

Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen

Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd

Von Dr. J. SMIDT

zusammen mit Dr. W. HAFNER, Dr. R. JIRA, Dr. J. SEDLMEIER, Dr. R. SIEBER,
Dipl.-Ing. R. RÜTTINGER und Dipl.-Ing. H. KOJER

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH., München

Es wird über einen neuen Weg der katalytischen Oxydation von Olefinen mit Platinmetall-Verbindungen berichtet. Mit Sauerstoff und Oxydationsüberträgern gelingt eine kontinuierliche, selektive Umsetzung zu Carbonyl-Verbindungen, die offensichtlich über Edelmetall-Olefin-Komplexe abläuft. Die Oxydation ist auch bei anderen ungesättigten Verbindungen möglich und eröffnet neue präparative Möglichkeiten. Die Methode ist Grundlage aussichtsreicher technischer Verfahren für die Herstellung von Carbonyl-Verbindungen aus niederen Olefinen, insbesondere von Acetaldehyd aus Äthylen.

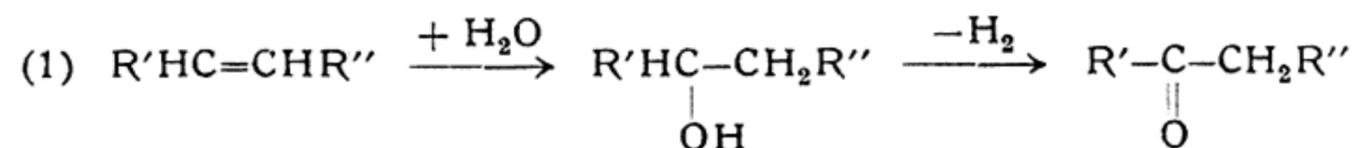
Einleitung

Über die Oxydation von Olefinen mit Sauerstoff zu Aldehyden und Ketonen wird seit mehreren Jahrzehnten berichtet. Das Problem hatte anfangs nur vereinzelte Forscher interessiert. Später und besonders in letzter Zeit wurde es wegen seiner zunehmenden wirtschaftlichen Bedeutung von einem weiteren Kreis, vornehmlich von Industrielaboratorien bearbeitet, da Olefine heute wohlfeile Rohstoffe sind.

Die chemische Technik verwendet für die Produktion der niederen Aldehyde und Ketone aus Olefinen mit gleicher Anzahl Kohlenstoffatome Verfahren mit zwei getrennten Reaktionsschritten:

1. Hydratisieren des Olefins zum Alkohol,

2. Dehydrieren oder Oxydieren des Alkohols zur Carbonyl-Verbindung.



Man hat sich vielfach bemüht, diese beiden Schritte in einem Verfahren zu vereinen; dazu geben technische und wirtschaftliche Gesichtspunkte genügend Anreiz. Es ist aber bis heute nicht gelungen, hierbei die gleich guten Ausbeuten wie bei den 2-Stufen-Verfahren zu erhalten.

Wir haben unsere Arbeiten auf dem Gebiet der Olefin-Oxydation, insbesondere der Oxydation von Äthylen, Ende 1956 aufgenommen. Nach entmutigenden Vorversuchen zeichnete sich bald die Möglichkeit ab, Olefine mit

Hilfe von Platinmetall-Verbindungen direkt zur Carbonyl-Stufe zu oxydieren. Bevor jedoch näher darauf eingegangen wird, sollen noch kurz einige in der Literatur beschriebene Verfahren gestreift werden.

Die Suche nach einem geeigneten Kontakt für die Oxydation von Olefinen steht in den meisten Publikationen an erster Stelle. Unter anderem hat man auch Platinmetalle vorgeschlagen, aber immer waren es die Metalle selber, mit denen Olefin-Sauerstoff- oder Olefin-Wasserdampf-Gemische umgesetzt wurden, nicht deren Verbindungen. Gesättigte Carbonyl-Verbindungen mit gleicher Kohlenstoffzahl entstehen hierbei nur mit unbefriedigenden Ausbeuten; aus Äthylen sind häufig Formaldehyd oder Äthylalkohol Hauptreaktionsprodukte.

