



DE83770309

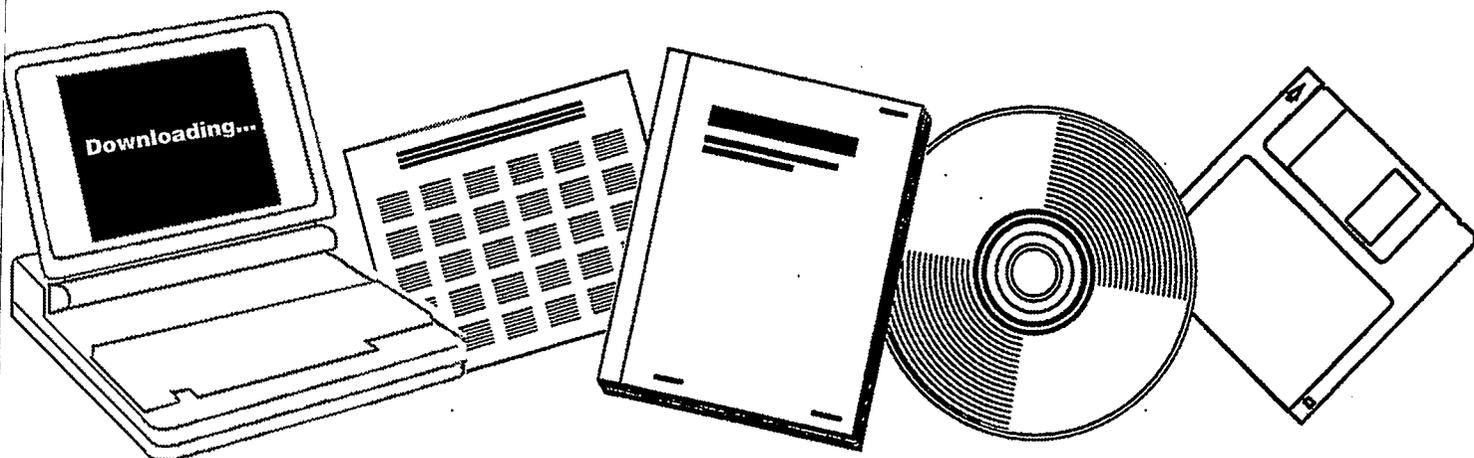
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

HOMOGENEOUS TRANSITION METAL CATALYZED CARBON MONOXIDE HYDROGENATION AND TESTS FOR ITS REALIZATION

TECHNISCHE HOCHSCHULE, AACHEN (GERMANY,
F.R.).
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTAET

20 NOV 1979



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provide the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

DE83770309



D: 8304083256

HOMOGENE ÜBERGANGSMETALLKATALYSIERTE
KOHLENMONOXID-HYDRIERUNG
UND

VERSUCHE ZUR TECHNISCHEN REALISIERUNG

NP--3770309

DE83 770309

7328555/11

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

von
Johannes Schlupp
aus Haan/Rhld.

Referent: Professor Dr. Wilhelm Keim
Korreferent: Professor Dr.-Ing. Hans Hammer
Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 1979

MASTER

NOTICE

PORTIONS OF THIS REPORT ARE ILLEGIBLE.

**It has been reproduced from the best
available copy to permit the broadest
possible availability.**

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED

JB

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. rer. nat. Wilhelm Keim, danke ich herzlich für seine stets verständnisvolle Betreuung, seine wertvollen Ratschläge und die großzügige Förderung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Professor Dr.-Ing. Hans Hammer danke ich vielmals für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn Schwerdt und Herrn Kupferschläger sowie den übrigen Mitarbeitern der Werkstätten, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Der Hermann-Schlosser-Stiftung sei für die Gewährung eines Stipendiums ebenso gedacht wie der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Inhaltsverzeichnis

	Seite	
1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Allgemeiner Teil	3
2.1	Reaktionen von Synthesegas zu höheren Alkoholen	3
2.1.1	Fischer-Tropsch-Synthesen	3
2.1.1.1	Fischer-Tropsch-Synthesen zu sauerstoffhaltigen Verbindungen	3
2.1.1.2	Mechanismen der heterogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung	11
2.1.1.2.1	Anderson-Emmett-Mechanismus	11
2.1.1.2.2	Pichler-Schulz-Mechanismus	12
2.1.2	Homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung	14
3.	Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche	21
3.1	Versuche mit Metallen der VIII. Nebengruppe als Katalysatoren	21
3.1.1	Katalysatoren	22
3.1.2	Vergleich der Aktivitäten	23
3.1.3	Vergleich der Selektivitäten	28
3.1.3.1	Selektivitäten im polaren Lösungsmittel	30
3.1.3.2	Selektivitäten im unpolaren Lösungsmittel	32
3.2	Versuche mit Cobalt-Katalysator	34
3.2.1	Einfluß der Reaktionsparameter	35
3.2.1.1	Druck	35
3.2.1.2	Sonstige Reaktionsparameter	38
3.2.2	Einfluß der Co-Katalyse	39
3.2.2.1	Zugabe von NaI	40
3.2.2.2	Zugabe von Cäsiumacetat	41
3.3	Reaktion in zwei Phasen	42
4.	Mechanismus der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung	44
5.	Entwicklung und Aufbau der kontinuierlich arbeitenden Höchstdruckanlage	50
5.1	Auslegung der Anlage	50

II

		Seite
5.1.1	Physikalisch-chemische Grundlagen	50
5.1.1.1	Thermodynamische und kinetische Kenngrößen	50
5.1.1.2	Kompressibilität des Synthesegases bei Höchstdruck	52
5.1.1.3	Löslichkeit des Synthesegases bei Höchstdruck	53
5.1.2	Erstellung des Verfahrensschemas	53
5.1.2.1	Reaktionsvolumen	55
5.1.2.2	Mengenbilanz	56
5.1.2.3	Auslegung der Behälter	56
5.1.2.4	Wärmebilanz	57
5.2	Entwicklung und Aufbau der Einzelelemente der Anlage	58
5.2.1	Armaturen und Druckbehälter	58
5.2.2	Reaktor	58
5.2.2.1	Wahl der Reaktionsführung	58
5.2.2.2	Entwicklung der Rührturbinen	61
5.2.2.3	Konstruktion des Reaktors	63
5.2.3	Kompressor	63
5.2.4	Messung des Kreislaufgases	63
5.2.5	Höchstdruck-Dosierpumpe	65
5.2.6	Regeltechnik	67
5.2.6.1	Temperaturregelung	67
5.2.6.2	Druckregelung	67
5.2.7	Mechanische und elektrische Sicherheits- einrichtungen	67
5.3	Beschreibung der Anlage	68
6.	Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche	77
6.1	Verweilzeitverhalten des Rührreaktors	77
6.2	Einfluß der Verweilzeit auf die Produkt- bildung	79
6.2.1	Diskontinuierliche Vergleichsversuche	79
6.2.2	Kontinuierliche Versuche	81
7.	Vorschlag zur technischen Kohlenmonoxid- Hydrierung bei Höchstdruck	86

	Seite
8. Zusammenfassung	89
9. Experimenteller Teil	91
9.1 Analytik	91
9.1.1 Infrarotaufnahmen	91
9.1.2 Gaschromatographische Analysen	91
9.1.2.1 Trennung der Gasphase	91
9.1.2.2 Trennung der flüssigen Phasen	93
9.1.2.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren	93
9.1.2.4 Gaschromatographische Auswertung	94
9.2 Umsatzbestimmung	95
9.3 Ausgangsverbindungen	97
9.3.1 Synthesegas	97
9.3.2 Lösungsmittel	97
9.3.3 Katalysatoren	97
9.3.3.1 Darstellung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	97
9.3.3.2 Darstellung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	98
9.3.3.3 Darstellung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	98
9.3.3.4 Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	98
9.3.3.5 Darstellung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	99
9.3.3.6 Darstellung von $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$	99
9.3.3.7 Darstellung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	99
9.3.3.8 Darstellung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$	100
9.3.3.9 Darstellung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$	100
9.3.3.10 Darstellung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	101
9.3.3.11 Weitere Katalysatoren	101
9.4 Versuchsdurchführung	102
9.4.1 Höchstdruckanlage für diskontinuierliche Versuche bis zu Drücken von 3000 bar	102
9.4.2 Durchführung der diskontinuierlichen Versuche	102
9.4.3 Versuche zur Kohlenmonoxid-Hydrierung mit Metallen der VIII. Nebengruppe als Katalysatoren	104
9.4.4 Versuche zur Kohlenmonoxid-Hydrierung mit Cobalt-Katalysator	104
9.4.4.1 Versuche zur Variation des Gesamtdruckes	105

IV

	Seite
9.4.4.2	Versuche mit NaI als Promotor 105
9.4.4.3	Versuche mit Cesiumacetat als Promotor 105
9.4.5	Durchführung der kontinuierlichen Versuche 106
9.4.5.1	Füllen des Einsatzbehälters mit Katalysatorlösung 106
9.4.5.2	Beschicken des Reaktors 107
9.4.5.3	Diskontinuierlicher Vorversuch 108
9.4.5.4	Kontinuierlich instationärer Anfahrbetrieb 109
9.4.5.5	Kontinuierlich stationärer Betrieb 111
9.4.5.6	Abstellen der Anlage 111
9.4.5.7	Probeentnahme 112
9.4.5.8	Restentleerung der Anlage 112
9.4.5.9	Versuchsauswertung 112
9.4.6	Diskontinuierliche Vorversuche zum Einfluß des Präformierens 114
9.4.7	Kontinuierliche Versuche zur Variation der mittleren Verweilzeit 114
10.	Anhang 115
11.	Literatur 129

Nomenklatur

A	Wärmeaustauschfläche (cm^2, m^2)
AEE	Ameisensäureethylester
AME	Ameisensäuremethylester
Bu	Butyl -
Cp	Cyclopentadienyl -
c	Ausgangskonzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
co	Eingangskonzentration ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
dg	gleichwertiger Durchmesser (m)
EEE	Essigsäureethylester
EG	Ethylenglykol
EG-m.	Ethylenglykolmonoformiat
EME	Essigsäuremethylester
EOH	Ethanol
Fl.	Anteil an flüssigen Produkten (Gew. %)
GLC	Glycerin
k	Wärmedurchgangszahl ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$)
k'	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (z.B. s^{-1})
L	Rohrlänge (m)
L _{m-x}	Ligand
Lsg.	Lösung
Lsgm.	Lösungsmittel
M	Metall
MOH	Methanol
Nu	Nußelt'sche Kennzahl
n	Reaktionsordnung
P-1.2	Propandiol-1.2
P-1.3	Propandiol-1.3
Pe	Péclet'sche Kennzahl
POH	n-Propanol
Pr	Prandtl'sche Kennzahl
p	Reaktionsdruck (bar)
Q̇	Übergehende Wärmemenge (W)
Re	Reynold'sche Kennzahl
r	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

VI

T	Reaktionstemperatur	(° C)
t	Reaktionszeit	(h)
t _m	mittlere Verweilzeit	(h)
U	Umsatz (Gew. %)	
\dot{V}	Volumengeschwindigkeit der Reaktionspartner	(l/h)
V _R	Reaktorvolumen	(l)
α	Wärmedurchgangszahl	(W/m ² · K)
Δt_m	mittlere logarithmische Temperaturdifferenz	(° C)
κ	Korrekturfaktor bei nichtidealem Gegenstrom	
$\%$	in Gew. %	

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die sich abzeichnende Verknappung des Erdöls und Erdgases haben das Interesse an Kohleverdlungsverfahren erneuert^{1,2}.

Für die Bundesrepublik Deutschland ist dieser Entwicklungsprozeß von besonderer Bedeutung, da sie über größere Braun- und Steinkohlevorräte³ verfügt. Weiterhin bietet sich die Chance einer Technologieentwicklung, die zukünftig auch exportiert werden kann.

In den letzten Jahren wurden daher von Regierung, Industrie und öffentlichen Einrichtungen eine Reihe von Forschungsvorhaben unterstützt, die die Verwendung der Kohle als Energieträger und als Basis für Chemierohstoffe zum Ziele haben⁴⁻¹¹.

Bei der chemischen Industrie ist die Abhängigkeit vom Erdöl und Erdgas besonders groß, da zur Zeit 95 % aller organischen Primärchemikalien aus diesen Grundstoffen hergestellt werden.

Zur Veredlung der Kohle bieten sich prinzipiell zwei Wege an:

- Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen^{12,13}
- Vergasung zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas)^{14,15}.

Vom Synthesegas ausgehend werden heute mehrere Primärschritte zur Darstellung von Chemierohstoffen diskutiert¹⁶⁻¹⁸:

- Methanol-Synthese^{19,20}
- Fischer-Tropsch-Synthese und Fischer-Tropsch analoge Synthesen (Ethylen, Naphtha)^{21,22}
- Ethylenglykol-Synthese.

Während die beiden ersten Synthesewege bereits großtechnisch durchgeführt werden, befinden sich die Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Ethylen oder Naphtha und die Ethylenglykolsynthese

noch in der Entwicklungsphase.

Bemerkenswert ist die Ethylenglykolsynthese, die bei Höchst-
druck homogen und Übergangsmetallkatalysiert verläuft.

Sie wurde von der Du Pont Comp.^{23,24)} vor 30 Jahren zum
ersten Male beschrieben und wird heute vor allem von der
Union Carbide Corp.²⁵⁾ entwickelt.

In unserem Arbeitskreis gelang es durch Verwendung unpolarer
Lösungsmittel Kohlenmonoxid mittels homogener Cobalt-Kata-
lyse in guten Ausbeuten zu sauerstoffhaltigen Verbindungen,
die bis zu 50 % Ethylenglykol enthielten, zu hydrieren^{26,27)}.

Im Rahmen dieser Arbeit waren folgende Aufgaben gestellt:

1. systematische Untersuchung und Vergleich aller Metalle
der VIII. Nebengruppe des Periodensystems
2. Verbesserung des Cobalt-Systems
3. Übertragung der diskontinuierlichen Versuche des Cobalt-
Systems in eine kontinuierlich arbeitende Anlage.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Reaktionen von Synthesegas zu höheren Alkoholen

2.1.1 Fischer-Tropsch-Synthesen

Die Vielzahl der bis heute erschienenen Veröffentlichungen zur Fischer-Tropsch-Synthese zeigen, welche eine Bedeutung diese Reaktion hatte und in neuerer Zeit wieder bekommen hat²⁸⁻³²). Bereits 1954 lagen etwa 4000 Veröffentlichungen und 4020 Patente vor³³).

Fischer und Tropsch^{34,35}) fanden 1922 im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim, daß man bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenmonoxid ein Gemisch aus sauerstoffhaltigen Verbindungen erhält. Die gefundenen Reaktionsprodukte nannten sie Synthol. Die Umsetzungen wurden bei 400 - 450° C und oberhalb 100 bar an alkalischen Eisenspänen durchgeführt.

Diese Arbeiten reißen sich in die Ergebnisse ein, die 1902 Sabatier und Senderens³⁶) und 1913 Mittasch und Schneider³⁷) bei der Kohlenmonoxid-Hydrierung erhalten hatten.

Das Hauptziel der Arbeiten von Fischer und Tropsch war jedoch die Darstellung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen zur Verwendung als flüssige Motoren-Kraftstoffe. Weitere Untersuchungen führten 1926 zur Entdeckung der Kohlenwasserstoffsynthese an Eisenkatalysatoren, der Fischer-Tropsch-Synthese³⁸⁻⁴⁰).

2.1.1.1 Fischer-Tropsch-Synthesen zu sauerstoffhaltigen Verbindungen

Es gab auch Versuche, die Kohlenmonoxid-Hydrierung in Richtung sauerstoffhaltige Verbindungen zu lenken. Der Sauerstoff bleibt so dem entstehenden Molekül erhalten und nimmt dadurch an Wertzuwachs teil.

Wenzel^{41,42}) beschrieb 1940 die Kohlenmonoxid-Hydrisierung zur Herstellung von primären, aliphatischen Alkoholen und entwickelte die Synol-Synthese in Leuna bis zur Technikersreife. Als Katalysatoren wurden vor allem alkalisierte Eisen-Schmelzkatalysatoren eingesetzt. Im Vergleich zu anderen Fischer-Tropsch-Verfahren wurde mit niedrigen Temperaturen von 180 - 200° C gearbeitet. Der optimale Druck lag bei 18 - 25 bar.

In der Tab. 1 ist die für die Synol-Synthese typische Zusammensetzung der flüssigen Produkte dargestellt⁴³).

Tab. 1: Typische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Synol-Synthese

Verbindungen	Gew. %
Alkohole (Siedelage $\leq 420^{\circ}$ C)	39
Sonstige sauerstoffhaltige Verbdg.	6
Kohlenwasserstoffe	55

Bei der später entwickelten Oxyl-Synthese^{44,45}) erhielt man durch Zugabe von Cer und Vanadium zu trägerhaltigen Eisen-Füllungskatalysatoren höhere Ausbeuten an sauerstoffhaltigen Verbindungen. Oft wurden noch weitere Metalle als Aktivatoren zugesetzt⁴⁶). Die Reaktionsbedingungen sind mit denen der Synol-Synthese weitgehend identisch. Wird bei der Synol-Synthese mit Synthesegas bestehend aus $\text{CO:H}_2 = 1:1$ gearbeitet, so bevorzugt man bei der Oxyl-Synthese zur Ausbeutemaximierung an Alkoholen wasserstoffreiche Gase mit $\text{CO:H}_2 = 1:1,2 - 1:2$. In der Tab. 2 ist die typische Zusammensetzung der flüssigen Reaktionsprodukte aufgelistet⁴³). Der Anteil der Alkohole liegt bei der Oxyl-Synthese vergleichsweise um 16 % höher als bei der Synol-Synthese.

Tab. 2: Typische Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Oxyl-Synthese

Verbindungen	Gew. %
Alkohole (C-Zahl einschli. ≤ 18)	55
Sonstige sauerstoffhaltige Verbdg.	7
Kohlenwasserstoffe	38

Auf der Grundlage der Synol- bzw. Oxyl-Synthese wurden weitere Varianten entwickelt. Amerikanische Autoren⁴⁷⁻⁵¹) haben die katalytische Wirkung von nitrierten Eisenkatalysatoren eingehend untersucht. Russische Forscher⁵²⁻⁵⁵) setzten Cokatalysatoren unterschiedlichster Art ein. Es werden Ausbeuten an Alkoholen von bis zu 75 % genannt.

Für alle beschriebenen Verfahrensarten ist die Tendenz zur Bildung von Alkoholen besonders groß:

- bei niedrigen Temperaturen
- mit alkalisierten oder nitrierten Eisenkontakten
- bei hohem Druck
- bei hoher Raumgeschwindigkeit und
- bei Anwendung H₂-reicher Synthesegase.

Die Fischer-Tropsch-Synthese bzw. deren Varianten ermöglichen es also, Produktpaletten herzustellen, die aus Kohlenwasserstoffen oder aus sauerstoffhaltigen Verbindungen bestehen.

Die Anwendungsbreite der Fischer-Tropsch-Synthesen ist in der Studie der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG "Erzeugung von vornehmlich petrochemischen Roh- und Grundstoffen nach den Fischer-Tropsch-Verfahren"¹⁰⁾ für 12 Prozeßvarianten herausgearbeitet worden.

Die Tab. 3 zeigt die in Betracht gezogenen Verfahren. Für den Vergleich sind technisch erprobte, in Pilotanlagen erprobte und im Technikum bzw. im Laboratorium untersuchte Verfahren ausgewählt worden. Voraussetzung für die Auswahl war die Möglichkeit einer Entwicklung bis zur großtechnischen Reife innerhalb von 5 - 8 Jahren.

Tab. 3: Fischer-Tropach-Prozesse

Technisch erprobte Verfahren	In Pilot-Anlagen erprobte Verfahren	Im Technikum und im Laboratorium untersuchte Verfahren
Arge-Verfahren (Lurgi, Ruhrchemie, Sasol; Katalysatorfestbett, Röhrenreaktor)	Rheinpreußen-Koppers-Verfahren B (Rheinpreußen-Koppers; bewegter Katalysator, Blasen-säulenreaktor)	Lurgi-Stufenofen (Lurgi; Katalysatorfestbett, Rohrreaktor)
Synthol-Verfahren N (Kellogg, Sasol; bewegter Katalysator, Flugstaubreaktor)	Rheinpreußen-Koppers-Verfahren L (Rheinpreußen-Koppers; bewegter Katalysator, Blasen-säulenreaktor)	Hot-Gas-Recycle-Verfahren 7 C (Bureau of Mines; Katalysatorfestbett, Rohrreaktor)
Synthol-Verfahren L (Sasol; bewegter Katalysator, Flugstaubreaktor)	Ölumlauf-Verfahren mit nitridiertem Katalysator (Bureau of Mines; Katalysatorfestbett, Ölumlaufreaktor)	Hot-Gas-Recycle-Verfahren 20 A (Bureau of Mines; Katalysatorfestbett, Rohrreaktor)
Hydrocol-Verfahren (Hydrocarbon Research Inc.; bewegter Katalysator, Wirbelbettreaktor)		Wirbelbett-Verfahren mit nitridiertem Katalysator (Bureau of Mines; bewegter Katalysator, Wirbelbettreaktor)
		Ölumlauf-Verfahren mit Eisenspänen als Katalysator (Bureau of Mines; Katalysatorfestbett, Ölumlaufreaktor)

Quelle: R. Kühn, M. Elstner
Erdöl und Kohle, 30 (1977), 117

Die Abb. 1 zeigt die Ausbeute an C_2^+ -Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen. Um die Prozesse wirtschaftlich vergleichen zu können, wurde eine Anlagengröße von 2,5 Mio t/a (321,5 t/h) C_2^+ -Produkten gewählt.

Die Wirbelbett-Synthese mit nitriertem Eisenkatalysator liefert das Produkt mit dem höchsten Anteil an sauerstoffhaltigen Verbindungen (ca. 50 %). Beim Ölumlau-Verfahren mit nitriertem Fe-Katalysator und beim Ölumlau-Verfahren mit Eisenspänen liegt dieser Anteil bei etwa 15 %.

Die Abb. 2 veranschaulicht die Verteilung der Alkohole. Beachtlich ist der große Anteil an C_2^+ -Alkoholen, der auch für die Synol- und Oxylaynthese charakteristisch ist. Bei den drei Verfahren mit den größten Anteilen an sauerstoffhaltigen Verbindungen beträgt der Anteil an C_2^+ -Alkoholen bis zu 85 %.

Die Selektivität für einen bestimmten Alkohol ist aber gering. Wie bei den Kohlenwasserstoffen, so ergibt auch die homologe Reihe der Alkohole die für die Fischer-Tropsch-Synthese typische Schulz-Flory-Verteilung⁵⁶⁻⁵⁸).

Der Vollständigkeit halber sei noch auf die Isobutyl-^{59,60} Synthese hingewiesen, die eigentlich weniger als Fischer-Tropsch-Synthese, sondern vielmehr als eine Sonderform der Methanol-Synthese anzusehen ist. Bei dem bereits großtechnisch durchgeführten Verfahren erhielt man als Hauptprodukte ca. 50 % Methanol und 10 bis 15 % Isobutanol.

Weiter sollen neuere Arbeiten erwähnt werden, bei denen auf der Basis von Rhodium Synthesegas heterogen in sauerstoffhaltige C_2 -Chemikalien - Essigsäure, Acetaldehyd, Ethanol - umgewandelt wurde⁶¹⁻⁶³).

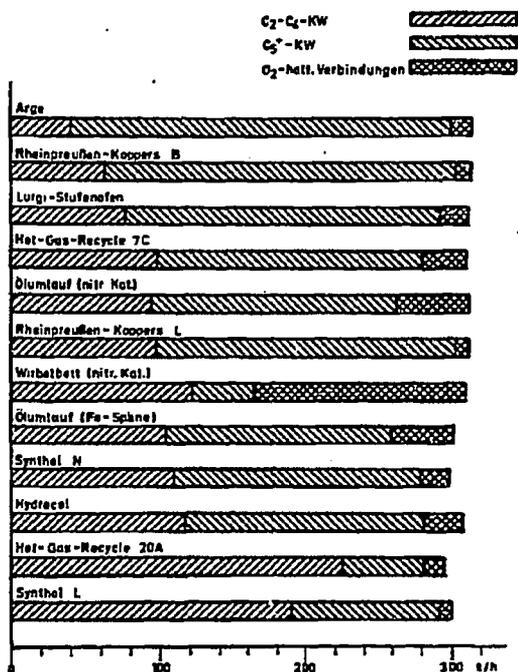


Abb. 1: Produktion an C₂⁺-Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen

Quelle: R. Kühn, M. Elstner
Erdöl und Kohle, **30** (1977), 117

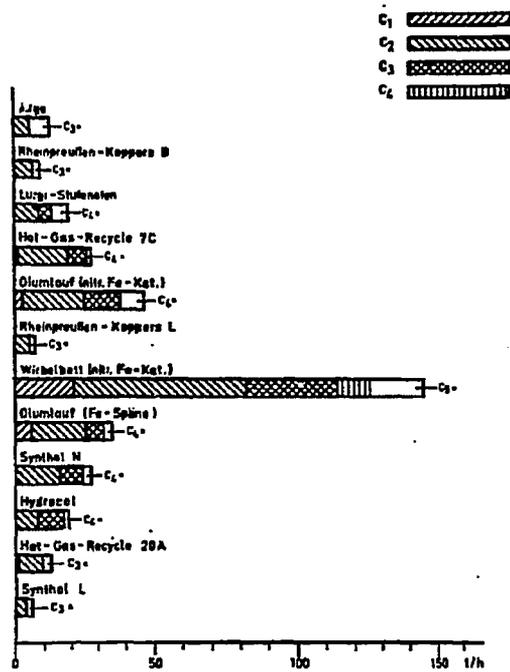


Abb. 2: Verteilung der Alkohole

Quelle: R. Kühn, M. Elstner

Erdöl und Kohle, 30 (1977), 117

2.1.1.2 Mechanismen der heterogenen Kohlenmonoxid-Hydrisierung

Die Hydrisierung des Kohlenmonoxids nach den Fischer-Tropsch-Verfahren stellt ein System komplizierter Parallel- und Folgereaktionen dar. In der Literatur ist bereits eine Vielzahl der möglichen Kombinationen der Grundbausteine zur Bildung von CH_2 -Ketten diskutiert worden.

Fischer und Tropsch⁶⁴⁾ nahmen zu Beginn der Entwicklung dieser Synthese die Carbidbildung als Zwischenschritt der Kohlenmonoxid-Hydrisierung an. Ihre Hypothese war nicht in der Lage, die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zu erklären. Ferner stellten sich in der Folgezeit ein großer Teil der Ergebnisse von Forschungsarbeiten gegen diese Theorie⁶⁵⁻⁶⁸⁾, so daß sie heute keine Grundlage weiterer Diskussionen darstellt.

Von den zur Diskussion stehenden Mechanismen sind die von Anderson-Emmett und Pichler-Schulz die meist genannten.

2.1.1.2.1 Anderson-Emmett-Mechanismus

Der Anderson-Emmett-Mechanismus^{28,29,69-71)} (Abb. 3) geht von einem durch Chemisorption von Kohlenmonoxid an der metallischen Katalysator-Oberfläche entstehenden carbonylartigen Linearkomplex 1 aus, der mit aktivem Wasserstoff zu einem anionischen Primärkomplex 2 weiterreagiert. Durch Wechselwirkung mit einem zweiten Oberflächenkomplex erfolgt unter intermolekularer Wasserabspaltung und C-C-Verknüpfung die Bildung eines zweikernigen Komplexes 3. Eine Metall-Kohlenstoffbindung wird gelöst und durch Wasserstoff zu 4 abgesättigt. Das weitere Kettenwachstum erfolgt dann durch Reaktion von 4 mit 2 und Kondensation über um eine methylgruppenreichere Zwischenstufe 3 und Hydrisierung zu 5.

Die Desorption der noch eine Hydroxylgruppe tragenden Adsorptionskomplexe 4 bzw. 5 führt zu Aldehyden und in Folge-

reaktionen zu Alkoholen, Carbonsäuren oder Estern.

Olefine bilden sich durch β -Eliminierung von Alkoholen.

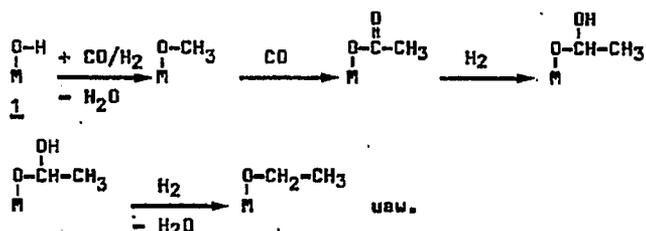
Paraffine entstehen entweder durch Hydrierung der Olefine oder durch Dehydratisierung von Alkoholen mit anschließender Hydrierung.

2.1.1.2 Pichler-Schulz-Mechanismus

Die Erkenntnisse der Roelen'schen Oxosynthese, die Analogien zwischen homogener und heterogener Olefinpolymerisation nach Ziegler sowie neuere Ergebnisse der Metallcarbonylchemie haben Pichler und Schulz^{72,73} veranlaßt, folgenden Mechanismus vorzuschlagen (Abb. 3). Durch Chemisorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid erhält man auf der Katalysatoroberfläche einen Hydrido-Metallcarbonylkomplex 6, aus dem ein Formylkomplex 7 gebildet wird. Bei der anschließenden Hydrierung wird der Sauerstoff des Formylkomplexes 7 an ein benachbartes Metallatom gebunden, und es entsteht der zweikernige Komplex 8. Die Verbindung 8 kann durch Hydrierung Methanol oder Wasser abspalten. Im letzteren Fall entsteht der Carbenkomplex 9, der mit Wasserstoff zum Alkylkomplex 10 weiterreagiert. Der Komplex 10 reagiert mit dem Hydridokomplex 6 unter CO-Ein Schub, und es kommt zum Aufbau der Kohlenwasserstoffkette.

Die Bildung von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Säuren, verzweigten-, gradkettigen- sowie ungesättigten Kohlenwasserstoffen läßt sich mit verschiedenen Desorptionsvorgängen erklären.

Deluzarche et al.⁷⁴⁾ gehen bei ihrem Vorschlag von einem Metall-Hydroxid 1 aus, wobei die Kettenverlängerung durch CO-Ein Schub in eine Alkyl-Sauerstoff-Bindung erfolgt.



Eine Entscheidung, welcher der vorgeschlagenen Mechanismen der Wirklichkeit entspricht, ist z.Zt. nicht möglich. Eine Reihe von Autoren haben versucht, die Mechanismen durch physikalische Messungen zu belegen^{70,75-82)}. Dabei wurde teilweise die indirekte Beweisführung angewandt, wobei die betrachteten Modellsysteme oft von den realen, bei der Synthese herrschenden Reaktionsbedingungen weit entfernt waren.

2.1.2 Homogene Kohlenmonoxid-Hydrirung

Wie im vorausgegangenen Abschnitt gezeigt wurde, ermöglichen die Fischer-Tropsch-Synthesen den Aufbau von Kohlenwasserstoffketten. Es gelingt aber nicht, ein Produkt mit definierter C-Zahl selektiv herzustellen. Zur Wirtschaftlichkeit ist eine Selektivitätsverbesserung aber notwendig. In jüngerer Zeit haben sich eine Reihe von technischen Verfahren etabliert, die mit homogenen Übergangsmetall-Katalysatoren arbeiten^{83,84)}. Diese Katalyse zeichnet sich besonders durch niedrige Temperaturführung und hohe Selektivität aus.

