagspunkt des Indikators genau mit dem Wendepunkt der Titrationskurve zusammenfällt.

b) Carbonylierung von Aethylalkohol.

Wurde mit "neutralen" Wasserabspaltungskatalysatoren gearbeitet,

so konnte die freie Säure wie oben direkt titriert werden und der Ester durch Verseifung bestimmt werden. Wurden aber Phosphate verwendet, mussten die durch Hydrolyse gebildeten Phosphorsäuren zuerst abgetrennt werden, was entweder durch Wasserdampfdestillation oder durch Ausschütteln mit Aether geschehen konnte. Bei der Wasserdampfdestillation wurde nur die freie Säure oder, wenn vorher der Ester verseift wurde, die Gesamtsäure bestimmt. Eine Trennung von Ester und Säure war in diesem Falle nur durch Ausschütteln möglich: Das Reaktionsprodukt wurde mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure wurde als Natriumsalz in die wässrige Phase gedrängt, während die neutralen organischen Verbindungen in der aetherischen Phase blieben. Aus der wässrigen Phase wurde die Propionsäure durch Ansäuern und erneutes Ausschütteln mit Aether extrahiert und durch Destillation rein dargestellt. Aus dem Neutralteil wurde der Ester durch Destillation abgetrennt.

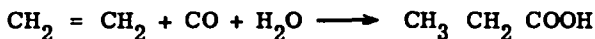
c) Carbonylierung höherer Alkohole.

Hier wurde auf eine Trennung der isomeren Säuren und die Unterscheidung von freier und gebundener Säure verzichtet. Das Reaktionsprodukt wurde mit überschüssiger Lauge während einer Stunde gekocht und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat wurde die Gesamtsäure durch Titration bestimmt.

B. Carbonylierung von Aethylen.

I. Versuche mit Nickelcarbonyl als Katalysator.

Wie aus dem theoretischen Teil hervorgeht, lassen sich Kohlenoxyd und Wasser bei relativ milden Bedingungen mit Metallcarbonylen als Katalysatoren an Olefine anlagern. Die Reaktion



setzt nach den Angaben von REPPE bei Nickelcarbonyl bei Drucken von 200 - 300 atm und Temperaturen von 230^o ein und erreicht dabei, bezogen auf das eingesetzte Wasser Ausbeuten von über 90 %. Mit Kobaltcarbonyl werden diese Säureausbeuten erst bei schärferen Bedingungen erhalten, mit Eisencarbonyl entstehen überhaupt nur sehr geringe Mengen von Carbonsäuren.

Aus diesem Grund wurden hier die Versuche auf Nickelkatalysatoren beschränkt, doch soll dabei der Einfluss der verschiedenen Arbeitsbedingungen genauer studiert werden. Im Gegensatz zu REPPE wurde nicht mit einem Ueberschuss an Aethylen gearbeitet und die Ausbeute auf das Wasser bestimmt, sondern Aethylen als teuerste Komponente wurde als Basis der Ausbeuteberechnungen genommen, die übrigen Komponenten wurden im Ueberschuss zugesetzt.

1. Vorversuche.

Die Vorversuche sollten zeigen, ob sich Aethylen mit Kohlenoxyd und Wasser mit Nickelcarbonyl als Katalysator nach den in der Literatur zu findenden Angaben zu Propionsäure vereinigen lassen und einen grundsätzlichen Ueberblick über Versuchsbedingungen, Reaktionszeiten und geeignete Einwaagen geben. Anfänglich wurde in einem Autoklaven aus rostfreiem Stahl gearbeitet, der aber wegen der starken Korrosionserscheinungen später durch einen mit Silber ausgekleideten Autoklaven ersetzt wurde.

Tabelle 9: Vorversuche zur Carbonylierung von Aethylen

Autoklav		Stahl	Silber	Silber	Silber
Aethylen	mMol	280	472	343	343
Kohlenoxyd	mMol	400	562	635	610
Wasser	mMol	430	835	835	950
Katalysatorkonz.	Mol-%	6, 3	3, 4	4, 5	6, 7
Induktionszeit	h	6	1 ^h 30'	-	3 ^h 30'
Carbonylierungszeit	h	-	2	3	1
Reaktionszeit	h	6	3 ^h 30'	3	4 ^h 30'
Anfangsdruck	at	146	240	300	300
Betriebsdruck	at	240	410	610	605
		-	-320	-330	-400
Temperatur	°C	230	275	300	330
Propionsäure	mMol	-	115	220	180
	%	-	23	64	52, 5

In der Tabelle 9 ist eine Auswahl der Vorversuche zusammengestellt. Es können daraus folgende Schlüsse gezogen werden: Die Carbonylierung, die erst bei 260^o einsetzt, muss eine Funktion der Temperatur sein, wobei das Optimum in der Gegend von 300^o, der Druck unterhalb 500 atm und die Katalysatorkonzentration in der Grössenordnung 5 Mol-% liegen müssen. Die Reaktionszeit zerfällt in eine Induktionsperiode, während welcher der Druck auf seiner maximalen Höhe konstant bleibt, sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, und die eigentliche Carbonylierungszeit während der der Druckabfall stattfindet.

Zur Identifizierung der erhaltenen Säure wurde eine Probe von 17 g fraktioniert destilliert. Nach einem Vorlauf bei 97 - 100^o, der dem azeotropen Gemisch von Wasser- und Propionsäure entspricht, wurde eine Hauptfraktion bei 137 - 138^o festgestellt. Der Vergleich von Siedepunkt und Brechungsindex mit den Literaturwerten zeigt deutlich, dass es sich bei der synthetisierten organischen Säure um Propionsäure handelt.

Propionsäure : Sdp⁷⁶⁰ lit : 141^o; n_D²⁰ lit: 1,38736
 Sdp⁷³⁰ gef : 138^o n_D²⁰ gef: 1,3886

Eine weitere Probe wurde mit Natronlauge neutralisiert und zur Verseifung allfälliger Ester mit überschüssiger Lauge während zwei Stunden am Rückfluss gekocht. Bei der Rücktitration mit Schwefelsäure konnten keine Ester festgestellt werden.

2. Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Propionsäurebildung.

Nachdem sich in den Vorversuchen eine starke Beeinflussung der Aethylencarbonylierung durch die Reaktionstemperatur abgezeichnet hatte, handelt es sich hier darum, festzustellen, bei welcher Temperatur die grössten Ausbeuten an Propionsäure auftreten, und welches das mit Nickelcarbonyl zu erreichende Maximum ist, wobei die Temperatur im Bereich von 280 - 325^o variiert wurde.

Die Tabelle 10 und Figur 5 geben ein deutliches Bild der starken Temperaturabhängigkeit der Aethylencarbonylierung, deren Optimum bei 295 - 300^o liegt, wo eine maximale Ausbeute von 68 % erreicht wird. In den Restgasen konnte in keinem Falle mehr Aethylen nachgewiesen werden, so dass in allen

Tabelle 10: Carbonylierung von Aethylen bei verschiedenen Reaktions-
temperaturen.

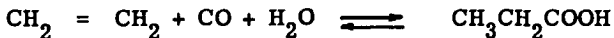
Autoklav: Silberauskleidung, 87 ccm

Katalysator: Nickelcarbonyl, 3,5 - 4 Mol-%

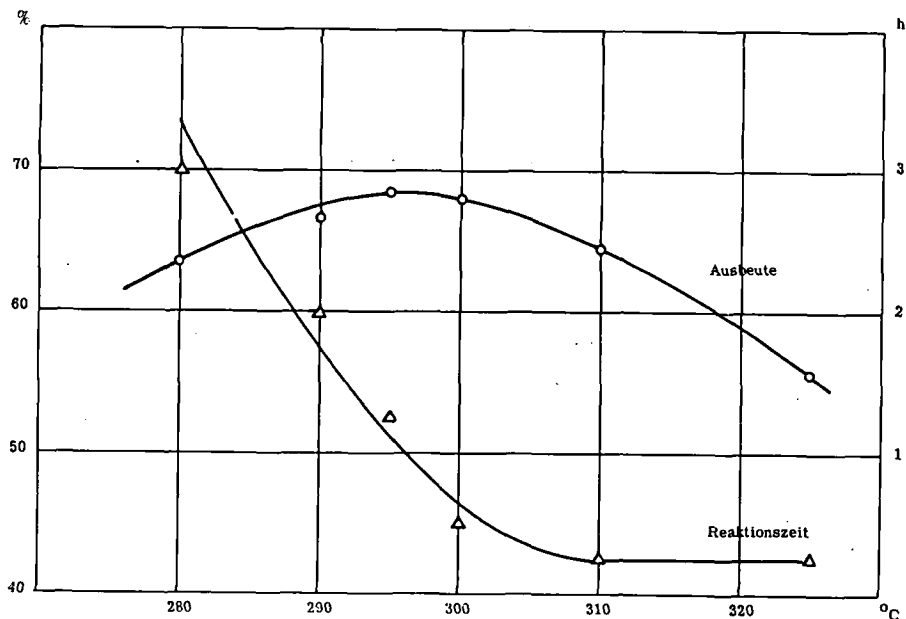
Temperatur	°C	280	290	295	300	310	325
Aethylen	mMol	465	207	200	380	244	225
Kohlenoxyd	mMol	500	450	450	560	460	480
Wasser	mMol	560	660	660	840	660	660
Anfangsdruck	at	220	180	180	230	190	190
Betriebsdruck	at	425	340	340	460	390	390
		-204	-250	-250	-175	-290	-325
Induktionszeit	h	1h45'	1h15'	30'	15'	-	-
Carbonylierungszeit	h	15'	45'	45'	15'	15'	15'
Reaktionszeit	h	3	2	1h15'	30'	15'	15'
Propionsäure	mMol	295	138	137	268	157	126
Ausbeute	%	63,5	66,7	68,5	68,0	64,5	56,2
Umsatz	%	100	100	100	100	100	100

Fällen ein 100 %iger Aethylenumsatz vorlag. Gleichzeitig lassen die Versuche klar erkennen, dass die Reaktionszeit mit steigender Temperatur verkürzt wird. Während die Induktionsperiode oberhalb 300° in den meisten Fällen überhaupt nicht mehr beobachtet wird, nimmt die Carbonylierungszeit einen konstanten Wert von ca. 15 Minuten an.

Nach dem Prinzip von Le Châtelier muss sich das Gleichgewicht der Propionsäuresynthese



bei erhöhtem Druck stark nach rechts verschieben, da dabei eine grosse Volumenverminderung vorliegt. Deshalb wurde durch die Steigerung des Arbeitsdruckes eine Verbesserung der Säureausbeute erwartet.



Figur 5: Ausbeute und Reaktionszeit als Funktion der Reaktionstemperatur

Tabelle 11: Carbonylierung von Aethylen bei verschiedenen Arbeitsdrucken.

Druck at	300-300	340-250	350-260	385-310	390-290	460-175
Temperatur °C	297	290	295	310	310	300
Ausbeute %	68	66,7	68,5	64	64,5	68,5

Bei den in Tabelle 11 zusammengestellten Versuchen wurde bei Temperaturen zwischen 290 und 310° der Maximaldruck durch Veränderung der Autoklavenfüllung zwischen 300 und 600 at variiert. Es zeigte sich aber, dass der Druck oberhalb 200 at keinen Einfluss mehr auf den Umsatz der Olefine ausübt. Die Unterschiede in den Ausbeuten sind lediglich auf die Temperaturschwankungen zurückzuführen. Diese Tatsache lässt sich leicht dadurch erklären, dass bei den vorliegenden Drucken das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite liegt und die fehlenden Procente durch druckunabhängige Nebenreaktionen verloren gehen, was sich in einem 100%igen Umsatz äussert.

3. Einfluss der Partialdrucke bezw. der Ansatzverhältnisse der Edukte.

Es war ferner zu untersuchen, inwiefern die Carbonylierung von Aethylen mit den Partialdruckten der Edukte zusammenhängt. Diese waren aber nicht bekannt, da sich die Partialdruckte flüssiger Komponenten, in unserem Falle Wasser, unter den Einfluss von andern noch im selben Druckraum vorhandenen Gasen stark verändern und nicht mehr aus der Dampfdruckkurve entnommen werden können.