Zum Beispiel beschreibt *J. Walter*¹⁾ neben anderen Oxydationsreaktionen ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd aus Äthylen, Luft und Wasserdampf bei 400 °C, wobei unter einer Vielzahl möglicher Katalysatorsubstanzen auch Pt, Pd und Ir genannt werden. Nach einer anderen Patentschrift²⁾ entsteht aus Mischungen von Äthylen, Wasserstoff, Sauerstoff und einem Inertgas bei 100 °C an einem Pd-Ni-Kontakt vorwiegend Äthylalkohol.

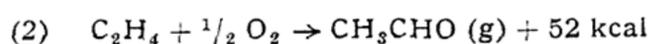
Acetaldehyd wird nach einem neueren französischen Verfahren erhalten, wenn man Äthylen mit einem großen Überschuß von CO₂ über Ag, Au oder Pt leitet³⁾. Eine Kombination der beiden Stufen des Verfahrens Olefin → Alkohol → Carbonyl-Verbindung ist Gegenstand eines Patents der ICI⁴⁾. Danach wird ein Propylen-Wasserdampf-Gemisch bei 200 bis 400 °C und hohen Drucken (bis 1000 atü) mit einem Katalysator zusammengebracht, der aus einem hydratisierend wirkenden Träger (Al₂O₃, WO₃ u. a.) und einem dehydrierend wirkenden Metall (Pt, Pd, Ni, Cu) besteht.

Daneben berichten *Blair* und *Wheeler*⁵⁾ über Umsetzungen von Äthylen-Wasserdampf-Gemischen an Pt-Netzen zu Formaldehyd; sie nehmen an, daß Acetaldehyd Zwischenprodukt der Oxydation ist.

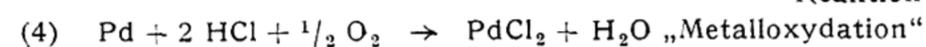
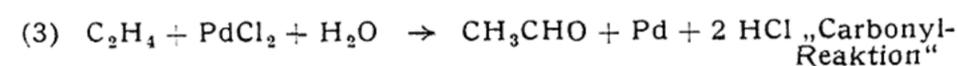
Beim Überleiten von Äthylen-Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen über Palladium-Aktivkohle fanden wir Spuren von Acetaldehyd, und zwar besonders an solchen Kontakten, die vom Auftragen des Palladiums aus salzsaurer Palladiumchlorid-Lösung noch etwas wäßrige Säure enthielten. Die Aktivität des Katalysators ließ rasch nach. Das anfangs gleichmäßig auf dem Träger verteilte Palladium reicherte sich an der Oberfläche als glänzender Belag an. Das Edelmetall schien während der Reaktion über eine lösliche Verbindung an die Oberfläche „diffundiert“ zu sein. Auch Gasgemische, die keinen Wasserstoff enthielten, gaben Acetaldehyd. Weiter wurde gefunden, daß eine bestimmte Menge Wasser im Kontakt enthalten sein muß und daß Beimengungen von Kupferchlorid und Eisenchlorid die Bildung von Acetaldehyd begünstigen.

Reaktionsverlauf

Auf Grund dieser Beobachtungen vermuteten wir, daß Palladium durch adsorbierte Säurespuren unter Mitwirkung von Sauerstoff gelöst und anschließend durch Äthylen wieder zum Metall reduziert wurde. Die Kenntnis der Bildung von Platin-Äthylen-Komplexen (z. B. „Zeise-Salz“) und deren Zerfall zu Acetaldehyd und Platin, worauf im folgenden noch näher eingegangen wird, machte dabei einen Reaktionsweg über einen ähnlichen Olefin-Komplex wahrscheinlich. Es war daher anzunehmen, daß die Oxydation von Äthylen zu Acetaldehyd



aus zwei Teilreaktionen besteht:



¹⁾ DRP. 168291 [1904].

²⁾ DRP. 356175 [1919].

³⁾ FP. 891209 [1942].

⁴⁾ FP. 1116348 [1954].

⁵⁾ *E. W. Blair* u. *T. S. Wheeler*, *J. Soc. Chem. Ind.* 41 T, 303 [1922].

Die Reaktion nach Gleichung (3) schließt dabei als Zwischenstufe einen dem Zeise-Salz analogen Pd-Komplex ein.