Die Tab. 4 vergleicht homogene- und heterogene Katalysatoren.

Tab. 4: Vergleich homogener- und heterogener Katalysatoren

	Katalyse	
	homogen	heterogen
Effektivität:		
aktive Zentren	alle Metallatome	nur Oberflächenatome
Konzentration	gering	hoch
Diffusionsprobleme	nicht vorhanden	vorhanden.
Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung:		
Struktur	definiert	undefiniert
Stöchiometrie	definiert	undefiniert
Modifizierungsmöglichkeiten	hoch	gering
Reaktionsbedingungen	mild	streng
Katalysatorabtrennung	z.T.aufwendig	leicht
Anwendungsbreite	begrenzt	weit

Quelle: Anonym

Nachr.Chem.Tech.Lab., 27 (1979), 257

Mit homogenen Übergangskatalysatoren werden der gezielten, selektiven Kohlenmonoxid-Hydrierung große Möglichkeiten eingeräumt, zumal wenn es besser als bisher gelingt, mit diesen Katalysatoren die Reduktion des Kohlenmonoxids durch Wasserstoff und die CH-Bindungen zu aktivieren.

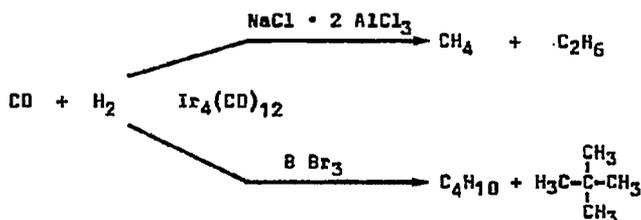
Die homogene Analogie zur Fischer-Tropsch-Synthese ist bisher nur in wenigen Fällen beobachtet worden.

Ordnet man die veröffentlichte Literatur der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung, so erscheint es als angebracht, diese in

zwei Gruppen zu unterteilen: in Reaktionen, die bei verhältnismäßig niedrigen Drücken und in Reaktionen, die bei Höchstdruck ab etwa 1000 bar durchgeführt werden.

1976 gelang es Muettterties et al.⁸⁵⁾ die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung bei 2 bar durchzuführen^{*)}. Sie arbeiteten bei 140° C und mit Toluol als Lösungsmittel. Mit Os₃(CO)₁₂ und Ir₄(CO)₁₂ als Katalysatoren wurden hauptsächlich Methan und in geringen Mengen Ethan und Propan gefunden. Der Umsatz an Synthesegas war jedoch sehr gering. Er betrug ca. 1 % in 3 - 5 Tagen. Durch Substitution von Triphenylphosphan zum Ir₄(CO)₁₂ konnte der Umsatz gesteigert werden, die Selektivität zu Methan nahm aber stark ab, da mehr Ethan und Propan entstand.

Bei gleichen Reaktionsbedingungen konnten Muettterties und Demitras⁸⁶⁾ 1977 die Umsätze durch die Verwendung von starken Lewis-Säuren als Lösungsmittel verbessern. Mit Ir₄(CO)₁₂ als Katalysator führte die Reaktion in einer NaCl · 2 AlCl₃ Schmelze zu Methan und Ethan, wobei sich mit B Br₃ bevorzugt n- und iso-Butan bildete.



Durch den Austausch der Lewis-Säuren konnte die Produktbildung der Reaktion also gesteuert werden.

Muettterties setzte alle Übergangsmetalle der VI., VIII. Nebengruppe des Periodensystems und Rhenium in die Reaktion ein. Dabei erwiesen sich zusätzlich Ru₃(CO)₁₂, Rh₄(CO)₁₂ und Rh₆(CO)₁₂ als aktiv. Beim Einsatz von PdCl₂ und

^{*)} nach Aussagen von Parrshall (Du Pont Comp.) verläuft diese Reaktion heterogen, Sheffield-Meeting, England (1979)

H_2PtCl_6 wurde Heterogenität festgestellt.

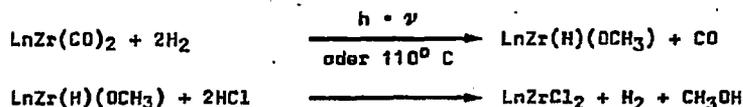
Die Autoren schlossen aus Vergleichsmessungen mit monomolekularen Katalysatoren, die sich als inaktiv erwiesen, daß nur Cluster imstande seien, die feste Oberfläche der konventionellen Fischer-Tropsch-Katalysatoren nachzuahmen und so die Voraussetzung für die Kohlenmonoxid-Hydratierung zu schaffen.

Analog zu den o. g. Arbeiten setzten Masters und van Doorn⁸⁷⁾ $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ unter drastischeren Reaktionsbedingungen ein⁺). Sie erhielten vorwiegend Methan und in kleineren Mengen $\equiv \text{C}_{30}$ -Kohlenwasserstoffe (vorwiegend Paraffine). Bei 300° C, 100 bar und in n-Heptan als Lösungsmittel gaben die Autoren folgende Reihenfolge der Aktivitäten an:



Beim Einsatz von Carbonylverbindungen, die nur zwei Metallatome aufwiesen, ergaben sich keine Umsetzungen.

1976 gelang es Bercaw et al.⁸⁸⁾, stöchiometrisch Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem Zirkonium-Katalysator umzusetzen. Dabei entstand Methanol:



1977 führten Huffmann, Caulton et al.⁸⁹⁾ die homogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methan mit $\text{CpTi}(\text{CO})_2$ durch. Damit hielten die Metalle der IV. Nebengruppe des Periodensystems endgültig Einzug in die homogene Synthesegaschemie. Elemente dieser Gruppe sind keine Komponenten der typischen Fischer-Tropsch-Katalysatoren²⁸⁾. Die Reaktion wurde in Toluol als Lösungsmittel bei 150° C und einem Kaltdruck ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$) von 1 bar durchgeführt.

⁺) die Ergebnisse wurden von Masters widerrufen, Sheffield-Meeting, England (1979)

Die Produktbildung wird über entstehende Formyl- und Cobalt-tetracarbonyl-Radikale erklärt.

1979 berichteten G. Henrici-Olivé und S. Olivé⁹²⁾ von der katalytischen Alkylierung von Benzol mit CO und H₂. In einer homogenen Lösung von W(CO)₆ und AlCl₃ mit Benzol bei 200° C sowie dem entsprechenden Dampfdruck entstanden Benzolderivate der Struktur C₆H₅(CH₂)_nH mit n = 1 - 5 (Maximum bei n = 2). Die Produktbildung entsprach der bei der Fischer-Tropsch-Synthese üblichen Schulz-Flory-Verteilung. Xylol entstand nicht. In der Gasphase fanden sie kleine Mengen Methan, Ethan und Ethylen. Die Ausbeuten an Alkylbenzolen stieg, wenn chelatbildende tertiäre Phosphate zugegeben wurden.

Andere Metallcarbonyle z.B. Rh₆(CO)₁₆, Ru₃(CO)₁₂, Cr(CO)₆ und Co₂(CO)₈ katalysierten die Reaktion ebenfalls, jedoch mit in dieser Reihenfolge abnehmender Aktivität.

Die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung zur Darstellung von polyfunktionellen sauerstoffhaltigen Verbindungen wird bei sehr hohen Drücken (≅ 1000 bar) durchgeführt.

Im Prinzip ist dieses Verfahren schon seit über 30 Jahren bekannt. 1949 beschrieb die Du Pont Comp. in zwei Patenten unter Anwendung von Cobalt²³⁾ und Chrom mit Mangan²⁴⁾ als Katalysatoren die Darstellung von Diolen und Triolen bzw. deren Ester. Die Reaktion fand bei Drücken oberhalb 1500 bar und Temperaturen zwischen 150 - 400° C statt. Als polare Lösungsmittel wurden Wasser und Carbonsäuren genannt. Die erreichten Aktivitäten und Selektivitäten an Polyolen oder deren Ester waren aber gering.

1952 beschrieb Ziesecke⁹³⁾ bei seinen Versuchen zur Homologisierung von Methanol mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff durch cobalthaltige Fischer-Tropsch-Katalysatoren als Nebenprodukt die Ethylenglykolbildung. Er arbeitete bei 900 bar und 225° C und teilweise mit Benzol als Verdünnungsmittel. Es ist nicht auszuschließen, daß das gebildete

Ethylenglykol direkt aus der Kohlenmonoxid-Hydrierung und nicht aus der Methanolumsetzung entstanden ist.

Große Beachtung finden die in den 70er Jahren angemeldeten Patente der Union Carbide Corp.^{25,94}). Eine eindeutige Verbesserung des Umsatzes an Synthesegas und der Selektivität zu Polyolen wurde durch die Einführung von Rhodium-carbonyl-Clustern als Katalysatoren erreicht. Als Reaktionsparameter wurden Drücke oberhalb 1000 bar und Temperaturen über 200° C genannt. In zahlreichen Patenten ließ sich die Union Carbide Corp. verschiedene Katalysatoren auf der Basis von Rhodium und die Zugabe von Co-Katalysatoren wie Amine und Alkalimetalle patentieren. Es wurden polare Lösungsmittel wie Sulfolan, N-Methylpyrrolidon, γ -Butyrolacton verwendet."

Als aktive Spezies wurde ein solvatisierter $\text{Co}_2[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]$ Cluster und Selektivitäten an Ethylenglykol bis zu 75 % angegeben.

Mit Cobaltcarbonyl als Katalysator gelang es Berger^{26,27}) durch den Einsatz von unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan und Toluol bei Drücken über 1000 bar Di- und Triole mit einer Selektivität von etwa 50 % herzustellen. Durch Anwendung dieses Synthesepinzips wurden alle reaktionskennzeichnenden Größen der bisher bekannten Katalyse mit Cobalt um ein weites übertroffen.

3. Ergebnisse der diskontinuierlichen Versuche

Die Versuche wurden in der bereits vorhandenen Versuchsanlage durchgeführt²⁶⁾.

3.1 Versuche mit Metallen der VIII. Nebengruppe als Katalysatoren

Die bisher veröffentlichten Ergebnisse der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrisierung bei Höchstdruck ($\cong 1000$ bar) beschränken sich auf die Metalle Cobalt und Rhodium. Eine systematische Untersuchung, die die gesamte VIII. Nebengruppe umschließt, stand noch aus.

Zum Vergleich zu den nachfolgend beschriebenen eigenen Ergebnissen zeigt die Abb. 4 eine allgemeine Übersicht über die in der heterogen katalysierten Kohlenmonoxid-Hydrisierung aktiven Katalysatoren mit ihren Reaktionsbedingungen⁹⁵⁾.

Nickel geht schon dicht oberhalb von 1 bar Reaktionsdruck in Nickel-Tetracarbonyl über, und oberhalb von 200° C Reaktionstemperatur erhält man fast ausschließlich Methanbildung.

Cobalt- und Eisenkatalysatoren eignen sich für Synthesen im Bereich von 10 bis 30 bar. Über einen weiten Temperaturbereich entstehen Diefine, Paraffine und Alkohole. Alkohole bilden sich besonders bei der Anwendung von nitrierten Eisenkatalysatoren und über Eisen/Kupfer-Mischkatalysatoren.

Ruthenium ist, ähnlich wie Nickel, sehr aktiv für die Methanbildung. Bei hohem Druck von 100 bis 1000 bar und niedrigen Temperaturen ($\cong 150^\circ$ C) entstehen an Ruthenium hochmolekulare Polymethylenketten.

Kupfer, Zink und Chrom katalysieren als oxidische Kontakte oberhalb von 100 bar und 250° C die Methanolsynthese. Mit einem aus Zinkoxid und Aluminiumoxid bestehenden Katalysator erhält man bei Temperaturen oberhalb 400° C verzweigte Kohlenwasserstoffe.

Thoriumoxid ist bei hohen Temperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) und hohen Drücken ($> 100\text{ bar}$) ein ausgezeichneter Katalysator für die Darstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen (Iso-Synthese). Bei Temperaturen oberhalb 475°C ist Bildung von Aromaten beobachtet worden.

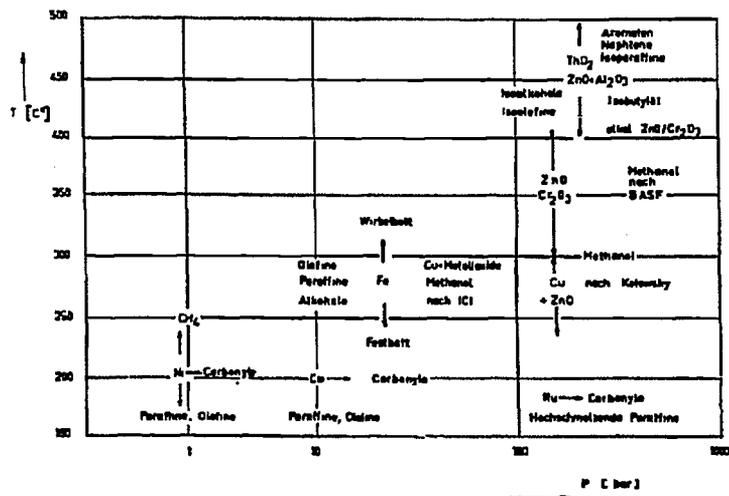


Abb. 4: Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und Produkte bei der heterogenen Kohlenmonoxid-Hydrrierung

Quelle: H. Pichler
Brennst.-Chem., 33 (1952), 289

3.1.1 Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden bei den eigenen Versuchen möglichst Metallcarbonyl-Cluster eingesetzt, da bei diesen eine besondere Reaktivität erwartet werden kann. Wurden Monover-

bindungen gewählt, dann möglichst solche, bei denen in situ mit Carbonylbildung zu rechnen ist⁸⁶⁾.

Ob unter den Reaktionsbedingungen (etwa 230° C und 2000 bar) homogene Systeme vorlagen, konnte bei unserer bisherigen Versuchsanlage nicht entschieden werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde jedoch beim Einsatz der Katalysatoren Fe, Ru, Os - Co, Rh, Ir und Ni sowie bei der Verwendung von n-Pentan, Toluol und N-Methylpyrrolidon (kurz NMP) als Lösungsmittel kein Feststoff in den flüssigen Phasen oder im Reaktor festgestellt. Hier kann man daher von homogenen Systemen ausgehen.

Beim Einsatz von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ und $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Beendigung der Reaktion jeweils schwarzer Rückstand isoliert.

In der Tab. 5 sind die für die Synthese ausgewählten Katalysatorsysteme dargestellt. Um einen Aufschluß über das unterschiedliche Verhalten von Monomeren und Clustern zu bekommen, wurden $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in die Reaktion eingesetzt. Bei homogen durchgeführten Hydrierungen von Benzol zu Cyclohexan erwiesen sich Clusterverbindungen als bedeutend aktiver^{97,98)}.

Tab. 5: Katalysatoren für die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck

$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$\text{Ni}(\text{acac})_2$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$		
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$	$\text{Pd}(\text{acac})_2$
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.1.2 Vergleich der Aktivitäten

Bei homogen katalysierten Hydrierungen und Reaktionen mit Kohlenmonoxid-Einschüben beeinflussen Lösungsmittelleffekte den Reaktionsablauf^{99,100)}. Dies gilt auch für die homogene

Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck.

Bei der Synthese mit Rhodiumkomplexen werden polare Lösungsmittel bevorzugt, was wahrscheinlich auf die sich nur dann bildenden katalytisch aktiven Rhodiumcarbonylcluster zurückzuführen ist²⁵).

Für die cobaltkatalysierte Kohlenmonoxid-Hydrierung gilt, daß mit steigender Polarität des Lösungsmittels die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt²⁶).

Um den Einfluß der Polarität des Lösungsmittels studieren zu können, kamen Lösungsmittel mit unterschiedlichen E_T -Werten zum Einsatz. Die E_T -Werte¹⁰¹ (KJ/mol bei 25° C) vermögen die Polarität von Lösungsmitteln ausgezeichnet zu charakterisieren. Hohe E_T -Werte entsprechen einer großen Polarität.

Es wurden folgende Lösungsmittel eingesetzt:

Butandiol-1,4 ($E_T = 235,7$), N-Methylformamid (225,5), Essigsäure (214,4), n-Butanol (210,2), N-Methylpyrrolidon (176,7), Tetrahydrofuran (156,6), Toluol (141,9), n-Pentan (129,4).

Für die Reihenuntersuchungen wurde als unpolares Lösungsmittel Toluol eingesetzt (bei der Cobaltkatalyse auch n-Pentan). Als polares Lösungsmittel wurde NMP gewählt. Beide Lösungsmittel zeigten im Anwendungsbereich eine gute thermische Stabilität, während bei den anderen meist Zersetzung mit entsprechenden Nebenreaktionen eintrat. Mit Toluol (n-Pentan) wurden Versuche bis 280° C und mit NMP bis 230° C durchgeführt.

Die Tab. 6 zeigt die Reaktionsbedingungen der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck. Verglichen wird die katalytische Aktivität der Metalle der VIII. Nebengruppe in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Katalyse wird sichtbar.

Tab. 6: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse

Katalysator	Lösungsmittel	Reaktionszeit h	Umsatz %	Produkte flüssig %	Produkte gesf. %
Fe ₃ (CO) ₁₂	Toluol	24	--	--	--
Fe ₃ (CO) ₁₂	NMP	12	10	81	19
Ru ₃ (CO) ₁₂	Toluol	2	11	93	7
Ru ₃ (CO) ₁₂	NMP	2	25	90	10
Os ₃ (CO) ₁₂	Toluol	24	--	--	--
Os ₃ (CO) ₁₂	NMP	24	5	90	10
Co ₂ (CO) ₈	Toluol	1	19	100	--
Co ₂ (CO) ₈	NMP	1	4	100	--
Rh(CO) ₂ acac	Toluol	0,3	3	100	--
Rh(CO) ₂ acac	NMP	0,3	25	100	--
Ir ₄ (CO) ₁₂	Toluol	2	2	98	2
Ir ₄ (CO) ₁₂	NMP	2	14	98	2
Ni(acac) ₂	Toluol	8	2	100	--
Ni(acac) ₂	NMP	8	nicht auswertbar	--	--
Pd(acac) ₂	Toluol	24	3	100	--
Pd(acac) ₂	NMP	12	2	100	--
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Toluol	2	7	98	2
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	NMP	2	nicht auswertbar	--	--

CO : H₂ = 1 : 1, Reaktionsdruck 2000 bar, Temperatur 2300 C,
 Katalysatorkonzentration 50 matom M/l, Fe₃(CO)₁₂ 100 matom M/l, Co₂(CO)₈ 200 matom M/l,
 Reaktorvolumen 25 ml

Beim Einsatz von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ sind beide Katalysatoren in NMP hinsichtlich Aktivität und Selektivität vergleichbar. Auf eine Darstellung der Ergebnisse mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurde deshalb verzichtet.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ zeigen in NMP geringe Aktivität, während sie in Toluol inaktiv sind.

$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ ist in NMP erwartungsgemäß viel aktiver als in Toluol.

Cobalt nimmt eine Sonderstellung ein, da es als einziges Metall im unpolaren Lösungsmittel eindeutig katalytisch aktiver ist als im polaren.

In NMP wurde folgende Reihenfolge der Aktivitäten der Metalle gemessen:

$\text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Co} \sim \text{Pt} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pd} \sim \text{Os}$

Im Toluol gilt diese Abfolge nicht mehr, sie wechselt wie unten dargestellt:

$\text{Co} > \text{Rh} \sim \text{Ru} > \text{Pt} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Pd} > \text{Fe} \sim \text{Os}$

Für die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck sind demnach die Metalle Rhodium, Ruthenium, Cobalt und Iridium katalytisch die aktivsten.

Von den traditionellen Fischer-Tropsch-Katalysatoren Fe, Co, Ni ist nur Cobalt im homogenen System aktiv.

Es ist interessant, die o. g. Aktivitäten mit anderen, bei Kohlenmonoxid-Hydrierungen bekannten Übersichten, zu vergleichen.

Für die heterogene Methanisierungsreaktion veröffentlichte Fischer et al.¹⁰²⁾ 1925 für Fällungskatalysatoren folgende Reihenfolge:

$\text{Ru} > \text{Ir} > \text{Rh} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Os} > \text{Pt} > \text{Fe} > \text{Pd}$

Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Träger gilt nach Vannice¹⁰²⁾ (1975) für dieselbe Reaktion eine andere Abfolge:



Auffallend ist der starke Unterschied zwischen Eisen und Iridium.

Wie aus der Tab. 6 weiterhin zu ersehen ist, wird beim Einsatz homogener Katalysatoren im polaren Lösungsmittel (NMP) stärkere Methanisierung als im unpolaren Lösungsmittel (Toluol) beobachtet. Es ergibt sich folgende Reihenfolge für die Darstellung gasförmiger Kohlenwasserstoffe:



Für die homogen katalysierte Hydroformylierung¹⁰⁴⁻¹⁰⁷⁾ wird folgende Reaktivitätsreihe genannt:



Bei der Homologisierung von Alkoholen wird als katalytisch aktives Metall neben Cobalt^{93,108-110)} auch Ruthenium¹¹¹⁻¹¹³⁾ empfohlen, während die Wirksamkeit von Eisenkatalysatoren^{93,110,114,115)} umstritten ist.

Bemerkenswert ist die Übereinstimmung der Aktivität der Metalle Rh, Co, Ru und Ir bei den drei homogenen Syntheseverfahren:

Hydroformylierung, Homologisierung und der Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck.

In der Hydroformylierung gelten Platin-Katalysatoren lange Zeit als inaktiv¹⁰⁴⁾. Durch die Einführung von Pt-Sn-Komplexen konnte die Aktivität dieser so stark gesteigert werden,

daß sie heute als mit Rhodiumkatalysatoren vergleichbar beschrieben werden^{106,107}).

Unter Verwendung von Toluol und NMP als Lösungsmittel wurden entsprechende Verbindungen ($\text{PtCl}_2 + 5\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtHCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2 + 5 \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in die Höchstdrucksynthese eingesetzt. Sie erwiesen sich als nicht aktiver als die bereits beschriebene $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, so daß auf eine Darstellung der Versuchsergebnisse verzichtet werden konnte.

3.1.3 Vergleich der Selektivitäten

Die bei der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung erhaltenen Produkte sind in der Tab. 7 aufgelistet.

Es ist ersichtlich, daß bei der Höchstdruck-Synthese als flüssige, sauerstoffhaltige Produkte Ameisensäuremethylester, Essigsäuremethylester, Ameisensäureethylester, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolformiat, Propylenglykole und Glycerin in unterschiedlicher Konzentration gebildet werden.

Der Anteil der gasförmigen Produkte besteht aus Methan, Ethan, Ethylen, Propan und Butan.

Die Produkte wurden durch Destillation und GLC-Trennung voneinander isoliert. Die Produktaufklärung geschah mittels NMR- und IR-Spektroskopie.

Für das System $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Toluol}$ wurden etwa 95 % der gebildeten Produkte entsprechend aufgeklärt. Bei anderen Systemen, hauptsächlich bei solchen, die geringe Umsätze zeigten, geschah dies nur bis ca. 50 %.

Unabhängig von der Polarität des eingesetzten Lösungsmittels zeigt sich für die Art der entstehenden Produkte Gruppenverhalten bei den untereinander stehenden Metallen. In der ersten Triade entstehen durchweg mehr Alkohole als Ester und verhältnismäßig viele gasförmige Kohlenwasserstoffe (7 - 19 %). Die zweite Triade zeichnet sich durch Diolbildung

Tab. 7: Identifizierte sauerstoffhaltige Produkte der Kohlenmonoxid-Hydrisierung

Katalysator	l.sgm.	AME %	EME %	AEE %	MDH %	EOH %	POH %	P-1,2 %	EG ^m %	EG %	P-1,3 %	GLC %
Fe ₃ (CO) ₁₂	NMP	13,7	19,3	-	59,2	0,8	-	-	-	-	-	-
Ru ₃ (CO) ₁₂	Toluol	40,5	2,5	-	18,0	-	-	-	-	0,8	-	-
Ru ₃ (CO) ₁₂	NMP	22,2	0,8	-	62,3	1,2	-	-	-	1,2	-	-
Os ₃ (CO) ₁₂	NMP	4,2	-	-	22,2	-	-	-	-	-	-	-
Co ₂ (CO) ₈	Toluol	34,7	0,1	-	31,4	0,4	0,1	0,6	2,7	25,1	0,6	2,1
Co ₂ (CO) ₈	NMP	6,4	28,9	-	14,4	5,9	-	-	-	-	-	-
Rh(CO) ₂ acac	Toluol	25,6	-	-	46,4	3,7	-	-	-	-	-	-
Rh(CO) ₂ acac	NMP	0,7	-	-	11,6	4,7	0,2	0,4	1,1	44,4	-	3,9
Ir ₄ (CO) ₁₂	Toluol	18,4	2,7	-	49,1	2,1	-	-	-	4,9	-	-
Ir ₄ (CO) ₁₂	NMP	2,5	1,7	6,8	81,2	2,6	-	-	-	2,4	-	-
Ni(acac) ₂	Toluol	7,8	18,3	-	5,4	0,3	-	-	-	-	-	-
Pd(acac) ₂	Toluol	19,8	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pd(acac) ₂	NMP	34,4	9,0	4,2	13,1	1,6	-	-	-	-	-	-
H ₂ PtCl ₆ ·6H ₂ O	Toluol	34,7	7,8	-	5,6	3,1	1,0	-	-	-	-	-

Reaktionsbedingungen s. Tab. 6

aus. Bei der dritten Triade wurden mehr Ester als Alkohole nachgewiesen.

Ordnet man die entstandenen Produkte nach ihren Kohlenstoff (C)-Bausteinen, so fällt auf, daß im polaren Lösungsmittel der Anteil an höherem Aufbauprodukt, d.h. an entstandenen C₂-Bausteinen, generell größer ist (auch für Cobalt), als im unpolaren Lösungsmittel. Als C₁-Bausteine sind solche definiert, die keine C-C-Verknüpfung vorweisen, z.B. Methan, Methanol, Ameisensäuremethylester. Demnach bestehen Ethan, Ethanol, Ethylenglykol, Essigsäuremethylester usw. aus C₂-Bausteinen. Glycerin ist ein C₃-Baustein.

3.1.3.1 Selektivitäten im polaren Lösungsmittel

In der Abb. 5 ist die Produktverteilung mit NMP als Lösungsmittel dargestellt. Zwecks besserer Übersicht wurden die Alkohole, Ester sowie die Di- und Triole (einschl. des Glykolmonoformiate) in Blöcken zusammengefaßt.

Mit Ir₄(CO)₁₂ kann Methanol mit einer Selektivität von 81 % hergestellt werden. Bei Ru₃(CO)₁₂ beträgt die Selektivität immerhin noch 62 %.

Wie aus der Abb. 4 zu ersehen ist, reagieren heterogene RuO₂-Katalysatoren mit Synthesegas bei etwa 1000 bar und 140° C zu Polymethylen. Beim Einsatz von Ru₃(CO)₁₂ in die homogene Höchstdrucksynthese konnte kein Polymethylen nachgewiesen werden.

Für die Darstellung der Di- und Triole fällt die herausragende Stellung des Rh(CO)₂acac auf, mit dem 54,8 % Polyole gebildet werden. Dabei ist zu bemerken, daß der Esteranteil nur bei 0,7 % liegt. Auffallend ist auch, daß bei der Cobaltkatalyse unter den gewählten Betriebsbedingungen kein Ethylenglykol identifiziert werden konnte. Mit Ir₄(CO)₁₂ und Ru₃(CO)₁₂ beträgt die Selektivität zu Ethylenglykol lediglich \approx 3 %.

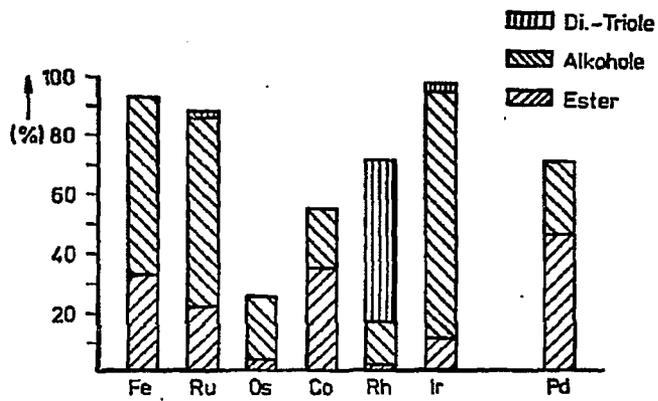


Abb. 5: Produktbildung im polaren Lsgm. (NMP) in Abhängigkeit vom Katalysatormetall

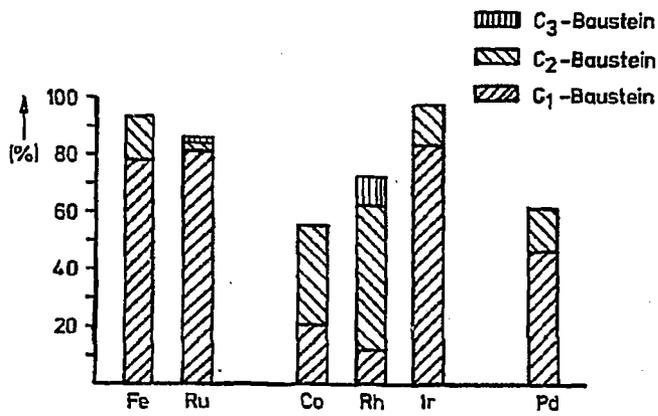
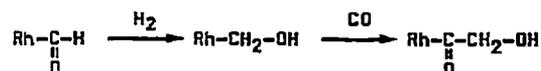


Abb. 6: Kohlenstoffbaustein der Produkte im polaren Lösungsmittel

Im polaren Lösungsmittel ist Rhodium ein sehr aktiver Hydrierkatalysator¹¹⁶). Es kann vermutet werden, daß Rhodium in einer schnellen Reaktion einen Formylkomplex in eine alkoholische Zwischenstufe hydriert und dann ohne Abspaltung des Restes einen weiteren CO-Einschub katalysiert:



Die Abb. 6 zeigt die entstandenen C-Bausteine. Die Angaben beschränken sich auf die nachgewiesenen Produkte. Wurden weniger als 50 % der Produkte identifiziert, so wurde auf eine Darstellung verzichtet.

Aufgrund des hohen Glykolanteils bei Rhodium erhält man für diesen Katalysator mit 50,2 % den höchsten Anteil an C₂-Bausteinen. Mit Cobalt bekommt man immerhin noch 34,8 % C₂-Bausteine, da die Anteile an Ethanol (5,9 %) und Essigsäuremethylester (28,9 %) hoch liegen. Bei Iridium fällt der Anteil an C₂-Bausteinen auf 13,9 % und bei Ruthenium auf 2,9 % ab.

3.1.3.2 Selektivitäten im unpolaren Lösungsmittel

Die Produktbildung in Toluol ist in der Abb. 7 dargestellt. Generell fällt auf, daß im unpolaren Lösungsmittel die Selektivitäten abnehmen.

Bei Ir₄(CO)₁₂ sinkt die Methanolsselektivität von 81,2 % auf 45,1 % und bei Ru₃(CO)₁₂ von 62,3 % auf 18,0 % ab.

Die Bildung der Di - Tricole wird bei der Cobaltkatalyse mit 31,1 % bevorzugt. Anders als bei der Katalyse mit Rh(CO)₂acac in NMP erhält man allerdings einen fast gleich großen Anteil an Estern (34,8 %). Beim Einsatz von Rhodiumkatalysator konnte kein Ethylenglykol nachgewiesen werden.