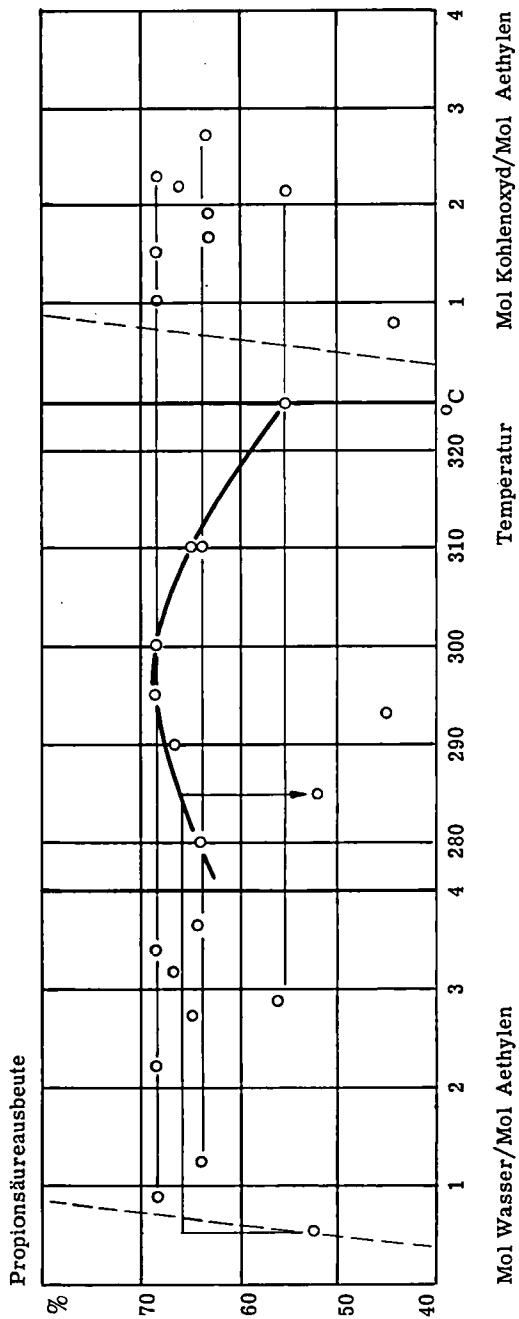
Unter den Annahme, dass sich die Partialdruckte wie die Ansatzverhältnisse verhalten, besteht aber dennoch eine Vergleichsmöglichkeit. Tabelle 12 gibt einen Ueberblick über die Ansatzverhältnisse der bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Versuche. Die Ausbeuten stehen aber in keinem Zusammenhang mit dem Wasser- oder Kohlenoxydüberschuss, solange Aethylen in der kleinsten Konzentration vorhanden ist. In der Figur 6 ist deutlich ersichtlich, dass die Ausbeuten dann stark abfallen, wenn nicht genügend Wasser oder Kohlenoxyd vorhanden ist. Das nötige Minimum wird durch die punktierte Linie angegeben.

Im weiteren wurde bei diesen Versuchen festgestellt, dass durch die Veränderung des Wasseransatzes auch die Konzentration der anfallenden Propionsäure verändert wird, was aus den in der Tabelle 13 zusammengestellten Versuchen hervorgeht.

Erwartungsgemäss sinkt die Konzentration mit dem Wasserüberschuss. Wurde das Wasser im Unterschuss zugegeben, stieg die Säurekonzentration nicht über 100 % d. h. es trat keine Anhydridbildung auf.

Tabelle 12 : Carbonylierung von Aethylen bei verschiedenen Ansatzverhältnissen

Kohlenoxyd Mol pro Mol	Wasser Aethylen	Druck at	Temperatur °C	Ausbeute %
2,7	3,6	385	310	64
2,3	3,4	350	295	68,5
2,15	3,14	340	290	66,7
2,1	2,9	390	325	56,2
1,9	2,7	390	310	64,4
1,5	2,25	460	300	68
1,05	1,2	425	280	63,5
1	0,52	295	285	52,5
1	0,85	305	295	68,5
0,77	1	390	293	45



Figur 6 : Einfluss des Ansatzverhältnisses auf die Propionsäurebildung

Tabelle 13: Konzentration der anfallenden Propionsäure als Funktion des Wasserüberschusses

Mole Wasser pro Mol Aethylen		0,52	0,85	1,20	2,25
Flüss. Produkte	g	11,4	16,93	26,03	28,7
Propionsäure	mMol	164	219	268	268
Konzentration	%	100	96	84	70
Ausbeute bez. auf Wasser	%	98	76	47	32

Im Anschluss an obige Versuche wurden, um den Einfluss der Katalysatorkonzentration zu bestimmen, je zwei Versuche mit verschiedenen Katalysatormengen reproduziert.

Wie aus der Tabelle 14 hervorgeht, beeinflusst aber die Konzentration des Nickelcarbonyls weder die Ausbeute an Propionsäure noch den zeitlichen Verlauf der Reaktion.

Tabelle 14: Carbonylierung von Aethylen mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen.

Katalysatorkonz. Mol-%		1,1	3,9	3,1	4,2
Temperatur	°C	295	295	310	310
Arbeitsdruck	at	340-250	305-155	390-290	385-310
Induktionszeit	h	30'	30'	-	30'
Carbonylierungszeit	h	45'	45'	30'	30'
Reaktionszeit	h	1h30'	1h30'	30'	60'
Säureausbeute	%	68,5	68,5	64,4	64,0

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Carbonylierung von Aethylen bezüglich Ausbeute und Reaktionszeit nur von der Temperatur abhängt und weder durch die Katalysatorkonzentration noch durch den Arbeitsdruck beeinflusst wird. Sofern Aethylen in der kleinsten Konzentration vorliegt, spielt auch das Ansatzverhältnis keine Rolle.

II. Versuche mit Nickelpropionat als Katalysator.

Bei den bisherigen Carbonylierungen von Aethylen mit Nickelcarbonyl als Katalysator konnte festgestellt werden, dass die Reaktion, welche sich im Druckabfall äusserte, namentlich bei Temperaturen unterhalb 300° durch eine temperaturabhängige Induktionsperiode eingeleitet wird, während welcher der Druck konstant bleibt. Daraus wurde geschlossen, dass sich hier eine Zwischenverbindung bilden müsse, welche dann die Carbonylierung katalysiert und den raschen Druckabfall ermöglicht. Naheliegend ist die Annahme einer Autokatalyse, d. h. der Beeinflussung des Reaktionsverlaufes durch das zu bildende Endprodukt, hier also durch Propionsäure.

1. Vorversuche.

In einem ersten Vorversuch wurden dem Wasser von Anfang an 25 Mol-% Propionsäure zugesetzt, um diese Autokatalyse zu unterstützen. Das Resultat des Versuches zeigt, dass dieser Säurezusatz ohne Einfluss auf die Reaktionszeit ist, dass aber der Umsatz zu Propionsäure gegenüber den bisherigen Versuchen um 15 % gesteigert wird. Daraus wurde geschlossen, dass ein sich während der Synthese bildendes Nickelpropionat die eigentliche katalytisch wirkende Substanz sein muss.

Ist dies der Fall, so kann das äusserst giftige und unangenehm zu handhabende Nickelcarbonyl durch eine andere Verbindung ersetzt werden, welche mit Propionsäure das Propionat zu bilden vermag. In einem weiteren Versuch wurden deshalb Nickelcarbonat und Propionsäure zugesetzt, die gute Umsetzung zur Propionsäure zeigte, dass das gebildete Nickelpropionat tatsächlich die katalytisch wirksame Substanz ist.

Als weitere Konsequenz wurde dann in einem nächsten Versuch direkt Nickelpropionat zugesetzt, was nochmals eine Reaktionsverbesserung brachte. In den Restgasen dieses Versuches konnte auch Nickelcarbonyl festgestellt werden, was anzeigt, dass sich aus dem Propionat wiederum Carbonyl bildet. Da aber auch die Induktionszeit noch beobachtet wird, so kann angenommen werden, dass auch das Nickelpropionat die gesuchte Zwischenverbindung nicht ist. Die Ausbeutesteigerung mit Nickelpropionat wird dadurch erklärt, dass bei der Bildung von Carbonyl aus Propionat der aus der Wassergasreaktion stammende Wasserstoff aufgebraucht wird:

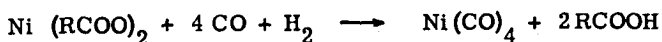


Tabelle 15: Vorversuche mit Nickelpropionat

Autoklav		Silber	Silber	Platin
Katalysator		1, 3 g Carb. 5 g Pr'sre	1 g Prop. 2 g Pr'sre	1 g Prop.
Aethylen	mMol	216	254	182
Kohlenoxyd	mMol	360	nachgepr.	192
Wasser	mMol	835	550	1100
Temperatur	°C	320	295	290
Arbeitsdruck	at	350	460	220
Induktionszeit	h	30'	-	30'
Carbonylierungsz.	h	1 ^h	45'	2 ^h
Reaktionszeit	h	1 ^h 30'	45'	2 ^h 30
Ausbeute	%	84	77	87,5

2. Propionsäurebildung und Reaktionszeit als Funktion der Arbeitsbedingungen.

Im Anschluss an die vielversprechenden Vorversuche war nun abzuklären, inwieweit die Temperatur die Kohlenoxydanlagerung an Aethylen beeinflusst. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass die Anfangsdrucke, die Katalysatorkonzentrationen und die Ansatzverhältnisse gleich waren. Nach der eigentlichen Reaktion, die sich im Druckabfall äusserte, wurde noch über Nacht zur Einstellung eines Gleichgewichtes auf der Reaktionstemperatur gehalten und dann rasch abgekühlt. Indem einige Versuche zweimal durchgeführt wurden und nur sehr geringe Unterschiede in den Resultaten zeigten, war ihre Reproduzierbarkeit erwiesen.

Nachdem ein Versuch bei 250^o nach 24 stündiger Heizdauer keine Reaktion zeigte, setzte bei 260^o die Carbonylierung nach mehreren Stunden ein und erreichte in sehr langsamer Reaktion 90 %. Nach dem deutlichen Maximum von 96 % bei 285^o fällt dann die Ausbeutekurve ziemlich stark ab (Figur 7 und Tabelle 16). Für die asymmetrische Form der Kurve sind folgende, nur bei höheren Temperaturen wirksame Nebenreaktionen verantwortlich:

Es tritt die Disproportionierung von Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Kohlendioxyd nach dem Boudouard'schen Gleichgewicht ein:



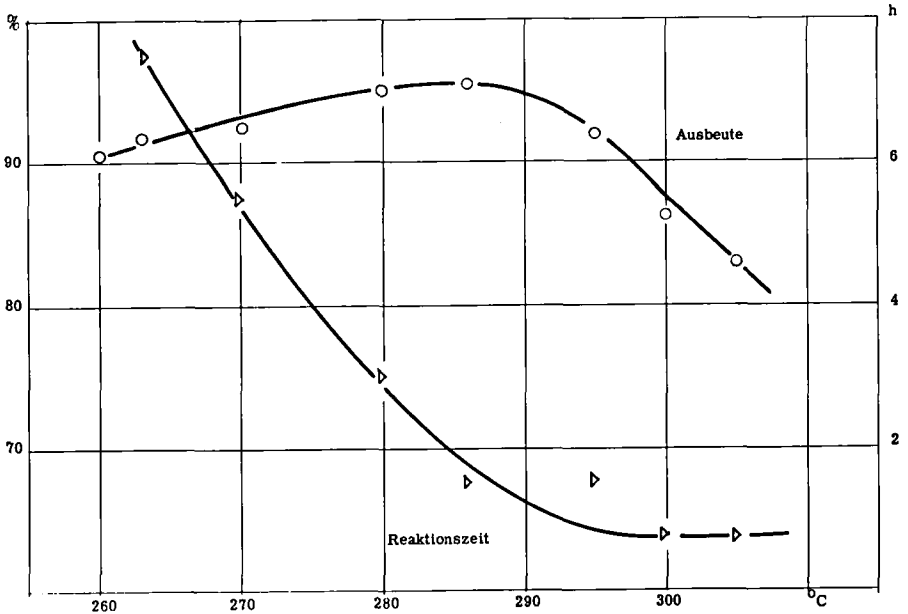
Temperatur °C	260	263	270	270	270	280	286	295	300	300	305
Druck atm	284-130	270-125	260-130	235-118	252-125	265-135	280-150	265-155	260-150	280-160	280-160
Ind. Zeit	4	3	3	1'30"	1'30"	0'15"	0'45"	-	-	-	-
Carb. Zeit	5	4'30"	3'30"	4	1'30"	1'15"	0'45"	0'40"	0'45"	0'45"	0'45"
Reaktionsz.	9	7'30"	6'30"	5'30"	3	1'30"	1'30"	0'40"	0'45"	0'45"	0'45"
Säureausbeute %	90,5	92	90,5	92,5	95	95,5	92	86	87,5	83	83
Umsatz %	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabelle 16: Carbonylierung von Aethylen mit Nickelpropionat als Funktion der Temperatur.

