

## Zur Kenntnis der Oxosynthese von Propionaldehyd \*

Von P. GUYER und E. BOSSHARD

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Zürich

Anhand einer Studie über die Oxosynthese von Propionaldehyd soll gezeigt werden, wie durch Kenntnis von Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik in Kombination mit der apparativen Lösung der verfahrenstechnischen Probleme die Selektivität einer solchen Hochdruckreaktion bis zur quantitativen Ausbeute gesteigert werden konnte.

Unter Oxosynthese versteht man bekanntlich die Addition von Kohlenoxid und Wasserstoff an eine olefinische Doppelbindung unter Bildung des nächsthöheren Aldehydes, wobei Kobaltcarbonyl als Katalysator benötigt werden. Im allgemeinen werden bei der Oxosynthese recht gute Ausbeuten an Aldehyd erhalten. Bei der Herstellung von Propionaldehyd war es demgegenüber notwendig, mit relativ geringen Umsätzen zu arbeiten, da sonst nur unbefriedigende Ausbeuten an Propionaldehyd erhalten wurden. Der Grund für ein Absinken der Ausbeute mit steigendem Umsatz bzw. längerer Verweilzeit liegt in der geringen Stabilität des

Propionaldehydes unter Synthesebedingungen. Abb. 1 gibt eine Übersicht über die eintretenden Folge- und Nebenreaktionen.

Außer den bereits bekannten Nebenprodukten, wie *n*-Propanol und 1-Methyl-2-äthylacrolein, wurde im Gaschromatogramm eine weitere Verbindung festgestellt. Durch Isolierung derselben mittels präparativer Gaschromatographie und anschließende Bestimmung des IR-Spektrums konnte diese als 1-Methylpentanal identifiziert werden; sie entsteht durch Hydrierung von 1-Methyl-2-äthylacrolein. Als Nebenreaktionen werden die Bildung von Diäthylketon wie auch geringer Mengen Propionsäure festgestellt, wobei das hierfür benötigte Wasser aus der Dehydratation des Aldols stammt.

Bei den allgemeinen Arbeitsbedingungen der Oxosynthese werden, um gute Umsätze zu erhalten, Kontaktzeiten von einer bis zwei Stunden angegeben. Aus Abb. 2 ist ersichtlich, wie Propionaldehyd unter Synthesebedingungen mit längerer Verweilzeit immer mehr den Folgereaktionen unterliegt und praktisch vollständig zersetzt wird.

\* Gekürzte Fassung des am «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie», 26. Oktober 1963, in Zürich gehaltenen Vortrages.



Der negative Einfluß eines höheren Kohlenoxidpartialdruckes wird damit erklärt, daß aus dem Acyltriacarbonyl das Tetracarbonyl entsteht, das bedeutend beständiger ist und somit die Bildung des Aldehydes verlangsamt. Zudem wird die Bildung von Kobaltdihydrogencarbonyl durch einen höheren Kohlenoxiddruck gehemmt.

Von den von uns vorgenommenen ausgedehnten Studien über die Bildung und Zersetzung von Kobaltdihydrogencarbonylen sei hier nur erwähnt, daß die Bildung von Dikobaltoctacarbonyl aus einem Kobaltsalz auch unter günstigen Bedingungen und unterstützt durch die Verwendung von Promotoren eine relativ langsam verlaufende Reaktion darstellt. Daraus folgt aber, daß bei der Synthese von Propionaldehyd Kobaltdihydrogencarbonyl unbedingt vorgängig der eigentlichen Reaktionsstufe dargestellt werden muß.

Beim Versuch, die kritischen Daten von Kobaltdihydrogencarbonyl unter Kohlenoxid/Wasserstoff-Druck durch Enthalpiemessungen zu bestimmen, zerfiel ein großer Teil in Dikobaltoctacarbonyl. Parallel hiezu wurde festgestellt, daß bei der kontinuierlichen Darstellung von Kobaltdihydrogencarbonyl in einem Strömungsreaktor mit Hilfe von Synthesegas außer dem gewünschten gasförmigen Carbonyl beträchtliche Mengen Dikobaltoctacarbonyl entstanden, was Veranlassung bot für Studien über das Gleichgewicht von Kobaltdihydrogencarbonyl/Dikobaltoctacarbonyl unter normalen Synthesbedingungen. Es gelang dabei, wie aus Abb. 4 ersichtlich, zu zeigen, daß das Gleichgewicht unter einem Kohlenoxid/Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 entgegen den bisherigen Ansichten nicht einseitig auf der Seite von Kobaltdihydrogencarbonyl liegt, sondern zu über 50% auf derjenigen von Dikobaltoctacarbonyl.