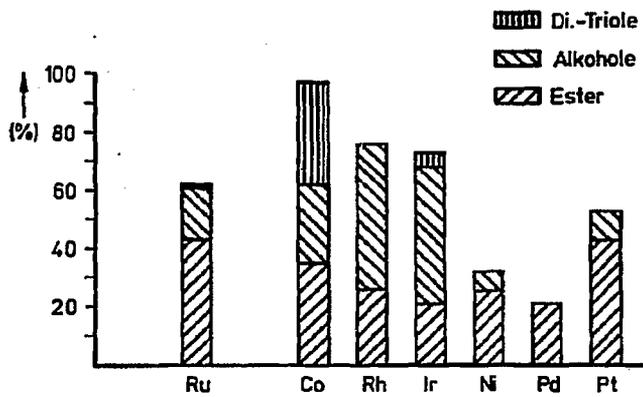


Abb. 7: Produktbildung im unpolaren Lsgm. (Toluol)
in Abhängigkeit vom Katalysatormetall

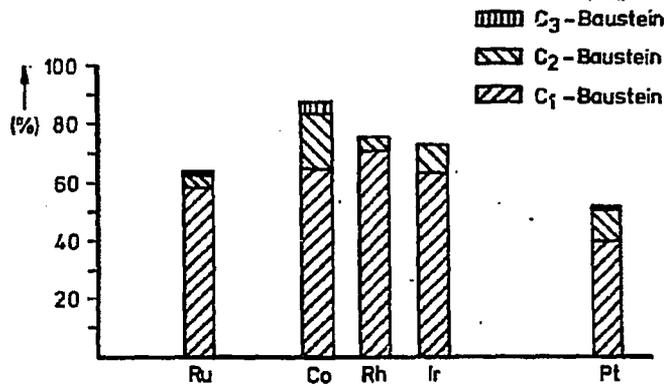


Abb. 8: Kohlenstoffbausteine der Produkte im unpolaren
Lösungsmittel

Der Anteil an Diolen ist bei Iridium 4,9 % und bei Ruthenium nur noch 0,8 %.

Wie die Abb. 8 zeigt, erhält man bei der Katalyse mit Cobalt 28,3 % Produkte, die aus C_2 -Bausteinen bestehen. Im Vergleich mit Rhodium - im polaren Lösungsmittel - ist Cobalt der schlechtere Hydrierkatalysator, darum überwiegt der Anteil an C_1 -Bausteinen. Bei den übrigen Katalysatoren liegt der Anteil an C_2 -Bausteinen unterhalb von 10 %.

Vergleicht man unabhängig vom Lösungsmittel den Anteil an gebildeten Di- und Triolen, so stellt man die Gültigkeit der Regel fest, daß 3d- und 4d-Metalle leichter den CO-Einachub katalysieren, als 5d-Metalle. Der Anteil an Polyolen nimmt ab in nachstehender Reihenfolge:

Rh max. 54,8 % > Co max. 31,1 % > Ir max. 4,9 %

Für die Darstellung von Ethylenglykol auf Synthesegasbasis erhält man bei der Rhodiumkatalyse hohe Selektivität und Aktivität. Das Cobaltsystem ist interessant, wenn man die Verfügbarkeit der Metalle miteinander vergleicht (Preis Rh/Co 1000 : 1). Jede Verbesserung der Ergebnisse der Cobaltkatalyse bringt zusätzliche Vorteile.

3.2 Versuche mit Cobalt-Katalysator

Das Cobaltsystem stellt eine interessante Möglichkeit dar, aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen herzustellen. Zwecks Optimierung in Richtung Selektivität und Reaktivität wurde daher die Katalyse mit $Co_2(CO)_8$ eingehender untersucht.

Wie bereits ausgeführt, ist die Kohlenmonoxid-Hydrierung mit $Co_2(CO)_8$ in unpolaren Lösungsmitteln begünstigt. In die Versuche wurden n-Pentan und Toluol eingesetzt. Mit beiden Lösungsmitteln erzielt man vergleichbare Raumzeit-ausbeuten und Produktverteilungen.

3.2.1 Einfluß der Reaktionsparameter

3.2.1.1 Druck

Wie der einschlägigen Patentliteratur^{23-25,94}) zu entnehmen ist, benötigt man zur homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Polyolen Höchstdruck.

Die Druckabhängigkeit dieser Reaktion wurde deshalb in Bereich von 800 - 2600 bar, wie in der Abb. 9 und Tab. A 1 (s. Anhang) dargestellt, untersucht. Bei sonst gleichen Versuchsparametern Temperatur (230° C) und Katalysatorkonzentration (100 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /l Toluol) mußte die Reaktionszeit variiert werden, um etwa gleiche Umsätze von 7 - 10 % zu bekommen.

Bei 850 bar ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch gering, so daß man für einen Umsatz von ca. 7 % (bezogen auf eingesetztes Synthesegas) zwei Stunden benötigt. Als Hauptprodukt entsteht zu 63,1 % Methanol.

Erhöht man den Gesamtdruck, so nimmt der Methanolanteil zu Gunsten anderer Produkte ab. Bis etwa 1600 bar steigt zunächst der Ameisensäuremethylesteranteil auf maximal 46 % an und fällt dann bei weiterer Druckerhöhung wieder ab.

Mit steigendem Druck nimmt der Anteil an Ethylenglykol (C_2 -Baustein) zu. Weiter steigt auch die Anzahl der CO-Einschübe. Als eindeutiger Hinweis ist dafür die Bildung des Glycerins (C_3 -Baustein) anzusehen, die erst ab 2000 bar einsetzt. Bei 2600 bar erhält man 42 % Ethylenglykol und 4 % Glycerin.

Bei konstantem Reaktionsdruck erhöht sich mit der Reaktionszeit der Anteil der Produkte, die durch Folgereaktionen entstehen. Bei 2600 bar steigt mit der Verdoppelung der Reaktionszeit (1/4 h - 1/2 h) der Anteil an Glykolmonoformiat von 4,5 auf 14,2 % an.

Optimale Glykolelektivitäten erhält man also bei möglichst hohem Druck und kurzen Reaktionszeiten.

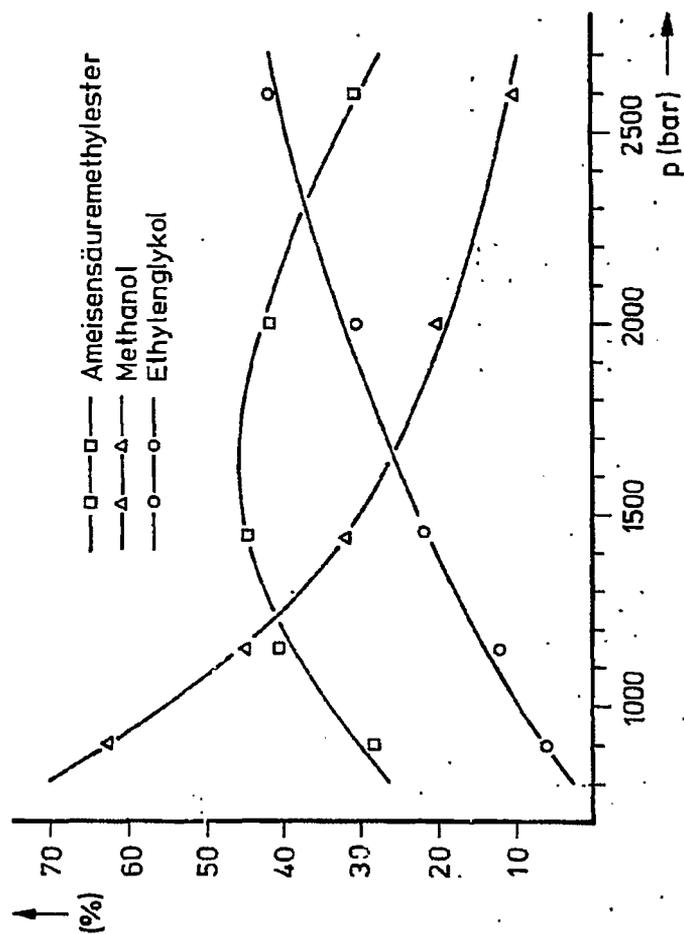


Abb. 91 Produktverteilung in Abhängigkeit von Gesamtdruck

Eine exakte Vermessung von Synthesen mit kurzen Verweilzeiten läßt sich aber nur im kontinuierlichen Versuch, d.h. im kontinuierlich durchströmten Apparat, durchführen. Ungenauigkeiten in der Reaktionsführung, die durch Aufheiz- und Abkühlperioden auftreten, lassen sich dann vermeiden.

Diese Argumente waren mit ausschlaggebend bei der Entscheidung für den Bau einer kontinuierlich arbeitenden Höchstdruckanlage.

Über den Ablauf von chemischen Reaktionen, die bei Höchstdruck (1000 - 1500 bar) durchgeführt werden, weiß man heute noch nicht viel.

Es ist aber bekannt, daß unter Höchstdruck-Bedingungen bimolekulare Reaktionen begünstigt werden, bei denen neue C-C-Bindungen entstehen¹¹⁷⁾.

Grundsätzlich sind für solche Druckreaktionen drei Effekte zu unterscheiden, die den Ablauf der Reaktion maßgebend beeinflussen¹¹⁷⁾.

Der erste bewirkt eine Verschiebung der Gleichgewichte durch Druckerhöhung. Der zweite Effekt nimmt Einfluß auf die Kinetik, d. h. auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion. Als drittes ist der Viskositätseffekt zu nennen.

Bei Druckerhöhung bewirken die ersten beiden Terme eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während die Viskosität bei steigendem Druck zunimmt, was zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Durch Temperaturerhöhung kann dies meist ausgeglichen werden.

Durch Druckerhöhung wird die Katalysatorkonzentration angehoben, wenn man annimmt, daß HCo(CO)_4 , wie bei der Hydroformylierung¹¹⁸⁾ auch bei der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung, der Katalysator ist.

Iwanaga et al.¹¹⁹⁾ konnten zeigen, daß sich im Toluol unter Wasserstoffdruck folgendes Gleichgewicht einstellt:



Dieses verschiebt sich bei Druckerhöhung in Richtung $\text{HCo}(\text{CO})_4$.

Eine weitere Konzentrationserhöhung ist auf die bei Höchst-
druck stattfindende Volumenabnahme zurückzuführen, die für
Toluol bei 4000 bar mit 10 - 30 %¹²⁰⁾ angenommen werden kann.

Durch den hohen Druck werden die Abstände zwischen Molekülen
minimiert, und chemische Gleichgewichte zu assoziierten
Spezies (Cluster) können bevorzugt werden.

Die Stabilität des sich bildenden $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ist temperatur-
abhängig. Falbe¹²¹⁾ gibt z. B. für 230° C und 0,2 %
Cobalt als Grenzwert zwischen stabilem und instabilem Be-
reich (Reduktion der Cobaltverbindung zu metallischem
Cobalt) 400 bar CO -Partialdruck an.

Bei Versuchen mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 230° C und 1,35 % Cobalt bezogen
auf Toluol, wurde unterhalb von 800 bar ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$) Cobalt-
Niederschlag festgestellt.

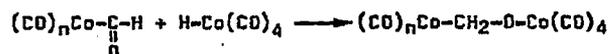
Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die von Brevis¹²²⁾
durchgeführten Messungen der Druckabhängigkeit der Hydrofor-
mylierung von Propen mit Cobaltkatalysator bei Drücken bis zu
2500 bar. Er konnte feststellen, daß mit steigendem Druck der
Anteil an entstehendem n-Butyraldehyd nur bis zu einem Maxi-
mum von 800 - 1000 bar zunimmt. Bei höherem Druck, so kann
geschlossen werden, wird die eigentliche Hydroformylierung
durch die auftretende Kohlenmonoxid-Hydrierung gestört.

3.2.1.2 Sonstige Reaktionsparameter

Die schon von M. Berger^{26,27)} durchgeführten Untersuchungen
wurden verifiziert, so daß auf den Einfluß der übrigen
Reaktionsparameter nur zusammenfassend eingegangen wird.

Eine Erhöhung der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Konzentration beschleunigt die
Reaktionsgeschwindigkeit und begünstigt die Aufbaureaktion
zu Ethylenglykol.

In Analogie zur Hydroformylierung¹²³⁾ kann die Annahme getroffen werden, daß neben dem Einfluß des Druckes auch die Anhebung der Cobaltkonzentration zur Erhöhung des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -Anteils führt, wodurch folgender Reaktionsschritt beschleunigt wird:



Die Hydrieraktivität wird durch Ausbildung des Dimeren gesteigert, was zur Abnahme des Ameisensäuremethylesters und zur Zunahme an Ethylenglykol führt.

Um bei 2000 bar und 230° C gute Ethylenglykolausbeuten zu erhalten, sollte mit einer Konzentration an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ von 100 m mol/l Lösungsmittel ($\approx 1,35$ % Cobalt bezogen auf Toluol) gearbeitet werden.

Im Vergleich dazu sind in der Hydroformylierung Katalysatorkonzentrationen von 0,1 - 1,0 % Cobalt bezogen auf eingesetztes Olefin üblich^{104,124)}.

Die Reaktion benötigt eine Minimaltemperatur von 200° C. Wird oberhalb von 250° C gearbeitet, so ist die Methanolverbildung bevorzugt.

Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt zur Nebenproduktbildung, dies besonders beim Ethylenglykol.

Bei der Variation des $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnisses von 0,5 - 2 wird keine nennenswerte Veränderung in der Produktzusammensetzung festgestellt. Bei der Reaktionsgeschwindigkeit findet man bei $\text{H}_2:\text{CO} = 1 - 2$ ein Maximum.

3.2.2 Einfluß der Co-Katalyse

In die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator und n-Pentan als Lösungsmittel ist bereits eine Vielzahl von Co-Katalysatoren bzw. Liganden eingesetzt worden²⁶⁾.

Mit phosphor- und stickstoffhaltigen Liganden, die in der Hydroformylierung als Hydrieraktivatoren^{125,128}) und Reaktionsbeschleuniger^{129,130}) eingesetzt werden, verlangsamte sich die Reaktionsgeschwindigkeit, Nebenproduktbildung trat auf und der Ethylenglykolanteil fiel stark ab.

3.2.2.1 Zugabe von NaI

Bei der Homologisierung von Alkoholen gelten Iodide, Iod oder andere Halogene bzw. Halogenide als Katalyse-Aktivatoren^{110,131-135}). Dabei werden durch die Verwendung von Alkali- oder Erdalkaliiodiden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht.

Es lag daher nahe, NaI in die Reaktion einzusetzen. Als Lösungsmittel wurden n-Pentan, Toluol und NMP verwendet. Das Cobalt- zu Iodidverhältnis betrug 1 : 1.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der Abb. 10 und in der Tab. A 2 (s. Anhang) dargestellt.

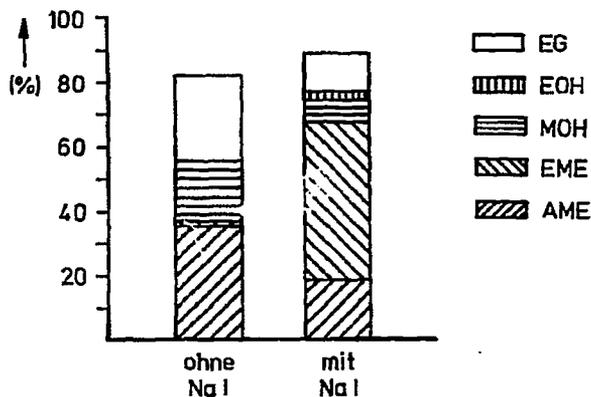


Abb. 10: Einfluß von Natriumiodid auf die Katalyse mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Wie aus der Tab. A 2 (s. Anhang) zu entnehmen ist, wird durch die Zugabe von NaI die Produktbildung um etwa 40 % verringert. In n-Pentan und Toluol steigt der Anteil des Essigsäuremethylesters von etwa 1 % auf 50 % an. Der Anteil an Ethylenglykol fällt von 25 % auf 12 % ab.

In NMP führt die Iodidzugabe zu einer Reihe nichtidentifizierter Produkte.

3.2.2.2 Zugabe von Cesiumacetat

Bei der Katalyse mit $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ im polaren Lösungsmittel bringt die Zugabe von Cesiumacetat eine Verbesserung der Reaktivität und der Selektivität in Richtung Ethylenglykol^{25,136}). Diese Tendenz nimmt in der Gruppe von Lithium zum Cesium zu. Große Kationen sollen demnach zusätzlich zum polaren Lösungsmittel die katalytisch aktiven Cluster (z. B. $\text{Cs}_2[\text{Rh}_2(\text{CO})_4]$) stabilisieren.

Beim Einsatz von entsprechenden Erdalkaliverbindungen tritt keine Verbesserung ein.

Mit Cesiumacetat wurde die Cobaltkatalyse modifiziert. In der Tab. A 2 (s. Anhang) sind die Ergebnisse mit n-Pentan, Benzol, Toluol und m-Xylol als Lösungsmittel zusammengefaßt.

Mit n-Pentan und Benzol kann keine Reaktivitätssteigerung erzielt werden.

Bei der Verwendung von Toluol und m-Xylol als Lösungsmittel vervielfacht sich die Reaktivität des Systems.

Das Verhältnis $\text{Cs}^+:\text{Co} = 1:6$ erweist sich, wie bei der Rhodiumkatalyse, als optimal.

Mit NMP als Lösungsmittel tritt starke Nebenproduktbildung auf.

Wie aus der Tab. A 2 (s. Anhang) weiter zu entnehmen ist, sind die bei allen Versuchen erzielten Selektivitäten vergleichbar. Für Ethylenglykol wird ein Anteil von etwa 25 % ermittelt.

Die Tab. 8 zeigt die vergleichbaren Aktivitäten zu Ethylen-glykol und entstandenem Produkt. Die im Experiment bei einer Versuchsdauer von 1/2 h bzw. 1/4 h erhaltenen Produktmengen wurden linear auf 1 h hochgerechnet.

Tab. 8: Einfluß von Cesiumacetat auf die Katalyse mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Lsgm.	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	mol Glykol	mol Produkt
	Csac	mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{h}$	mol $\text{Co}_2(\text{CO})_8 \cdot \text{h}$
n-Pentan	ohne Csac	5,5	32
Toluol	ohne Csac	6,7	33
n-Pentan	3:1	5,3	31
Benzol	3:1	6,0	28
Toluol	3:1	26,3	143
m-Xylol	3:1	30,1	183

Anhand dieser Ergebnisse muß angenommen werden, daß durch die Zugabe von Cs^+ eine Zwischenstufe gebildet wird, die den Reaktionsablauf stark beschleunigt. Ob dies im Vergleich mit Rhodium über ein Cluster wie $\text{Cs}[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^{137}$ geschieht, ist fraglich.

3.3 Reaktion in zwei Phasen

Wie aus der Tab. 4 zu ersehen ist, besteht ein großer Nachteil der homogenen Katalyse in der Schwierigkeit der Trennung von Produkt und Katalysator nach der Reaktion. Diese Trennung erfordert eine zusätzliche Verfahrensstufe, bei der Katalysatorverluste weitgehend vermieden werden müssen, vor allem, wenn teuere Edelmetalle eingesetzt werden. Zudem muß so getrennt werden, daß der Katalysator möglichst seine aktive Form beibehält.

Alle diese Probleme können vermieden werden, wenn es gelingt, in zwei Phasen zu arbeiten. Dabei muß eine Phase den Katalysator und die andere die Reaktionsprodukte enthalten¹³⁸, so daß Produkte und Katalysator quasi im Scheidetrichter voneinander getrennt werden können.

Bei der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator und unter Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan oder Toluol erhält man weitgehend ein solches Zweiphasen-System. Die schwere Glykol-Phase erhält die Reaktionsprodukte und ist weitgehend katalysatorfrei. Der Cobalt-Katalysator befindet sich ausschließlich in der leichten Lösungsmittelphase und kann rezirkuliert werden.

Auf diese Weise konnten fünf Rückführungen durchgeführt werden, ohne daß bemerkenswerte Änderungen in der Aktivität und Selektivität auftraten.

Bei der Rhodium-Katalyse befinden sich Lösungsmittel, Katalysator und Produkte in einer Phase, so daß die Cobalt-Katalyse verfahrenstechnisch einfacher durchzuführen ist.

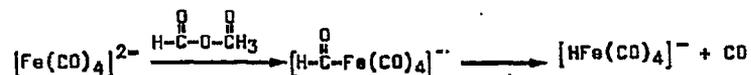
4. Mechanismus der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrisierung

Bei der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrisierung ist nur wenig über den Reaktionsmechanismus bekannt^{25,91, 139-142}.

In der Abb. 11 ist ein Mechanismus aufgezeigt, der vorgeschlagen wird, um die entstehenden Produkte zu erklären. Der Mechanismus steht im Einklang mit dem vorherrschenden Verständnis metallorganischer Reaktionen¹⁴³.

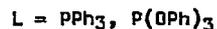
Ausgehend vom Hydridocobaltcarbonyl entsteht der Formylkomplex 1.

Formylkomplexe sind in der Literatur beschrieben. Ihre Darstellung gelang erstmals 1973 Collman und Winter¹⁴⁴:



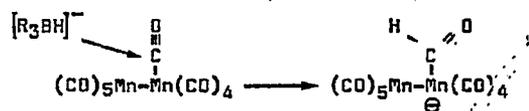
Der durch $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ stabilisierte anionische Komplex zersetzt sich in Lösung langsam unter CO-Eliminierung.

1976 isolierten Casey und Neumann¹⁴⁵ den stabilen Metall-Formylkomplex $[\text{Et}_4\text{N}]^+ - \text{trans} [(\text{PhO})_3\text{P}(\text{CO})_3\text{FeCHO}]^-$. Die Autoren beschrieben eine allgemeine Methode zur Darstellung solcher Komplexe mit Trialkoxyborhydriden:



Bis heute konnte eine Reihe weiterer Formylkomplexe isoliert oder in Lösung spektroskopisch nachgewiesen werden. Diese lassen sich in anionische (Tab. A3, s. Anhang) und neutrale Komplexe (Tab. A 4, s. Anhang) unterteilen.

Interessant ist die Möglichkeit der Darstellung von binuklearen Komplexen, die Gladysz et al.¹⁴⁶⁾ 1977 erstmals durchführten:



Leider war der Komplex instabil und zersetzte sich bei Raumtemperatur.

1978 gelang Gladysz und Tam¹⁴⁷⁾ mit der Darstellung von $[(CO)_5ReRe(CO)_4(CHO)]^-$ die Isolierung des ersten stabilen binuklearen anionischen Formylkomplexes.

In dem in Abb. 11 vorgeschlagenen Mechanismus führt die Hydrierung des Formylkomplexes 1 zum Methanol und zum Ameisensäuremethylester. Die Reaktion von 1 mit Ethanol ergibt Ameisensäureethylester.

Um die Bildung der C₂-Bausteine zu erklären, wird von uns angenommen, daß (CO)_nCo-CHO mit HCo(CO)_n reagiert. Die entstehende bimetallische Spezies 2 erklärt den Einfluß der Katalysatorkonzentration. Die Darstellung von Ethylenglykol erfolgt via 3 und entsprechenden Eliminierungen. Analog dazu werden aus 3 auch die C₃-Bausteine gebildet.

Die Besonderheit des Systems liegt darin, daß trotz C-Kettenwachstum im Gegensatz zur Fischer-Tropsch-Synthese an der CO-Bindung des Formylliganden 1 kein hydrogenolytischer Zerfall mit Wasserabspaltung stattfindet, so daß sich Polyole bilden können. Neben Ethylenglykol, Glycerin konnte auch Erythrit²⁵⁾ nachgewiesen werden.

Es ist denkbar, daß in der Lösung eine Katalysatormodifikation vorhanden ist, mit der Ethanol via Homologisierung von Methanol entsteht.

Zur Erklärung des Mechanismus der Homologisierung von Alkoholen kann man auf Überlegungen von Ziesecke⁹³⁾ und

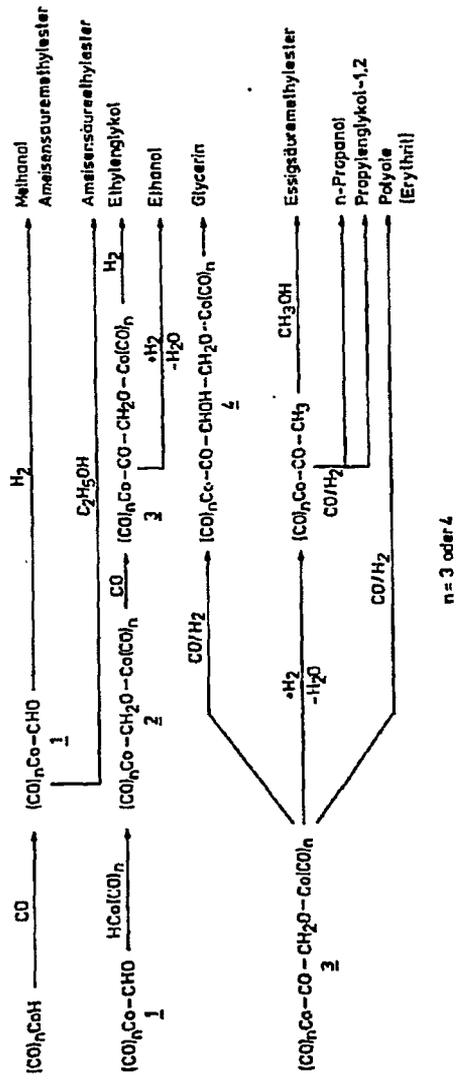


Abb. 11: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus

Wender¹⁴⁸⁾ zurückgreifen. Nach Ziesacke wird der Alkohol dehydratisiert und das entstehende Olefin hydroformyliert. Wender dagegen erklärte seine Ergebnisse der Homologisierung über einen ionischen Mechanismus.

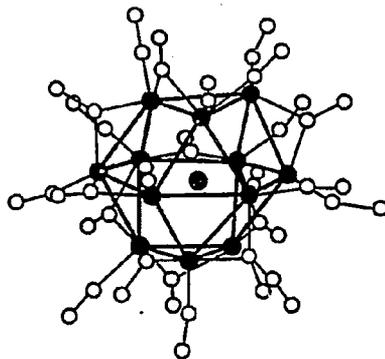
Der postulierte Mechanismus der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrirung mit Cobalt-Katalysator verläuft über monometallische und bimetallische Zwischenstufen und steht im Gegensatz zum Cluster-Mechanismus, wie er von Wender¹³⁹⁾ angedeutet und von Pruett²⁵⁾ (Union Carbide Corp.) für die Rhodium-Katalyse formuliert wurde.

Metallcarbonyl-Cluster werden in der Literatur mehrfach als Bindeglied zwischen homogener und heterogener Katalyse angenommen¹⁴⁹⁻¹⁵²⁾.

Mehrere Argumente sprechen dafür¹⁵³⁻¹⁶¹⁾, daß der Vergleich zwischen Übergangsmetall-Clustern und den kleinen Metallkristalliten der heterogenen Katalyse zulässig ist:

- Cluster mit einer größeren Anzahl von Metallatomen haben häufig eine Geometrie, die auf einen Ausschnitt aus einem Metallgitter hinweist.

Dies wird z. B. an der Struktur des



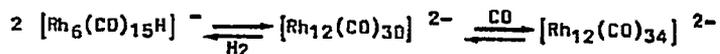
$[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]^{n-}$ ($n=2-3$) Anions¹⁶²⁾ deutlich.

- Metall-Metall-Abstände in Clustern können denen in Kristallen entsprechen.
- Cluster können vergleichbar mit Metallkristalliten ohne großen Energieaufwand und ohne Zerstörung des Cluster-Gerüsts elektronische Effekte übertragen. Daher gelingt es Clustern, wie Metallen, im Verlauf katalytischer Prozesse CO, H₂ und Olefine zu aktivieren.
- Der Enthalpieanteil einer Metall-Kohlenmonoxid-Bindung in Carbonylclustern entspricht etwa der Chemisorptionsenthalpie von Kohlenmonoxid auf einem Metall.

Eine weitere Eigenschaft von Cluster-Verbindungen besteht in der Stärke der Metall-Metall-Bindung, die innerhalb einer Gruppe des Periodensystems mit steigender Ordnungszahl zunimmt, da die größeren d-Orbitale besser überlappen können. Für die Bindung der Liganden an die Metalle gilt das Gleiche. Die bei den Clustern am häufigsten auftretenden Liganden sind Carbonylgruppen.

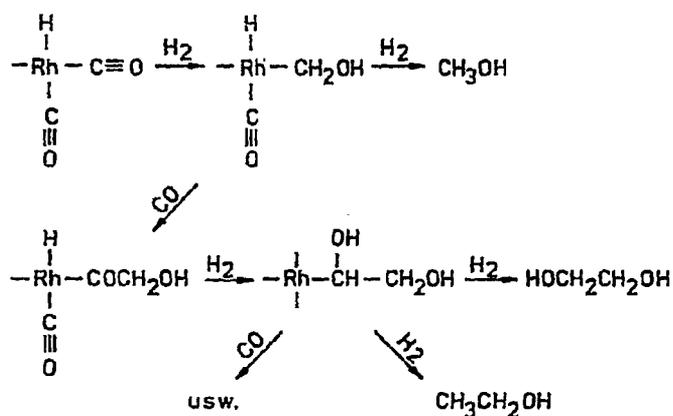
Wie Chini¹⁶¹⁾ zeigen konnte, steigt mit der Beweglichkeit der CO-Gruppen gleichzeitig die Reaktivität des Systems. Daher kann die niedrige Reaktivität der 5d-Metalle durch die hohe Stabilität der Metall-Ligand-Bindung erklärt werden¹⁴³⁾.

Pruett²⁵⁾ weist bei seinem Vorschlag zum Mechanismus auf unter Höchstdruckbedingungen gemachte IR-Messungen hin¹⁴⁰⁻¹⁴¹⁾, nach denen folgende Gleichgewichtsreaktionen



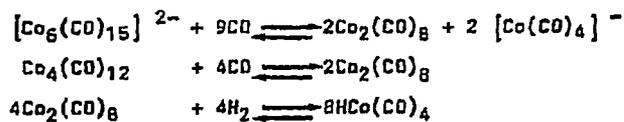
wahrscheinlich sind. Durch Zugabe von Cesiumacetat konnte Cs₂ [Rh₁₂(CO)₃₄] identifiziert werden.

Vom Rhodiumcluster ausgehend postuliert Pruett²⁵⁾ einen Mechanismus über endständige CO-Gruppen:



Um die Stabilität des Clusters zu erhöhen, verwendet die Union Carbide Corp. polare Lösungsmittel, Basen und große Kationen, was eine gewisse Bestätigung der Annahme des Cluster-Mechanismus bedeutet.

Zur Überprüfung der Cluster-Theorie beim vorgeschlagenen Mechanismus wurden $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $[\text{Co}(\text{CO})_{15}]^{2-}$ in die Reaktion eingesetzt. Da IR-Messungen unter Reaktionsbedingungen nicht vorgenommen werden konnten, wurden die Reaktionsprodukte IR-spektroskopisch und chromatographisch untersucht. Anhand der Ergebnisse kann angenommen werden, daß sich die Cobalt-cluster über nachfolgende Gleichgewichtsreaktionen zersetzen¹⁶³⁾:



Daher können Cluster für das Cobalt-System ausgeschlossen werden.