Autoklav : Platinauskleidung 74,85 ccm, Anfangsdruck 150 - 160 atm

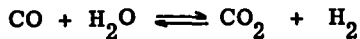
Katalysator : Nickelpropionat 0,4 Mol-%

Ansatzverhältnis: Aethylen : Kohlenoxyd 1:1, Aethylen:Wasser 1:3,5

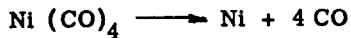


Figur 7: Ausbeute und Reaktionszeit als Funktion der Reaktionstemperatur

was sich in der Graphitabscheidung in den Versuchen mit Reaktionstemperaturen über 300° zeigt. Dazu ist ein höherer Kohlendioxydgehalt zu bemerken, der aber auch von der Wassergasreaktion herrühren kann:



Ist noch freies Nickel vorhanden, welches aus der Zersetzung von Nickelcarbonyl stammen kann,



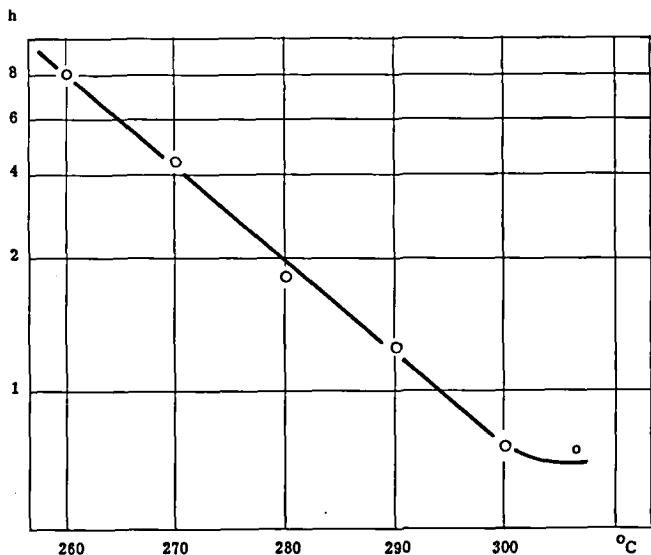
so wirkt dieser Wasserstoff hydrierend auf die Doppelbindung. Ausserdem kann die thermische Zersetzung von Nickelcarbonyl, namentlich bei niederen Drucken soweit gehen, dass die Carbonylierung unvollständig verläuft und dass in den Restgasen noch Aethylen nachgewiesen werden kann.

Das Ansteigen der Anteile von Kohlendioxyd und gesättigten Kohlenwasserstoffen im Restgas infolge der bei höheren Temperaturen auftretenden Nebenreaktionen geht aus der Tabelle 17 hervor:

Tabelle 17: Endgaszusammensetzung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Temperatur °C	260	277	295	300
Ausbeute %	91	93,5	92	86
Gasmenge l	4,0	4,2	4,9	4,5
Aethylen %	1	-	-	-
Kohlenoxyd %	84	86	72	63
Kohlendioxyd %	4	5	9,5	14
Gasrest %	11	9	18,5	23

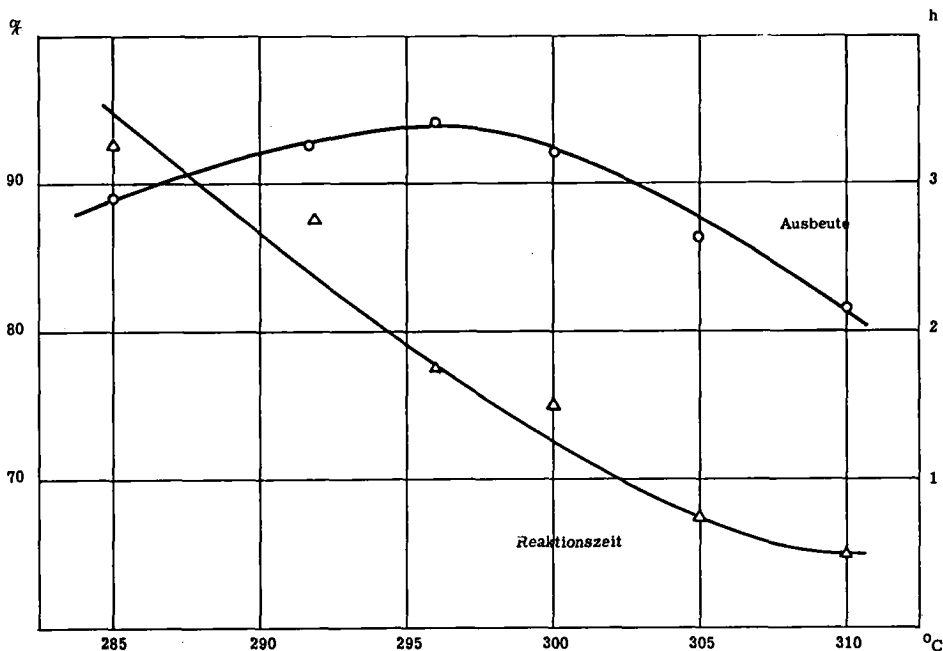
Der grosse Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Reaktionszeit ist aus Tabelle 16 ebenfalls ersichtlich. Es fällt auf, dass mit steigender Temperatur die Reaktionszeit stark abnimmt, indem Induktionszeit und Carbonylierungsdauer verkürzt werden. Die eigentlichen Carbonylierungszeiten sind der Reaktionstemperatur logarithmisch proportional, was Fig. 8 deutlich zeigt.



Figur 8: Carbonylierungszeit in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Interessant ist der Vergleich obiger Resultate mit einer weiteren Versuchsreihe, bei der nach dem Druckabfall versucht wurde, durch erneutes Aufpressen von Kohlenoxyd die Reaktion bei erhöhtem Druck wieder in Gang zu bringen. Im Unterschied zu den vorausgehenden Versuchen wurde nach Beendigung des Druckabfalles sofort abgekühlt, entspannt und analysiert.

Es zeigte sich nun aber, dass dieses nicht gelang, da die Reaktion nicht durch den niederen Druck, sondern durch parallele Nebenreaktionen zum Stillstand kommt, da durch diese der Aethylenvorrat erschöpft wird. Es fällt bei der Betrachtung der Figur 9 auf, dass das Maximum, bei ähnlichem Kurvenverlauf wie bei Nickelcarbonyl, um 10° verschoben ist. auch werden nicht mehr so hohe Ausbeuten wie bei den Versuchen mit Gleichgewichtseinstellung erreicht (Tabelle 18).



Figur 9: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Ausbeute und Reaktionszeit ohne Gleichgewichtseinstellung.

Tabelle 18: Temperaturabhängigkeit der Aethylencarbonylierung
ohne Gleichgewichtseinstellung.

Temperatur °C	285	292	296	300	305	310
Aethylen mMol	224	168	192	252	258	258
Kohlenoxyd mMol	275	164	200	240	254	276
Wasser mMol	820	820	820	550	820	820
Arbeitsdruck at	280	280	225	275	280	300
Induktionszeit h	2 ^h 15'	30'	30'	45'	-	-
Carbonylierzeit h	1 ^h	2 ^h 15'	1 ^h 15'	45'	45'	30'
Reaktionszeit h	3 ^h 15'	2 ^h 45'	1 ^h 45'	1 ^h 30'	45'	30'
Ausbeute %	89	92,5	94	92	86,5	81,5
Umsatz %	100	100	100	100	100	100

Eine Veränderung des Ansatzverhältnisses beeinflusste, wie oben, die Carbonylierung nicht, was aus Tabelle 19 hervorgeht.

Tabelle 19: Einfluss des Ansatzverhältnisses auf die Umsetzung
von Aethylen zu Propionsäure.

Wasser Mol pro Mol	Kohlenoxyd. Aethylen	Temperatur °C	Ausbeute %
2,2	0,95	300	92
2,75	0,93	310	81,5
3,2	0,98	305	86,5
3,65	1,20	290	89
4,25	1,05	296	94
4,85	0,97	292	92,5
6,0	1,05	290	87,5

Auch bei der Katalyse mit Nickelpropionat ist die Carbonylierung von Aethylen eine reine Temperaturfunktion, d. h. sowohl Ausbeute als auch Reaktionszeit hängen direkt und nur von der Temperatur ab; Druck, Ansatzverhältnis und Katalysatorkonzentration spielen dabei keine Rolle.

Bei der optimalen Reaktionstemperatur, welche bei Gleichgewichtseinstellung 285° , ohne Gleichgewichtseinstellung 295° beträgt, werden bei 100%igen Umsätzen Ausbeuten von über 95% erreicht. Das restliche Aethylen geht durch Hydrierung zu Aethan oder durch eine Zersetzung von Propionsäure nach der Gleichung



verloren.

C. Carbonylierung von Alkoholen.

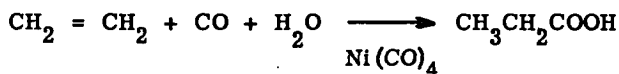
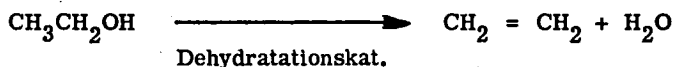
Die Frage des Reaktionsmechanismus der Kohlenoxydanlagerung an Alkohole steht immer noch offen, indem sich zwei verschiedene, experimentell fundierte Wege gegenüberstehen, über welche die Kohlenoxydanlagerung erfolgen kann, da der Alkohol als solcher nicht mit den Kohlenoxyd zu reagieren vermag.

Die erste Möglichkeit führt, unter dem Einfluss von wasserabspaltenden Katalysatoren über die Olefine, die andere über Halogenverbindungen unter dem Einfluss halogenhaltiger Katalysatoren. Da der zweite Weg viel höhere Ausbeuten liefert, aber auch viel stärkere Korrosionswirkungen zeigt, wurde hier angesetzt und versucht, die Halogene durch schwächere Anionen zu ersetzen, was aber daran scheiterte, dass diese entweder keine Carbonylbildung oder keinen Angriff auf die Alkoholgruppe zeigten.

In den folgenden Untersuchungen wurde nun der erste Weg beschritten, Alkohole über die entsprechenden Olefine zu carbonylieren, wozu ein wasserabspaltender Katalysator neben einem Carbonyl nötig war - wobei man sich wiederum auf das Nickel beschränkte. Wird in flüssiger Phase, welche Nickelionen enthält, gearbeitet, so ist eine Carbonylbildung denkbar, wird aber in der Gasphase mit festen Katalysatoren gearbeitet, so muss Nickelcarbonyl zugesetzt werden. In mehreren Versuchen wurde festgestellt, dass z. B. Nickelpropionat ohne Wasserzusatz nicht befähigt ist, Carbonyl zu bilden.

Nickelphosphate, welche als Wasserabspaltungskatalysatoren geeignet sind, zeigen garkeine Carbonylbildung.

Die Reaktion wurde deshalb in zwei Teilreaktionen mit zwei verschiedenen Katalysatoren zerlegt, welche aber beide gleichzeitig nebeneinander im selben Reaktionsraum verlaufen:



I. Untersuchungen an wasserabspaltenden Katalysatoren

1. Dehydratation von Aethanol unter Druck

Es handelte sich nun primär darum, einen Dehydratationskatalysator zu finden, der bei den optimalen Carbonylierungsbedingungen von Aethylen, d. h. bei 300° und 300 atm wirksam ist und vor allem nicht nur zur Aether-, sondern bis zur Olefinstufe dehydratisiert. Diese Arbeitstemperatur liegt nun allerdings für die meisten Katalysatoren an der Grenze der Aether- bzw. Aethylenbildung, welche durch die Druckerhöhung noch heraufgesetzt wird.