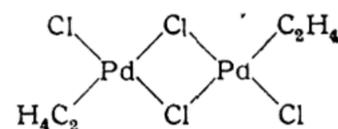
Nachdem die bedeutsame Rolle des Palladiumchlorids bei diesem Geschehen erkannt war, wurden wir auf eine Arbeit von *F. C. Phillips*⁶⁾ aufmerksam. Hierin ist der in Betracht gezogene Schritt nach Gleichung (3), wenn auch in anderem Zusammenhang, erwähnt worden. Auch für Gleichung (4) — Lösen von Pd⁷⁾ (oder Pt⁸⁾) durch Sauerstoff in Gegenwart von Salzsäure — fanden sich lange zurückliegende Bestätigungen.

Phillips hat 1894 das Verhalten von Kohlenwasserstoffen, u. a. von Äthylen, gegenüber Verbindungen der Platinmetalle untersucht und gefunden, daß aus wäßrigen Palladiumchlorid-Lösungen Palladium-Metall als schwarzes Pulver abgeschieden wird, während gleichzeitig Acetaldehyd entsteht.

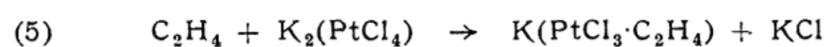
Wie wir fanden, können an Stelle von Palladiumchlorid auch andere Palladiumsalze, z. B. Palladiumbromid, Palladiumsulfat, Palladiumnitrat oder saures Palladiumphosphat verwendet werden. Die Reaktion verläuft stöchiometrisch, je Mol Acetaldehyd fällt ein Mol Metall aus. Der Bildung des Aldehyds ist bisher keine Bedeutung beigegeben worden, nicht einmal im „Beilstein“ wurde die Reaktion zitiert. Man hat sie später lediglich zur analytischen Abtrennung des Palladiums von anderen Metallen, insbesondere Platinmetallen, vorgeschlagen⁹⁾.

Es hat von vornherein auch nichts Verlockendes an sich, ein so leicht zugängliches Produkt wie Acetaldehyd mit einer kostspieligen Verbindung wie Palladiumchlorid zu gewinnen. Doch zeigten unsere Versuche bald, daß diese stöchiometrisch verlaufende Umsetzung zu einem katalytischen Prozeß gestaltet werden kann. Die Möglichkeit, die beiden Teilschritte (3) und (4) — Carbonyl-Reaktion und Metalloxydation — zusammenzufassen, ist bisher unseres Wissens noch nicht genutzt worden.

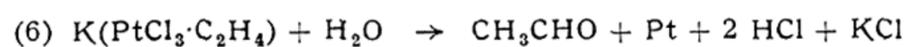
Der bei der Carbonylreaktion (3) als Zwischenstufe angenommene Palladiumchlorid-Äthylen-Komplex läßt sich beim Einleiten des Olefins in wäßrige Palladiumchlorid-Lösung nicht fassen, seine Zerfallsgeschwindigkeit ist in Gegenwart von Wasser größer als die Bildungsgeschwindigkeit. Im nichtwäßrigen Medium ist ein dimolekularer PdCl₂-C₂H₄-Komplex von *Kharasch*¹⁰⁾ gewonnen worden, dem man in Analogie zum entsprechenden Platin-Komplex nachfolgende Formulierung geben kann:



Durch Wasser zerfällt er augenblicklich in Palladium, Acetaldehyd und Salzsäure. Im Gegensatz zu den Palladium-Verbindungen sind die Platin-Olefin-Komplexe relativ stabil und aus diesem Grunde wohl auch besser untersucht worden¹¹⁾. Äthylen reagiert mit Kaliumtetrachloroplatinat in kalter wäßriger Lösung zum Zeise-Salz¹²⁾:



das in der Hitze nach



zerfällt¹³⁾. Es erscheint daher berechtigt, beim Palladium einen ähnlichen Komplex als Zwischenstufe anzunehmen.

⁶⁾ *F. C. Phillips*, *Amer. chem. J.* 16, 255 [1894].

⁷⁾ *N. W. Fischer*, *Pogg. Ann. Chem.* 71, 431 [1847]. *C. Matignon*, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 137, 1051 [1903].

⁸⁾ *W. Dudley*, *J. Amer. chem. Soc.* 15, 272 [1893] u. a.

⁹⁾ *S. C. Ogburn jr.* u. *W. C. Brastow*, *J. Amer. chem. Soc.* 55, 1308 [1933].