5. Entwicklung und Aufbau der kontinuierlich arbeitenden Höchstdruckanlage

Für die homogene Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck sollte für das System $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ /unpolares Lösungsmittel anhand der im diskontinuierlichen Versuch erhaltenen Meßergebnisse eine kontinuierlich arbeitende Anlage mit Synthesegaskreislauf entwickelt, aufgebaut und betrieben werden.

5.1 Auslegung der Anlage

5.1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

5.1.1.1 Thermodynamische und kinetische Kenngrößen

Für die Auslegung einer Anlage, in der eine chemische Reaktion durchgeführt werden soll, sind die Kenntnisse über die Gleichgewichtsverhältnisse, die auftretenden Reaktionsenthalpien und die Frage nach der Geschwindigkeit der Reaktion von Bedeutung.

Für die drei bei der Synthese entstehenden Hauptprodukte gelten die in der Tab. 9 dargestellten Brutto-Reaktionsgleichungen.

Tab. 9: Bildungsenthalpien ΔI_B einiger Synthesegaskreaktionen¹⁶⁴⁾

Reaktion	ΔI_B 298 ^o K
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	(-128,1 KJ/mol)
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{HCOOCH}_3$	(-149,5 KJ/mol)
$2\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	(-230,7 KJ/mol)

Die vorstehenden Daten erlauben eine erste Abschätzung des Reaktionsverlaufs bei Beeinflussung der Gleichgewichtslage nach dem Prinzip von Le Chatelier.

Um die Reaktionsenthalpien unter Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden diskontinuierliche Vorversuche durchgeführt.

Nach diesen Messungen ist die Gesamtreaktion fast thermo-neutral. Beim Anspringen der Reaktion wurde am Temperaturschreiber keine Veränderung festgestellt. Zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur wurde für den Schüttelautoklav eine konstante Heizleistung von 240 W (2000 bar, 230°C) benötigt.

Wie aus der nachfolgenden Tab. 10 zu ersehen ist, ist die Bildung von Polyolen ein stark endergonischer Prozess²⁵⁾.

Tab. 10: Freie Reaktionsenthalpie ΔG_R einiger Synthesegasreaktionen

Reaktion	ΔG_R 500 ⁰ K
$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O$	(-96,4 KJ/mol)
$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$	(+21,3 KJ/mol)
$2CO + 3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH$	(+66 KJ/mol)
$3CO + 4H_2 \longrightarrow HOCH_2CHOHCH_2OH$	(+109 KJ/mol)

Zur Durchführung der Synthese benötigt man Drücke oberhalb 1000 bar und Temperaturen über 200° C. Zur Heizung des Autoklaven ist etwa eine Leistung von 8,5 W/ml Reaktionsvolumen erforderlich.

Mit dem vorhandenen Heizsystem können Leistungen bis zu 3500 W erreicht werden.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden keine spezifischen Messungen durchgeführt.

Anhand von Extrapolation der diskontinuierlichen Versuchsergebnisse muß die kontinuierliche Anlage mit einem Reaktor versehen werden, in dem mittlere Verweilzeiten für die Reaktionspartner von 1/2 - 1 h erreicht werden können.

5.1.1.2 Kompressibilität des Synthesegases bei Höchstdruck

Um Aussagen über den Volumenstrom im System bei Höchstdruck machen zu können, muß man die Zustandsgleichung für ideale Gase um den Kompressibilitätsfaktor z erweitern¹⁶⁵⁾:

$$p \cdot V = z \cdot n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

Der dimensionslose Kompressibilitätsfaktor z ist nicht konstant, sondern von Gasart, Temperatur und Druck abhängig.

Die Kompressibilitäten für Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurden, soweit sie in der Literatur nicht zugänglich waren, bis zu Drücken von 3000 bar und 300° C vermessen.

Dazu wurde der vorhandene 25 ml Autoklav auf Meßbedingung gebracht und nach Abkühlung auf 0° C über eine Gasuhr entspannt. Die gefundenen Meßwerte wurden auf Normalbedingungen (0° C, 760 Torr) umgerechnet.

In den Abb. A 1 und A 2 (s. Anhang) sind die Kompressibilitäten für Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt.

Zur Errechnung von Synthesegasgemischen kann vereinfachend die Mischungsregel angewendet werden. Wie genauere Messungen im Landolt-Börnstein¹⁶⁵⁾ zeigen, weichen die so errechneten Kompressibilitäten für CO/Wasserstoff-Gemische nur geringfügig von gemessenen Werten ab.

5.1.1.3 Löslichkeit des Synthesegases bei Höchstdruck

Zur Ermittlung einer Mengenbilanz im Reaktor muß die Löslichkeit des Synthesegases im Lösungsmittel bekannt sein.

Die Abb. A 3 (s. Anhang) zeigt die gemessenen Löslichkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Druck bei 230° C. Die Messungen wurden für n-Pentan, Toluol und NMP durchgeführt. Bei der Variation des Lösungsmittels wurden keine nennenswerten Unterschiede im Lösungsverhalten festgestellt.

Wie Vergleichsmessungen mit Synthesegasgemischen gezeigt haben, läßt sich die mittlere Löslichkeit anteilmäßig errechnen.

Die Versuche wurden mit dem 25 ml Autoklaven, wie unter 5.1.1.2 beschrieben, durchgeführt. Der Autoklav wurde jeweils mit 10 ml Lösungsmittel oder mit einem 10 ml V2A-Zylinder gefüllt.

5.1.2 Erstellung des Verfahrensschemas

Die Abb. 12 zeigt das Verfahrensschema der Anlage mit Betriebsparametern und Apparategrößen.

Die Anlage ist so konzipiert, daß das Synthesegas mittels Rückführung zirkulieren kann. Die Katalysator-Lösung wird dagegen nur einmal durch den Reaktor gefahren und dann mit den entstandenen Produkten aufgefangen.

Der Reaktor (1) arbeitet nach dem Prinzip des kontinuierlich durchströmten Rührkessels. Die Katalysator-Lösung gelangt vom Einsatzbehälter (2) mittels Höchstdruck-Dosierpumpe (3) via Vorwärmer (4) in den Reaktor (1). Hier kommt es mit dem ebenfalls im Vorwärmer (4) aufgeheizten Synthesegas zur Reaktion. Die Reaktionstemperatur wird elektronisch geregelt, während der gewünschte Reaktionsdruck mittels pneumatisch gesteuertem Regelventil (5) gehalten wird. Die Reaktions-

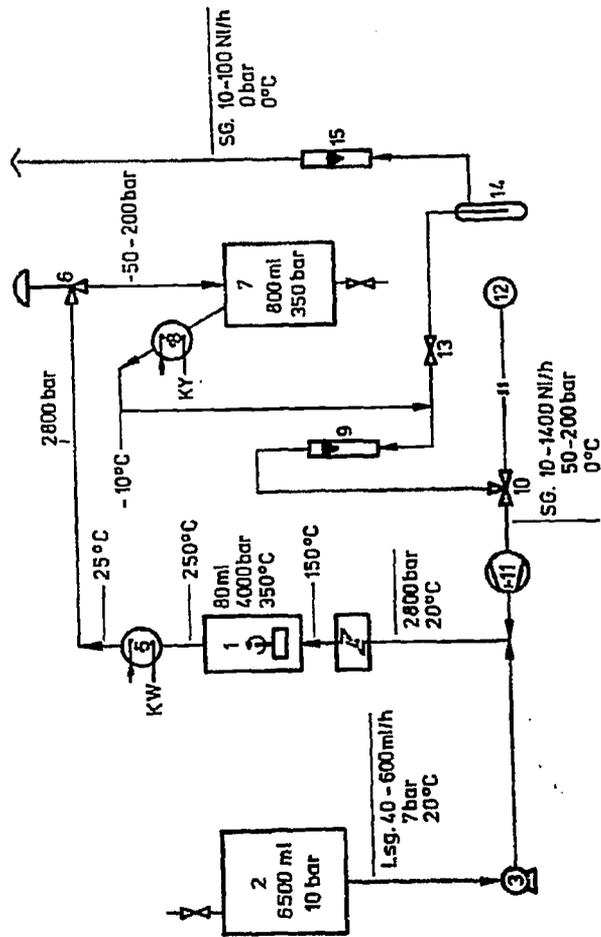


Abb. 12: Verfahrensschema der kontinuierlichen Höchstdruckanlage

partner und die entstandenen Produkte verlassen den Reaktor (1) via Produktkühler (5), Regelventil (6) und werden in dem Produktbehälter (7) auf den Ansaugdruck des Kompressors entspannt. Im Produktbehälter (7) werden die während des Versuches entstandenen Produkte einschließlich der mitgeführten Katalysator-Lösung gelagert. Das Synthesegas wird über Lösungsmittelkondensator (8), Rotameter (9) und Kompressor (11) zirkuliert. Die Förderleistung des Kompressors wird über den Vordruck gesteuert. Fällt der Druck im System, so kann dieser durch Schaltung des Dreiwegeventils (10) auf die Synthesegasflasche (12) aufgebauscht werden. Mittels des Feindosierventils (13) wird ein Teilstrom des Synthesegases über die Kühlfalle (14) meßbar (15) abgelassen, damit das Kreislaufgas das gewünschte $CO : H_2$ - Verhältnis beibehält.

5.1.2.1 Reaktionsvolumen

Als Reaktortyp wurde ein Rührreaktor gewählt.

Da der Reaktor in der institutseigenen Werkstatt hergestellt wurde, war sein Volumen aus fertigungstechnischen Gründen auf 80 ml ohne Einbauten beschränkt.

Die Einbauten bestehen aus einer Rührturbinen- und einer Rückhaltefeder und haben zusammen ein Volumen von 5 ml.

Sollte unter Reaktionsbedingungen noch ein Zweiphasensystem vorliegen, so ist damit zu rechnen, daß die Reaktion nur in einer Phase abläuft. Daraus ergibt sich ein um die andere Phase vermindertes wirksames Reaktorvolumen.

Um eine mittlere Verweilzeit der Reaktionspartner Synthesegas, Katalysator-Lösung von einer Stunde zu erreichen, ergibt sich für das Lösungsmittel ein Volumenstrom von 37,5 ml/h und für das Synthesegas von 19,7 ml/h \pm 37,5 ml/h unter Reaktionsbedingungen.

Für Höchstdruckdosierpumpen, die gegen 3000 bar volumenkonzent fördern können, gilt eine Förderleistung von 40 ml/h als Untergrenze. Bei kleineren Förderleistungen wird das Spiel in der Maschine größer als der Förderhub, so daß die Förderleistung auf Null abfällt.

Mit dem bereits für die diskontinuierliche Anlage angeschafften Kompressor der Firma Nova-Swiss lassen sich Volumenströme bis unterhalb 10 Nl/h einstellen.

Damit können mittlere Verweilzeiten von oberhalb 1 Stunde bei 3000 bar und 75 ml Reaktionsvolumen technisch realisiert werden.

5.1.2.2 Mengenbilanz

Als Untergrenze können für die Auslegung der Anlage

- 40 ml/h Lösungsmitteldurchsatz
- 10 Nl/h Synthesegaskreislauf

angenommen werden.

Damit die Apparate auch bei einer späteren Vergrößerung des Reaktionsvolumens noch einsetzbar sind, wurden folgende Maximalwerte festgelegt:

- 600 ml/h Lösungsmitteldurchsatz
- 1400 Nl/h Synthesegaskreislauf

5.1.2.3 Auslegung der Behälter

Für den Einsatzbehälter wurde ein Volumen von 6500 ml gewählt.

Die beiden Produktbehälter haben jeweils ein Volumen von 800 ml.

5.1.2.4 Wärmebilanz

Für die Wärmebilanz zwecks Auslegung der Wärmetauscher wurden die im Verfahrensschema Abb. 12 eingezeichneten Daten zugrunde gelegt.

Die Wärmedurchgangszahlen k wurden rechnerisch ermittelt¹⁶⁶⁾. In den Wärmetauschern herrschen sowohl mantel- als auch rehzseitig laminare Strömungen.

Die Wärmeübergangszahl α für laminare Strömung im Rohr wurde berechnet nach:

$$Nu = C^+ \cdot pe^{0,23} \cdot (dg/L)^{0,5} \quad (2)$$

+) $C = 15$ für Aufheizung
 $C = 11,5$ für Abkühlung

Die Wärmeübergangszahl α für die Mantelasite wurde als Einzelrohr im senkrecht angeströmten Flüssigkeitsrohr betrachtet, dafür gilt:

$$Nu = C^+ \cdot Re^m \cdot Pr^{0,31} \quad (3)$$

$Re = 40 - 4000$
 $C^+ = 0,681$
 $m = 0,466$

Für die Kondensation der Lösungsmitteldämpfe in Gegenwart von nicht kondensierbaren Gasen im Lösungsmittelkondensator wurde die Wärmedurchgangszahl $k_K = 60 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ angenommen; für die Unterkühlung $k_U = 60 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$.

In der Tab. A 5 (s. Anhang) sind die Rechenergebnisse und die gewählten Flächen zusammengefaßt.

5.2 Entwicklung und Aufbau der Einzelelemente der Anlage

5.2.1 Armaturen und Druckbehälter

Die Druckarmaturen und -leitungen des Höchstdruckteils ($\cong 3000$ bar) sind aus Edelstahl entsprechend Werkstoff-Nr. 4301 oder vergleichbarer Qualität gefertigt. Die verwendeten Druckleitungen $1/4'' \cdot 2,4$ mm werden durch Überwurfmutter, Gewindebuchse und Nippel miteinander verbunden. Die Verschraubungen und Armaturen sind dem Lieferprogramm der Firma C.T.-Hamburg (Aminco) entnommen.

Der Hochdruckteil ($\cong 300$ bar) der Anlage ist mit Druckarmaturen und -leitungen aus Reaktorbaustahl entsprechend Werkstoff-Nr. 1.4571 ausgerüstet worden. Die eingesetzten Druckleitungen $5 \times 1,5$ mm werden durch Klemmringsschrauben verbunden. Alle Verschraubungen und Armaturen sind dem Lieferprogramm der Firma Hohe Inc., Cresskill, N.J., entnommen.

Die eingesetzten Druckbehälter sind in der Institutswerkstatt konstruiert und aus V2A entsprechend Werkstoff-Nr. 4571 gefertigt worden. Die Apparate wurden so ausgelegt, daß sie in allen Punkten den Anforderungen der Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter genügen^{167,168}).

5.2.2 Reaktor

5.2.2.1 Wahl der Reaktionsführung

Ein chemischer Reaktor soll die Verweilzeit für den Reaktionsablauf bieten, Phasen mischen und Wärme zu- oder abführen. Bei optimaler Reaktionsführung dürfen die Reaktionspartner nicht zu kurz oder zu lange den Reaktionsbedingungen ausgesetzt sein. Ist die Reaktionsdauer zu kurz, so kann sich der durch das Massenwirkungsgesetz beschriebene Gleichgewichtszustand

nicht einstellen, und man erzielt nicht die erwarteten Umsätze. Dauert der Aufenthalt der Reaktionspartner im Reaktor zu lange, so kommt es zu unerwünschten Neben- und Folgereaktionen, die die Ausbeuten der gewünschten Produkte verringern.

Für verschiedene Einsatzgebiete sind entsprechende Reaktortypen entwickelt worden¹⁶⁹⁾. Demnach kamen für die kontinuierliche Anlage folgende Reaktortypen infrage:

- der Rohrreaktor mit Kolbenströmung
- der Rührkessel
- die Rührkesselkaskade

Für die zu bauende Anlage wurde der Rührkessel gewählt:

- da in diesem bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten durch den Einbau entsprechender Rührwerke bestens Phasenmischung erreicht werden kann. Bei Rohrreaktoren ist dies erst ab einem bestimmten Rohrdurchmesser und einer verhältnismäßig hohen Strömungsgeschwindigkeit mit Static-Mixern möglich,
- da dieser zu einer Rührkesselkaskade erweitert werden kann, in der dann die zweckmäßigste Verteilung des Gesamtvolumens möglich ist.

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist der Umsatz von der Einzelgröße der in Reihenfolge geschalteten Reaktoren unabhängig. Bei einer Reaktion n-ter Ordnung liegt die optimale Raum-Zeit-Ausbeute dann vor, wenn die aufeinanderfolgenden Rührkessel n-faches Volumen haben¹⁷⁰⁾.

Beim Betrieb mit kontinuierlich arbeitenden Rührkesseln sind einige kinetische Besonderheiten zu beachten¹⁷¹⁻¹⁷³⁾.

Arbeitet man unter denen im diskontinuierlichen Versuch ermittelten Reaktionsbedingungen, dann sollte man erwarten,

daß bei einer mittleren Verweilzeit

$$t_m = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (4)$$

gleich der im diskontinuierlichen Betrieb ermittelten Reaktionszeit, mit der kontinuierlichen Anlage gleiche Umsätze wie beim diskontinuierlichen Betrieb erzielt werden. Diese Erwartung ist normalerweise (nämlich für Reaktionen, die nicht nach 0. Ordnung verlaufen) falsch. Je höher die Reaktionsordnung und je größer der gewünschte Umsetzungsgrad ist, um so größer wird der Unterschied zwischen den bei diskontinuierlicher und bei kontinuierlicher Reaktionsführung wirklich erreichten Umsätzen. (gleiche Reaktionszeit bzw. mittlere Verweilzeit vorausgesetzt).

Die Ermittlung weiterer Rechengleichungen vereinfacht sich im gewählten Fall, da in einem idealen Rührkessel alle Konzentrationen zeitlich und räumlich konstant sind. Demnach muß auch die Reaktionsgeschwindigkeit zeitlich und räumlich konstant sein.

Für eine volumenbeständige Reaktion lassen sich die Zusammenhänge zwischen Eingangs- und Ausgangskonzentrationen und mittlerer Verweilzeit berechnen:

$$r = k' c^n \quad (5)$$

$$t_m = \frac{c_0 - c}{k' c^n} \quad (6)$$

$$t_m = \frac{c_0 - c}{r} \quad (7)$$

Die diskontinuierlichen Vorversuche ergaben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zur Ausbildung der Produkte, die aus C₁-Bausteinen (Methanol, Ameisensäuremethylester) bestehen,

schneller verläuft, als dies beim Ethylenglykol (C_2 -Baustein) der Fall ist.

Ein Vergleich der Aktivitäten verdeutlicht dies. Im diskontinuierlichen Versuch, im Schüttelautoklav bei 2000 bar, $230^{\circ}C$ und 100 mmol $Co_2(CO)_8$ pro l Toluol wurden Aktivitäten von 28 Mol C_1 -Baustein pro Mol Katalysator $\cdot h$ und 6 Mol Ethylenglykol pro Mol $Co_2(CO)_8 \cdot h$ gemessen.

Dabei wurden Gesamtumsätze an Kohlenmonoxid bei einer Stunde Reaktionszeit von 18 % und bei einer halben Stunde von 10 % ermittelt (Gasraum zu Lösungsmittel $\sim 2 : 1$).

Nimmt man für die geschilderte Synthesegasreaktion zum Diol eine Reaktion nach 2. Ordnung an und rechnet man vereinfachend mit gleichen Geschwindigkeitskonstanten, so ergibt sich für den kontinuierlichen Versuch bei 20 % Umsatz an CO eine um 25 % längere Verweilzeit und bei 50 % Umsatz eine um 100 % längere Verweilzeit als im diskontinuierlichen Versuch. Für den diskontinuierlichen Versuch errechnet sich die Reaktionszeit einer Reaktion 2. Ordnung:

$$t = \frac{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}}{k'} \quad (8)$$

Um in der kontinuierlichen Anlage aussagefähige Produktbildungen zu erreichen, muß die Anlage entsprechend den o. g. Daten so ausgelegt werden, daß im Reaktor mittlere Verweilzeiten von $\geq 1 h$ erreicht werden können.

Für die erste Auslegung der Anlage soll diese Extrapolation der Geschwindigkeitsgesetze genügen.

5.2.2.2 Entwicklung der Rührerturbine

Der Reaktionsraum hat einen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 83 mm. Um in diesem Volumen eine genügende Durchmischung zu erhalten, wurde die in der Abb. 13 dargestellte Rührerturbine entwickelt.



Abb. 13: Rührturbine.

Die Turbine wird von außen mittels Magnet angetrieben. Die an der Rührturbine befestigten Rührkerne mußten vergoldet werden, um sie vor Zersetzung zu schützen. Unter den Reaktionsbedingungen würden die aus Eisen bestehenden Rührkerne in Eisencarbonyl umgewandelt.

Die Versuche zur Messung des Mischeffektes sind in einer Glasapparatur durchgeführt worden, die die Abmaße des Reaktors hatte. Es wurde ein Gemisch aus Wasser und Hexan ($\rho = 0,66 \text{ g/cm}^3$) eingesetzt.

Mit der Rührturbine wurde bei 400 U/min eine Mischphasenhöhe von 70 mm und bei 700 U/min von 80 mm erreicht.

Bei den kontinuierlichen Versuchen wurde mit einer Drehzahl von 700 U/min gearbeitet.

5.2.2.3 Konstruktion des Reaktors

Die Abb. 14 zeigt die Konstruktionszeichnung des 80 ml Reaktors.

Als Verschluss dient eine Bridgman-Dichtung. Der Autoklavenkörper ist aus dem Werkstoff Nimonic 90, entsprechend Werkstoff-Nr. 2.4969 hergestellt worden.

Der Reaktor wurde für einen Nenndruck von 4000 bar und 350° C ausgelegt und wie die übrigen Druckbehälter in der institutseigenen Werkstatt konstruiert und gefertigt.

5.2.3 Kompressor

Zur Aufrechterhaltung des Synthesegaskreislaufs wird ein elektrisch angetriebener Membrankompressor der Firma Nova-Swiss eingesetzt. Es handelt sich um einen wasserstofffesten, einstufigen Kompressor, der mit einem Ansaugdruck von 30 - 200 bar das Gas auf 3000 bar komprimieren kann.

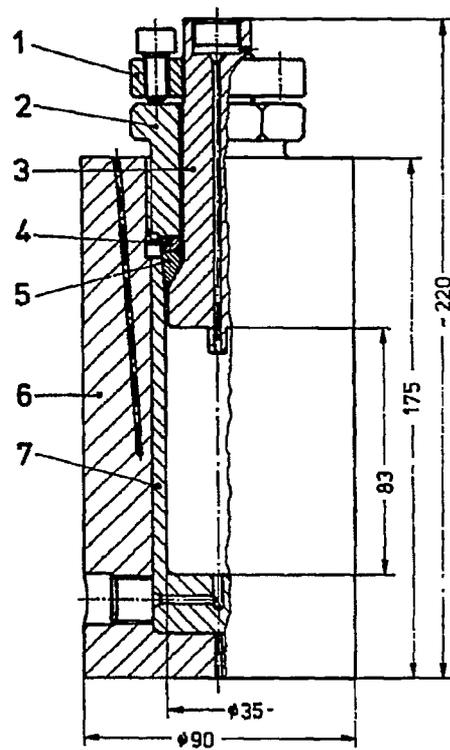
Die Abb. A 4 (s. Anhang) zeigt das Leistungsdiagramm des Kompressors.

Die Meßwerte wurden von der Firma Nova-Swiss mit Stickstoff bei 20° C aufgenommen. Bei der Verwendung von Synthesegas ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) nimmt die Förderleistung drastisch ab. Die im Versuch ermittelten Fördermengen mit Synthesegas sind zusätzlich eingezeichnet. Dazu ist zu bemerken, daß zwecks Aufrechterhaltung einer konstanten Förderleistung im kontinuierlichen Betrieb der Kompressor mit Pressluft gekühlt werden muß.

Die Förderleistung des Kompressors wird über den Ansaugdruck gesteuert.

5.2.4 Messung des Kreislaufgases

Zur Vorgabe einer gewünschten Verweilzeit des Synthesegases im Reaktor muß das Kreislaufgas gemessen werden können. Weiter



- | | | | |
|---|------------------|---|------------------|
| 1 | Konerring | 5 | Dichtungsring |
| 2 | Verschlussmutter | 6 | Autoklavenkörper |
| 3 | Autoklavenkopf | 7 | Auskleidung |
| 4 | Druckring | | |

Abb. 14: Höchstdruck-Reaktor

Ist eine Bilanzierung ohne diese Messung nicht möglich.

Es wurde ein Druckgefäß mit Schauglas berechnet und gebaut¹⁷⁴⁾, in das handelsübliche Schwebekörper-Durchflußmesser bis zu einer Länge von 30 cm druckentlastet eingebaut werden können.

Die Abb. 15 und 16 zeigen die gewählte Konstruktion.

Es ist bisher nicht gelungen, eine allgemein gültige Abhängigkeit zwischen den einzelnen Kenngrößen, die zur Durchflußmessung mit Schwebekörpern dienen, zu ermitteln. Daher werden zur Bestimmung von Durchflußkurven Kalibriertafeln benutzt, die die Abhängigkeit der einzelnen Kenngrößen voneinander angeben.

Zur Messung des Durchflusses wird ein Maßrohr der Firma Rota benutzt (Typ - L 0,16/10-3169).

Für den Einsatz wurden für unterschiedliche Drücke Durchflußkurven rechnerisch erstellt (s. Abb. A 5 im Anhang). Als Rechengrundlage diente die von der Firma Rota beigelegte Kalibriertafel und das darauf angegebene Rechenverfahren. Auf eine Nachmessung der rechnerisch ermittelten Werte wurde verzichtet, da sich bei vergleichbarer Aufgabenstellung die durch Rechnung und Messung gefundenen Kurven als fast deckend erwiesen¹⁷⁴⁾.

5.2.5 Höchstdruck-Dosierpumpe

Als Höchstdruck-Dosierpumpe wird eine Membranpumpe der Firma Lewa eingesetzt. Diese fördert volumenkonstant 40 - 600 ml/h Lösungsmittel von 5 bar Ansaugdruck auf max. 3000 bar Gegendruck. Die Fördermenge läßt sich über Verstellung der Kolbenhublänge und zusätzlich mittels Regelgetriebe variieren. Die Förderleistung kann mit einer Maßburette ständig überwacht werden.

Die Abb. A 6 (s. Anhang) zeigt die gemessenen Pumpenkennlinien für 7 bar Ansaugdruck und 2000 bar Gegendruck bei der



Abb. 15: Gesamtansicht des Druckgehäuses zur Aufnahme von Durchflußmessern

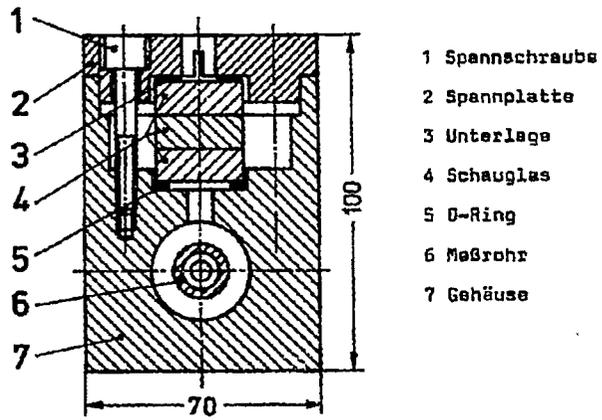


Abb. 16: Querschnitt durch das Druckgehäuse

Verwendung von Toluol als Dosiermedium.

5.2.6 Regeltechnik

5.2.6.1 Temperaturregelung

Die Temperaturregelung des Reaktors erfolgt durch ein Thermolement über einen elektronischen Regler - System Versapack mit Leistungsteil der Firma Honeywell Brown - auf $\pm 2^{\circ}$ C genau.

Der Vorwärmer wird durch Thermolement über einen Proportionalregler mit fest eingestelltem Proportionalband auf $\pm 2^{\circ}$ C genau geregelt.

5.2.6.2 Druckregelung

Die Druckregelung des Gaskreislaufs und die Druckhaltung des Reaktors sind in der Abb. 17 dargestellt. Beim kontinuierlichen Versuch wird der Druck im Reaktor mit einem pneumatisch gesteuerten Regelventil der Firma Kümmer (Essen) konstant gehalten.

Die Funktionsweise der Druckregelungen ist im Kapitel 9.5.1 detailliert beschrieben.

5.2.7 Mechanische- und elektrische Sicherheitseinrichtungen

Durch Berstscheiben werden der Gaspuffer für die Kompressor-druckseite, der Reaktor und die Produktbehälter gesichert. Der Berstdruck der Berstscheiben liegt um 15 % höher als der max. Betriebsdruck.

Der Kompressor ist mit einem internen Überströmventil ausgerüstet.

Die Höchstdruckdosierpumpe wird durch ein externes Überströmventil geschützt. Dieses ist auf 3450 bar eingestellt.

Der Einsatzbehälter hat ein auf 10 bar eingestelltes Überströmventil.

Der Entspannungsteil der Anlage, der aus Glas ist, befindet sich in einem Plexiglasten. Die Glasteile sind weiterhin mit Überströmventilen, die auf 2 bar eingestellt sind, vor Fehlschaltungen geschützt.

Sollte eine Berstscheibe oder ein Überströmventil ansprechen, so kann über eine druckfeste Leitung ins Freie abgelassen werden.

Die elektrischen Leitungen sind so verdrahtet, daß durch Druck auf den Ausknopf am Regelschrank die gesamte Energiezufuhr für die Anlage unterbrochen wird.

5.3 Beschreibung der Anlage

Das Verfahrensprinzip der kontinuierlich arbeitenden Höchstdruckanlage ist unter 5.1.2 - Erstellung des Verfahrensschemas - beschrieben worden.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus folgenden Baugruppen:

1. Höchstdruck- und Reaktionsteil
2. Synthesegaskreislauf
3. Lösungsdosierung
4. Entspannungseinrichtungen
5. Regel- und Registriereinheit

Alle unter Druck stehenden oder brennbare Gase führenden Teile der Anlage sind aus Sicherheitsgründen in einer Stahlbetonbox montiert.

In der Abb. 17 ist das detaillierte Fließschema der Versuchsanlage wiedergegeben. Die Abb. 18, 19, 20, 21 zeigen Gesamtansichten der fertig montierten Höchstdruckanlage.