Zum Studium dieser Wasserabspaltungsreaktionen unter Druck wurde folgende Versuchsanordnung getroffen: Ein 100 ccm fassender rostfreier Stahlautoklav wurde mit dem Alkohol beschickt und verschlossen, nachdem der Katalysator in einem Körbchen aus Kupferdrahtnetz in den Gasraum gehängt worden war. Auf dem Deckel des Autoklaven waren mittels eines Gabelstückes ein Manometer und ein Nadelventil montiert, da es notwendig war, den nicht erhitzten Druckraum (Kapillaren, Manometer etc.) möglichst klein zu halten, um ein Kondensieren des Alkohols ausserhalb des eigentlichen Reaktionsraumes zu verhindern. Deshalb musste auch auf Registrierinstrumente verzichtet werden. Durch Evakuieren auf 40 mm Quecksilbersäule wurde die Luft aus dem Reaktionsraum entfernt, während einer Stunde wurde dann aufgeheizt und solange auf der Reaktionstemperatur belassen, bis sich ein konstanter Druck eingestellt hatte. Nach Beendigung des Versuches wurde mit Druckluft gekühlt, die Gase wurden entspannt, durch zwei Kühlfallen von

Tabelle 20 : Dehydratation von Aethanol unter Druck mit oxydischen Katalysatoren.

Autoklav : Chromnickelstahl (V 4 A) , 100 ccm ; Temperatur : 295°
 Alkoholansatz : 50 ccm = 855 mmol ; Katalysatormenge 10 ccm

Katalysator	Druck atm	Reaktionszeit h	Umsatz zu			Reinheit Aethylen %
			Aether %	Aethylen %	Total %	
Wolframoxyd gelb	200	18	45,5	-	45,5	-
Wolframoxyd blau	165	18	46,6	4,2	60	90
Chromoxyd	185	18	5,6	2,8	20	26,5
Chromoxyd Gel	160	7	4,8	1,3	15	17
Silicagel	110	3	-	-	-	-
Kupferoxyd	155	12	39	-	60	-
Aluminiumoxyd	130	2	8,4	-	8,4	-
	135	3	11	-	11	-
	140	7	22	-	22	-
Alaun	145	3	40	1,4	60	-

- 78° geleitet und in einer Gasuhr gemessen. Durch eine Gasanalyse wurde der Aethylengehalt bestimmt. Dann wurde der Autoklav geöffnet, die flüssigen Produkte wurden herausgehebert, gewogen und in einem Prasselkolben destilliert.

In einer ersten Versuchsreihe wurden einige Oxyde, deren katalytische Wirksamkeit bei 300° beginnt, untersucht.

Aus Tabelle 20 geht hervor, dass keiner der oxydischen Katalysatoren geeignet ist, unter Druck Aethylen zu bilden. Das gelbe Wolframoxyd liefert nur Aether, während beim blauen Oxyd neben viel Aether ein sehr reines Aethylen in minimaler Ausbeute entfällt. Chromoxyd ergibt nur sehr wenig Dehydratationsprodukt, da die Wirkung nicht spezifisch ist. Es tritt eine starke Dehydrierung auf, was aus der geringen Reinheit des Aethylens hervorgeht. Silikagel reagiert überhaupt nicht, sodass weder Aether noch Aethylen gefunden wurden. Kupferoxyd und Aluminiumoxyd lieferten nur Aether.

Alaun, welcher zum Vergleich hier auch aufgeführt sei, wirkte bis zur Aetherstufe gut dehydratisierend. Als unangenehme Begleiterscheinung trat noch eine Reduktion des Alauns ein, wobei die freiwerdenden Sulfide weiterreagierten und sich durch ihren widerlichen Geruch bemerkbar machten.

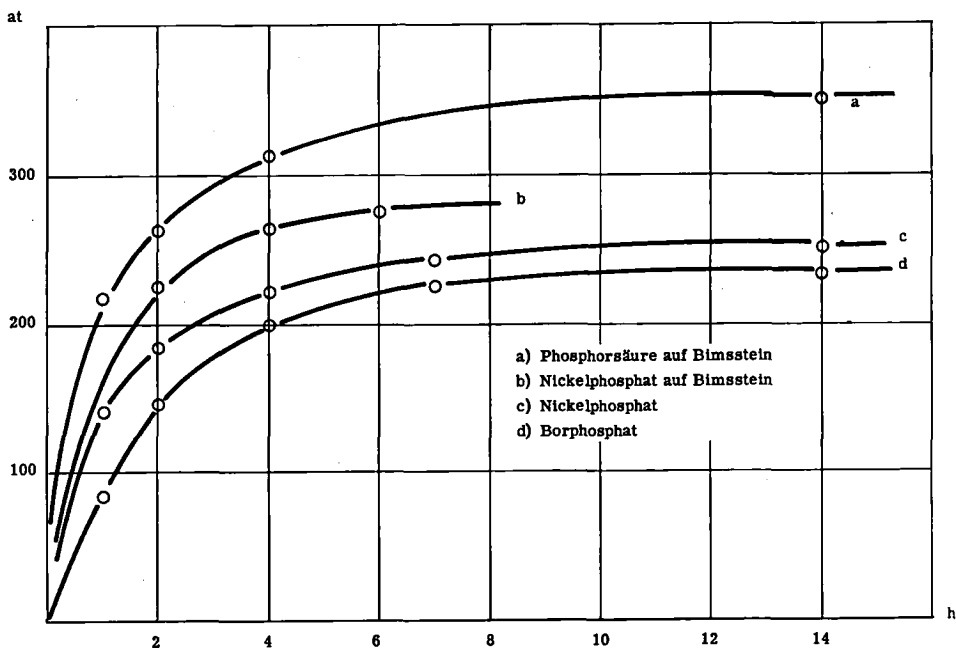
Bei den sauren Katalysatoren war das Vorgehen genau dasselbe, doch wurde ein silberausgekleideter Autoklav verwendet, da diese Katalysatoren infolge Hydrolyse auch auf rostfreien Stahl korrodierend wirken.

Tabelle 21: Dehydratation von Aethanol unter Druck mit Phosphatkatalysatoren

Temperatur : 285 - 295°
 Reaktionszeit : 18 Std.
 Alkoholansatz : 50 ccm = 855 mMol
 Katalysator : 10 ccm

Katalysator	Druck atm	Umsatz zu			Reinheit %
		Aethylen %	Aether %	Total %	
Phosphorsre. auf Bimsstein	350	38,6	38,6	77,5	94
Borphosphat	240	18,5	49	67,5	90,5
Nickelmetaph.	265	36	45	81	94
Nickelmetaph. auf Bimsstein	275	43,5	28	71,5	96

Aus der Tabelle 21 und der Figur 10 geht hervor, dass die auf Bimsstein aufgezugene Phosphorsäure und das Nickelmetaphosphat bezüglich Ausbeute und zeitlichen Verlauf die besten Eigenschaften zeigen.

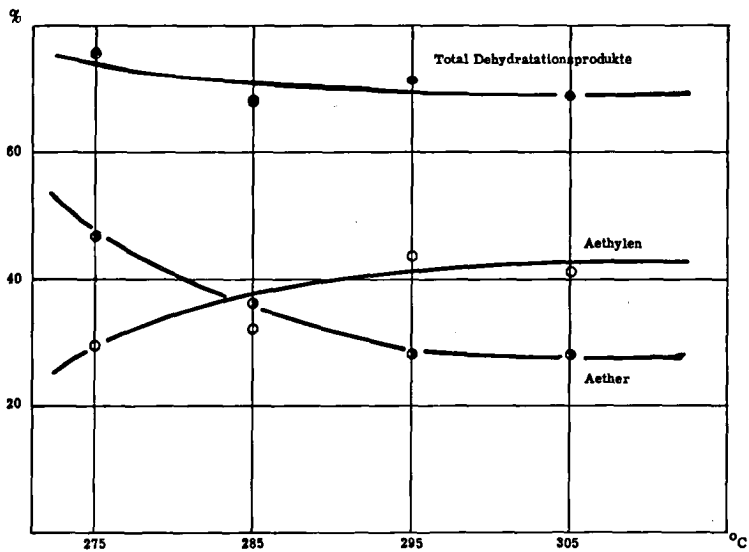


Figur 10: Zeitlicher Verlauf der Dehydratation unter Druck bei verschiedenen Katalysatoren

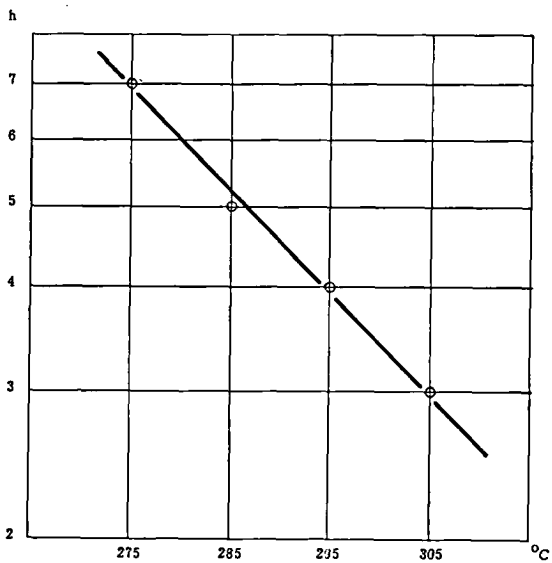
Diese günstigen Resultate bewogen dazu, die Dehydratation mit Nickelmetaphosphat weiter zu verfolgen und vor allem ihre Temperaturabhängigkeit zu bestimmen. Tabelle 22 und Figur 11 zeigen, dass bei ungefähr konstanten Totalumsätzen die Aethylenausbeute auf Kosten der Aetherausbeute mit steigender Temperatur zunimmt.

Bei ungefähr 300° wird ein konstanter Wert von etwas über 40 % Aethylen erreicht.

Man kann weiter beobachten, dass sich das Gleichgewicht bei höheren Temperaturen rascher einstellt, die Reaktionszeit ist der Temperatur logarithmisch proportional. (Figur 12).



Figur 11: Dehydratation mit Nickelmetaphosphat als Funktion der Reaktionstemperatur.



Figur 12: Reaktionszeit als Funktion der Temperatur

Tabelle 22: Einfluss der Temperatur auf die Dehydratation von Aethanol unter Druck.

Autoklav : Silberauskleidung, 87,0 ccm

Katalysator : Nickelmetaphosphat auf Bimsstein, 20 ccm

Alkoholansatz : 50 ccm = 855 mMol

Temp. °C	Druck at	Zeit h	Umsatz zu			Reinheit %
			Aethylen %	Aether %	Total %	
275	200	7	29,3	46,5	75,8	>96
285	240	5	32,0	36,0	68,0	
295	275	4	43,5	28,0	71,5	
305	300	3	41,0	28,0	69,0	

Die kondensierten Phosphate von Cadmium, bzw. einem Gemisch von Cadmium, Strontium und Barium zeigen demgegenüber ganz anderes Verhalten. Neben der Dehydratation treten bei diesen Katalysatoren, wie aus den Tabellen 23 und 24 hervorgeht, Dehydrierung und Crackung stark in Erscheinung, was aus der abnehmenden Reinheit des Aethylens hervorgeht.

Tabelle 23: Dehydratation unter Druck mit Cadmiummetaphosphat.

Autoklav : Silberauskleidung, 87,0 ccm

Alkoholansatz : 50 ccm = 855 mMol

Reaktionszeit : 10 Stunden

Katalysatormenge: 10 ccm

Temperatur °C	Ausbeute Aether %	Ausbeute Aethylen %	Reinheit %
250	11	31,5	93
275	2	29,0	92,1
300	1,1	12,5	68
325	-	5,6	42
350	-	5,5	41

Tabelle 24: Dehydratation unter Druck mit einem gemischten Cadmium-Strontium-Bariummetaphosphat.

Temperatur °C	Ausbeute Aether %	Ausbeute Aethylen %	Reinheit %
250	12,5	23,0	96
275	17,9	30,6	91,5
300	1,3	8,4	57,6
325	-	4,7	43,1
350	-	3,4	33,6

Die Montmorillonite wurden durch Versuche im Autoklaven und in einer Durchlaufapparatur geprüft. Die Autoklavenversuche zeigten folgendes Resultat :

Tabelle 25: Dehydratation von Aethanol unter Druck mit Montmorillonitkatalysatoren.