¹⁰⁾ *M. S. Kharasch*, *R. C. Seyler* u. *F. R. Mayo*, ebenda 60, 882 [1938].

¹¹⁾ Vgl. *J. Chatt*, *C. A.* 48, 5067 [1954].

¹²⁾ *K. Birnbaum*, *Lieb. Ann. Chem.* 145, 67 [1868]. *I. I. Černjaev* u. *A. D. Gelman*, *Izvestija Sektora Plat.* 14, 96 [1937].

¹³⁾ *J. S. Anderson*, *J. chem. Soc. [London]* 1934, 971.

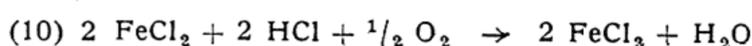
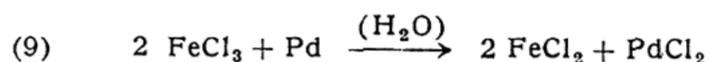
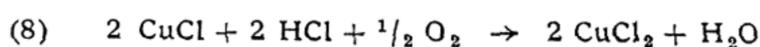
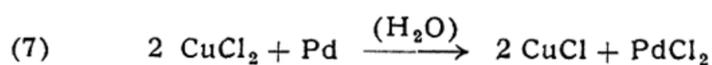
Palladiumchlorid liegt in wäßriger Lösung vorwiegend als Chloro-Hydroxo- bzw. Chloro-Aquo-Komplex vor. Der erste Schritt der Carbonyl-Reaktion (3) dürfte in einem Austausch eines Liganden am Palladium gegen Äthylen unter Bildung eines Pd-C₂H₄-Komplexes bestehen. Im unmittelbar darauf folgenden Komplexzerfall wird in Anwesenheit von Wasser der olefinische Ligand durch das Pd(II)-Ion zur Carbonyl-Verbindung oxydiert. Das Oxydationsmittel Sauerstoff wirkt dabei also nicht auf das Olefin ein, sondern greift das bei der Aldehydbildung ausgefallene Palladium-Metall an.

Diese Hypothese wird noch durch mehrere Beobachtungen gestützt. Mit einigen Olefinen scheiden sich beim Einbringen in kalte, schwach salzsaure, wäßrige Lösung leicht zersetzliche Palladium-Verbindungen in Form von gelben Kristallen ab. Arbeitet man in weitgehend wasserfreiem Medium, so hellt sich z. B. beim Einleiten von Äthylen in eine Palladiumchlorid-Eisessig-Lösung die Farbe der Lösung deutlich auf. Erst nach Zugabe etwa des gleichen Volumens Wasser wird Palladium abgeschieden und Acetaldehyd freigesetzt. Beim gemeinsamen Einleiten von Äthylen und Sauerstoff in wäßrige Palladiumchlorid-Lösung verlaufen Carbonyl-Reaktion und Metalloxydation gleichzeitig nebeneinander. Beide Reaktionen können jedoch auch nacheinander durch wechselweises Einleiten von C₂H₄ und O₂ ausgeführt werden.

An Hand dieser Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, der zwar noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, können die Besonderheiten der Oxydation gedeutet werden. So finden vor allem die selektive Wirkung des Katalysators und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit unter auffallend milden Bedingungen eine befriedigende Erklärung.

Oxydationsmittel

Die schon bei den ersten Versuchen beobachtete Begünstigung der Acetaldehyd-Bildung nach Zugabe von CuCl₂ und FeCl₃ zum Palladiumchlorid-Kontakt wird nun verständlich. Die Metalloxydation (4) ist eine langsam verlaufende Reaktion. Lösungen der genannten Salze vermögen Palladium oder Platin¹⁴⁾ aufzulösen, während sie selbst durch Sauerstoff relativ rasch wieder in die höhere Oxydationsstufe zurückgeführt werden. In einem Wechselspiel von Oxydation und Reduktion wirken sie als Oxydationsüberträger und erhöhen durch den rascheren Ablauf der Einzelschritte die Geschwindigkeit der Reaktion (4). An Stelle von Gleichung (4) können damit bei Gegenwart von CuCl₂ und FeCl₃ bzw. sinngemäß für deren Gemische Gleichungen (7) und (8) bzw. (9) und (10) auftreten:



Die Bruttoreaktion (2) wird durch den gleichzeitigen Ablauf der Carbonyl-Reaktion (3) und der Metalloxydation (4) zum katalytischen Prozeß, der aber erst durch Zusatz solcher Oxydationsüberträger zu einem brauchbaren Verfahren gestaltet werden kann.