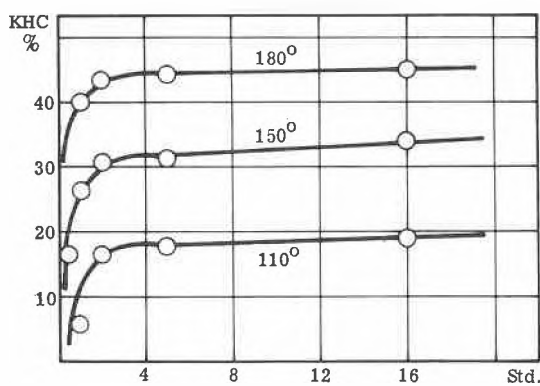


Abb. 4. Kobaltdihydrogencarbonyl in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur

Das Kurvenbild veranschaulicht die Gleichgewichtseinstellung bei einem Kohlenoxid/Wasserstoff-Verhältnis von 1:1 und einem Totaldruck von 200 at für drei verschiedene Temperaturen. Man sieht daraus u. a., daß z. B. bei 150°C nur rund 35% Kobaltdihydrogencarbonyl vorliegen.

Damit steht fest, daß im Reaktorraum außer Kobaltdihydrogencarbonyl auch Dikobaltoctacarbonyl vorhanden ist. Nachdem nun aber letzteres unter diesen Reaktionsbedingungen kristallin ist, ergibt sich zwangsläufig die Notwendigkeit, die Reaktion in einem Lösungsmittel auszuführen. Versuche über die Beständigkeit von Dikobaltoctacarbonyl haben dann gezeigt, daß dieses in einem unpolaren, inerten Lösungsmittel bei tiefen Temperaturen auch unter Atmosphärendruck während Tagen keine Zersetzung erfährt und Kobaltdihydrogencarbonyl in dieser Form als Katalysatorlösung in den Reaktor eingeführt werden kann.

Versuche in einem Strömungsreaktor mit eingepumpter Katalysatorlösung haben dann auch die Bestätigung ergeben, daß sowohl die Bildung des Alkylcarbonyles, die Umlagerung zum Acylcarbonyl wie auch die Hydrierung rasch verlaufen, insofern apparativ dafür gesorgt wird, daß zwischen Gas und Flüssigkeit eine große Berührungsfläche besteht und durch stete Erneuerung der Grenzfläche für ein rasches, dem Reaktionsverlauf entsprechendes Nachlösen der gasförmigen Ausgangsprodukte gesorgt wird. Damit kann dann auch die propionaldehydhaltige Lösung rasch aus der Reaktionszone ausgetragen werden.

Trotz kurzen Verweilzeiten wurden aber noch eine Reihe der obenerwähnten Nebenprodukte festgestellt. Berücksichtigt man aber die stark exotherme Reaktion von 30 kcal/Mol und betrachtet weiter die Produktemensetzungen in Abb. 5, wonach schon oberhalb 250°C bedeutende Mengen von *n*-Propanol und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein entstehen, so wird klar, daß eine intensive Wärmeabführung unerlässlich ist.