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7ccm = 500 mMol
 Katalysatormenge : 10 ccm
 Temperatur : 295°
 Reaktionszeit : 18 Std.

Katalysator	Druck atm	Umsatz zu		
		Aethylen %	Aether %	Total %
KIOSF	260	55	5	70
KSFO	270	4	44	60

Während der Katalysator KSFO nur bis zur Aetherstufe wirkt, ist bei KIOSF eine sehr gute Aethylenbildung zu beobachten. Die Wirkung ist aber nicht so spezifisch wie z.B. bei den Phosphaten, treten doch neben der Wasserabspaltung auch Crackung und Dehydratation sowie Polymerisation des Aethylens, wenn auch in nicht sehr bedeutendem Masse auf.

Die kontinuierlichen Versuche wurden in einer Kohlenoxydatmosphäre

ausgeführt, indem der Reaktor durch Füllen mit Kohlenoxyd auf den nötigen Arbeitsdruck gebracht und immer nur soviel Produkt abgezapft wurde, dass die nachgelieferte Alkoholmenge den Druck aufrecht erhielt.

Tabelle 26: Wasserabspaltung von Aethanol mit Montmorillonit in einer Durchlaufapparatur.

Katalysatorvolumen : 100 ccm

Reaktionstemperatur : 290 - 300°

Druck atm	Alkohol ccm/h	Umsatz zu		
		Aethylen %	Aether %	Total %
250	1600	2,5	29,5	40
	800	5,6	38,5	50
	400	24	46	80
	200	31	34	75
500	235	21,5	35	75

Die Tabelle 26 zeigt, dass die Aethylenausbeute mit einer Verlängerung der Kontaktzeiten ansteigt, während die Aetherausbeute ungefähr konstant bleibt, was beweist, dass der Aether auch hier nur als Zwischenstufe auftritt. Auf dem Produkt schieden sich kleine Mengen von öligen Polymerisationsprodukten von Aethylen ab.

Nach Gebrauch sind die Katalysatoren grün, blau bis tiefschwarz gefärbt, doch gelang es nicht, hier irgendwelche Metallionen nachzuweisen. Die Färbung kann also nur durch Einlagerung von organischen Stoffen in das Schichtgitter hervorgerufen worden sein oder durch Bildung von organischen Derivaten des Montmorillonites.

Bei der Wasserabspaltung unter Druck ist bemerkenswert, dass die oxydischen Katalysatoren sozusagen keine Aethylenbildung zeigten, während die sauren Katalysatoren z. T. recht gute Ausbeuten lieferten.

Bei den Oxyden scheint die Temperatur, die in unserem Falle auf 300° beschränkt war, schon unter Normaldruck etwas niedrig. So ist es verständlich, dass durch die Druckerhöhung, die hier weitgehend auf Adsorptions- und Desorptionsvorgängen beruhende Dehydratation weiter gehemmt wird.

Eine Erklärung der relativ guten Wirkung der sauren Katalysatoren kann durch den auf einer Esterbildung basierenden Reaktionsmechanismus gegeben werden. Diese rein chemischen Vorgänge werden durch den Druck nicht beeinflusst.

2. Dehydratation von Aethanol unter normalem Druck

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Phosphaten, aber vor allem ihre z. T. sehr guten wasserabspaltenden Eigenschaften liessen es als nötig erachten, einige Vertreter dieser Gruppe bei normalem Druck noch genauer zu prüfen.

In einer gebräuchlichen Dehydratationsapparatur wurden diese bei verschiedenen Kontaktzeiten an der Dehydratation von Aethylalkohol zu Aethylen getestet. Wenn bei 300° noch eine zu starke Hydratation des Katalysators vorlag, wurden die Versuche bei 330° ausgeführt.

Nickelmetaphosphat wurde bei 330° bei steigenden Kontaktzeiten untersucht. Es traten gewisse Ermüdungserscheinungen auf, doch waren die Resultate oberhalb 2 sek. Kontaktzeit befriedigend.

Cadmium-metaphosphat zeigte ebenfalls gute Dehydratationseigenschaften, aber seine Wirkung liess rasch nach.

Strontium- und Bariumpolyphosphat zeigten so starke Ermüdungserscheinungen, dass sich ihre Anwendung nicht empfiehlt. Auch wurden, im Gegensatz zu den Tetrametaphosphaten, viel kleinere Aethylenreinheiten gefunden, was auf Crackung und Dehydrierung zurückzuführen ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die kondensierten Phosphate mit steigender Kontaktzeit bessere Aethylenausbeuten zeigen, der günstige Bereich liegt oberhalb 2 Sekunden.

Auffallend ist, dass die Metaphosphate mit vermutlich ringförmiger Struktur wie Nickel- und Cadmiummetaphosphat besseres Verhalten zeigen als die Polyphosphate mit kettenförmigem Bau wie Strontiumpolyphosphat und Bariumpolyphosphat.

Tabelle 27: Dehydratation von Aethanol mit kondensierten Phosphaten

Katalysator	KZ sek.	Aethylen Ausbeute %	Aethylen Reinheit %	Alkohol- Umsatz %
Nickelmeta- phosphat	1	50,0	98,7	57,5
	1,6	61,4	98,4	66,7
	2,1	86,2	99,4	93,9
Cadmiummeta- phosphat	0,4	55,6		61,4
	0,7	73	86	79,4
	0,9	84		97,2
	2,2	80	87	99,5
Strontiumpoly- phosphat	0,8	32,1	>99	33,4
	2,1	45,7		49,9
	2,1	83,2		-
Bariumpoly- phosphat	0,4	5,7	>99	7,1
	2,0	20,2		24,1
	2,1	71,7		-

Auch die beiden zur Verfügung stehenden Montmorillonite zeigten ein sehr unterschiedliches Verhalten. Während der Katalysator KSF0 bei Temperaturen bis 350° fast kein Aethylen bildet, zeigte KIOSF das folgende Resultat:

Tabelle 28: Dehydratation von Aethanol mit Montmorillonit

Temperatur °C	KZ sek.	Umsatz zu		
		Aether %	Aethylen %	Total %
285	4,6	-	95,4	97,5
	4,0	-	94,8	96,8
	2,7	2,8	72,8	77,0
	1,3	16,2	47,1	63,3
	0,9	28,5	30,5	59,0
300	1,50		90	
	0,85		53	
350	5,3		98	100
	3,6		96	100
	2,0		93	100
	1,2		80	100

Aus der Tabelle 28 geht hervor, dass der Katalysator als Wasserabspalter sehr gut geeignet ist.

Die bei der Dehydratation unter Druck festgestellten Färbungen des Katalysators wurden hier nicht beobachtet. Nach längerem Gebrauch war der Katalysator grau bis schwarz, was wahrscheinlich auf Kohlenstoffausscheidung zurückzuführen ist.

II. Carbonylierung von Aethylalkohol

1. Versuche mit wasserabspaltenden Katalysatoren ohne spezifische Kohlenoxydüberträger.

Bei der Besprechung der Literatur konnte gesehen werden, dass es möglich sein muss, bei hohen Drucken mit wasserabspaltenden Katalysatoren Kohlenoxyd an Alkohole anzulagern ohne spezifische Kohlenoxydüberträger, d. h. ohne Carbonyle oder carbonylbildende Stoffe.

Auf Grund der bei den Wasserabspaltungsversuchen gemachten guten Erfahrungen wurde Nickelmetaphosphat als Katalysator für die Kohlenoxydanlagerung an Aethanol verwendet. Bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 295° , wo nach den Erkenntnissen des ersten Kapitels unabhängig vom Druck bei einem Reaktionsverlauf über das Aethylen eine optimale Propionsäurebildung zu erwarten war, wurde bei steigendem Druck die Dehydratation von Aethanol und die Anlagerung von Kohlenoxyd verfolgt. Durch Vergrößerung des Alkoholansatzes und gleichzeitiges Erhöhen des Kohlenoxydanfangsdruckes konnte der erreichbare Maximaldruck bei konstantem Ansatzverhältnis gesteigert werden.

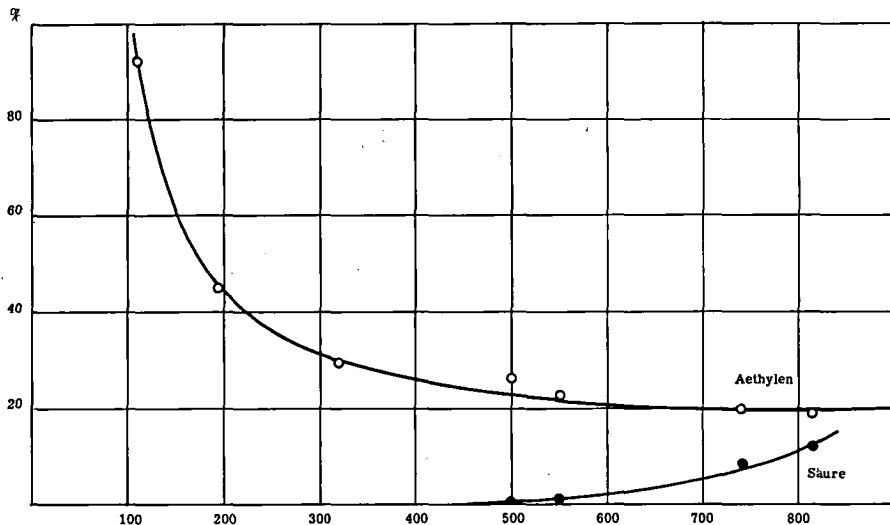
Aus Tabelle 29 und der zugehörigen Figur 13 kann entnommen werden, dass die Aethylenbildung mit steigendem Druck zurückgeht, dass sie aber oberhalb ca. 600 atm einen konstanten Wert annimmt. Hier beginnt die Bildung von Propionsäure, welche dem beobachteten Druckabfall direkt proportional ist. Auffallend ist die grosse Verlängerung der Carbonylierungszeit, d. h. der Dauer des Druckabfalles mit steigendem Gesamtdruck. Die Aethylenbildung, welche durch den Druck immer stärker gehemmt wird, ist also die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Kohlenoxydanlagerung an Aethanol.

Nachdem sich in den vorausgehenden Versuchen gezeigt hatte, dass der Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 300° noch Wasser aufnimmt, wurde angenommen, dass die schlechte Säurebildung eine Folge des dadurch entstandenen Wassermangels sei. Durch einen Zusatz von Wasser zum vorgelegten Alkohol wurde nun dafür gesorgt, dass der Wasserpartialdruck nicht zu klein wurde. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass bei konstanter Reaktionstemperatur und konstantem Arbeitsdruck nur das Verhältnis Wasser : Alkohol verändert wurde.

Tabelle 29 : Einfluss des Druckes bei der Kohlenoxydanlagerung an Äthylalkohol

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm ; Temperatur 295°
 Katalysator : Nickelmelaphosphat 10 ccm (Trocknungstemp. 250°)

Anfangsdruck	atm	43	100	199	250	360	440	475
Arbeitsdruck	atm	110	195	320	500-480	550-460	740-550	815-450
Alkoholanfang	mMol	171	343	514	565	686	600	686
Versuchsdauer	h	6	6	6	15	6	21	21
Reaktionszeit	h	-	-	-	-	2,5	8	14
Endgas	N-Lit	5,5	8,7	12,6	18	20,8	21,5	15,5
Äthylen	mMol	158	152	148	145	158	120	130
Propionsäure	mMol	-	-	-	3,5	8	50	86
Äthylen	%	92,5	45	29,5	25,6	23	20	19
Säureausbeute	%	-	-	-	0,5	1,2	8,3	12,0



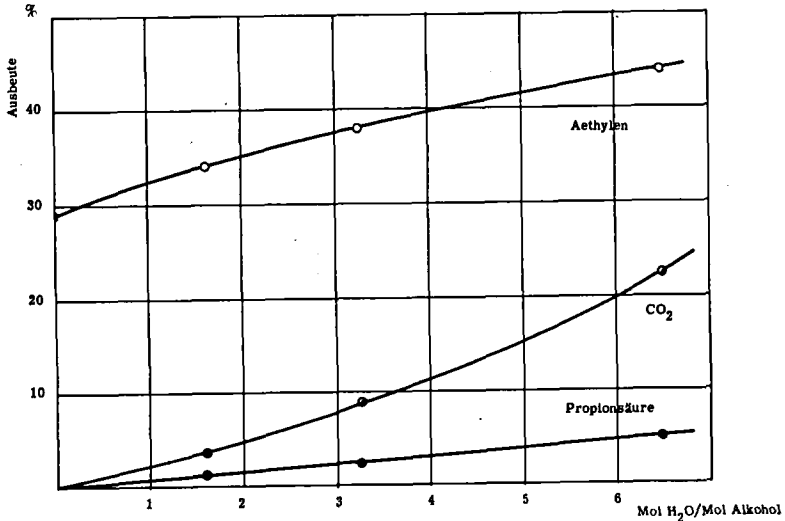
Figur 13: Carbonylierung von Aethanol als Funktion des Druckes

Tabelle 30: Propionsäurebildung als Funktion des Wasserzusatzes.