2

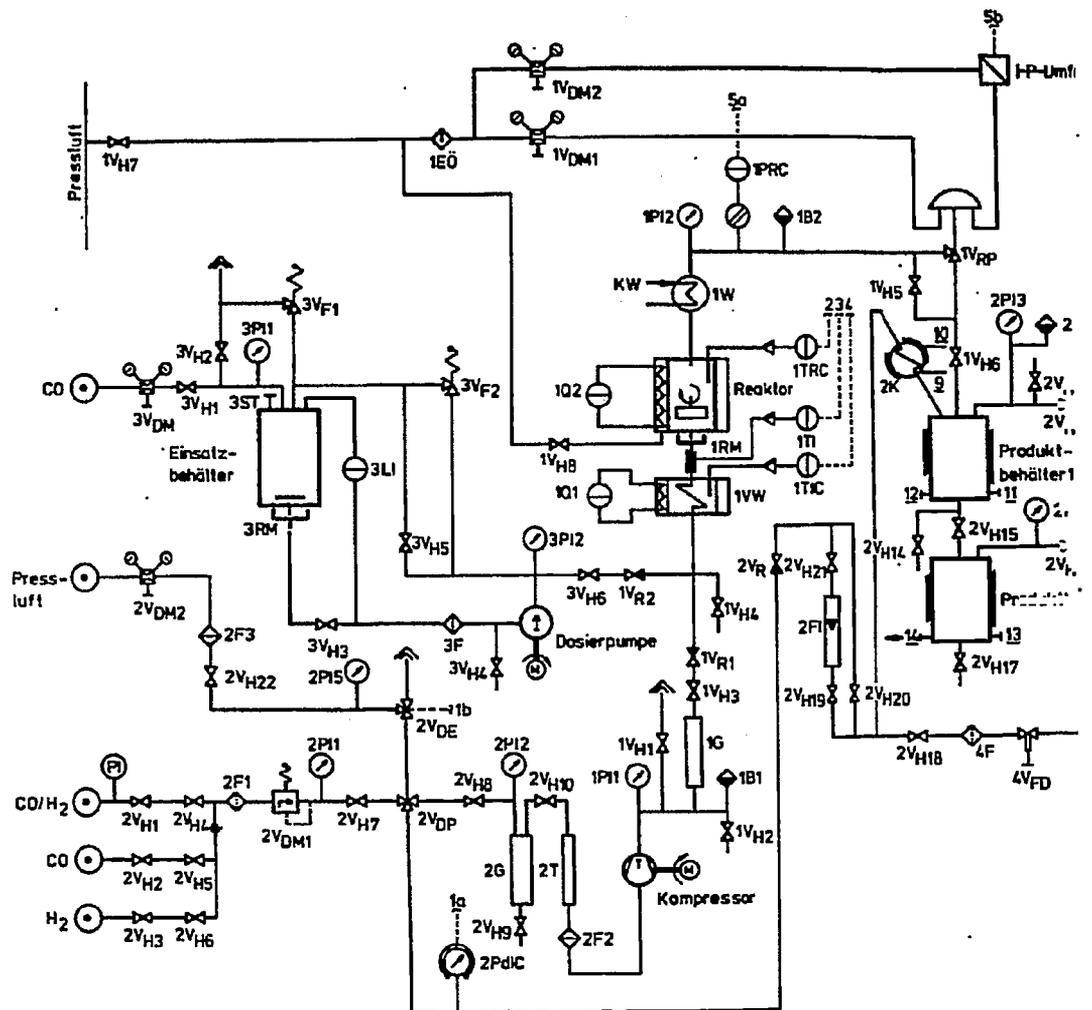
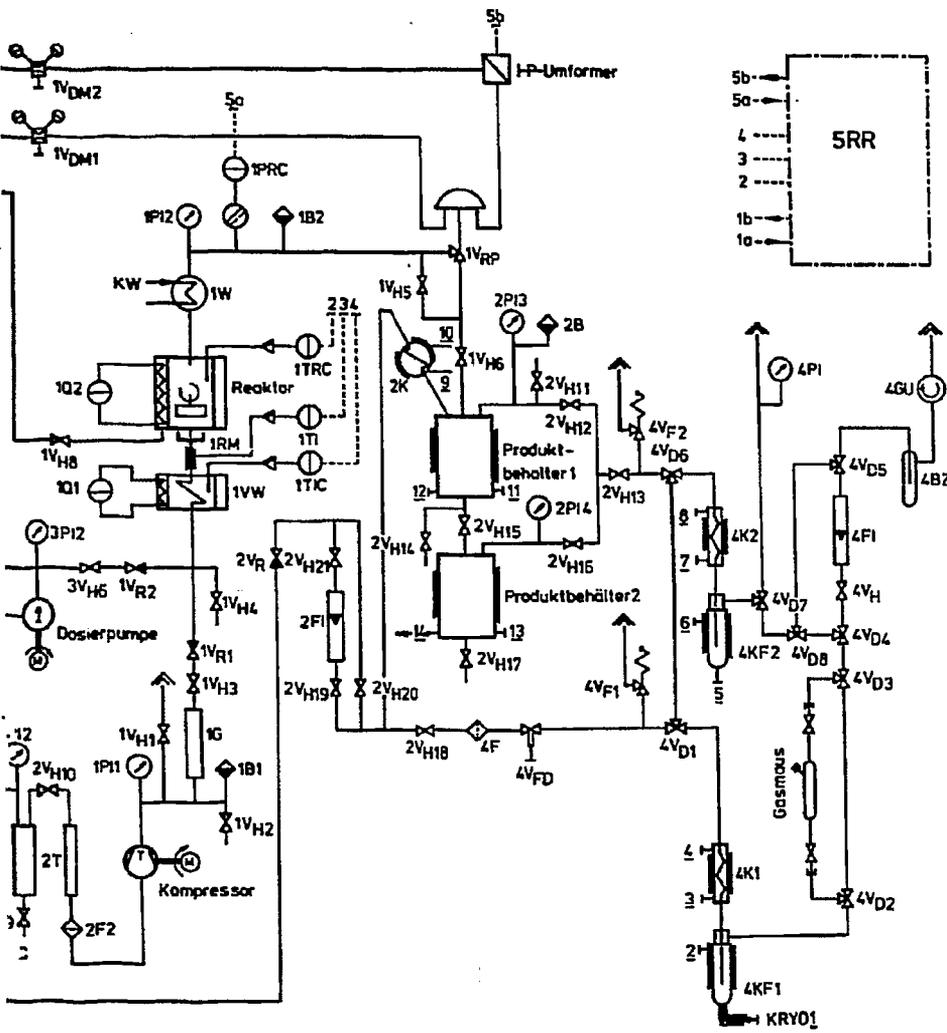


Abb.17: Fließschema der kontinuierlichen Höchstdruckanlage



rliehen Höchstdruckanlage

Legende zum Fließschema Abb. 17

1. Höchstdruck- und Reaktionsteil

1 V _{H1-6}	Absperrventil	3000 bar
1 V _{H7-8}	Absperrventil	10 bar
1 V _{R1-2}	Rückschlagventil	3000 bar
1 V _{RP}	pneumatisch gesteuertes Regelventil	3000 bar
1 V _{DM1-2}	Druckminderventil	10-150 bar
1 B 1-2	Berstscheibensicherung	4000 bar
1 PI 1-2	Manometer	4000 bar
1 PRC	Pressure-Recorder-Controller Reaktor	3000 bar
1 VW	Vorwärmer	
1 Q 1	elek. Heizung Vorwärmer	
1 TIC	Temperature-Indicator-Controller Vorwärmer	
1 TI	Temperature-Indicator Reaktoreintritt	
1 Q 2	elek. Heizung Reaktor	
1 TRC	Temperaturs-Recorder-Controller Reaktor	
1 EÜ	Entlüfter	
1 G	Gaspuffer	
1 W	Produktkühler	
1 KW ₁₋₂	Kühlwasseranschluß	
1 RM	Rührmotor - Reaktor	

2. Synthesegaskreislauf

2 V _{H1-21}	Absperrventil	350 bar
2 V _{H22}	Absperrventil	10 bar
2 V _{DP}	pneumatisch gesteuertes Dreiwegeventil	350 bar
2 V _{DE}	elek. gesteuertes Dreiwegeventil	10 bar

2 V _R	Rückschlagventil	350 bar
2 V _{DM1}	Druckminderventil	50-420 bar
2 V _{DM2}	Druckminderventil	10-150 bar
2 B	Berstscheibensicherung	350 bar
2 PI1-4	Manometer	250-400 bar
2 PI5	Manometer	6 bar
2 PdIC	Kontaktmanometer	400 bar
2 F1-3	Sintermetallfilter	1-5 μm
2 FI	Gas-Rotameter	350 bar
2 G	Gaspufer	
2 T	Trackenturm	
2 K	Lösungsmittelkondensator	

3. Lösungsdosierung

3 V _{H1-4}	Absperrventil	10 bar
3 V _{HS-6}	Absperrventil	4000 bar
3 V _{F1}	Überströmventil	10 bar
3 V _{F2}	Überströmventil	3400 bar
3 V _{DM}	Druckminderventil	10-150 bar
3 PI1	Manometer	10 bar
3 PI2	Manometer	4000 bar
3 F	Sintermetallfilter	1-5 μm
3 St	Füllatutzen	
3 LI	Meßbürette	
3 RM	Rührmotor-Einsatzbehälter	

4. Entspannungseinrichtungen

4 V _{FD}	Feindosierventil	350 bar
4 V _{D1-8}	Dreiwegventil Glas	
4 V _H	Absperrventil Glas	
4 V _{F1-2}	Überströmventil	2 bar
4 PI	Manometer	1 bar
4 F	Sintermetallfilter	1-5 μ m
4 K1-2	Synthesegaskühler Glas	
4 KF1-2	Synthesegaskühlfalle Glas	
4 FI	Gas-Rotameter	drucklos
4 BZ	Blasenzähler Glas	
4 GU	Gasuhr nasse Bauart, Kammer- volumen 1 l	
4 KRYD ₁₋₁₄	Reihenfolge der Kryomaten- schlüsse	

5. Regel- und Registerereinheit

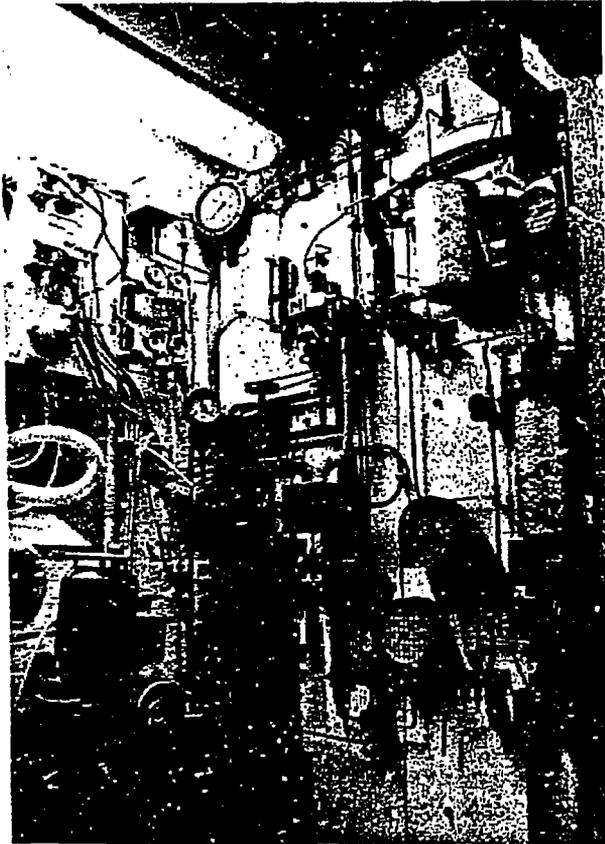


Abb. 18: Lösungsdosierung, Reaktionsteil und Produktbehälter der kontinuierlichen Höchstdruckanlage

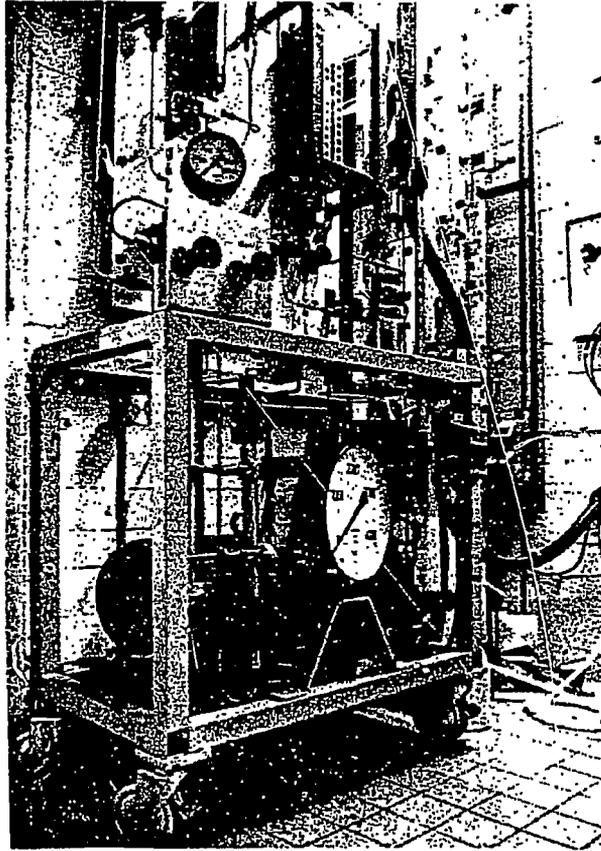


Abb. 19: Kompressor, Synthesegasdosierung und Entspannungseinrichtungen der kontinuierlichen Höchstdruckanlage

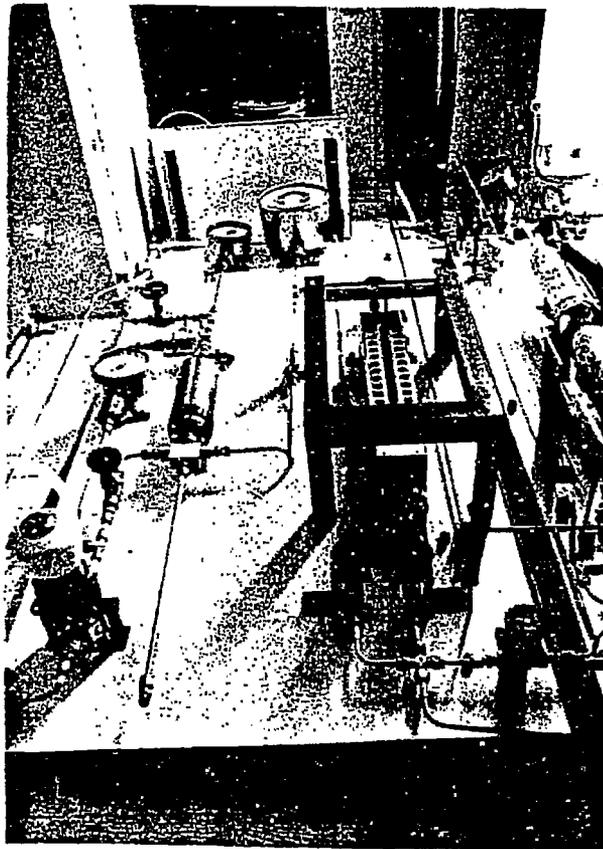


Abb. 20: Synthesegasdosierung der kontinuierlichen
Höchstdruckanlage

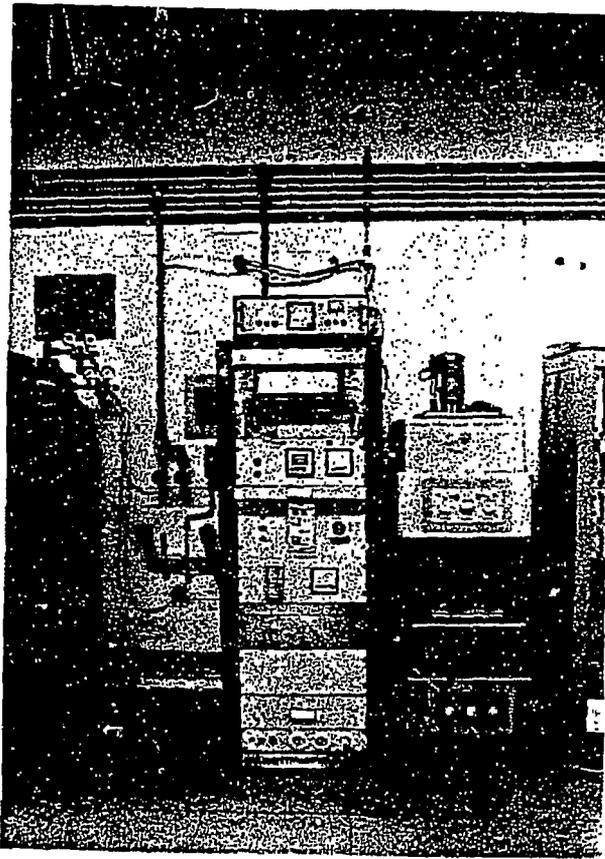


Abb. 21: Regel- und Registrierschrank, Kryomat sowie
Preßluft- und Argonversorgung der kontinu-
ierlichen Höchstdruckenlage

6. Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche

6.1 Verweilzeitverhalten des Rührreaktors

Das Verweilzeitverhalten von kontinuierlich arbeitenden Rührkesseln ist bekannt. Die Verweilzeitstreuung, die bei idealen Rührkesseln auftritt, läßt sich dadurch verringern, daß man mehrere derartige Reaktoren hintereinander schaltet (Kaskadenschaltung).

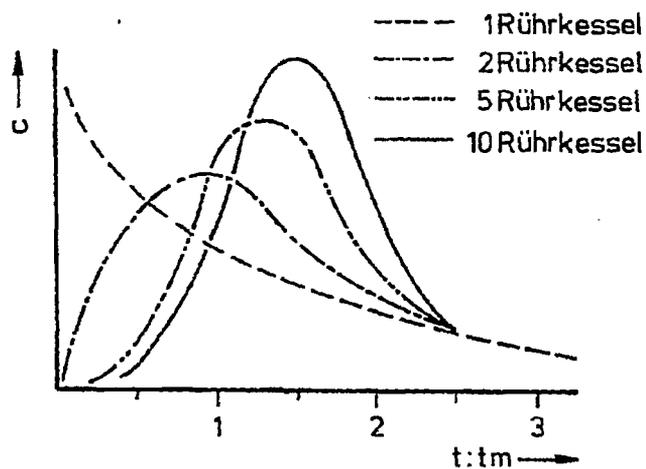


Abb. 22: Verweilzeitspektren von Rührkesselkaskaden
(nach der Impulsmethode ermittelt)

Mit dem kontinuierlich durchströmten Reaktor ergab sich ein dem idealen Rührkessel äquivalentes Verweilzeitverhalten. Die Auswertung der entsprechenden Versuche wurde allerdings durch den apparativen Aufbau der Anlage erschwert.

Interessant ist der Vergleich der Ergebnisse, die man bei Erhöhung der Betriebstemperatur von 20° C auf 250° C erhält:

Bei 20° C und 2000 bar strömt das Gas wie bei einer Blasen-säule durch die Flüssigkeit. Bei 250° C und demselben Druck bilden Gas und Flüssigkeit eine Phase und/oder es findet eine Extraktion des Lösungsmittels durch das Über-kritische Gas statt¹⁷⁵⁾.

Aussage darüber gibt der Anteil des Lösungsmittels, der sich während des Versuchsablaufs im Reaktor befindet. Dieser wird im weiteren als Füllungsgrad bezeichnet.

Wie aus der Tab. 11 zu ersehen ist, bleibt bei 20° C der Füllungsgrad des Reaktors trotz Variation des Synthesegas- und Lösungsmitteldurchsatzes nahezu konstant. Bei 250° C ist der Füllungsgrad vom Synthesegasdurchsatz abhängig.

Tab. 11: Abhängigkeit des Füllungsgrades von der Betriebs-
temperatur

Betriebstemp. bei 2000 bar (° C)	ml Synthesegas ml Lösungsmittel	Füllungsgrad des Reak- tors an Lösungsmittel (Vol. %)
20	1,3 : 1	82
20	3,1 : 1	80
20	5,1 : 1	85
250	1,2 : 1	42
250	3,1 : 1	26
250	4,3 : 1	19

6.2 Einfluß der Verweilzeit auf die Produktbildung

6.2.1 Diskontinuierliche Vergleichsversuche

Die kontinuierliche Anlage ist mit einem Rührreaktor (mit Rührmaschine) ausgerüstet, während die diskontinuierlichen Versuche in einem Reaktor mit Schüttelente durchgeführt wurden.

Zum Vergleich beider Systeme wurden Kontrollversuche durchgeführt, bei denen das Verhältnis Gasraum zu Lösungsmittelfüllung gleichgehalten wurde. Das Verhältnis Gasraum zu Lösungsmittelfüllung betrug jeweils 2 : 1.

Bei 100 mmol $\text{CO}_2(\text{CO})_8$ pro l Toluol, 230° C, 2000 bar und $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Rührreaktor nur halb so groß ist (1 h $\Delta p = 210$ bar) wie im Reaktor mit Schüttelente (1 h $\Delta p = 450$ bar).

Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und die Funktion der Rührmaschine nachgeprüft. Auch durch Variation der Drehzahl der Rührmaschine (200 - 700 U/min) konnte daran nichts geändert werden.

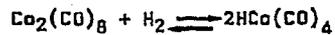
Dies bedeutet, daß sich Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese durch makromolekulare Einflüsse, die in diesem Fall durch unterschiedliche Durchmischung hervorgerufen wird, beeinflussen läßt.

Bei der Produktverteilung brachte die Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Erhöhung der Selektivität zu Gunsten des Ethylenglykols mit sich. Der Anteil an Ethylenglykol stieg von 25 % auf 36 %.

Durch Anhebung der Reaktionstemperatur von 230° C auf 250° C wurde die Reaktionsgeschwindigkeit im Rührreaktor verdoppelt.

Die kontinuierliche Anlage ist aufgrund von Vorversuchen und aus fertigungstechnischen Gründen mit einem Vorwärmer ausgerüstet, der etwa 10 % des Volumens des Reaktors hat. Damit steht dem Reaktionsgemisch im kontinuierlichen Betrieb nur 10 % der Reaktionszeit als Präformierzeit zur Verfügung. Das Präformieren wird durchgeführt, damit sich aus dem einge-

setzen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in situ der Katalysator bilden kann. Iwanaga¹¹⁹⁾ konnte feststellen, daß zum Einstellen des Gleichgewichts



von den Reaktionsbedingungen abhängige Zeiten notwendig sind. Diese nehmen bei der Verwendung von Synthesegas mit steigendem CO-Partialdruck zu.

Bei den diskontinuierlichen Versuchen mit $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ wurde 1 h bei 150°C und 1600 bar präformiert.

Der Einfluß des Präformierens auf den Umsatz und die Selektivität wurde im Rührreaktor untersucht. In der Abb. 23 und Tab. A 6 (s. Anhang) sind die Ergebnisse der Versuche für verschiedene Reaktionszeiten dargestellt.

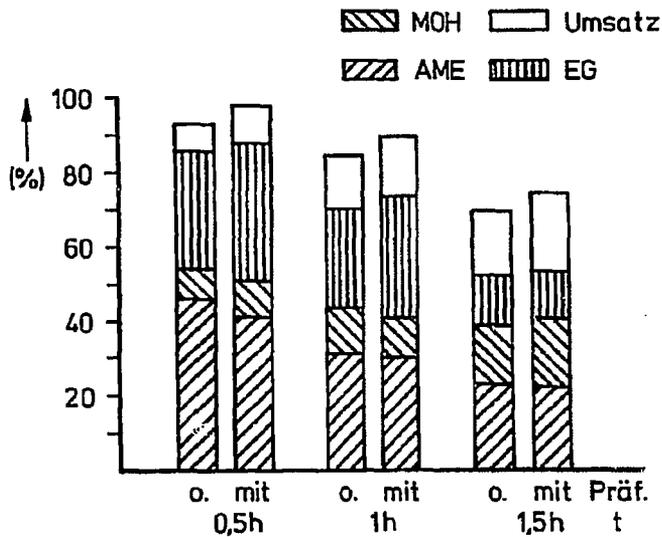


Abb. 23: Einfluß des Präformierens auf die Produktverteilung

Der Einfluß des Präformierens ist bei den drastischen Betriebsbedingungen von 2000 bar und 250° C verhältnismäßig gering.

Der Umsatz an Synthesegas liegt bei den Versuchen mit Präformieren um 2 - 3 % höher als bei den Versuchen ohne Präformieren. Bei der Produktverteilung zeigen die Versuche mit Präformieren einen um max. 5 % geringeren Anteil an Ameisensäuremethylester und einen um max. 6 % höheren Anteil an Ethylenglykol. Mit Zunahme der Reaktionszeit gleichen sich die Unterschiede allerdings aus.

Anhand dieser Ergebnisse ist der Vorwärmer bezüglich seines Inhaltes groß genug ausgelegt.

6.2.2 Kontinuierliche Versuche

Bei den kontinuierlichen Versuchen wurden folgende Betriebsparameter eingestellt:

Katalysatorkonzentration 100 mmol $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ pro l Toluol, 2000 bar Reaktionsdruck und 250° C Betriebstemperatur.

Die Fördermenge der Höchstdruckdosierpumpe wurde mit etwa 55 ml/h Toluol bei allen Versuchen möglichst konstant gehalten.

Durch Veränderung der Kreislaufgasmenge ($\text{CO} : \text{H}_2 \approx 1 : 1$) von min. 6,5 Nl/h auf max. 50 Nl/h wurde die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches zwischen 1,2 h und 0,5 h variiert.

In den Abb. 24, 25, 26 und Tab. A 7 (s. Anhang) sind die Ergebnisse der kontinuierlichen Versuche dargestellt.

Aus der Abb. 24 ist zu ersehen, daß bei einer mittleren Verweilzeit von 0,5 h fast ausschließlich Ameisensäuremethylester entsteht. Der Umsatz an Synthesegas beträgt lediglich 3,9 %.

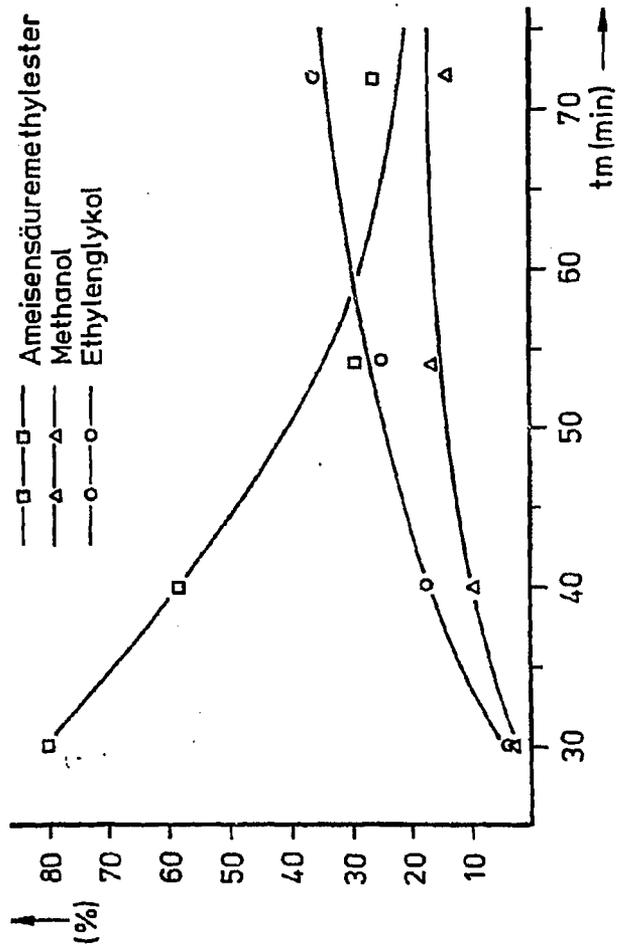


Abb. 24: Produktverteilung in Abhängigkeit von der mittleren Verweilzeit

Mit Anstieg der Verweilzeit nimmt der Anteil an Ethylenglykol bei Abnahme des Ameisensäuremethylesters zu. Gleichzeitig steigt der Umsatz auf max. 68,1 % an (s. Tab. A 7 im Anhang). Die Abb. 25 zeigt den Vergleich der diskontinuierlichen Versuche mit dem kontinuierlichen Versuch bei einer maximalen mittleren Verweilzeit von 1,2 h.

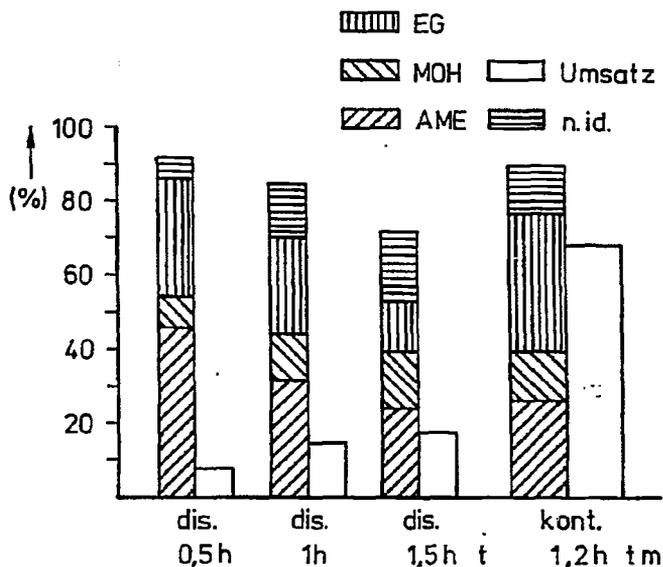


Abb. 25: Produktverteilung und Umsatz für verschiedene Reaktionszeiten - Vergleich diskontinuierlicher und kontinuierlicher Betrieb

Beim diskontinuierlichen Versuch fällt bei Umsatzsteigerung von 7,4 % auf 17,5 % der Ethylenglykolanteil von 32,4 % auf 12,8 % ab. Dagegen steigt die Nebenproduktbildung erheblich, da nichtidentifizierte Produkte von 6,3 % auf 19,8 % zunehmen.

Beachtenswert ist dagegen der kontinuierliche Versuch, da bei einem Umsatz an Synthesegas von ca. 70 % mit 36,8 % sowohl eine hohe Selektivität für Ethylenglykol als auch eine geringe Nebenproduktbildung (12,7 %) erreicht werden.

Das Maximum der Ethylenglykolbildung konnte durch Verlängerung der Verweilzeit wegen des kleinen Reaktorvolumens (80 ml) und der unteren Grenze der Förderleistungen von Höchstdruckdosierpumpe und Kompressor nicht erreicht werden. Es dürfte bei der Verwendung eines größeren Rührreaktors oberhalb 40 % liegen.

Aufschlußreich ist der Vergleich der molaren Produktbildungen zwischen diskontinuierlichem und kontinuierlichem Versuch.

Wie bereits dargestellt, ist im kontinuierlich durchströmten Apparat mit einer geringeren Produktbildung zu rechnen, als im diskontinuierlichen Reaktor.

Bei einer Reaktionszeit von einer Stunde und einer mittleren Verweilzeit von 0,9 Stunden entstehen im diskontinuierlichen Versuch ($150 \cdot 10^{-3}$ mol Produkt/h) etwa doppelt so viel Produkt wie im kontinuierlichen ($80 \cdot 10^{-3}$ mol Produkt/h).

Die Auswertung der kontinuierlichen Versuche ergibt, wie die Abb. 26 zeigt, für die Bildung der C_1 -Bausteine (Ameisensäuremethylester, Methanol) eine Reaktion 1. Ordnung mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k' von $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Für die Entstehung des Ethylenglykols kann auf der Grundlage der bisherigen Versuchsergebnisse keine Aussage über die Reaktionsordnung gemacht werden, da sich in der vorhandenen Anlage die Verweilzeit nicht genügend steigern läßt.

Man sollte aber davon ausgehen, daß die Ethylenglykolbildung nach einer höheren Reaktionsordnung verläuft, als dies bei den Produkten aus C_1 -Bausteinen der Fall ist.

Für die zukünftige Vergrößerung des Reaktionsvolumens sind kinetische Kenntnisse besonders wichtig, da man an einer Optimierung in Richtung Ethylenglykolausbeute interessiert ist.