CuCl₂ und FeCl₃ lassen sich natürlich auch in Abwesenheit von Sauerstoff als Oxydationsmittel verwenden. Die Reaktion kommt aber nach Verbrauch der verfügbaren Oxydationsäquivalente zum Erliegen. Sie bleibt in gewissem Sinne noch katalytisch, da die Edelmetallverbindung über die stöchiometrischen Mengenverhältnisse hinaus mehrfach genützt wird. Bei dieser Arbeitsweise, die vor allem für präparative Aufgaben im Labormaßstab geeignet erscheint, kommen alle Oxydationsmittel in Frage, deren

Potentiale unter den gegebenen Reaktionsverhältnissen höher sind als die der verwendeten Edelmetalle. Es gibt zahlreiche brauchbare Oxydationsmittel, z. B. Fe₂(SO₄)₃, K₂Cr₂O₇, K₂S₂O₈. Aus naheliegenden Gründen wird man jedoch Sauerstoff und damit die Möglichkeit der kontinuierlichen Prozeßführung bevorzugen, so daß für Arbeiten in größerem Maßstab doch nur eine Kombination mit solchen Oxydationsmitteln interessant ist, die gleichzeitig Oxydationsüberträger sind. Hier steht an erster Stelle CuCl₂, da CuCl besonders leicht durch Sauerstoff in die höhere Oxydationsstufe zurückgeführt werden kann.

Das Normalpotential von Palladium vermindert sich in salzsaure Lösung durch Bildung von Chloro-Komplexen. Gleichzeitig wird durch die Cl⁻-Ionen das Potential des Cu(II) so weit erhöht, daß eine Auflösung des Palladium-Metalls möglich wird. Der Einsatz von Kupfersalzen als Oxydationsüberträger ist daher an die Gegenwart von Cl⁻-Ionen (evtl. auch Br⁻-Ionen) gebunden.

Das System Sauerstoff-Kupferchlorid ist schon früher benutzt worden, jedoch für die Oxydation von CO zu CO₂¹⁵⁾. Wenn hier Zusätze von Palladiumchlorid¹⁶⁾ ebenfalls beschleunigend wirken, so wird man mit der Annahme nicht fehlgehen, daß ein ähnlicher Reaktionsmechanismus wie bei der Äthylenoxydation vorliegt.

Zur Reaktionsgeschwindigkeit

Wie bereits erwähnt, verläuft die Metalloxydation (4) ohne Zuhilfenahme von Oxydationsüberträgern wesentlich langsamer als die Carbonyl-Reaktion (3). Dies erklärt das bei den ersten Versuchen beobachtete rasche Nachlassen der Aktivität des Katalysators.

Abb. 1 zeigt die Verhältnisse an der Äthylen-Absorption in wäßriger Palladiumchlorid-Lösung und an der Sauerstoff-Aufnahme, die nach der Entfernung von gebildetem Acetaldehyd anschließend gemessen wurde.