Autoklav : Silberauskleidung, 96 ccm
 Katalysator : Nickelmetaphosphat "250⁰", 10 ccm
 Temperatur : 295⁰
 Molverhältnis Alkohol/Kohlenoxyd = 1 : 1
 Anfangsdruck : 200 atm

Wasser/Alkohol		0,0	1,63	3,25	6,5
Alkohol	mMol	514	402	343	309
Kohlenoxyd	mMol	426	402	343	309
Wasser	mMol	0	666	1111	2000
Betriebsdruck	at	320	390	350	360
Endgas	N-Lt	12,6	13,4	12,0	9,8
Aethylen	mMol	148	137	130	132
Kohlendioxyd	mMol	-	15	30	70
Propionsäure	mMol	-	7	9,5	15
Ausbeute					
Aethylen	%	29	34	38	43
Säure	%	-	1,7	2,75	5,0

Aus der Tabelle 30 und der Figur 14 lässt sich erkennen, dass die Propionsäurebildung mit steigendem Wasserzusatz zunimmt, Auffallend ist, dass sich die Säurebildung nicht durch einen Druckabfall äusserte, was auf den hohen Wasserpartialdruck zurückzuführen ist. Bei der Betrachtung der Endgaszusammensetzungen tritt die Steigerung des Kohlendioxydgehaltes mit dem Wasserzusatz hervor. Diese ist eine Folge der Verschiebung des Wassergleichgewichtes durch den erhöhten Wasserpartialdruck.



Figur 14: Einfluss des Wasserzusatzes

Auffallend bei diesen Versuchen ist, dass die Propionsäurebildung bei Zusatz von Wasser schon bei viel niedrigeren Drucken eintritt. Es wurde vermutet, dass dies unter dem Einfluss von Nickelcarbonyl geschehe, doch wurde in keinem Falle eine Bildung von Nickelcarbonyl am Nickelmetaphosphat beobachtet. Die Kohlenoxydanlagerung vollzieht sich auch hier ohne einen spezifischen Kohlenoxydüberträger.

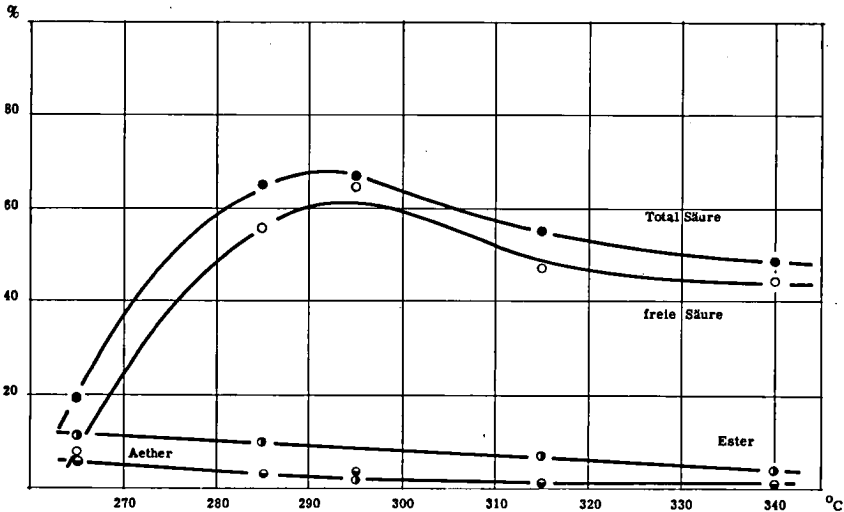
2. Versuche mit Metaphosphaten unter Zusatz von Nickelcarbonyl.

Das Ziel der folgenden Versuche war, durch Zusatz von Nickelcarbonyl die oben beobachtete Bildung von Propionsäure zu verstärken und bei den zur Carbonylierung von Aethylen nötigen Temperaturen in Gang zu bringen. Der wasserabspaltende Katalysator wurde wie oben in den Gasraum gehängt,

während das Nickelcarbonyl wegen seiner äusserst grossen Flüchtigkeit zur genauen Dosierung als 5 Mol-%ige Lösung mit dem Alkohol vorgelegt wurde.

a) Bildung von Propionsäure in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen.

Als erstes galt es nun abzuklären, ob sich bei der Carbonylierung von Aethanol über die Olefinstufe der bei Aethylen beobachtete Temperatureinfluss ebenso stark geltend mache.



Figur 15: Carbonylierung von Aethanol als Funktion der Temperatur

Aus der Tabelle 31 und der Figur 15 ersieht man analog zur Carbonylierung von Aethylen ein ausgeprägtes Temperaturoptimum, wobei auch ähnliche Totalausbeuten erhalten wurden, während die Bildung von Carbonsäureester mit steigender Temperatur zurückgeht, was wahrscheinlich auf den bei höheren Temperaturen herrschenden höheren Druck zurückzuführen ist. Die Aetherbildung nimmt, wie bei den Dehydratationsversuchen mit steigender Temperatur ab. Die Nebenreaktionen treten bei steigender Temperatur immer stärker in Erscheinung.

Es war noch die Frage abzuklären, wieweit der Arbeitsdruck die Carbonylierung von Alkohol beeinflusst. Bei einer konstanten Reaktionstemperatur von 295⁰ zeigten sich bei steigendem Druck folgende Resultate: die Esterbildung geht, wie vermutet wurde, mit steigendem Druck zurück und wird oberhalb 500 atm nicht mehr beobachtet.

Tabelle 31: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Kohlenoxydanlagerung an Aethanol.

Autoklav : Silberauskleidung, 96 ccm
 Katalysator : Nickelmetaphosphat "250^o", 10 ccm
 Nickelcarbonyl 5 Mol-%
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Kohlenoxydanfangsdruck: 300 atm

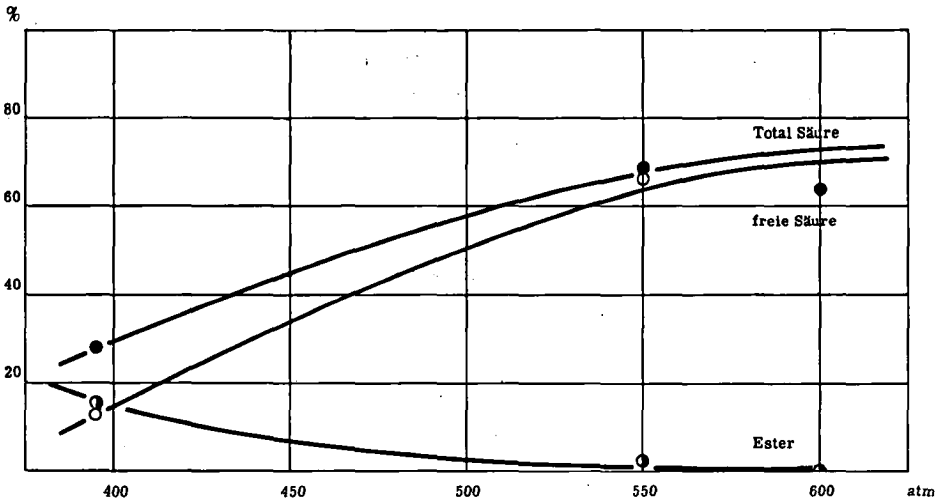
Temperatur °C	265	285	295	315	340
Betriebsdruck atm	480-300	550-300	550-300	570-410	600-420
Carbonylierzeit h	17	20	30	15	15
Gasmenge N-Lt	9,8	8,5	10,0	9,5	12,0
Kohlendioxyd mMol	9	23	31	13	51
Aethylen mMol	7	15	2	7	8
Kohlenoxyd mMol	394	329	348	312	344
Restgas mMol	24	49	65	45	135
Ausbeute:					
Aether %	6	3,9	2,6	1,9	1,8
freie Säure %	8	55,5	65	47,5	44,7
Ester %	11,5	10	2	7,8	4
Gesamtsäure %	19,5	65,5	67	55,3	48,7

Die Gesamtausbeute steigt im Bereich unterhalb 500 at noch etwas an, nimmt aber dann einen konstanten Endwert an, was in Tabelle 32 und Figur 16 ersichtlich ist.

Tabelle 32: Einfluss des Druckes auf die Kohlenoxydanlagerung an Alkohol.

Autoklav : Silberauskleidung, 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Katalysator : Nickelmetaphosphat "250^o", 10 ccm
 Nickelcarbonyl 4,3 g = 5 Mol-%
 Temperatur : 295^o

Anfangsdruck atm	250	300	350
Maximaldruck atm	390	550	600
Druckabfall atm	120	250	180
Reaktionszeit h	20	30	30
Ausbeute:			
Aethylen %	1,3	0,9	2,1
Aether %	29	3	-
freie Säure %	13	65	63
Ester %	15	2	-
Total Säure %	28	67	63
Umsatz %	59	71	65



Figur 16 : Carbonylierung von Aethanol als Funktion des Druckes

b) Einfluss der Calzinierungstemperatur des Katalysators auf die Propionsäurebildung.

Bei den bisherigen Versuchen war der Katalysator einheitlich bei 250^o getrocknet worden und so in der Propionsäuresynthese verwendet worden. Obschon z. T. gute Resultate erzielt wurden, war das Verhalten des Katalysators doch nicht befriedigend, indem das Gefüge durch die entstehenden Produkte zerstört wurde, ja sogar bis zur freien Phosphorsäure abgebaut wurde.

In einigen Vorversuchen wurde festgestellt, dass mit steigender Calzinierungstemperatur die Beständigkeit gegen Wasserdampf und kochende verdünnte Propionsäure zunimmt, die Wasserlöslichkeit abnimmt. Die Proben wurden während 3 Stunden in 10 %iger Propionsäure am Rückfluss gekocht.

Tabelle 33: Einfluss der Calzinierungstemperatur auf die Hydrolyse von Nickelmetaphosphat.

Calzinierungstemp.	Verhalten
250 ^o	starker Angriff, Schlamm Bildung
300	mässiger Angriff
350	sehr schwacher Angriff
400	kein Angriff
450	kein Angriff

Bei den folgenden Versuchen handelte es sich nun darum, festzustellen, wieweit die Aktivität und Beständigkeit bei der Propionsäuresynthese von der Calzinierungstemperatur abhängen.

Aus der Tabelle 34 und der Figur 17 geht hervor, dass wohl die Haltbarkeit des Katalysators in der Synthese von Propionsäure mit steigender Calzinierungstemperatur verbessert wird, dass aber die Aktivität als Wasserabspalter stark abnimmt. Oberhalb 400⁰ zeigt der Katalysator in steigendem Masse dehydrierende Eigenschaften.