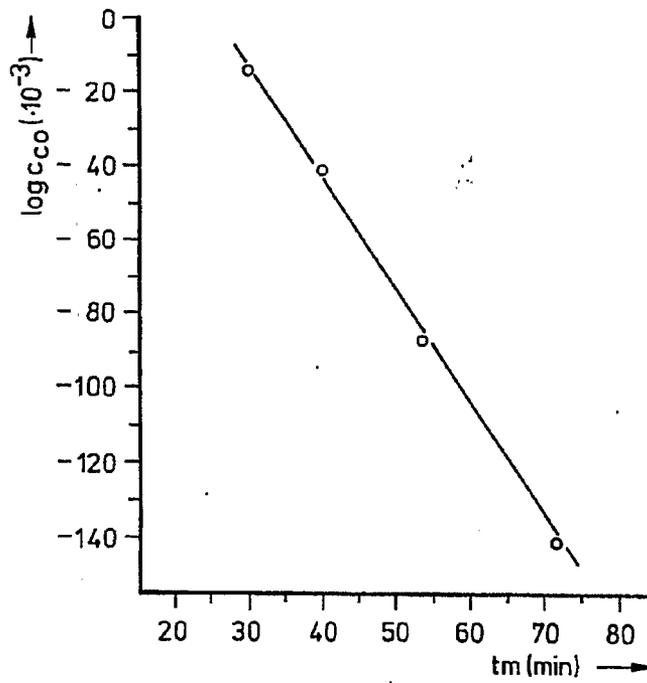


Abb. 26: Graphische Ermittlung der Reaktionsordnung für die Bildung der C_1 -Bausteine

7. Vorschlag zur technischen Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck

Die bisherigen Ergebnisse der homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung bei Höchstdruck beziehen sich auf Untersuchungen, die im diskontinuierlichen Apparat durchgeführt wurden.

Wie in den Kapiteln 5 und 6 beschrieben, gelang es erstmals, diese Synthese in einer kontinuierlichen Anlage mit Synthesegaskreislauf durchzuführen. Es konnte dabei gezeigt werden, daß die Reaktion mit Umsätzen bis zu 70 % ohne wesentliche Nebenproduktbildung durchgeführt werden kann.

Betrachtet man den derzeitigen Stand der Entwicklung dieser Synthese, so stehen zwei Katalysator-Systeme zur Auswahl:

- Rhodium im polaren Lösungsmittel
- Cobalt im unpolaren Lösungsmittel

Für Rhodium sprechen höhere Reaktivität und höhere Selektivität zu Polyolen.

Für Cobalt sprechen der niedrigere Katalysatorpreis (Rh : Co = 1000 : 1) und das Auftreten eines Zweiphasen-Systems (s. Kapitel 3.3), wodurch die Katalysatorrückführung bzw. der Katalysatorkreislauf entscheidend vereinfacht wird.

Beide Verfahren müssen bei über 1000 bar durchgeführt werden, was einen erheblichen Kostenfaktor darstellt. Sollte es durch Co-Katalyse gelingen, den Reaktionsdruck entscheidend zu senken, dann ist dieser Prozeß sicherlich ein ernstzunehmendes Konkurrenz-Verfahren zur herkömmlichen Glykol-Synthese.

Die weiteren Ausführungen beschränken sich auf das System $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /unpolares Lösungsmittel, da sich dieses verfahrenstechnisch leichter handhaben läßt.

Die Abb. 27 zeigt als Vorschlag ein Verfahrensschema einer solchen großtechnischen Anlage.

Die Anlage besteht aus zwei Blöcken, einmal aus dem Höchst-
druck-Reaktionsteil und zum anderen aus dem Niederdruckteil,
in dem die Katalysatorrückführung und die Produktaufarbeitung
durchgeführt werden.

Es ist sicherlich von Vorteil, daß beide Verfahrensstufen,
wenn auch in verschiedenen Prozessen, bereits großtechnisch
Anwendung finden.

Die Technologie des Höchstdruckteils kann weitgehend den
Höchstdruck-Polyethylenanlagen entnommen werden, die bei
Drücken bis zu 3000 bar arbeiten¹⁷⁶⁾. In der Niederdruckstufe
entsprechen die Verfahrensschritte denen der Oxo-Synthese,
die ebenfalls mit Cobaltkatalysatoren durchgeführt wird¹⁷⁷⁾.

Im technischen Maßstab könnte die Höchstdruck-Synthese in
einem Reaktortyp durchgeführt werden, der ein den Rührkessel-
kaskaden analoges Verhalten zeigt.

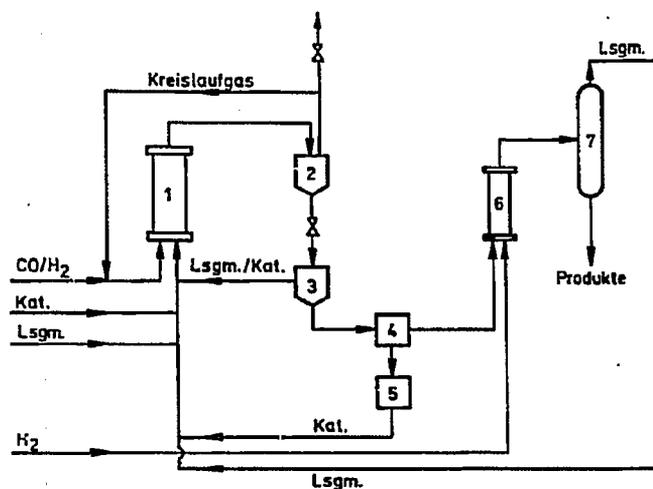


Abb. 27: Verfahrensschema der technischen Höchstdruckanlage
zur homogenen Kohlenmonoxid-Hydrrierung mit
Cobalt-Katalysator

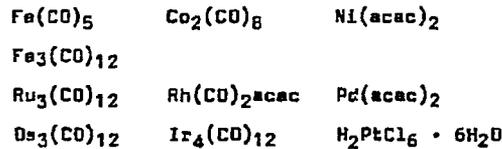
Die Reaktionspartner, d. h. Lösungsmittel mit Katalysator und CO/H_2 -Gemisch, werden in den Höchstdruckreaktor (1) eingespeist. Nach der Reaktion wird das Produktgemisch gekühlt und im Höchstdruckabscheider (2) geringfügig entspannt. Das überschüssige Synthesegas wird mittels Kreislaufpumpe zurückgeführt. Dadurch genügt, nur für das umgesetzte Synthesegas die Kompressionsarbeit auf Reaktionsdruck aufzubringen. Das Lösungsmittel-Produktgemisch wird in den Phasentrenner (3) entspannt. Katalysator und Lösungsmittel werden direkt in den Reaktor (1) zurückgeführt. Im Entcobalter (4) wird die Katalysatorrestbelastung vom Produkt abgetrennt und der Katalysator nach erneuter Aufarbeitung (5) wieder in den Kreislauf gegeben. Am einfachsten wäre es nun, die gesamte Produktphase einer Esterhydrierung (6) zu unterwerfen. Anschließend könnten Produkte und Lösungsmittel destillativ (7) voneinander getrennt werden. Das Lösungsmittel wird zum Reaktor (1) zurückgeführt. Als Verkaufsprodukte erhält man primäre Alkohole, Diole (auch Propandiole) und Triole. Lösungsmittel- und Katalysatorverluste werden entsprechend ergänzt und angereicherte Inerte des Synthesegases ausgeschleust.

Abstract Teil 1

B. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zur Kohlenmonoxid-Hydrierung dar, ~~Wesentliches Ziel dieser Arbeit war~~ ^{zu untersuchen} ~~die Darstellung~~ von sauerstoffhaltigen Verbindungen mittels homogener Übergangsmetallkatalyse.

Da bisherige Arbeiten gezeigt haben, daß bei Drücken ≈ 1000 bar nur sehr geringe Umsätze an Synthesegas auftreten, wurden folgende Verbindungen bei Drücken oberhalb 1000 bar systematisch auf ihre Fähigkeit zur Kohlenmonoxid-Hydrierung hin untersucht.



Abstract Teil 2

Wie bereits eingehend von der Union-Carbide-Corp.-beschrieben, weist das Rhodium-System die höchste Aktivität und Selektivität zu Ethylenglykol auf. In unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan und Toluol sind Cobaltcarbonyle ebenfalls recht aktiv und unterscheiden sich vom Rhodium-System nur um den Faktor 10. Jedoch fällt die Selektivität zu Ethylenglykol von 45 % auf 25 % ab.

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen, die für das System $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Toluol}$ etwa 95 % aller entstandenen Produkte ausmachten, identifiziert:

Ameisensäuremethyl- und ethylester, Essigsäuremethyl- und ethylester, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Ethylenglykol, Ethylenglykolformate, Propandiole und Glycerin.

Hauptprodukte waren jedoch Ameisensäuremethylester (30 - 45 %), Methanol (10 - 65 %) und Ethylenglykol (10 - 45 %).

Die Ergebnisse mit dem System $\text{Toluol}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ließen eine Optimierung in Richtung einer technischen Synthese als sinn-

voll erscheinen.

Dazu wurde zunächst in der diskontinuierlichen Anlage der Einfluß der Reaktionsparameter studiert. Durch den Einsatz von Cesiumacetat als Co-Katalysator und unter Verwendung von aromatischen Lösungsmitteln konnte die Aktivität des Systems bei vergleichbaren Selektivitäten um den Faktor fünf gesteigert werden.

*Abstr. 1967
Teil 3*

Auf der Grundlage der Versuchsergebnisse wurde erstmals eine kontinuierlich arbeitende Hochdruckanlage mit einem 80 ml großen Reaktionsvolumen konzipiert und hergestellt, in der die Gasphase im Kreislauf gefahren werden kann.

Mit Hilfe dieser Anlage konnte der Synthesegasumsatz gegenüber den diskontinuierlichen Versuchen auf 70 % vervierfacht werden, ohne daß die Selektivität an Ethylenglykol verloren ging. Weiter wurden Kenntnisse in der Kinetik und Reaktionsführung gewonnen, wie sie zur Maßstabvergrößerung von Anlagen benötigt werden.

9. Experimenteller Teil

9.1 Analytik

9.1.1 Infrarotaufnahmen

Gerät : Perkin Elmer 577
Bandbreite : 200 - 4000 cm^{-1}
Registrierdauer : 0,32 min μ^{-1}
Probenpräparation: 0,05-0,3 mm Schichtdicke oder KBr-Preßling
Spaltprogramm : SLIT N

9.1.2 Gaschromatographische Analysen⁺⁾

9.1.2.1 Trennung der Gasphase

a) Kohlenwasserstoffe

Gerät : CARLO ERBA 2900
Detektor : FID
Säule : 120 m x 0,25 Glaskapillare
OV 101, WGA Düsseldorf
Säulentemperatur : 100° C
Verdampfertemperatur: 180° C
Trägergasvordruck : 2 bar He
Einspritzmenge : 0,1 - 0,2 ml
Schreiber : Honeywell E 15, 0-1 mV
Auswertung : Rechenintegrator Autolab
System I

b) CO, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₂-C₄

Gerät : Fisher Gas Partitioner
Modell 1200
Säule Nr. I : 5 m 1/8" 37,5 % OV 101 auf
Chromosorb P-AW - 60/80 mesh

^{+) Herrn Dr. W. Meltzow und den Damen der gaschromatographischen Abteilung des Instituts für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen gilt mein Dank für die Durchführung der Analysen und die Hilfe bei der Auswertung.}

Säule Nr. II : 6 m x 3/16" Aluminium, 80/100 mesh Chromo-
sorb P-AW und 12 m x 3/16" Aluminium
60/80 mesh Molekular Sieve 13

Säulentemperatur : 51° C

Vordruck : 3,5 bar Helium

Durchfluß : 300 ml/min

Brückenstrom : 225 mA

Abschwächung : 4

Einspritzmenge : 250 µl

Papiervorschub : 30 sec/cm

Auswertung : Rechenintegrator

Korrekturfaktoren:	CO	0,855	CH ₄	0,570	C ₃ H ₆	0,850
	CO ₂	1,172	C ₂ H ₆	0,750	C ₄ H ₁₀	0,873
	O ₂	1,024	C ₂ H ₄	0,750	C ₅ H ₁₂	0,873
	N ₂	0,815	C ₃ H ₈	0,850		

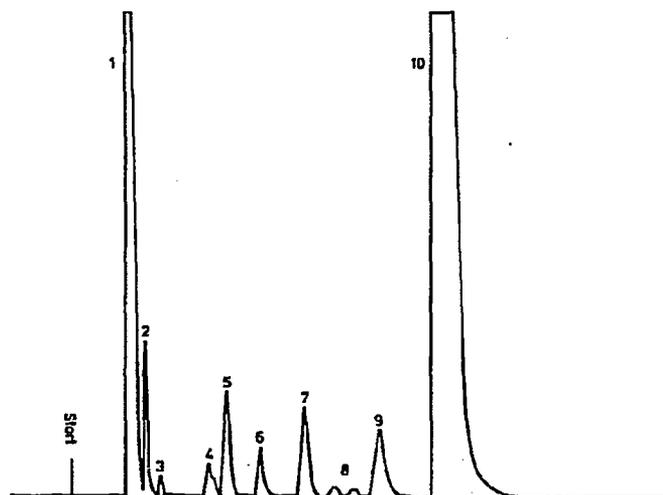


Abb. 28: Gaschromatogramm der Gasphase beim rutheniumkataly-
sierten Versuch

1: Composite; 2: CO₂; 3: C₂; 4: C₃; 5: H₂; 6: O₂;
7: N₂; 8: C₄; 9: CH₄; 10: CO

c) Wasserstoffbestimmung

Gerät : Aerograph Autoprep. Modell A-750
Säule : 2 m x 1/4" Stahl
Molekularsieb A, 60/80 mesh
Säulentemperatur : 35^o C
Trägergas : N₂
Trägergasvordruck : 1,5 bar
Trägergasdurchfluß : 30 ml/min
Detektor : WLD
Brückenstrom : 150 mA
Abschwächung : 4
Probenmenge : 250 µl
Papiervorschub : 30 sec/cm

9.1.2.2 Trennung der flüssigen Phasen

Gerät : CARLO ERBA G I
Detektor : FID
Säule : 30 m x 0,25 mm, WG 11 (WGA Düsseldorf)
Säulentemperatur : Raumtemperatur - 230^o C
Verdampfungstemperatur : 350^o C
Trägergas : Stickstoff
Trägergasvordruck : 1,2 bar
Papiervorschub : 1,25 cm/min
Einspritzmenge : 1,0 µl
Splitverhältnis : 1 : 25
isothermer Bereich : 3 min
Aufheizrate : 10^o C/min

9.1.2.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Bei der gaschromatographischen Analyse der Flüssigkeitsprodukte wurde Diglyme als innerer Standard verwendet.

Es wurden folgende Korrekturfaktoren ermittelt¹⁷⁸⁾:

Ameisensäuremethylester:	2,05
Essigsäuremethylester :	1,37
Ameisensäureethylester :	1,08
Essigsäureethylester :	0,94
Methanol :	1,17
Ethanol :	0,90
n-Propanol :	0,61
n-Butanol :	0,53
Propandiol - 1.2 :	1,00
Propandiol - 1.3 :	1,03
Glykolmonoformiat :	1,65
Ethylenglykol :	1,32
Glycerin :	1,65
Essigsäure :	2,05
Aceton :	0,75
Methylethylketon :	0,61
Diethylketon :	0,56
Toluol :	0,22

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte mit Hilfe des Rechenintegrators Autolab - System I der Firma Spectra Physics.

9.1.2.4 Gaschromatographische Auswertung

Die Verteilung der einzelnen Produkte in den flüssigen Phasen wurde gaschromatographisch bestimmt. Als innerer Standard wurde Diglyme eingesaugen. Mit Hilfe des inneren Standards und unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren konnten die einzelnen Produktmengen ermittelt werden.

Die Gesamtproduktverteilung wird in Selektivitäten angegeben, wobei diese definiert sind¹⁷⁹⁾:

$$\text{Selektivität}_A (\%) = \frac{\text{Produkt}_A (\text{mg}) \cdot 100}{\Sigma \text{ gebildete Produkte (mg)}}$$

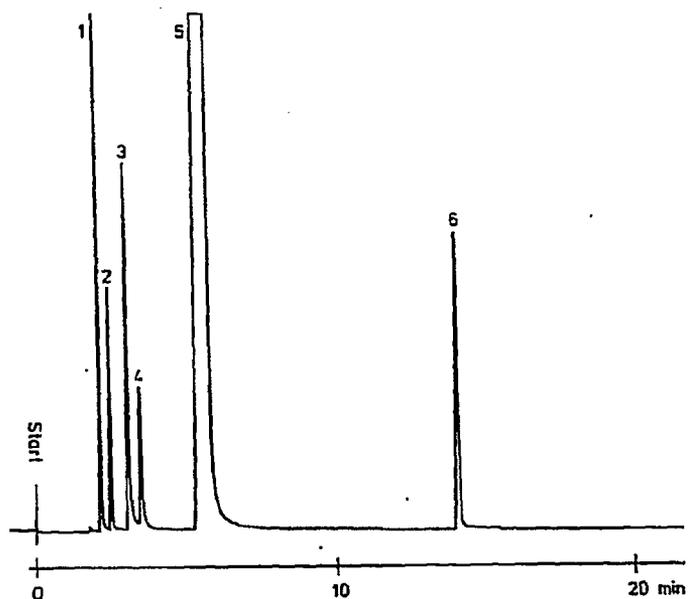


Abb. 29: Gaschromatogramme der Lösungsmittelphase beim cobalt-katalysierten Versuch
1: Ameisensäuremethylester; 2: Essigsäuremethylester;
3: Methanol; 4: Ethanol; 5: Toluol (Lösungsmittel);
6: Diglyme (GC-Standard)

9.2 Umsatzbestimmung

Die angegebenen Umsätze beziehen sich auf den Gesamtumsatz an Synthesegas. Diese Angabe läßt sich leicht auf den Umsatz an Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff umrechnen.

Bei den diskontinuierlichen Versuchen wurde jeweils die eingesetzte Synthesegasmenge ermittelt. Im kontinuierlichen Ver-

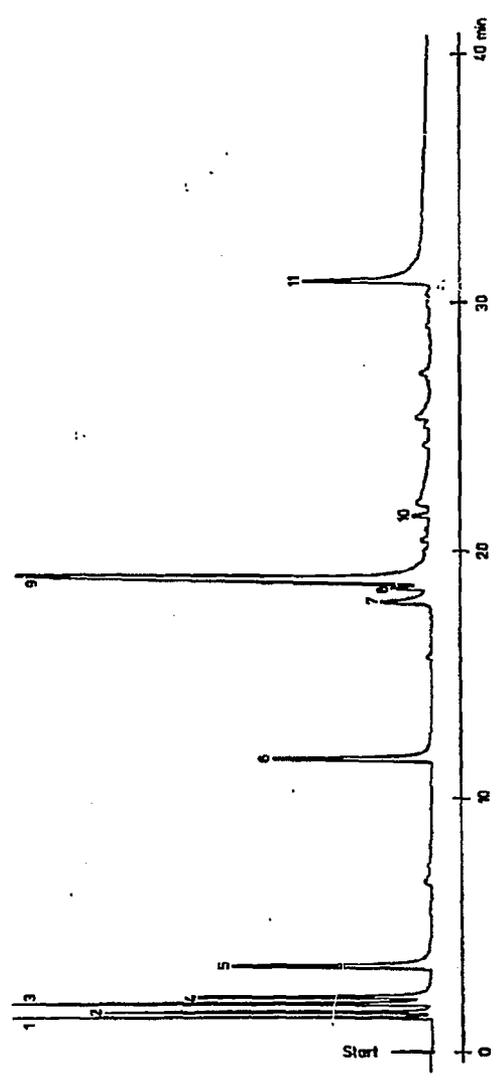


Abb. 30: Gaschromatogramm der Produktphase beim cobaltkatalysierten Versuch
1: Ameisensäuremethylester; 2: Essigsäuremethylester; 3: Methanol;
4: Ethanol; 5: Toluol (Lösungsmittel); 6: Diglyme (GC-Standard);
7: Propandiol-1,2; 8: Glykolmonoformiat; 9: Ethylenglykol;
10: Propandiol-1,3; 11: Glycerin

auch konnte die umlaufende Gasmenge gemessen werden.

$$\text{Umsatz (\%)} = \frac{\text{gebildete Produkte (mg) bzw. (mg/h)} \cdot 100}{\text{eingesetztes Synthesegas (mg) bzw. (mg/h)}}$$

9.3 Ausgangsverbindungen

9.3.1 Synthesegas

Das Kohlenmonoxid-Wasserstoff-Gemisch im Verhältnis 1 : 1 wurde von der BASF AG geliefert. Der genaue Anteil der beiden Gase schwankte zwischen 45 und 52 Vol. %, was bei der Umsatzberechnung zu berücksichtigen ist. Das Gasgemisch enthielt Spuren an CH_4 , CO_2 , N_2 und O_2 .

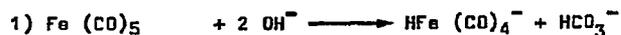
9.3.2 Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden nach Vorschrift¹⁸⁰⁾ gereinigt, im Argonstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

9.3.3 Katalysatoren

9.3.3.1 Darstellung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁸¹⁾

Syntheseweg:

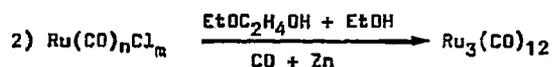
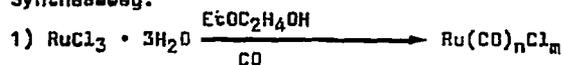


Ansatz : 21,0 ml (30,6 g, 0,150 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$
80 ml CH_3OH
22,4 g NaOH
60 ml gesättigter NH_4Cl -Lösung
34 g (0,216 mol) KMnO_4

Ausbeute : 15,8 g (60,0 % d.Th.)

9.3.3.2 Darstellung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁸²⁾

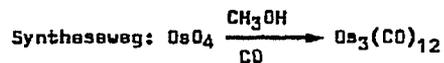
Syntheseweg:



Ansatz : 5 g (0,019 mol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
100 ml 2-Ethoxyethanol
150 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
5 g Zn-Späne

Ausbeute : 2,98 g (73 % d.Th.)
IR(C Cl_4) ν CO : 2061 cm^{-1} , 2032 cm^{-1} , 2015 cm^{-1} ¹⁸³⁾

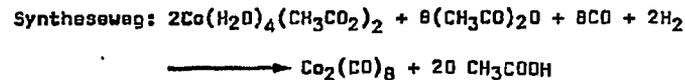
9.3.3.3 Darstellung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁸⁴⁾



Ansatz : 2 g ($7,868 \cdot 10^{-3}$ mol) OsO_4
30 ml CH_3OH

Ausbeute : 1,52 g (42 % d.Th.)

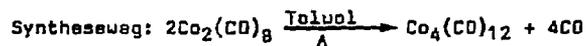
9.3.3.4 Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ¹⁸⁵⁾



Ansatz : 200 g (10,8 mol) Co-II-acetat-hydrat
330 g (3,25 mol) Essigsäureanhydrid

Ausbeute : 93 g (68,1 % d.Th.)

9.3.3.5 Darstellung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁸⁶⁾

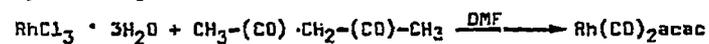


Ansatz : 30 g (0,129 mol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Ausbeute : 21,1 g (84 % d.Th.)

9.3.3.6 Darstellung von $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ ¹⁸⁷⁾

Syntheseweg:



Ansatz : 10 g ($3,798 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

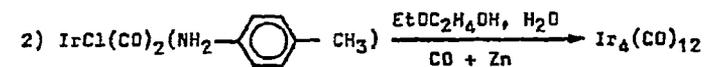
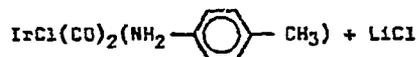
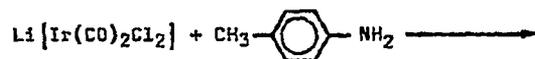
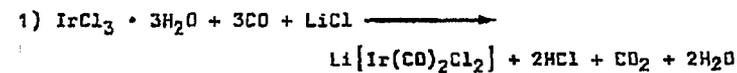
200 ml DMF

40 ml Acetylaceton

Ausbeute : 6,35 g (85 % d.Lit.)

9.3.3.7 Darstellung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁸⁸⁾

Syntheseweg:



Ansatz¹⁸⁹⁾ : 3,5 g (0,011 mol) $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

1,0 g LiCl

135 ml 2-Methoxyethanol

15 ml Wasser

1,3 g p-Toluidin

Ausbeute I : 3,2 g (81 % d.Th.)

Ansatz II : 2,0 g ($2,56 \cdot 10^{-3}$ mol) $\text{IrCl}(\text{CO})_2(\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)$

200 ml 2-Methoxyethanol

50 ml Wasser

16 g Zinkspäne

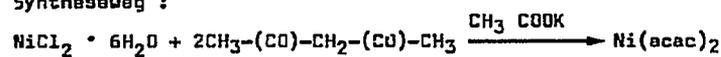
1000 ml Chlorbenzol

Ausbeute II : 1,1 g (75 % d.Th.)

$\text{IR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: ν 2067 cm^{-1} , 2027 cm^{-1} 188)

9.3.3.8 Darstellung von $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ¹⁹⁰⁾

Syntheseweg :



Ansatz : 11,8 g (0,05 mol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

50 ml H_2O

10 g Acetylaceton

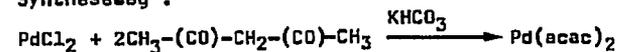
20 ml CH_3OH

10 g CH_3COOK

Ausbeute : 9,1 g (71 % d.Th.)

9.3.3.9 Darstellung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ^{191,192)}

Syntheseweg :



Ansatz : 7,1 g (0,040 mol) PdCl₂
6 ml H₂O
8 g KHCO₃
8 g Acetylaceton
Ausbeute : 8,4 g (69 % d.Th.)

9.3.3.10 Darstellung von H₂PtCl₆ · 6H₂O¹⁹³⁾

Syntheseweg: Pt + 6HCl Königswasser → H₂PtCl₆ · 6H₂O

Ansatz : 5 g (0,026 mol) Platinmetall
Ausbeute : 10,9 g (82 % d.Th.)

9.3.3.11 Weitere Katalysatoren

Folgende Verbindungen standen zur Verfügung^{+) oder konnten käuflich erworben werden:}

Fe(CO) ₅	- BASF AG (Ludwigshafen)
RuCl ₃ · 3H ₂ O	- Degussa (Hanau)
OsO ₄	- Degussa (Hanau)
Co-II-acetat · 4H ₂ O	- Merck (Darmstadt)
RhCl ₃ · 3H ₂ O	- Degussa (Hanau)
IrCl ₃ · 3H ₂ O	- Degussa (Hanau)
NiCl ₂ · 6H ₂ O	- Merck (Darmstadt)
PdCl ₂	- Degussa (Hanau)
Platin	- Degussa (Hanau)
SnCl ₂ · 2H ₂ O	- Merck (Darmstadt)
NaI	- Merck (Darmstadt)
Csacetat	- Ventron (Karlsruhe)
PtHCl(P(C ₆ H ₅) ₃) ₂	- stand zur Verfügung

^{+) Die Katalysatoren der Firmen Degussa und BASF AG wurden freundlicherweise zur Verfügung gestellt.}

9.4 Versuchsdurchführung

9.4.1 Höchstdruckanlage für diskontinuierliche Versuche bis zu Drücken von 3000 bar

Die in der Abb. 31 dargestellte Versuchsanlage besteht im wesentlichen aus fünf Bauelementen:

- einem 1000 ml Gasvorratsbehälter,
- einem elektrisch angetriebenen Membran-Kompressor der Firma Nova Swiss,
- einer elektrisch angetriebenen Schüttelente mit integrierter Reaktorheizung
- einer für die Betriebswerte von 4000 bar und 350° C ausgelegten Autoklaven aus Nimonic 90 ($d_a/d_i = 59/14$ mm). Sein Inhalt beträgt 25 ml. Als Verschluss dient das System Konusdichtung und Verschlussmutter,
- einem elektronischen Temperaturregler mit Schreiber, (System Versapack mit Leistungsteil, Fa. Honeywell-Brown).

Die Bauteile sind nach herkömmlicher Anordnung und unter Wahrung aller Sicherheitsvorschriften miteinander verbunden.

9.4.2 Durchführung der diskontinuierlichen Versuche

Die Füllung der Autoklaven mit Lösungsmittel und Katalysator erfolgt unter Argonatmosphäre. Nach dem Verschließen mit der Konusdichtung wird der Verschlussstopfen mit 200 Nm angezogen. Der Reaktor wird in den Höchstdruckstand eingeschraubt und das Synthesegas kann bis zum gewünschten Kaltdruck aufgepreßt werden.

Die Anlage ist so gebaut, daß bei Druckabfall (d. h. bei Reaktion) sofort unter den Reaktionsbedingungen mit Synthesegas nachgepreßt werden kann.

Nach beendeter Reaktion wird der Autoklav zuerst im Preßluftstrom und dann im Eisbad abgekühlt.

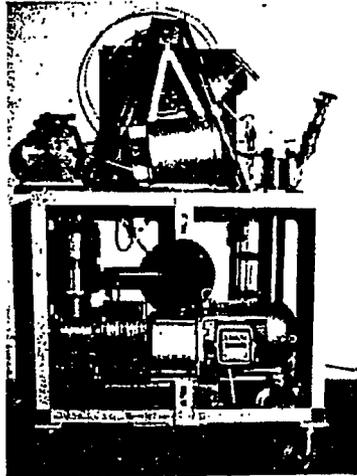
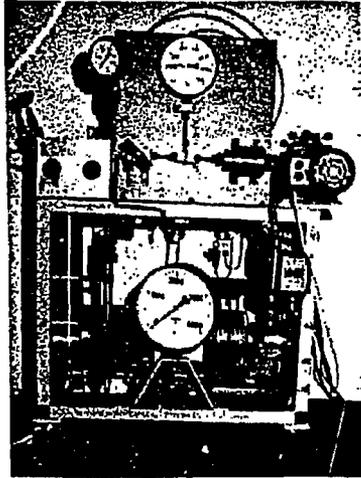


Abb. 31: Vorder- und Rückansicht der diskontinuierlichen
Höchstdruckanlage

Zur Vermeidung von Verlusten an niedrigsiedenden Produkten wird das Gas beim Entspannen des Reaktors durch eine KÜhl-
schlange mit Auffanggefäß abgelassen, welche durch eine
Aceton-Trockeneis-Kältemischung gekühlt wird.

Die Flüssigkeit wird mit einer Spritze dem Reaktor ent-
nommen. Beim Auftreten von zwei flüssigen Phasen werden
diese mittels Scheidetrichter voneinander getrennt.

Gas- und Flüssigphasen werden gaschromatographisch unter-
sucht.

9.4.3 Versuche zur Kohlenmonoxid-Hydrierung mit Metallen der VIII. Nebengruppe als Katalysatoren

Ansätze, Reaktionsbedingungen und Umsätze:

Tab. 6 (s. Kapitel 3.1)

Produktverteilung:

Tab. 7 (s. Kapitel 3.1)

Bei allen Versuchen wurde bei 150° C und etwa 1750 bar eine
Stunde präformiert.