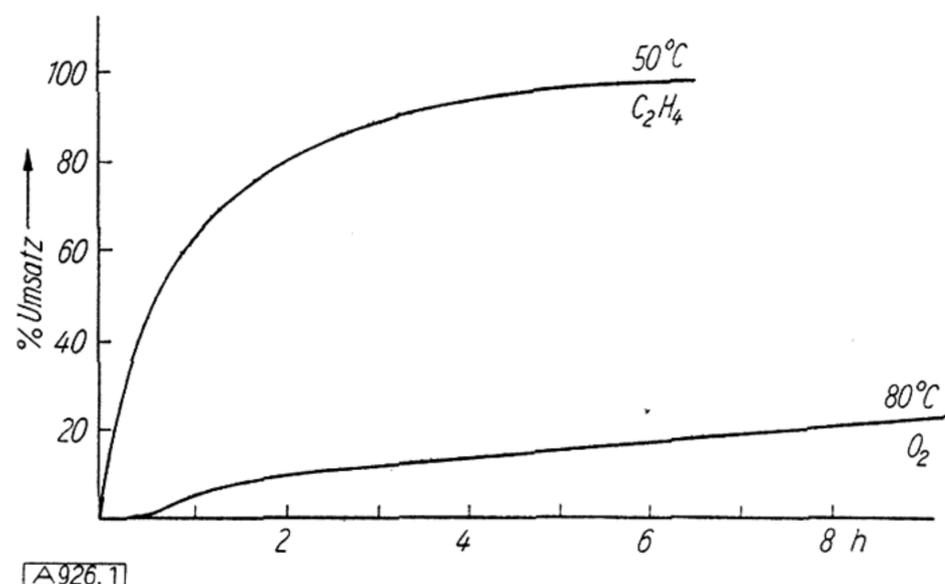


Abb. 1. Geschwindigkeit der C₂H₄- und O₂-Absorption in wäßrigem Palladiumchlorid 0,1 mol PdCl₂ (Cl⁻-Konzentration 1-n)

Für die Aufgabe, die Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen (3) und (4) einander anzugleichen und besonders die der Metalloxydation zu erhöhen, war der Umstand förderlich, daß sich die Geschwindigkeiten beider Teilreaktionen durch Cl⁻- und H⁺-Ionen gegenläufig steuern lassen.

Wie zu erwarten, steigt die Geschwindigkeit der Carbonyl-Reaktion mit der Pd(II)- und der C₂H₄-Konzentration in der Lösung an. Einen stark inhibierenden Einfluß üben Cl⁻-Ionen durch Behinderung der Komplexbildung aus. In noch stärkerem Maße wirken Br⁻- und J⁻-Ionen. Unter gleichen Bedingungen verhält sich die Absorptionsgeschwindigkeit von Äthylen in wäßriger Palla-

¹⁵⁾ DRP. 540896 [1922].

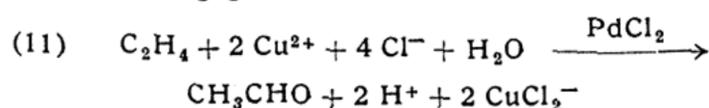
¹⁶⁾ DRP. 713791 [1934]. — Entfernen von CO aus Gasen mit festen oder flüssigen Kontakten. — Belg. P. 557538 [1956]. — Entfernen von CO aus Äthylen. Die Reinigung wird so geführt, daß kein Äthylen verbraucht wird. Die Verfahrensweise ist unserer Acetaldehyd-Synthese sehr nahe gekommen.

¹⁴⁾ A. Bechamp u. C. Saintpierre, C. R. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 52, 757 [1861]. C. Saintpierre, ebenda 54, 1078 [1862]. A. C. Chapman, Analyst 29, 346 [1904].

diumchlorid-Lösung unter Zusätzen von äquimolaren Mengen F^- , Cl^- , Br^- , J^- wie 11:6:3,5:1. Weiterhin stören die Carbonyl-Reaktion alle Verbindungen, die mit dem Edelmetall stabile Komplexe zu bilden vermögen.

Anorganische und organische Säuren sowie deren Neutralsalze, soweit sie nicht darunterfallen, beeinflussen in geringer Konzentration die Carbonyl-Reaktion nicht oder nur in untergeordnetem Maße, wogegen höhere Säurekonzentrationen die Reaktion ebenfalls inhibieren*).

Wesentlich unübersichtlicher werden die Verhältnisse, wenn man an Stelle der reinen Palladiumsalz-Lösung eine Lösung betrachtet, die daneben noch einen Oxydationsüberträger, wie $CuCl_2$ enthält; denn für die inhibierende Wirkung der Cl^- -Ionen z. B., ist nur die Konzentration der freien Ionen, nicht ihre Gesamtkonzentration in Betracht zu ziehen. Cl^- -Ionen, die in Komplexen maskiert sind, wirken nicht inhibierend. Eine hohe Konzentration ist z. B. bei Anwesenheit genügender Mengen $Cu(I)$ wegen Bildung des wenig dissoziierten $CuCl_2^-$ durchaus verträglich. Die Konzentration der freien Cl^- -Ionen nimmt während der Umsetzung ab, die der H^+ -Ionen dagegen zu:

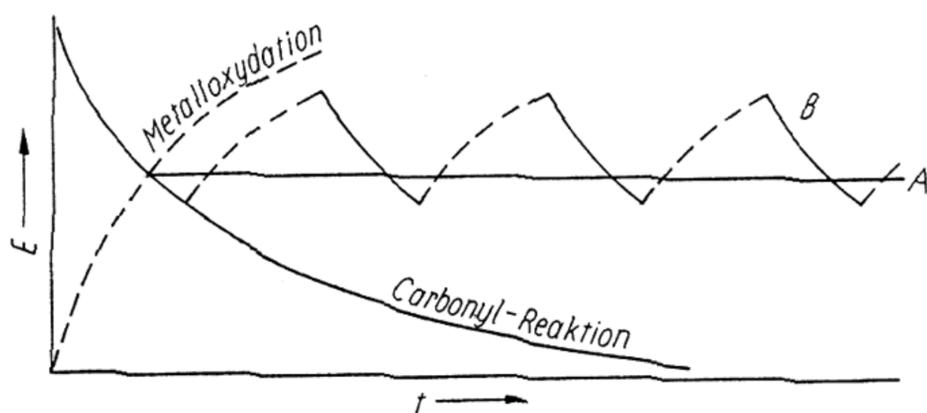


Gleichung (11) gibt die wirklich vorliegenden Verhältnisse nur angenähert wieder, da auch $Cu(II)$ teilweise als Chloro-Komplex vorliegt, während der $Cu(I)$ -Komplex zum Teil zu $CuCl$ und Cl^- zerfällt. Die Einflüsse der abnehmenden Cl^- -Ionen-Konzentration und der zunehmenden H^+ -Ionen-Konzentration überlagern sich.

Zur Umsetzung sehr reaktionsträger Verbindungen kann es vorteilhaft sein, chlorid-arm zu arbeiten. Um auch hierbei kontinuierlich mit Sauerstoff oxydieren zu können, ist es notwendig, einen anderen Oxydationsüberträger zu benutzen. Zum Beispiel ist dazu das System Sauerstoff-Stickoxyd-Eisensulfat geeignet (vgl. Oxydation $Hg \rightarrow Hg^{2+}$ beim Acetylen-Acetaldehyd-Verfahren¹⁷⁾).

Die Geschwindigkeit der Metalloxydation in Gegenwart von Oxydationsüberträgern hängt von deren Konzentration, der Temperatur und von der Sauerstoff-Konzentration in der Reaktionslösung ab. Die Konzentration der Cl^- -Ionen spielt auch hier eine bedeutende Rolle, da diese durch Komplexbildung mit Palladium und den Oxydationsüberträgern — wie oben erwähnt — in den Reaktionsablauf eingreifen. Ein p_H -Bereich von -1 bis $+2$ ist hierbei im allgemeinen günstig.

Bei der Carbonyl-Reaktion und Metalloxydation ändern sich im Laufe der Umsetzung die Konzentrationen der die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussenden Reaktionspartner sehr stark. Bei gleichzeitig nebeneinander verlaufenden Reaktionen stellt sich dagegen ein stationärer Zustand ein, der durch die Gleichheit der Geschwindigkeiten beider Reaktionen bedingt ist.



A 926.2

Abb. 2. Schematische Darstellung der Änderung des Potentials mit der Zeit für Carbonylreaktion und Metalloxydation. Kurve A gemeinsame, Kurve B getrennte Reaktion

*) Anm. bei der Korrektur: Die vergleichsweise geringere, aber immerhin deutliche Abhängigkeit von der H^+ -Ionen-Konzentration kann vielleicht damit erklärt werden, daß der erste Schritt des Komplexzerfalls in einer Anlagerung von OH^- -Ionen an das stark polarisierte Olefin besteht (vgl. J. Chatt u. L. A. Duncanson, J. chem. Soc. [London] 1953, 2939).
¹⁷⁾ DRP. 292818 [1914] und Zusatzpatente.

p_H - und Potentialmessungen sind brauchbare Hilfsmittel, um über die Verhältnisse in der Katalysatorlösung zusätzliche Hinweise zu erhalten. An Hand der Änderung des Oxydationspotentials der Lösung während des Ablaufs der Carbonyl-Reaktion und Metalloxydation seien die Vorgänge noch einmal schematisch wiedergegeben (vgl. Abb. 2).