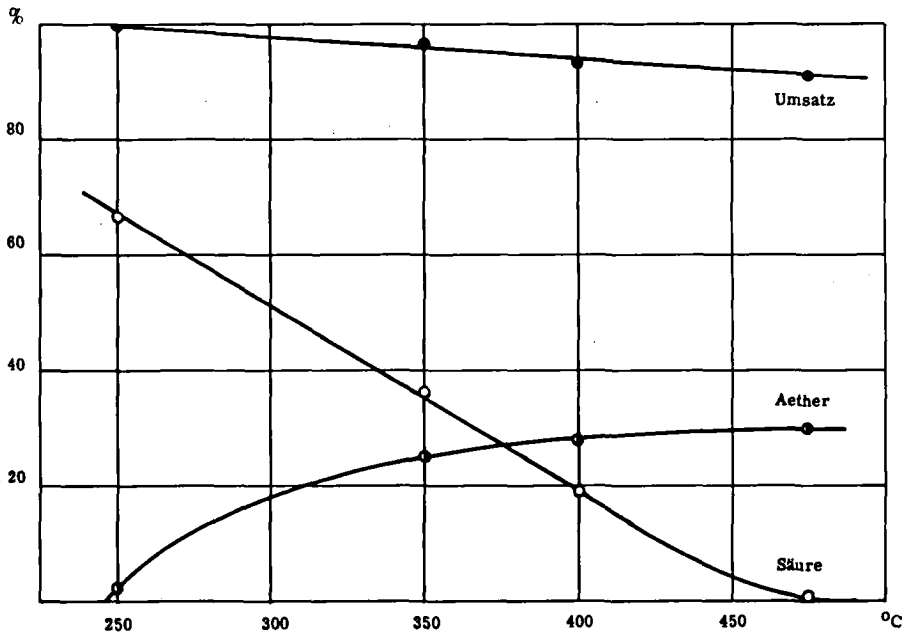
Tabelle 34: Aktivität von Nickelmetaphosphat verschiedener Calzinierungstemperaturen

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Katalysator : Nickelmetaphosphat 10 ccm
 Nickelcarbonyl 5 Mol-%

Anfangsdruck Kohlenoxyd: 300 atm

Calzinierungs- temperatur	°C	250	350	400	475
Betriebsdruck	atm	550- 300	530- 250	510- 230	480- 240
Reaktionszeit	h	30	20	20	16
Gase	N-Lt	10,0	7,2	7,45	8,0
Aethylen	mMol	2	11	60	14
Kohlendioxyd	mMol	31	8	30	163
Kohlenoxyd	mMol	348	260	190	57
Gasrest	mMol	65	42	45	123
Ausbeuten:					
Aether	%	2,6	25	28	30
Propionsäure	%	64,5	33	16	1
Ester	%	2	3,3	3	-
Total Säure	%	66,5	36,3	19	1
Umsatz	%	100	96,7	93,3	91,2

Durch die Behandlung eines bei 350⁰ getrockneten Metaphosphates mit Wasserdampf bei 300⁰ gelang es, die Beständigkeit zu erhöhen, aber die Ausbeute an Propionsäure wurde durch diese Behandlung, wahrscheinlich durch Hydrolyse und Flüchtigkeit der freigesetzten Säuren, wesentlich verschlechtert.



Figur 17: Einfluss der Calciniertemperatur des Katalysators auf die Carbonylierung von Aethanol.

c) Katalytische Aktivität verschiedener Metaphosphate

Im Anschluss an obige Versuche wurden noch einige andere Metaphosphate auf ihre Beständigkeit und katalytische Aktivität in der Propionsäuresynthese untersucht. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden sie einheitlich bei 350^o getrocknet.

Aus der Tabelle 35 zeigt sich eine steigende Ausbeute in der Reihenfolge freie Phosphorsäure - Cadmiummetaphosphat - Nickelmetaphosphat - Cadmium-Strontium-Barium - Mischphosphat. In bezug auf die Beständigkeit sind Cadmium und das Mischphosphat der freien Säure und dem Nickelphosphat überlegen.

Tabelle 35: Carbonylierung von Aethanol mit verschiedenen Phosphaten

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Anfangsdruck Kohlenoxyd : 300 atm
 Reaktionstemperatur : 295⁰
 Katalysator : Dehydratationskat. 10 ccm
 Nickelcarbonyl 5 Mol-%

Katalysator:		Phosphor- säure	Kondensierte Phosphate		
			Cadmium	Nickel	Gemisch
Arbeitsdruck	atm	480-260	510-270	530-250	530-250
Reaktionszeit	h	23	20	20	20
Gase	N-Lt.	9,4	9,1	7,2	8,75
Kohlendioxyd	mMol	28	18	8	31
Aethylen	mMol	140	14	11	35
Kohlenoxyd	mMol	175	48	260	265
Gasrest	mMol	47	325	42	59
Total Säure	mMol	45,4	150	173	270
Säureausbeute	%	9	30	36,5	54
Beständigkeit		schlecht	gut	mittel	gut

3. Carbonylierung von Aethylalkohol mit Metaphosphat unter Zusatz von Nickelpropionat.

Die mit Nickelcarbonyl erreichten Resultate stimmen bei Aethylen und Aethanol ziemlich gut überein. Da beim Aethylen mit Nickelpropionat aber weit bessere Ausbeuten erreicht worden waren, wurden die Versuche mit Aethylalkohol auch auf Propionat ausgedehnt.

Wie die Versuche der nachfolgenden Tabelle 36 zeigen, sind die Ausbeuten infolge der ungenügenden Carbonylbildung in der Grössenordnung, die auch ohne Propionatzusatz erreicht wird. Auch ein Zusatz von Wasser beförderte die Carbonylbildung nicht.

Tabelle 36 : Einfluss des Propionatzusatzes

Autoklav	:	Silberauskleidung 96 ccm
Alkoholansatz	:	29,7 ccm = 500 mMol
Anfangsdruck Kohlenoxyd	:	240 atm
Reaktionstemperatur	:	295 ⁰
Katalysator	:	Nickelmetaphosphat "250 ⁰ ", 10 ccm + Nickelpropionat

Nickelpropionat g	0	1	2	5
Nickelpropionat Mol%	0	0,4	0,8	2
Arbeitsdruck atm	320	500	450-340	385-360
Säureausbeute %	0	0,5	5,5	6
Wasserzusatz g	-	-	20	-
Carbonylbildung	-	-	Spur	Spur

4. Carbonylierung von Aethanol mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl

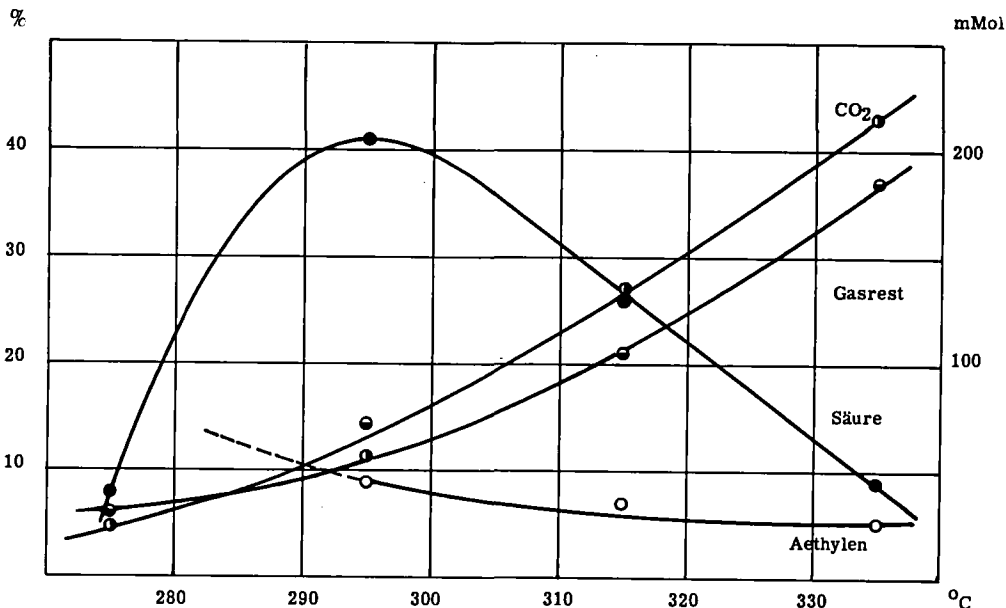
Die bisherigen Kohlenoxydanlagerungen an Alkohole mit kondensierten Phosphatén als Dehydratationskatalysatoren führten zwar zu recht guten Ausbeuten, doch hatten die Katalysatoren im allgemeinen eine nur sehr kurze Lebensdauer. Deshalb wurde in den folgenden Versuchen Montmorillonit als Katalysator verwendet, der sich bei 300⁰ als guter Wasserabspalter von grosser Beständigkeit erwiesen hatte. Die Untersuchungen wurden auf den besseren Typ "KIOSF" beschränkt.

a) Propionsäurebildung als Funktion der Reaktionsbedingungen.

Bei der Carbonylierung von Aethylen war festgestellt worden, dass die Ausbeute an Propionsäure in erster Linie eine Funktion der Temperatur ist. Verläuft die Kohlenoxydanlagerung an Alkohole nun auch über die Olefine, so ist hier eine analoge Abhängigkeit zu erwarten, wie sie bei den Phosphatkatalysatoren beobachtet werden konnte. Sie muss auch bei den Montmorilloniten auftreten, wenn derselbe Mechanismus vorliegt.

Bei der Betrachtung der Tabelle 37 und Figur 18 fällt vor allem auf, dass bei niederen Temperaturen die Wasserabspaltung noch stark auf der Seite des Aethers liegt und dass die Aethylenbildung und zwangsläufig die Säureausbeute

unbedeutend sind. Bei $290 - 300^{\circ}$ ist dann wie bei allen anderen Katalysatoren, ein Optimum festzustellen, die totale Säureausbeute beträgt aber nur 40 %. Bei höheren Temperaturen steigen die Nebenreaktionen stark an, deren Folge beträchtliche Mengen Kohlendioxyd und ein grosser Gasrest sind. Die Bildung von Propionsäureestern ist nicht mehr zu beobachten, hingegen fallen bei Temperaturen über 300° ölige bis harzartige Polymerisationsprodukte an.



Figur 18: Aethanolcarbonylierung als Funktion der Reaktions-
temperatur.

Der Katalysator geht im Gegensatz zu den kondensierten Phosphaten unverändert aus der Reaktion hervor. Erst nach längerem Gebrauch werden die Körner infolge des Wasserverlustes spröde und gegen mechanische Beanspruchung empfindlich. Ferner zeigen sich grün bis tiefblaue Färbungen, die auf Molekülverbindungen organischer Natur zurückzuführen sind. Das Vorhandensein von noch freiem Aethylen zeigt, dass das Nickelcarbonyl durch den festen Katalysator adsorbiert wird, oder bei höheren Temperaturen infolge des relativ niederen Druckes zersetzt wird.

Tabelle 37: Einfluss der Temperatur bei der Aethercarbonylierung mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm
 Alkoholansatz : 27,7 ccm = 500 mMol
 Kohlenoxydanfangsdruck: 300 atm
 Katalysator : Montmorillonit 10 ccm
 Nickelcarbonyl 5 Mol-%

Temperatur °C		275	295	315	335
Arbeitsdruck atm		460-220	460-160	480-200	560-300
Carbonylierungszeit h		20	20	20	20
Gase N-Lt		5,8	5,7	7,7	10,8
Kohlendioxyd mMol		24	57	135	215
Aethylen		-	45	35	26
Kohlenoxyd		210	85	65	65
Gasrest		30	72	110	185
Ausbeuten:					
Aether mMol		170	15	15	-
Propionsäure %		8	31	26	9
Ester		-	10	-	-
Total Säure		8	41	26	9

Zum Studium des Druckeinflusses auf die Kohlenoxydanlagerung an Aethanol wurde die Versuchsanordnung so gewählt, dass bei konstanter Temperatur der Druck nach einem Abfall von 20 atm durch Nachpressen von Kohlenoxyd wieder auf den gewünschten Wert gebracht werden konnte.

Die Versuche in Tabelle 38 und Figur 19 zeigen, dass durch eine Erhöhung des Druckes die Bildung von Propionsäureester zugunsten der freien Säure zurückging, während die totale Säureausbeute einen annähernd konstanten Wert von 40 - 45 % annahm. In den Endgasen konnte kein Aethylen mehr nachgewiesen werden und eine Nickelabscheidung wurde nicht mehr beobachtet.