Bei den Rhodiumversuchen wurde entsprechend den Patenten der
Union Carbide Corp.⁹⁴) Co-Katalysator zugefügt, so daß sich
folgender Ansatz ergab:

Katalysator : 0,13 g (0,5 m mol) Rh(CO)₂acac

Co-Katalysator: 0,095 g (1 m mol) Pyridinol-2

0,015 g (0,1 m mol) N(CH₃)₄Br

Lösungsmittel : 10 ml Toluol oder NMP

9.4.4 Versuche zur Kohlenmonoxid-Hydrierung mit Cobalt- Katalysator

Ansatz - Katalysator : 0,34 g (1 m mol) Co₂(CO)₈

Lösungsmittel : 10 ml Toluol

Kaltdruck : 1500 bar CO : H₂ = 1 : 1

Präformiertemp.: 150° C

Präformierzeit: 1 h
Reaktionstemp.: 230^o C
Reaktionsdruck: 2000 bar

9.4.4.1 Versuche zur Variation des Gesamtdruckes

Ansatz : wie 9.4.4
Reaktionsdruck: 850, 1150, 1450, 2000, 2600 bar
Reaktionszeit : 2, 1, 1/2, 1/2, 1/4 u. 1/2 h
Umsätze und Produktverteilung: Tab. A 1 im Anhang

9.4.4.2 Versuche mit NaI als Promotor

Ansatz : wie 9.4.4, Co : I⁻ = 1 : 1
Lösungsmittel : 10 ml - n-Pentan
Reaktionszeit : 1 h
Lösungsmittel : 10 ml - Toluol
Reaktionszeit : 1/2 h
Lösungsmittel : N-Methylpyrrolidon
Reaktionszeit : 1 h
Umsätze und Produktverteilung: Tab. A 2 im Anhang

9.4.4.3 Versuche mit Cesiumacetat als Promotor

Ansatz : wie 9.4.4, Co : Cs⁺ = 6 : 1
Lösungsmittel : 10 ml - n-Pentan
Reaktionszeit : 1/2 h
Lösungsmittel : 10 ml - Benzol
Reaktionszeit : 1/2 h
Lösungsmittel : 10 ml - Toluol
Reaktionszeit : 1/4 h
Lösungsmittel : 10 ml - m-Xylol
Reaktionszeit : 1/4 h
Umsätze und Produktverteilung: Tab. A 2 im Anhang

9.4.5 Durchführung der kontinuierlichen Versuche

9.4.5.1 Füllen des Einsatzbehälters mit Katalysatorlösung

Die gewünschte Katalysatorlösung wird unter Schutzgas angesetzt, filtriert und analysiert.

Die filtrierte Lösung wird in den Einsatzbehälter gegeben.

Zunächst muß dazu an der Sekundärseite des Druckminderventils 3 V_{DM} ein Kohlenmonoxiddruck von 7 bar eingestellt werden. Der Einsatzbehälter wird langsam über Ventil 3 V_{H1} bespannt. Liegen 7 bar Druck vor (3 PI 1), so wird das Ventil 3 V_{H1} geschlossen und der Einsatzbehälter durch Öffnen des Ventils 3 V_{H2} entspannt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Danach kann der Füllstutzen 3 ST abgeschraubt werden. Der Einsatzbehälter ist drucklos (3 PI 1) und das Ventil 3 V_{H2} geöffnet.

Die Katalysatorlösung wird mit Argon pneumatisch in den Einsatzbehälter gedrückt. Dazu befindet sich in der Box eine entsprechende Vorrichtung. Ist der Füllvorgang beendet, der Füllstutzen 3 ST geschlossen, wird das Ventil 3 V_{H2} zuge dreht und der Einsatzbehälter erneut über 3 V_{H1} unter 7 bar Kohlenmonoxiddruck gesetzt. Der Füllstand der Flüssigkeit kann an der Meßbürette 3 LI abgelesen werden. Jetzt wird der Schaltschrank eingeschaltet. Nun kann der Rührmotor 3 RM gestartet werden. Die Ventile 3 V_{H3} und 3 V_{H5} werden geöffnet und das Ventil 3 V_{H6} bleibt geschlossen. Die Höchst druckdosierpumpe wird in Betrieb genommen. Die Lösung wird mit etwa 2000 ml/h (Einstellung Förderhub-Repo-Skala 15, Regelgetriebe 8) 4 Stunden lang über den Einsatzbehälter zirkuliert. Danach wird der Einsatzbehälter wie beschrieben entspannt und das Filter 3 F gewechselt. Dazu wird das Ventil 3 V_{H3} geschlossen und die Rohrleitung über 3 V_{H4} entleert.

Der Filtriervorgang ist notwendig, um sicherzustellen, daß sich in der Katalysatorlösung keine Feststoffe befinden, die

die Dosierpumpe und das Regelventil 1 V_{Rp} verstopfen würden.

Nach dem Filterwechsel wird der Einsatzbehälter wieder auf 7 bar Druck gebracht und die Dosierpumpe mit einer niedrigeren Förderleistung angefahren und die Lösung 15 min zirkuliert. Dadurch soll sichergestellt werden, daß sich in den Rohrleitungen und im Pumpenkopf kein Gas mehr befindet.

Die Katalysatorlösung ist jetzt einsatzbereit.

9.4.5.2 Beschicken des Reaktors

Die Druck- und Temperaturschreiber für den Reaktor werden eingeschaltet. Der Kryomat wird gestartet. Die Kühlfallen 4 KF 1 und 4 KF 2 werden mit Aceton gefüllt. Das Kühlwasser für den Produktkühler 1 W wird aufgedreht.

Die Preßluftversorgung des Dreiwegeventils 2 V_{Dp} wird in Betrieb genommen. Dazu wird die Preßluftflasche geöffnet, und an der Sekundärseite (2 V_{DM2}) werden 6 bar eingestellt. Durch Öffnen des Ventils 2 V_{H22} steigt der Druck am 2 PI 5 auf 6 bar an.

Beim Einschalten des Regelschranks muß sichergestellt werden, daß am Dreiwegeventil 2 V_{DE} das rote Licht brennt. Dadurch wird angezeigt, daß die Dreiwegeventile 2 V_{Dp} und 2 V_{DE} den Weg von der Synthesegasflasche zur Ansaugseite des Kompressors geschaltet haben.

Die weiteren Operationsschritte werden für einen Betriebsdruck von 2000 bar und einer Temperatur von 250° C beschrieben.

Nacheinander werden die Ventile 2 V_{H1} , 2 V_{H4} , 2 V_{DM1} , 2 V_{H7} , 2 V_{H8} , 2 V_{H10} geöffnet, um den Kompressor mit Synthesegas zu bespannen. Danach werden die Ventile 1 V_{H3} , 1 V_{H5} , 1 V_{H6} , 2 V_{H19} , 2 V_{H21} geöffnet. Am Druckminderer 2 V_{DM1} werden 100 bar eingestellt. Damit stehen der Kompressor, der Reaktor, der Produktbehälter 1 und die Rohrleitungen bis zum Kontaktmanometer 2 PdIC unter 100 bar Synthesegas. Das Ventil 1 V_{H5} wird geschlossen.

Der Kompressor wird eingeschaltet und drückt Synthesegas von der Vorratsflasche in den Reaktor. Ist dort der Druck auf 750 bar angestiegen (1 PI 1, 1 PRC), wird der Kompressor abgestellt und das Ventil 1 V_{H3} geschlossen. Die Druckseite des Kompressors wird langsam mit dem Ventil 1 V_{H1} auf 100 bar (1 PI 1) entspannt.

Nun wird die Höchstdruck-Dosierpumpe eingeschaltet. Der Förderhub der Pumpe wird auf 0 zurückgedreht (Repo-Skala 0) und das Regelgetriebe auf die Position 8 gestellt. Das Ventil 3 V_{H5} wird geschlossen und der Förderhub langsam gesteigert, so daß der Druck im System (3 PI 2) ansteigt. Bei 700 bar wird das Ventil 3 V_{H6} geöffnet und der Druck im Reaktionsraum auf 1500 bar (1 PI 2, 1 PRC) angehoben. Danach wird die Dosierpumpe abgestellt, das Ventil 3 V_{H6} geschlossen und das Ventil 3 V_{H5} geöffnet.

Die Reaktorfüllung an Katalysatorlösung beträgt somit 50 Vol. % (Lösungsmittel : Synthesegas = 1 : 1).

9.4.5.3 Diskontinuierlicher Vorversuch

Der Rührmotor 1 RM wird auf eine Drehzahl von 700 U/min eingestellt. Bei Funktion der Rührmaschine fällt der Druck im Reaktor ab, was auf den entsprechenden Instrumenten 1 PI 2, 1 PRC sichtbar wird.

Jetzt werden die Heizungen 1 Q 1 und 1 Q 2 eingeschaltet und erstere auf 200° C und letztere auf 150° C eingestellt. Durch Temperaturanstieg (1 TIC, 1 TRC) erhöht sich der Druck im Reaktor auf etwa 1800 bar (1 PI 2, 1 PRC). Es wird eine Stunde bei 150° C präformiert. Dieser Arbeitsschritt ist den diskontinuierlichen Versuchen entnommen, damit sich in situ die katalytisch aktive Spezies bilden kann.

Nach einer Stunde Präformierzeit wird die Temperatur am 1 Q 2 auf 250° C Reaktionstemperatur angehoben. Der Druck im Reaktor steigt auf 2000 bar an (1 PI 2, 1 PRC). Danach läßt man eine halbe Stunde reagieren, und der Druckabfall wird beobachtet (1 PRC). Anhand des Druckabfalls läßt sich aus Ver-

gleichmessungen die Reaktivität des Systems abschätzen. Der Druckabfall müßte bei 100 m mol $\text{Co}_2(\text{CO})_2$ /l Toluol und den geschilderten Betriebsbedingungen bei etwa $\Delta p = 250$ bar liegen.

9.4.5.4 Kontinuierlich instationärer Anfahrbetrieb

Zuerst wird das Höchstdruckventil 1 V_{RP} in Betrieb genommen. Der 1 PRC wird am Regelschrank auf einen Sollwert von 2000 bar gebracht. Zur Bereitstellung der Versorgungsluft wird das Ventil 1 V_{H7} geöffnet. Am Druckminderventil 1 V_{DM1} werden die Sekundärseiten auf 2,4 bar (zum Ventil 1 V_{RP}) und am Druckminderventil 1 V_{DM2} auf 1,4 bar (zum I-P Umformer) gedreht. Das Kontaktmanometer 2 PdIC wird auf 100 bar entsprechend dem Ansaugdruck des Kompressors bei Kreislaufbetrieb eingestellt.

Der Kompressor wird gestartet und wenn der Druck 1 PI 1 = 1 PI 2 ist, wird das Ventil 1 V_{H3} geöffnet. Sind im Reaktor 2000 bar Druck erreicht (1 PI 2, 1 PRC), spricht das Regelventil 1 V_{RP} an und hält den Druck im Reaktionsraum konstant. Mißt das Kontaktmanometer 2 PdIC 100 bar, so schaltet es über 2 V_{DE} und 2 V_{DP} den Weg von der Synthesegasflasche auf Kreislaufbetrieb um. Die Förderleistung des Kompressors wird über den Ansaugdruck gesteuert (s. Abb. A 4 im Anhang). Die strömende Gasmenge kann am Gas-Rotameter 2 FI abgelesen werden (s. Abb. 5 im Anhang). Die rote Lampe am Ventil 2 V_{DE} ist aus.

Der Rührmotor 3 RM wird ab- und die Dosierpumpe eingeschaltet. Der Förderhub wird auf D zurückgedreht und die Stellung des Regelgetriebes entsprechend vorgewählt (s. Abb. A 6 im Anhang). Das Ventil 3 V_{H5} wird geschlossen und der Förderhub langsam gesteigert. Zeigt das Manometer 3 PI 2 2000 bar an, wird das Ventil 3 V_{H6} geöffnet. An der Repo-Skala wird der gewünschte Förderhub eingestellt. Durch Schließen des Ventils 3 V_{H3} kann an der Meßburette 3 LI die Förderleistung der Dosierpumpe überprüft werden.

Die Anlage arbeitet jetzt kontinuierlich, und 1 PRC zeigt 2000 bar, 1 TRC 250° C und 1 TI 150° C an.

Als nächstes muß der Weg des Abgases gestellt werden. Dieser verläuft über:

2 V_{H18}, 4 V_{FD}, 4 V_{D1}, 4 K 1, 4 KF 1, 4 V_{D2}, 4 V_{D3}, 4 V_{D4},
4 V_H, 4 FI, 4 V_{D5}, 4 B und 4 GU.

Mittels Feindosierventil 4 V_{FD} wird der Synthesegasdruckfluß am Gas-Rotameter 4 FI auf $\approx 10\%$ des Gaskreislaufs (2 FI) einreguliert. Die Abgasmenge ist notwendig, damit während des Betriebs die Synthesegaszusammensetzung konstant bleibt. Nach einer halben Stunde Betrieb wird die Gasmaus gegen eine andere ausgewechselt. Dazu müssen die Ventile 4 V_{D2} und 4 V_{D3} entsprechend umgestellt werden.

Der Anfahrbetrieb dauert eine Stunde. Während dieser Zeit wird mehrmals die Förderleistung der Dosierpumpe und die Förderleistung des Kompressors gemessen und protokolliert.

Nach einer Stunde wird das Anfahrprodukt vom Produktbehälter 1 in den Produktbehälter 2 abgelassen. Dazu öffnet man das Ventil 2 V_{H15} und läßt den Druck im Behälter 1 um 10 bar (2 PI 3) abfallen. Das Ventil 2 V_{DP} schaltet vom Kreislaufbetrieb auf die Vorratsflasche. Das Kontaktmanometer 2 PdIC ist so eingestellt, daß es jeweils bei 5 bar Druckdifferenz umschaltet.

Der Produktbehälter 2 wird über 2 V_{H16}, 2 V_{H13}, 4 V_{D6}, 4 K 2 und 4 KF 2 und 4 V_{D7} entspannt. Damit der Entspannungsvorgang nicht zu schnell vonstatten geht, darf dabei der Druck am Manometer 4 PI nicht über 0,3 bar ansteigen. Ist der Druck im Behälter 2 auf 0,2 bar (4 PI) abgefallen, werden die o. g. Ventile wieder geschlossen. Das Anfahrprodukt kann durch Öffnen des Ventils 2 V_{H17} abgelassen werden.

9.4.5.5 Kontinuierlich stationärer Betrieb

Diese Betriebsphase dauert 4 Stunden.

Zu Beginn wird an der Gasuhr 4 GU der Zählerstand abgelesen. In regelmäßigen Abständen werden die Förderleistung des Kompressors und der Dosierpumpe überprüft und evtl. nachgestellt. Nach 1 Stunde und 4 Stunden stationären Betrieb werden weitere Gasmäuse ausgewechselt, so daß für jeden Versuch aus 3 Proben das CO : H₂-Verhältnis ermittelt werden kann. Bei größeren Lösungsmitteldurchsätzen (≥ 100 ml/h) muß während des Versuches das anfallende Lösungsmittel-Produktgemisch in den Behälter 2 abgelassen werden.

9.4.5.6 Abstellen der Anlage

Zunächst wird die Gasausschleusung durch Schließen der Ventile 2 V_{H18}, 4 V_{FD} und 4 V_H unterbrochen. Die Dosierpumpe wird abgestellt, das Ventil 3 V_{H6} geschlossen und das Ventil 3 V_{H5} geöffnet. Danach wird der Kompressor abgestellt, die Ventile 1 V_{H3}, 1 V_{H6}, 2 V_{H10} geschlossen und der Kompressor über 1 V_{H1} völlig entspannt.

Die Heizungen 1 Q 1 und 1 Q 2 werden ausgeschaltet. Das Ventil 1 V_{H8} wird geöffnet, damit der Reaktor im Preßluftstrom herunterkühlen kann.

Die Synthesegaszufuhr wird durch Schließen der Ventile 2 V_{H1}, 2 V_{H4} und 2 V_{H7} unterbrochen. Die Preßluftflasche und das Ventil 2 V_{H22} werden geschlossen und ebenfalls die Kohlenmonoxidflasche und das Ventil 3 V_{H1}. Die Luftversorgung des Regelventils 1 V_{RP} wird durch Schließen der Ventile 1 V_{DM1} und 1 V_{DM2} unterbrochen.

Nun werden die Produktbehälter 1 (und 2) wie beschrieben über 4 KF 2 entspannt (4 PI max. 0,05 bar). Beträgt der Druck in den Produktbehältern noch 0,2 bar, werden die Ventile 2 V_{H12} (2 V_{H16}), 2 V_{H13} geschlossen. Die Gasuhr 4 GU wird abgelesen. Nach dem Abkühlen werden Rührmotor 1 RM, Schaltschrank und Kryomat ausgeschaltet und das Kühlwasser zugedreht.

9.4.5.7 Probeentnahme

Die entstandenen Produkte und die Katalysatorlösung werden durch Öffnen der Ventile 2 V_{H14} oder 2 V_{H17} unter Argon in einen Scheidetrichter abgelassen.

Die entstandenen Phasen werden getrennt und ausgewogen.

In den Kühlfallen 4 KF 1, 4 KF 2 wird nachgesehen, ob sich Produkt angesammelt hat. Bei den bisher durchgeführten Versuchen wurde kein Rückstand festgestellt.

9.4.5.8 Restentleerung der Anlage

Ist der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt, werden die Ventile 1 V_{H7} und 1 V_{H8} geschlossen. Der Reaktordruck wird langsam in den Produktbehälter über 1 V_{H5} entspannt. Die weitere Entspannung erfolgt wie beschrieben über 4 KF 2. Die Reaktorfüllung wird dem Behälter 1 durch Öffnen des Ventils 2 V_{H14} und dem Reaktor selbst am Ventil 1 V_{H4} entnommen. Von der angesammelten Flüssigkeitsmenge wird das Volumen bestimmt, da dieses Auskunft über den Füllungsgrad des Reaktors während des Betriebes gibt.

9.4.5.9 Versuchsauswertung

Ziel der Versuchsauswertung ist die Bestimmung von Umsatz, Selektivität und der mittleren Verweilzeit der Reaktionspartner im Reaktor.

Die gaschromatographische Untersuchung der Gasproben gibt Aufschluß über die Verschiebung der $CO : H_2$ -Verhältnisse und über das Entstehen gasförmiger Produkte. Bei den durchgeführten Versuchen blieb das $CO : H_2$ -Verhältnis während des gesamten Versuchsablaufes konstant, und es konnte beim Einsatz von $Co_2(CO)_8$ in Toluol keine Produktbildung an gasförmigen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen werden.

Die Flüssigphasen werden ebenfalls geschromatographisch untersucht und entsprechend ausgewertet (s. Kapitel 9.1.2).

Der Synthesegasumlauf ist während des Versuches gemessen worden. Daher kann der Synthesegasumsatz über die Produktbildung ermittelt werden.

Der Lösungsmitteldurchsatz ergibt sich aus der Differenz zwischen den gesammelten Phasen und den entstandenen Produkten.

Die mittlere Verweilzeit für die Reaktionspartner errechnet sich nach der Formel 4.

**9.4.6 Diskontinuierliche Vorversuche zum Einfluß des
Präformierens**

Katalysatorlösung : 34,1 g (100 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /l Toluol
Reaktorfüllung : 40 ml Katalysatorlösung
Kaltdruck : 1400 bar CD : $\text{H}_2 - 1 : 1$
Präformiertemperatur: 150° C
Präformierzeit : 1 h
Reaktionstemperatur : 250° C
Reaktionsdruck : 2000 bar
Rührerdrehzahl : 700 U/min
Reaktionszeit : 1/2, 1, 1 1/2 h jeweils mit und ohne
Präformieren

Umsätze und Produktbildung: Tab. A 6 im Anhang

**9.4.7 Kontinuierliche Versuche zur Variation der mittleren
Verweilzeit**

Katalysatorlösung : 34,1 g (100 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /l Toluol
Synthesegas : $\text{CO} : \text{H}_2 - 55 : 45$
Reaktionstemperatur : 250° C
Reaktionsdruck : 2000 bar
Rührerdrehzahl : 700 U/min
Abgasmenge : ca. 20 Nl/h
Lösungsmittelsatz: 62, 58, 59, 52 ml/h
Gasumlauf : 50, 30, 13, 7 Nl/h

Umsätze und Produktbildung: Tab. A 7 im Anhang

10. A n h a n g

- Tab. A 1: Produktverteilung in Abhängigkeit vom Gesamtdruck
- Tab. A 2: Produktverteilung bei Anwendung von Co-Katalyse
- Tab. A 3: Formylkomplexanionen
- Tab. A 4: Neutrale Formylkomplexe
- Tab. A 5: Aufstellung der berechneten und gewählten Wärmetauscher
- Tab. A 6: Einfluß des Präformierens auf die Produktverteilung
- Tab. A 7: Produktverteilung bei Veränderung der mittleren Verweilzeit
- Abb. A 1: Kompressibilität für Kohlenmonoxid bei Höchstdruck
- Abb. A 2: Kompressibilität für Wasserstoff bei Höchstdruck
- Abb. A 3: Löslichkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Höchstdruck in n-Pentan, Toluol, NMP und 230° C
- Abb. A 4: Leistungsdiagramm des Kompressors für Stickstoff bei 20° C
- Abb. A 5: Durchflußkurven des Meßrohres L D,16/10-3169 für Synthesegas CO : H₂ = 1 : 1 bei 0° C
- Abb. A 6: Pumpenkennlinie der Höchstdruckdosierpumpe für Toluol

Tab. A 1: Produktverteilung in Abhängigkeit vom Gesamtdruck

P bar	t h	AME %	EME %	MOH %	EOH %	POH %	P-1.2 %	EG-m. %	EG %	P-1.3 %	GLC %	FI. %	U %
850	2	27,9	0,8	63,0	0,1	-	0,1	1,1	6,4	0,1	-	100	7,6
1150	1	41,0	0,4	45,1	0,1	-	-	1,8	11,5	-	-	100	7,1
1450	1/2	45,2	-	31,6	0,1	-	-	0,9	22,0	-	-	100	6,8
2000	1/2	41,8	1,6	19,6	0,2	-	0,2	1,6	29,3	0,2	1,5	100	10,7
2600	1/2	30,5	-	13,6	0,1	0,1	0,4	14,2	37,1	0,8	3,0	100	16,3
2600	1/4	31,3	-	9,5	-	-	1,0	4,5	41,6	-	4,0	100	7,3

Ansatz: (Abschn. 9.4.4.1) 0,341 g (1 mmol) Co₂(CO)₈, 10 ml Toluol, CO : H₂ = 1 : 1,
T = 230° C

Tab. A 2: Produktverteilung bei Anwendung von Co-Katalyse

Lsgm.	Co-Kat.	t	h	AME	EME	AEE	MOH	EOH	POH	P-1.2	EG-m.	EG	P-1.3	GLC	F1.	U
				%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
n-Pentan	--	1	36,4	0,1	-	29,6	0,4	0,2	0,2	0,6	2,7	25,1	0,6	-	100	19
n-Pentan	NaI	1	18,1	46,2	8,4	3,2	5,9	1,3	0,3	0,3	0,4	11,1	0,2	-	84	10
Toluol	--	1/2	35,4	1,0	-	18,7	-	-	0,7	0,7	2,0	26,7	0,7	1,3	100	11
Toluol	NaI	1/2	17,5	48,8	0,1	7,5	2,9	0,1	0,7	0,7	1,0	13,0	1,2	-	98	7
n-Pentan	Csac	1/2	51,6	3,1	-	13,7	0,2	-	0,9	0,9	1,4	20,6	-	1,1	100	11
Benzol	Csac	1/2	37,5	3,2	-	12,0	1,9	0,6	1,6	1,6	2,7	25,9	1,1	1,6	100	12
Toluol	Csac	1/4	32,5	3,3	-	20,7	1,6	0,4	1,6	1,6	0,8	23,7	0,3	0,8	100	24
m-Xylol	Csac	1/4	28,2	6,8	-	22,1	2,6	0,6	0,7	0,7	0,5	21,9	-	0,5	100	29

Ansatz: (Abschn. 9.4.4.2, 9.4.4.3) 0,341 g (1 mmol) Co₂(CO)₈, 10 ml Lösungsmittel, CO : H₂ = 1 : 1,

p = 2000 bar, T = 230° C

Tab. A 3: Formylkomplexanionen

Formylkomplexanion		Lit.
$(CO)_4Fe(CHO)^{\ominus}$		+ 144
$[(PhO)_3P](CO)_3Fe(CHO)^{\ominus}$		+ 145
$(Ph_3P)(CO)_3Fe(CHO)^{\ominus}$		145
$(C_5H_5)(CO)Fe(CR)(CHO)^{\ominus}$	R = C ₆ H ₅	194
	= C ₆ H ₄ OCH ₃	194
	= CH ₃	194
$(CO)_5Mn(CO)_4(CHO)^{\ominus}$	M, M' = Mn	146
	= Re	+ 147
	= Mn, Re	147
$(CO)_4Mn(CR)(CHO)^{\ominus}$	R = C ₆ H ₅	194
	= CH ₂ OCH ₃	194
	= CF ₃	194
	= $\begin{matrix} COCH_3 \\ \\ O \end{matrix}$	194
$(CO)_4Re(X)(CHO)^{\ominus}$	X = Cl	195
	= Br	195
	= I	195
$(CO)_5M(CHO)^{\ominus}$	M = Cr	145
	= Mo	145
$(Ph_3P)(CO)_4M(CHO)^{\ominus}$	M = Cr	145
	= Mo	145
$(C_5H_5)(CO)_3Mo(\begin{matrix} C-O-CH_3 \\ \\ O \end{matrix})(CHO)^{\ominus}$		194

*Isolierung dieser Komplexe war erfolgreich

Tab. A 4: Neutrale Formylkomplexe

Neutrale Formylkomplexe		Lit.
$\text{OsX}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHO})$	X = Cl = Br	196, 197 197
$\text{OsCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CNR})(\text{CHO})$	R = p-Tolyl ⁺	197
$\text{OsH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHO})$? 198
$\text{RuH}(\text{PPh})_3\text{S}(\text{CHO})$		199
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})\text{L}(\text{CHO})$	L = CO = PPh_3 ⁺	200 200
$\text{Re}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)(\text{CHO})$		200
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CHO})$		200
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2(\text{CHO})$		200
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CHO})$		200
$\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CHO})$		200

⁺ Isolierung dieser Komplexe war erfolgreich

? Isolierung ist nicht eindeutig beschrieben

Tab. A 51 Aufstellung der berechneten und gewählten Wärmetauscher

Name	$\frac{\dot{Q}}{U}$	$\frac{K}{m^2 \cdot K}$	Δt_{m+} °C	% ⁺⁺⁺	A berechnet cm ²	A gewählt cm ²
Einsatzvor- wärmer	150	106	101	0,85	165	182 ⁺⁺⁺⁺
Produkt- kühler	280	87	59	0,85	620	728
Lösungs- mittelkondensator	71	58	31 ⁺⁺	-	467	1089

+ Atm für Gegenstrom

++ ohne Unterkühlung

+++ wurden gewählt

++++ wurde mit elektrischer Heizung ausgeführt

Tab. A 6: Einfluß des Präformierens auf die Produktverteilung

Präfr. h	t h	AME %	EME %	MOH %	EOH %	POH %	P-1,2 %	EG-m. %	EG %	P-1,3 %	GLC %	FL. %	U %
-	1/2	46,0	4,4	8,1	0,1	-	2,1	-	32,4	0,6	-	100	7,4
1	1/2	40,6	2,4	9,8	1,0	-	2,1	-	36,5	1,0	0,8	100	9,9
-	1	31,2	4,1	13,4	4,0	-	3,5	-	26,6	1,8	0,5	100	14,2
1	1	30,0	3,7	10,8	2,7	-	3,2	-	33,0	1,4	0,6	100	15,4
-	3/2	22,9	16,6	15,9	5,3	-	4,0	-	12,8	2,7	-	100	17,5
1	3/2	21,6	17,6	18,0	5,5	-	6,1	-	12,5	6,2	-	100	20,6

Ansatz: (Abschn. 9.4.6) 100 mmol Co₂(CO)g/l Toluol, CO : H₂ = 1 : 1, p = 2000 bar,

T = 250° C

Tab. A 7: Produktverteilung bei Veränderung der mittleren Verweilzeit

tm h	AME %	ENE %	MOH %	EOH %	POH %	P-1.2 %	EG-m. %	EG %	P-1.3 %	GLC %	Fl. %	U %
0,5	78,9	9,8	2,7	-	-	-	-	3,5	-	-	100	3,9
0,65	58,6	2,4	10,8	0,3	-	1,7	-	18,0	1,6	1,0	100	11,2
0,9	29,4	5,5	16,9	4,9	-	1,9	-	25,5	1,4	-	100	51,3
1,2	26,8	1,2	14,0	1,3	-	3,3	-	36,8	1,5	2,4	100	68,1

Betriebsdaten: (Abschn. 9.4.7) 100 mmol Co₂(CO)_g/l Toluol, CO : H₂ = 1 : 1, p = 2000 bar,
T = 250° C

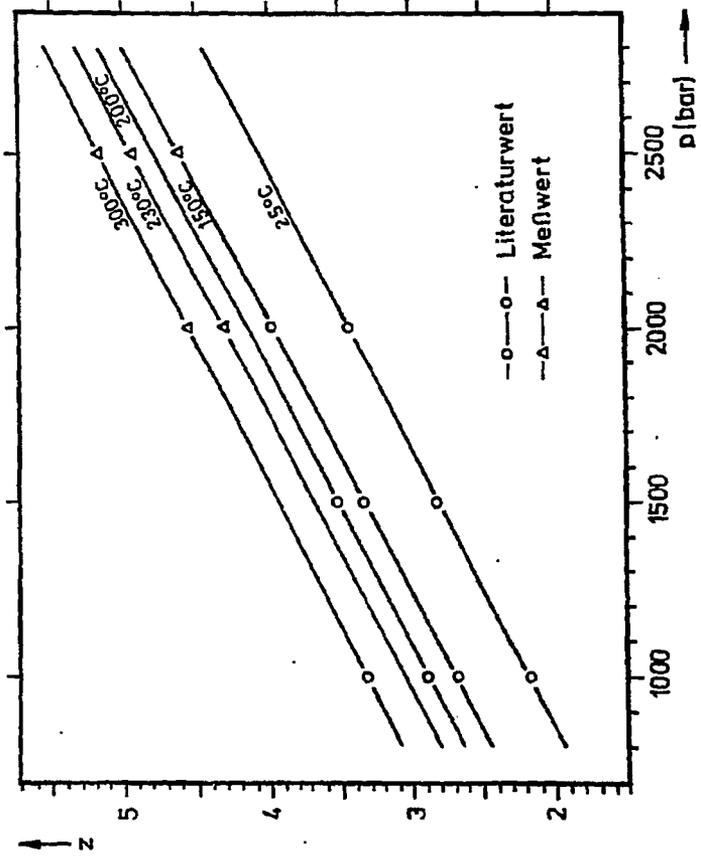


Abb. A 1: Kompressibilität für Kohlenmonoxid bei höchstem Druck

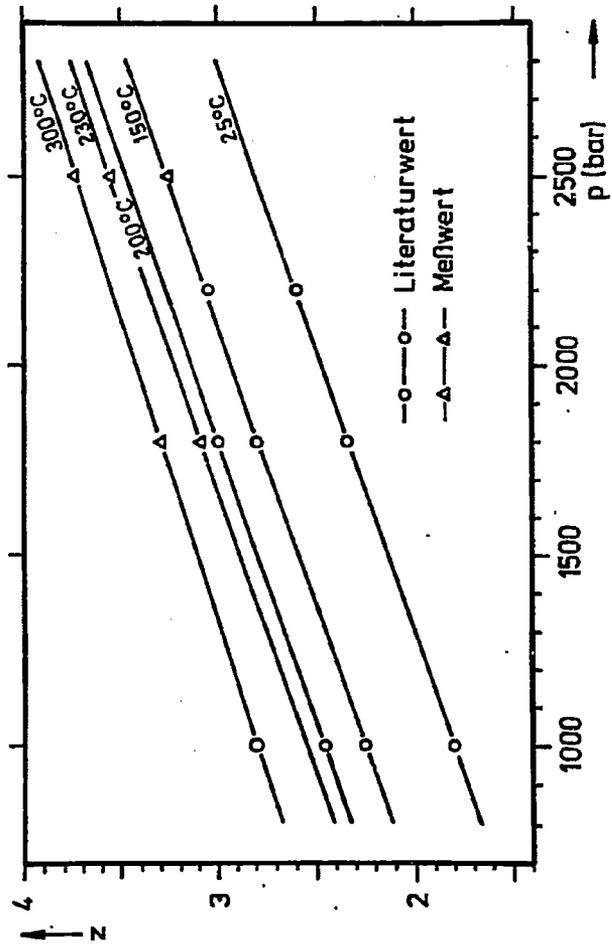


Abb. A 2: Kompressibilität für Wasserstoff bei Höchstdruck

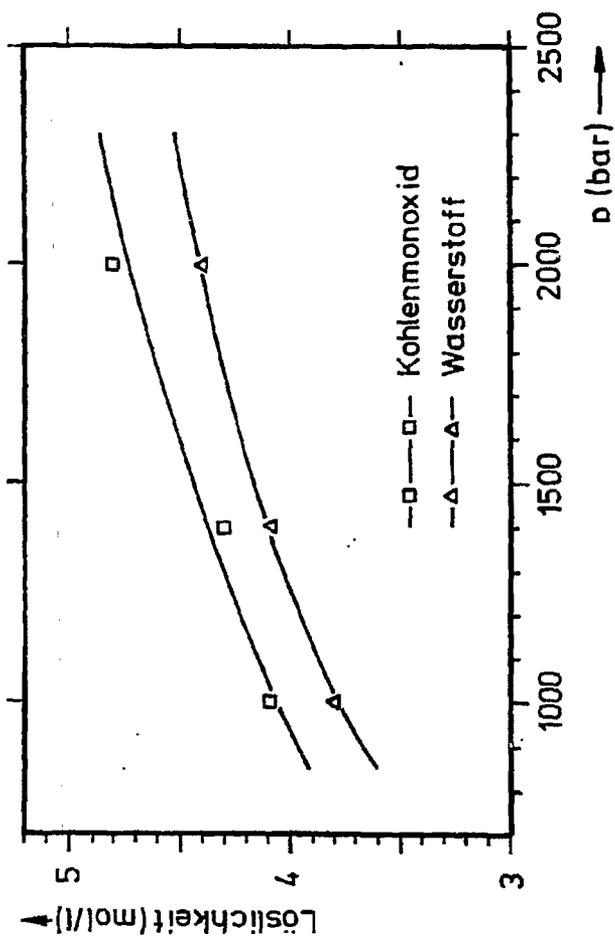


Abb. A. 3: Löslichkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Höchstdruck in n-Pentan, Toluol, NMP und 230° C