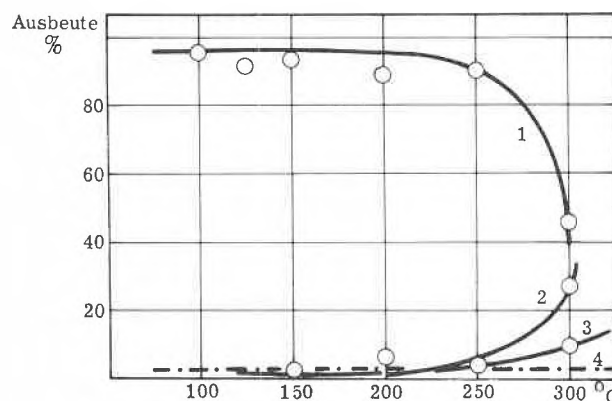


Abb. 5. Zusammensetzung der Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur

- |                      |  |
|----------------------|--|
| 1 Propionaldehyd     | 3 $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthylacrolein |
| 2 <i>n</i> -Propanol | 4 Diäthylketon                             |

Apparativ ist daher, um die Reaktion rasch verlaufen zu lassen, außer einem intensiven Stoffaustausch Gas/Flüssigkeit gleichzeitig für eine möglichst momentane Abführung der Reaktionswärme zu sorgen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse gelang es dann auch, in einer dynamisch arbeitenden Kleinanlage (Abb. 6) Propionaldehyd mit einer Ausbeute von über 99% zu erhalten (Abb. 7).

Nachdem die Reaktion in flüssiger Phase abläuft und die Konzentration der Reaktionsgase im Lösungsmittel mit steigendem Druck stark zunimmt, sollte, auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend früheren kinetischen Studien durch den Druck nicht wesentlich

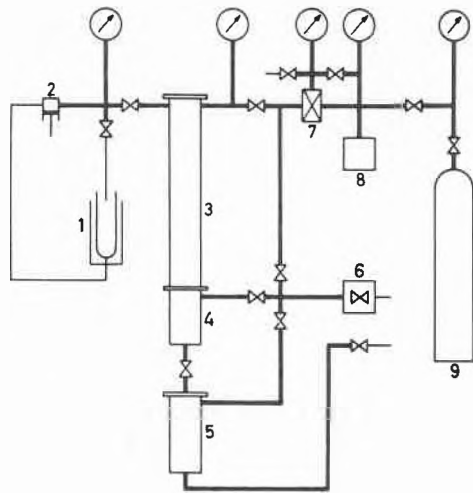


Abb. 6. Schema der Syntheseapparatur

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1 Katalysatorlösung (0°C)   | 6 Automatisches Endgasventil  |
| 2 Membran-Hochdruckpumpe    | 7 Druckreduzierventil         |
| 3 Reaktor                   | 8 Vorratsgefäß als Meßstrecke |
| 4 Druckabscheider (gekühlt) | 9 Mischgas-Vorratsgefäß       |
| 5 Druckabscheider           |                               |

Temp. °C	Umsatz C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Mol/Min. 10 <sup>2</sup>	Ausbeute %				
		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O
135	0,468	99,9	Sp.	—	—	—
150	1,543	99,7	Sp.	—	Sp.	—
160	2,490	99,1	0,74	Sp.	Sp.	—
174	4,000	99,4	0,55	Sp.	Sp.	Sp.

Abb. 7. Umsatz und Ausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur (Sp. = Spuren unter 0,2%)

beeinflusst werden kann, der Umsatz pro Zeiteinheit mit steigendem Gasdruck erhöht werden können. Die Bestätigung dieser Schlußfolgerung geht aus Abb. 8 hervor, die zeigt, daß der Umsatz mit dem Druck im Gebiet von 40 bis 300 at praktisch linear zunimmt, wobei die Ausbeute an Propionaldehyd stets zwischen 95 und 99% lag.

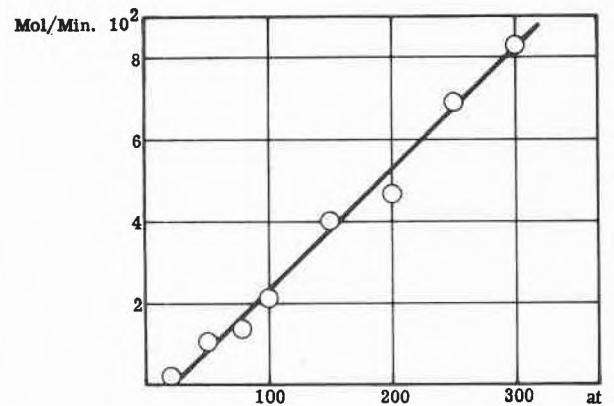


Abb. 8. Umsatz als Funktion des Druckes, bezogen auf Äthylen