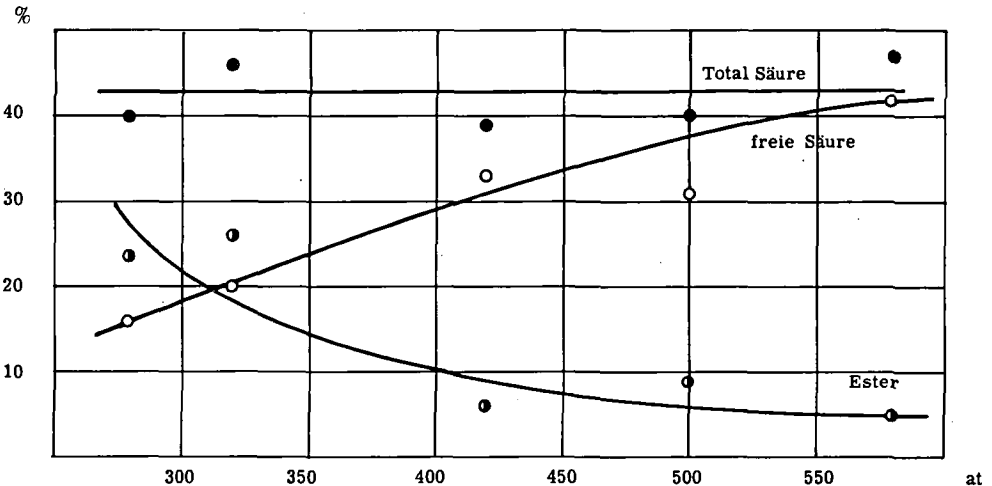
Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die unvollständige

Carbonylierung in der vorausgehenden Versuchsreihe auf eine Zersetzung des Nickelcarbonyls zurückzuführen ist. Die Nebenreaktionen auf Grund des Wassergasgleichgewichtes nehmen mit dem Druck zu, während die Aetherbildung als Zwischenreaktion durch den Druck kaum beeinflusst wird.

Tabelle 38: Einfluss des Druckes bei der Carbonylierung von Aethanol mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl.

Autoklav : Silberauskleidung, 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Temperatur : 295^o; Versuchsdauer : 24 Std.
 Katalysator : Montmorillonit 10 ccm; Nickelcarbonyl 5 Mol-%

Anfangsdruck atm		150	200	250	300	300
Arbeitsdruck atm		280	320	420	500	580
Gase	N-Lt.	9,8	9,0	12,9	14,8	17
Kohlendioxyd	mMol	7		70	175	
Aethylen	mMol	-		-	-	
Kohlenoxyd	mMol	380		480	270	
Gasrest	mMol	50		28	210	
Aether	mMol	50	30	65	40	?
Propionsäure	%	16	20	33	31	42
Ester	%	24	26	6	9	5
Total Säure	%	40	46	39	40	47



Figur 19: Aethanolcarbonylierung als Funktion des Arbeitsdruckes

Reaktor ein ebenfalls auf 300° geheizter Abscheider angefügt wurde, durch dessen oben angebrachtes Ablassventil nur gasförmige Produkte entweichen konnten.

Da dieser Versuch aber keine höheren Säureausbeuten zeigte, war also erwiesen, dass sich die Carbonylierung in der Gasphase abspielt, sofern mit Nickelcarbonyl als Kohlenoxydüberträger gearbeitet wird. Wird aber mit Nickelpropionat gearbeitet, so ist, wie schon früher festgestellt wurde, die flüssige Phase zur Bildung des Nickelcarbonyls notwendig.

Tabelle 40 : Kohlenoxydanlagerung von Aethanol in flüssiger Phase mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl

Alkohol ccm/h	Endgas Liter/h	Aethylen %	Umsatz zu Propionsäure %	Total %
40	60	20	12	40

5. Carbonylierung von Aethanol mit Montmorillonit und Nickelpropionat

Wie in den vorausgehenden Versuchen festgestellt werden konnte, sind die schlechten Säureausbeuten nicht nur auf eine unvollständige Wasserabspaltung, sondern auch, da oft noch freies Aethylen vorhanden war, auf eine mangelhafte Kohlenoxydanlagerung oder Aethylenverluste infolge der Nebenreaktionen, zurückzuführen.

Der Vergleich der Aethylencarbonylierung mit Nickelcarbonyl und Nickelpropionat als Katalysatoren zeigte bei Propionat viel höhere Säureausbeuten, da die Nebenreaktionen nicht so stark in Erscheinung traten.

Die folgenden Versuche sollten zeigen, dass auch bei der Anwendung von Propionat neben Montmorillonit die Aethylenverluste kleiner werden.

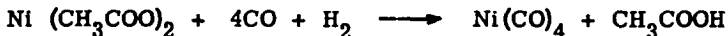
Unter Berücksichtigung der bei der Aethylencarbonylierung gemachten Erfahrung, dass auch bei der Katalyse mit Propionat eine Bildung von Nickelcarbonyl notwendig ist, wurde hier nun versucht, diese Carbonylbildung zu befördern.

Tabelle 41: Carbonylierung von Aethanol mit Nickelcarbonyl
bezw. Nickelpropionat.

Autoklav : Silberauskleidung 96, 2 ccm
 Alkoholansatz : 29, 7 ccm = 500 mMol
 Temperatur : 295^o
 Kohlenoxydanfangsdruck : 300 atm
 Reaktionszeit : 24 Std.
 Dehydratationskatalysator : Montmorillonit, 10 ccm

Carbonylierungskat.		Ni(CO) ₄	Ni-Prop.	Ni-Prop.
Katalysatorkonz.	Mol %	5	1	1
Arbeitsdruck	atm	500	600-400	640-400
Gase	N-Lt.	14, 75	11, 1	12, 9
Kohlendioxyd	mMol	175	20	
Aethylen	mMol	-	-	
Kohlenoxyd	mMol	270	430	
Gasrest	mMol	210	45	
Propionsäureausbeute	%	40	49	59

Aus der Reaktionsgleichung



ist ersichtlich, dass neben dem Kohlenoxyd noch Wasserstoff vorhanden sein muss, welcher aus der Wassergasreaktion stammt, und daher nur in Anwesenheit von Wasser gebildet werden kann. Ausserdem musste das Nickelpropionat in dissoziierter Form, d. h. in flüssiger Phase vorhanden sein. Deshalb wurde in einem ersten Versuch (vergl. Tabelle 42) Wasser zugesetzt, in der Absicht, die flüssige Phase zu gewährleisten und die Wasserstoffbildung durch das Wassergasgleichgewicht zu fördern. Es wurde aber keine bessere Säureausbeute beobachtet, d. h. das aus dem Alkohol abgespaltene Wasser genügt schon für die Carbonylbildung.

In einem weiteren Versuch wurde dem Kohlenoxyd von Anfang an 10 % Wasserstoff zugesetzt, was aber auf die Säurebildung wiederum keinen Einfluss hatte.

Wurde aber Kohlendioxyd zugesetzt, so dass das Wassergasgleichgewicht im entgegengesetzten Sinne verschoben wurde, bildete sich nur sehr wenig Wasserstoff und demzufolge nur Spuren von Nickelcarbonyl, weshalb noch freies Aethylen und eine schlechte Säureausbeute festzustellen waren.

Tabelle 42: Förderung und Hemmung der katalytischen Wirksamkeit von Nickelpropionat.

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm
 Alkoholansatz : 29,7 ccm = 500 mMol
 Kohlenoxyd-Anfangsdruck : 300 atm
 Reaktionstemperatur : 295^o
 Reaktionszeit : 24h
 Dehydratationskatalysator : Montmorillonit, 10 ccm
 Carbonylierungskatalysator : Nickelpropionat, 1 Mol%

Zusatz Menge	-	Wasser 9 g	H ₂ 30 atm	CO ₂ 5 g
Arbeitsdruck atm	600-400	460-420	560-340	600-460
Gase N-Lt.	11,1	12,7	11,6	16,45
Kohlendioxyd mMol	20	23	30	45
Aethylen mMol	-	-	-	11
Kohlenoxyd mMol	430	500	385	650
Gasrest mMol	45	45	105	33
Säureausbeute %	48	48	52	25

III. Carbonylierung höherer Alkohole.

Es soll in den folgenden Versuchen durch die Kohlenoxydanlagerung an höhere Alkohole gezeigt werden, dass bei einem Reaktionsverlauf über die Olefinstufe ein Zusammenhang zwischen Wasserabspaltungstendenz des Alkohols und der Säureausbeute besteht. Mit anderen Worten sind bei den sekundären Alkoholen, die sich durch besonders leichte Wasserabspaltung auszeichnen, grössere Ausbeuten zu erwarten als bei den primären und tertiären.

Die folgenden Alkohole wurden in die nächsthöheren Carbonsäuren übergeführt:

Methylalkohol
Aethylalkohol
n- und iso-Propylalkohol
n-, iso-, sek. - und tert.- Butylalkohol

wobei nach der Theorie beim Isopropanol und beim sekundären Butanol besonders hohe Ausbeuten zu erwarten waren. Die bei den Untersuchungen mit Aethanol ermittelten günstigsten Arbeitsbedingungen wurden auf die anderen Alkohole übertragen.

Aus der Tabelle 43 lassen sich die folgenden interessanten Resultate ableiten: Anlagerung von Kohlenoxyd an Methylalkohol zu Essigsäure kann unter den für die übrigen Alkohole gültigen Bedingungen nicht durchgeführt werden, da die Dehydratation mit Montmorillonit nur bis zum Dimethyläther verläuft.

Die Bildung von Propionsäure durch Kohlenoxydanlagerung an Aethylalkohol wurde im vorausgehenden Kapitel eingehend untersucht und lieferte eine 40 - 45 %-ige Ausbeute.

Die Kohlenoxydanlagerung an Propylalkohol zu Buttersäuren ergab beim normalen Alkohol eine Ausbeute von 47 %, beim Isopropylalkohol erwartungsgemäss etwas mehr, nämlich 53 %.

Bei der Synthese von C_5 -Carbonsäuren aus den Butylalkoholen zeigte das sekundäre Butanol weitaus die grösste Ausbeute von 67 %. Der normale Alkohol ergab rund 45 %, während der tertiäre und auch der iso-Alkohol, der als primärer Alkohol anzusehen ist, noch tiefer lagen. Bei diesen

Tabelle 43: Kohlenoxydanlagerung an höhere Alkohole mit Montmorillonit und Nickelcarbonyl als Katalysatoren.

Autoklav : Silberauskleidung 96 ccm ; Kohlenoxydanfangsdruck 300 atm
 Katalysatoren : Montmorillonit 10 ccm, Nickelcarbonyl 5 Mol-%

Alkohol	Methyl	Aethyl	n-Propyl	Iso-Propyl	n-Butyl	sek. Butyl	tert. Butyl	Iso-Butyl
Ansatz mmol	500	500	320	310	500	500	500	500
Reaktionszeit h	24	24	7	8	18	15	24	24
Arbeitsdruck atm	500-260	580-320	570-300	540-280	650-360	600-320	600-500	400-280
Säurereausbeute %	-	40	48	52	43	68	20	4, 5
Katalysator-Beständigkeit	gut	gut	gut	gut	mittel	schlecht	schlecht	schlecht

letzteren Alkoholen, welche schon recht beachtliche sterische Gebilde darstellen, zeigte sich nun, dass der Katalysator Montmorillonit nicht mehr geeignet ist, da er durch solche Moleküle richtiggehend zersprengt wird.

Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass bei den normalen aliphatischen Alkoholen, ausser bei Methanol, unter den optimalen Arbeitsbedingungen bezüglich Ausbeuten keine starken Unterschiede auftreten. Auch die Reaktionszeiten sind, da ja die Wasserabspaltung die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist, ungefähr gleich. Als Nebenprodukte treten in Analogie zu dem bei Aethanol gefundenen Aethan die Alkane auf. Propan konnte in der Gasanalyse, Butan im leichtflüchtigen Produkt gefunden werden.

Die sekundären Alkohole zeigen eine rund 20 % höhere Ausbeute infolge der leichteren Wasserabspaltung.

Die tertiären Alkohole sind infolge ihres sterischen Baues mit Montmorillonit nicht zu carbonylieren.

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.

Leer - Vide - Empty

LEBENS LAUF

Ich wurde am 20. Juli 1928 in Köln am Rhein geboren. In Luzern besuchte ich die Primarschule und das Gymnasium, das ich im Sommer 1949 mit der Maturität Typus B abschloss.

Im Herbst des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule und erwarb anfangs 1954 das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Seither arbeitete ich im anorganisch-technischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Professor Dr. A. Guyer an der vorliegenden Promotionsarbeit. Während eines Jahres war ich am selben Institut als Praktikumsassistent tätig.

Zürich, im Juli 1957.