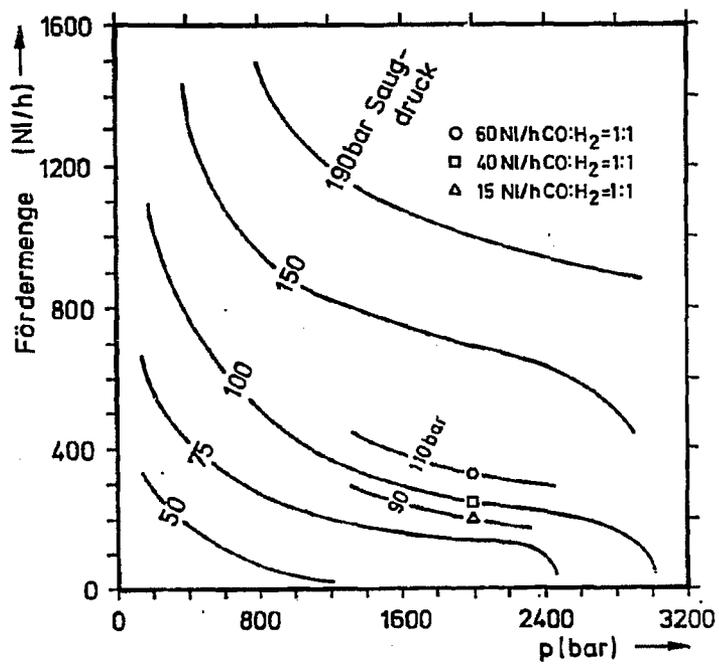


Abb. A 4: Leistungediagramm des Kompressors für Stickstoff bei 20°C

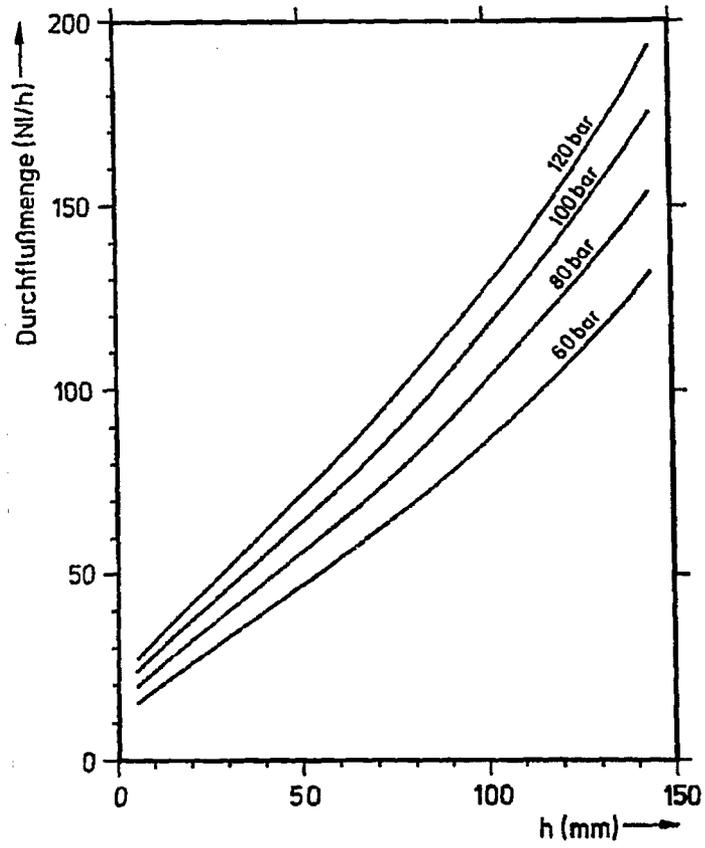


Abb. A 5: Durchflußkurven des Maßrohres L 0,16/10-3169 für Synthesegas CO : H₂ = 1 : 1 bei 0° C

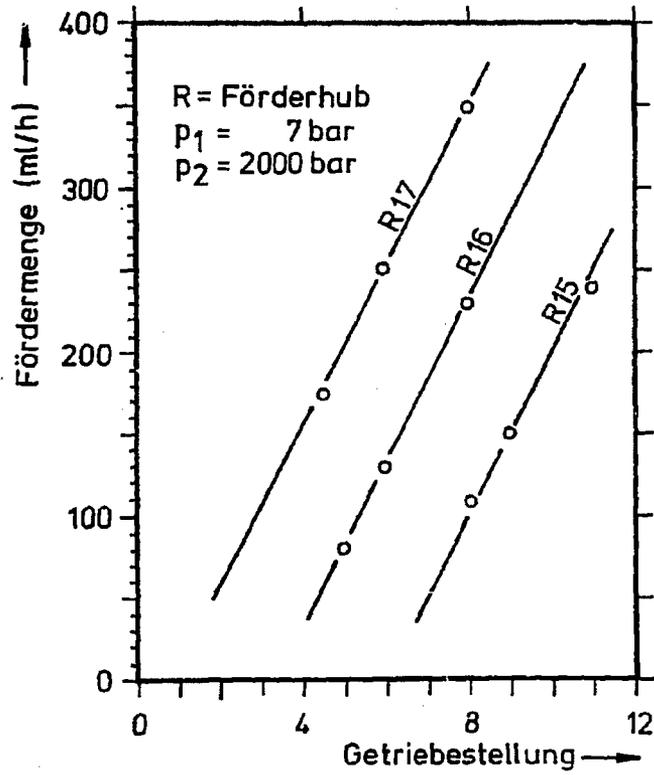


Abb. A 6: Pumpenkennlinie der Höchstdruckdosierpumpe für Toluol

11. Literatur

1. K. Weissermel, H.J. Arpa
Industrielle Organische Chemie, Verlag Chemie,
Weinheim (1976), 3
2. U. Edey
Erdöl und Kohle, 31 (1978), 68
3. W. Pickhardt
Erdöl und Kohle, 31 (1978), 398
4. H. Pichler
Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus Kohle,
Carl Engler und Hans Bunte Institut für
Mineralöl- und Kohleforschung und Institut
für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie
der Universität Karlsruhe (1970)
5. Konsortium-Gesellschaft für Hochtemperaturreaktor-
Technik, Bergbau-Forschung,
Rheinische Braunkohlenwerke, Steag
Düsseldorf
Studie über die Realisierbarkeit und die technisch-
wirtschaftlichen Aussichten der Vergasung von Kohle
mit Nuklearwärme aus Hochtemperaturreaktoren, Juli 1974
6. J. Falbe
Chemierohstoffe aus Kohle,
G. Thieme Verlag, Stuttgart (1977), 191
7. E. Arndt, R. Fischer, W. Fröhling, H. Jüntgen,
H. Teggers, I. Weisbrodt
Erdöl und Kohle, 32 (1979), 17
8. Konsortium-Ruhrkohle, Steag
Essen
Projektstudie Kohleöl, September 1975
9. K.F. Schlupp, H. Wien
Angew. Chem., 88 (1976), 348

10. Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG
Wesseling
Erzeugung von vornehmlich petrochemischen
Roh- und Grundstoffen nach den Fischer-
Tropsch-Verfahren, Januar 1976
11. Kolloquium Fischer-Tropsch-Synthese
Jülich, 26. Januar 1976, Kernforschungsanlage
Jülich GmbH
Projektleitung Energieforschung
12. C.D. Frohning, B. Cornils
Hydrocarbon Process, November (1974), 143
13. siehe Literaturstelle 6, dort 67
14. N.R. Iammartino
Chem. Eng., September (1975), 57
15. siehe Literaturstelle 6, dort 114
16. J. Schulze
Chem. Ind., 29 (1977), 822
17. J. Schulze
Chem. Ind., 30 (1978), 22
18. J. Schulze
Chem. Ind., 30 (1978), 74
19. D. Neuwirth
Erdöl und Kohle, 29 (1976), 57
20. siehe Literaturstelle 6, dort 300
21. siehe Literaturstelle 11, dort Schnur, Wirt-
schaftlichkeit der Fischer-Tropsch-Synthese
22. B. Büssemeier, C.D. Frohning, B. Cornils
Hydrocarbon Process, November (1976), 105
23. US.P. 2 534 018 (1950)
Du Pont de Nemours and Company
Erf.: W.F. Gresham, C.E. Schweitzer

24. US.P. 2 570 792 (1951)
Du Pont de Nemours and Company
Erf.: W.F. Gresham
25. R.L. Pruetz
Ann. N.Y. Acad. Sci.
Vol. 295 (1977), 239
26. M. Berger
Dissertation, RWTH Aachen, 1977
27. W. Keim, M. Berger, J. Schlupp
J. Catal., High Pressure Homogeneous Hydrogenation
of Carbon Monoxide in Polar and Non-Polar Solvents,
im Druck
28. H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson
The Fischer-Tropsch-Related Syntheses,
John Wiley Sons, Inc. New York (1951)
29. R.B. Anderson
in: P.H. Emmett, Catalysis, Vol. 4,
Reinhold, New York (1956)
30. G. Roelen, F. Schnur, H. Pichler, H. Kölbl
W. Rotting, G. Duftschmid, F. Engelhard
in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
3. Aufl., Bd. 9, Urban u. Schwartenberg,
München (1957)
31. A. Palm
Die katalytische Hydrierung des Kohlenmonoxids
in: Winnacker/Küchler,
3. Aufl., Bd. 3, Carl Hanser Verlag,
München (1971), 349
32. siehe Literaturstelle 6
33. H.C. Anderson, J.L. Wiley, A. Newall
Bibliography of the Fischer-Tropsch and Related
Processes, Bull. 544, Bureau of Mines,
United States Government Printing Office,
Washington (1954)

34. F. Fischer, H. Tropsch
Brennst. Chem., 4 (1923), 276
35. F. Fischer, H. Tropsch
Brennst. Chem., 5 (1924), 201
36. P. Sabatier
J. Soc. Chem. Ind., 21 (1902), 504
37. DRP 293 787 (1913), DRP 295 202 (1914)
DRP 295 203 (1914)
BASF
38. DRP 484 337 (1925)
Erf.: F. Fischer, H. Tropsch
39. DRP 524 468 (1926)
Erf.: F. Fischer
40. F. Fischer, H. Tropsch
Ber. Dtach. Chem. Ges., 59 (1926) 030
41. DBP 919 951 (1941), 923 008 (1941)
923 126 (1941), 933 388 (1941)
BASF
Erf.: W. Wenzel
42. W. Wenzel
Angew. Chem., 20 (1948), 225
43. siehe Literaturstelle 6, dort 323
44. DBP 902 851 (1943)
Ruhrchemie AG
Erf.: H. Heckel, F. Martin, O. Roelen
45. DBP 897 698 (1948), 923 127 (1950)
Ruhrchemie AG
Erf.: W. Rottig
46. DBP 937 706 (1951), DBP 939 385 (1951)
DBP 959 911 (1957), DBP 967 944 (1958)
Ruhrchemie AG
Erf.: W. Rottig

47. R.B. Anderson, I.F. Schultz, B. Seligman,
W.K. Hall, H.H. Storch
J. Amer. Chem. Soc., 72 (1950), 3502
48. I.F. Schultz, B. Seligman, L. Shaw,
R.B. Anderson
Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 397
49. R.B. Anderson, I. Feldman, H.H. Storch
Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 2418
50. M.D. Schlesinger, H.E. Benson, E.M. Murphy,
H.H. Storch
Ind. Eng. Chem., 46 (1954), 1322
51. I.F. Schultz, M. Abelson, L. Shaw, R.B. Anderson
Ind. Eng. Chem., 49 (1957), 2055
52. M.F. Ulanova, I.B. Rapoport
C. A. 60, 403 (1964)
53. B.P. Vainsthein, V.Ya. Kruglikor,
I.B. Rapoport
C. A. 60, 403 (1964)
54. I.B. Rapoport
C. A. 59, 2632 (1963)
55. A.N. Beshkirov, Yu.B. Kagan,
Yu.B. Kryukov
C. A. 57, 16373 (1962)
56. H. Schulz
Erdöl und Kohle, 30 (1977), 123
57. G.V. Schulz
Z. Phys. Chem. Abt. B., 30 (1935), 385
58. P.I. Flory
J. Am. Chem. Soc., 62 (1940), 1561
59. Winacker-Weingärtner
Chem. Technologie, Organ. Technologie I,
Carl Hanser Verlag, München (1952), 459

60. Winnacker-Küchler
Chem. Technologie, Organ. Technologie I, Bd. 3,
Carl Hanser Verlag,
München (1959), 437
61. M.M. Bhasin, W.J. Bartley, P.C. Ellgen,
T.P. Wilson
J. Catal., in Vorbereitung
62. P.C. Ellgen, W.J. Bartley, M.M. Bhasin,
T.P. Wilson
Rhodium-Based Catalysts for Conversion of Synthesis Gas
to Two-Carbon Chemicals, Symposium on Advances
in Fischer-Tropsch Chemistry,
American Chemical Society,
Anaheim Meeting, March (1978)
63. M. Ichikawa
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978), 566
64. F. Fischer, H. Tropsch
Brennst. Chem., 7 (1926), 97
65. H. Pichler
Brennst. Chem., 33 (1952), 289
66. H. Pichler
Adv. Catal., 4 (1952) 271
67. J.T. Kummer, T.W. Dewitt, P.H. Emmett
J. Am. Chem. Soc., 70 (1948), 3652
68. H. Pichler, A. Hector
Carbon Monoxide-Hydrogen Reactions
in: Encyclopedia of Chemical Technology,
2. Ed., 4 (1964), 446
69. R.B. Anderson, L.J. Hofer, H.H. Storch
Chem. Ing. Tech., 30 (1958), 560
70. H. Kölbl, E. Ruschenburg
Brennst. Chem., 35 (1954), 161

71. H. Kölbel
in: Winnecker-Küchler, Chem. Technologie, Bd. 3,
Carl Hanser Verlag, München (1959), 439
72. H.W. Sternberg, I. Wender
Proc. Int. Conf. Coord. Chem.,
London (1959), 53
73. H. Pichler, H. Schulz
Chem. Ing. Tech., 42 (1970), 1162
74. A. Deluzarche, J.P. Hindermann, R. Kieffer,
A. Muth, M. Papadopoulos, C. Tanielian
Tetrahedron Lett., 9 (1977), 797
75. H. Kölbel, H. Roberg
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 75 (1971), 1110
76. H. Roberg
Dissertation, Technische Universität Berlin,
1972
77. H. Kölbel, G. Patschke, H. Hammer
Brennst. Chem., 47 (1966), 4
78. H. Kölbel, G. Patschke, H. Hammer
Z. Phys. Chem. N. F., 48 (1966), 3
79. H. Kölbel, D. Henus
Chem. Ing. Tech., 46 (1974), 1042
80. H. Kölbel, K.D. Tillmetz
J. Catal., 34 (1974), 307
81. W.K. Hall, R.J. Kokes, P.H. Emmett
J. Am. Chem. Soc., 82 (1960), 1027
82. G. Blyholder, D.L. Neff
J. Phys. Chem., 66 (1977), 1664
83. A.L. Robinson
Sciences, 194 (1976), 1150
84. Anonym
Nachr. Chem. Tech. Lab., 27 (1979), 257

85. M.G. Thomas, B.F. Seier, E.L. Muettterties
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 1296
86. G.C. Demitras, E.L. Muettterties
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 2796
87. DOS 2644 185 v. 14.4. 1977
Shell
Erf.: C. Masters, J.A. van Doorn
88. J.M. Manriquez, D.R. Mc Alister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 6733
89. J.C. Huffmann, J.G. Stone, W.C. Krusell, K.G. Caulton
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 5829
90. L.J. Shoer, J. Schwartz
J. Am. Chem. Soc., 99 (1977), 5832
91. J.W. Rathke, H.M. Feder
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 3623
92. G. Henrici-Olivé, S. Olivé
Angew. Chem., 91 (1979), 83
93. K.-H. Ziesecke
Brennst. Chem., 33 (1952), 385
94. DOS 2 262 318 v. 20.12. 1972
DOS 2 426 411 v. 31. 5. 1974
DOS 2 426 495 v. 31. 5. 1974
DOS 2 531 070 v. 11. 7. 1975
DOS 2 531 103 v. 11. 7. 1975
DOS 2 531 131 v. 11. 7. 1975
DOS 2 531 149 v. 11. 7. 1975
DOS 2 541 296 v. 16. 9. 1975
DOS 2 559 057 v. 30.12. 1975
Union Carbide Corp.
95. H. Pichler
Brennst. Chem., 33 (1952), 289
96. S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, R.P. Mani, A.K. Shrimal
Inorg. Chim. Acta, 17 (1976), 257

97. I. Wender
J. Org. Chem., 24 (1959), 1287
98. P. Chini
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1974), 310
99. R.G. Pearson, F. Basolo, R.J. Mawby
J. Am. Chem. Soc., 86 (1964), 3994
100. R. Iwanaga
Bull. Chem. Soc. Jpn., 35 (1962), 869
101. C. Reichhardt
Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie
Verlag Chemie, Weinheim, New York (1969), 146
102. F. Fischer, H. Tropsch, P. Diltthey
Brennst. Chem., 6 (1925), 265
103. M.A. Vannice
J. Catal., 37 (1975), 449, 462
104. J. Falbe
Synthesen mit Kohlenmonoxid, Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York (1967), 13
105. N.S. Imjanitov, D.M. Rudkovskij
J. Prakt. Chem., 311 (1969), 712
106. I. Wender, P. Pino
Organic Synthesis via Metal Carbonyls,
J. Wiley and Sons, New York, London,
Sydney, Toronto, Vol. 2 (1977), 44
107. C.H. Hsu, M. Orchin
J. Am. Chem. Soc., 97 (1975), 3553
108. I. Wender, R. Levine, M. Orchin
J. Am. Chem. Soc., 71 (1949), 4160
109. I. Wender, R.A. Friedel, M. Orchin
Science, 113 (1951), 206
110. J. Berty, L. Marko, D. Kalle
Chem. Tech., 5 (1956) 260

111. DRP 875 346 (1943), DRP 875 598 (1943)
BASF
Erf.: G. Wietzel, D. Vorbach, A. Scheuermann
112. US.P. 3 285 948 (1965)
Commercial Solvents Corp.
Erf.: G.N. Butter
113. US.P. 2 535 060 (1949)
Du Pont Comp.
Erf.: W.F. Gresham
114. Ital.P. 484 182 (1953)
Montecatini
Erf.: G. Marullo, A. Baroni
115. US.P. 2 770 635 (1956)
Stanolind Oil and Gas Co.
Erf.: K.L. Hiysak, R. Mungen
116. P.W. Chark, G.E. Hartwell
J. Organomet. Chem., 139 (1977), 385
117. H. Thies
Chimia, 32 (3), (1978), 79
118. siehe Literaturstelle 104, dort 4
119. R. Iwanaga
Bull. Chem. Soc. Jpn., 35 (1962), 774
120. J. Benson, J. Berson
J. Am. Chem. Soc., 84 (1962), 152
121. siehe Literaturstelle 104, dort 14
122. S. Brewis
J. Chem. Soc., (1964), 5014
123. P. Wermer, B.S. Ault, M. Orchin
J. Organomet. Chem., 162 (1978), 189
124. F. Asinger
Chemie und Technologie der Mono-
olefine, Akademie Verlag, Berlin (1957), 657

125. US.P. 3 239 569 (1960)
Shell Oil
Erf.: L.H. Slauch
126. US.P. 3 150 188 (1964)
Diamond Alkali
Erf.: J.L. Eisenmann, R.L. Yamartino
127. US.P. 3 239 570 (1970)
Shell Oil
Erf.: R.D. Mullineaux
128. E.R. Tucci
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9 (1970), 516
129. US.P. 2 820 059 (1958)
Eastman Kodak
Erf.: R.H. Hasek, C.E. Weymann
130. R. Iwanaga
Bull. Chem. Soc. Jpn., 35 (1962), 865
131. T. Mizoroki, M. Nakayama
Bull. Chem. Soc. Jpn., a) 37 (1964), 236
b) 38 (1965), 1876
c) 41 (1968), 1626
132. Brit.P. 951 506 (1962)
DAS 1215 673 v. S.5. 1966
Commercial Solvents Corp.
Erf.: G.N. Butter
133. DBP 1 173 075 (1962)
Commercial Solvents Corp.
Erf.: A.D. Riley, O. Bell
134. Jap.P. 15 692 66 (1964)
Japan Gas Chemicals Ltd.
135. Jap.P. 73 025 25 (1973)
Mitsubishi Gas-Chem. Co. Inc.
Erf.: T. Asano, K. Ishida, T. Imai

136. DOS 2 531 131 v. 11. 7. 1975
Union Carbide Corp.
137. G. Fachinetti
J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1979), 396
138. W. Keim, A. Durocher, P. Voncken
Erdöl und Kohle, 29 (1976), 31
139. I. Wender
Catal. Rev.-Sci. Eng., 14 (1), (1976), 97
140. S. Martinengo, R. Chini
Gazz. Chim. Ital., 102 (1972), 344
141. DOS 2 426 411 v. 31. 5. 1974
Union Carbide Corp.
142. H. Schulz, A. Zein El Deen
Fuel Process. Technol., 1 (1977), 45
143. F. Calderazzo
Angew. Chem., 89 (1977), 305
144. J.P. Collman, S.R. Winter
J. Am. Chem. Soc., 95 (1973), 4089
145. C.P. Casey, S.M. Neumann
J. Am. Chem. Soc., 98 (1976), 5395
146. J.A. Gladysz, G.M. Williams,
W. Tam, D.L. Johnson
J. Organomet. Chem., 140, C 1 (1977)
147. J.A. Gladysz, W. Tam
J. Am. Chem. Soc., 100 (1978), 2546
148. I. Wender, S. Meltin, M. Orchin
J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), 5704
149. E.L. Muetterties
Bull. Soc. Chim. Belg., 84 (1975), 959
150. R. Ugo
Catal. Rev., 11 (1975), 225

151. J.M. Basset, R. Ugo
in: R. Ugo (ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*,
Reidel (Holland), Vol. 3 (1976)
152. A.K. Smith, J.M. Basset
J. Mol. Catal., 2 (1977), 229
153. F.A. Cotton
Q. Rev. Chem. Soc., 20 (1966), 389
154. R.B. King
Prog. Inorg. Chem., 15 (1972), 287
155. P. Chini
Pure Appl. Chem., 23 (1970), 489
156. R.D. Johnston
Adv. Inorg. Chem. Radiochem, 14 (1971), 325
157. E.W. Abel, F.G.A. Stone
Q. Rev. Chem. Soc., 23 (1969), 325
158. H.D. Kaesz
Chem. Ber., 9 (1973), 344
159. S.C. Tripathi, S.C. Srivastava, R.P. Mani
A.K. Shrimal
Inorg. Chim. Acta, 15 (1975), 249
160. B.R. Penfold
Perspect. Struct. Chem., 2 (1968), 71
161. P. Chini, G. Langoni, V.G. Albano
Adv. Organomet. Chem., 14 (1976), 285
162. P. Chini
Chem. Commun., (1975), 859
163. P. Chini, V. Albano
J. Organomet. Chem., 15 (1968), 433
164. H.U.V. Vogel
Chemiker-Kalender, Springer-Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York (1974), 563

165. H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K.L. Schäfer,
E. Schmidt
Landolt-Börnstein, 6. Aufl., II. Bd.,
1. Teil, Mech.-Therm. Zustandsgrößen,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1971), 72
166. F. Sass, Ch. Bouché, A. Leitner
Dubbels Taschenbuch für den Maschinenbau, Bd. 1,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966), 442
167. H.H. Buchter
Apparate und Armaturen der chemischen Hochdrucktechnik,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967)
168. Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter
Merkblatt A 1 Berstsicherungen (1969)
Merkblatt B 0 Berechnung von Druckbehältern (1969)
Merkblatt B 10 Dickwandige zylindrische Mäntel unter
innerem Überdruck (1969)
Vereinigung der Technischen Überwachungsvereine e.V.,
Essen
169. J. Kerkel, J. Todt
in: J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside
und Mineralöladitive, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart (1978), 23
170. K.G. Denbigh
Trans. Faraday Soc., 40 (1944) 352
171. K. Dialer, A. Löwe
Chemische Reaktionstechnik, Carl Hanser Verlag,
München, Wien (1975), 76
172. G. Adolphi, H.V. Adolphi
Grundzüge der Verfahrenstechnik,
VEB Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig (1974), 246
173. Autorankollektiv
Lehrbuch der Technischen Chemie, VEB Verlag für Grund-
stoffindustrie, Leipzig (1974), 90

174. J. Krüger
Dissertation, RWTH Aachen, 1974
175. G. Wilke
Angew. Chem., 90 (1978), 747
176. K.E. Weale
Chemical Reactions at High Pressure,
E. a. F. N. Spon Ltd., London (1967), 246
177. s. Literaturstelle 104, dort 63
178. G. Schomburg
Gaschromatographie, Verlag Chemie, Weinheim (1977), 121
179. R. Kaiser
Chromatographie in der Gasphase, Bd. IV,
Quantitative Auswertung,
Bibliographisches Institut, Mannheim (1965)
180. Autorenkollektiv
Organikum, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin (1967), 615
181. R.B. King
Organometallic Syntheses, Vol. 1,
Transition Metal Compounds,
Academic Press, New York (1965), 95
182. J.L. Dawes, J.D. Holmes
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7 (1971), 847
183. M.J. Bruce, F.G.A. Stone
Angew. Chem., 80 (12) (1968), 460
184. B.F.G. Johnson, J. Lewis
J. Chem. Soc., A (1968), 2859
185. P. Szabu, L. Marko, G. Bor
Chem. Tech., 13 (1961), 549
186. P. Chini
J. Organomet. Chem., 16 (1969), 471

187. Y.S. Varshaski
Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1967), 899
188. G.F. Stuntz, J.R. Shapley
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12 (1976), 49
189. U. Klabunde
Inorg. Synth., 15 (1974), 82
190. R.G. Charles, M.G. Pawlikowski
J. Phys. Chem., 62 (1958), 440
191. A.A. Grimberg, L.K. Simonova
Zh. Priklad. Khim., 26 (1953), 880
192. R. Barbieri
Atti. Accad. Lincei, 23, I (1914), 334
193. G. Brauer
Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie,
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1954), 1173
194. J.A. Gladysz, J.C. Selover
Tetrahedron Lett. (1978), 3189
195. K.P. Darst, C.M. Lukshart
J. Organomet. Chem., 171 (1979), 65
196. T.J. Collins, W.R. Roper
J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1976), 1044
197. T.J. Collins, W.R. Roper
J. Organomet. Chem., 159 (1978), 73
198. K.L. Brown, G.R. Clark, C.E.L. Headford,
K. Marsden, W.R. Roper
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 503
199. B.N. Chaudret, D.J. Cole-Hamilton,
R.S. Nohr, G. Wilkinson
J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1977), 1546
200. W. Tam, W.-K. Wong, J.A. Gladysz
J. Am. Chem. Soc., 101 (1979), 1590

Lebenslauf

10. Sept. 1943 geboren als Sohn des Kaufmanns Willy Schlupp und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Höher, in Haan/Rheinland

Mai 1968 Heirat mit Ingrid Schlupp, geb. Kraft

Juni 1978 Geburt des Sohnes Philipp

1950 - 1958 Besuch der Volksschule in Hilden

1958 - 1959 Besuch der Einjährigen Berufsfachschule in Solingen

1959 - 1962 Maschinenschlosserlehre bei der Firma Demag AG in Düsseldorf-Benzath

1962 - 1963 Tätigkeit im Hütten- und Apparatebau

1963 - 1964 Besuch der Berufsaufbauschule in Solingen

1964 - 1965 Tätigkeit im Apparatebau

April 1965 Immatrikulation an der Ingenieurschule für Maschinenwesen in Düsseldorf, Abteilung Allgemeine Verfahrenstechnik

Februar 1968 Graduierung zum Ingenieur für Verfahrenstechnik

1968 - 1973 Beschäftigung bei der Firma Lurgi-Mineralöl-technik GmbH in Frankfurt a.M. in der Planungsabteilung für petrochemische Anlagen

1973 - 1974 Pädagogisches Probejahr an der Kreisberufsschule in Rheda-Wiedenbrück

April 1974 Immatrikulation an der RWTH Aachen, Fachrichtung Chemie

April 1977 Erste Staatsprüfung für das Lehramt an berufsbildenden Schulen;

die Anfertigung der Staatsarbeit erfolgte am Institut für Technische Chemie und Petrochemie der RWTH Aachen unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Keim

Thema: Untersuchungen zur Aromatenextraktion mit dem System N-Methylpyrrolidon-2/Ethylenglykol

Juni 1977 Beginn der vorliegenden Dissertation

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▶ **E-mail: info@ntis.gov**

▶ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