Bei Ablauf der Carbonyl-Reaktion nimmt das Redox-Potential der Lösung ab, während es bei der Metalloxydation zunimmt. Mit einem stationären Zustand stellt sich auch ein konstantes Potential ein (Gerade A). Bei getrennt geführter Reaktion — wechselweises Einwirken von C_2H_4 und O_2 — bewegt man sich sinnbildlich auf der gezackten Kurve B. — Die Geschwindigkeiten der Einzelreaktion hängen jedoch nur mittelbar mit dem jeweiligen Potential zusammen.

Andere Platin-Metalle

Die Forderungen, die an das Edelmetall als Katalysator-komponente gestellt werden müssen, sind dreifach: niedriges Normalpotential, leichte Komplexbildung mit dem Olefin, rascher Komplexzerfall unter Bildung einer Carbonyl-Verbindung. Diese Forderungen werden von Palladium bzw. dessen wasserlöslichen Verbindungen am besten erfüllt. Man wird es in der Praxis den anderen Metallen vorziehen, wenn diese sich auch ähnlich verhalten und grundsätzlich verwendbar sind.

Neben den Palladium-Verbindungen eignen sich für die Reaktion Verbindungen des 2- und 4-wertigen Platins ($PtCl_2$, $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$, $[PtCl_4(OH)_2]^{2-}$, $[Pt(OH)_6]^{2-}$).

Der Umsatz beträgt, bezogen auf $PdCl_2$, nur etwa $1/5$ bis $1/10$. Nach der bereits zitierten Literatur^{6, 9)} müßte man schließen, daß außer Verbindungen des Palladiums und Platins keine anderen Metallverbindungen der Umsetzung mit Äthylen unter Bildung von Acetaldehyd zugänglich sind. Es wurde jedoch gefunden, daß auch wäßrige salzsaure Lösungen von $IrCl_4$, $IrCl_3$, $RuCl_3$ und besonders solche von $RhCl_3$ mit Äthylen Acetaldehyd ergeben. Die Komplexbildungstendenz mit Olefinen ist jedoch wesentlich geringer, so daß an eine praktische Verwendung kaum gedacht werden kann. Es scheinen insbesondere beim Rhodium als Reduktionsprodukte lösliche Verbindungen niedriger Oxydationsstufen eine Rolle zu spielen, die durch Sauerstoff oder $Fe(III)$ -sulfat verhältnismäßig leicht wieder in solche höherer Oxydationsstufen übergeführt werden können. Dies würde die verhältnismäßig guten Umsätze erklären, die bei gleichzeitigem Einwirken von Äthylen und Sauerstoff auf $RhCl_3$ erhalten wurden.

Andere Ausgangsprodukte

In gleicher Weise wie Äthylen reagieren nach unseren bisherigen Ergebnissen alle Monoolefine, bei denen beide C-Atome der Doppelbindung mindestens ein Wasserstoffatom tragen und bei denen keine sterische Hinderung für die Komplexbildung vorliegt (z. B. Stilben). Die Carbonyl-Gruppe entsteht mit dem C-Atom, welches bei ionischer Säureaddition das Anion addieren würde (Regel von Markownikoff), so daß das Ergebnis das gleiche ist wie nach Hydratation mit nachfolgender Dehydrierung bzw. Oxydation (Gleichung 1). Aus Äthylen erhält man Acetaldehyd, aus allen anderen Monoolefinen vorwiegend Ketone.

α -Olefine setzen sich zu den entsprechenden Methylketonen um (s. Tabelle). Die Ausbeuten liegen meist über 90% der Theorie. In untergeordnetem Maß finden sich neben den Ketonen Aldehyde gleicher Kohlenstoffzahl und zum Teil durch Weiteroxydation der Ketone α -Diketone. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Olefine vermindert sich innerhalb der homologen Reihe mit wachsender Kettenlänge. Hierbei spielt die Löslichkeit

Tabelle 1

Ausgangsverbindung	Reakt.-Temp. °C	Reakt.-Zeit min	Carbonyl-Verbindung	Umsatz %	Ausgangsverbindung	Reakt.-Temp. °C	Reakt.-Zeit min	Carbonyl-Verbindung	Umsatz %
<i>Aliphatische Monoolefine</i>					<i>Halogen-olefine</i>				
Äthylen	20	5	Acetaldehyd	85	Vinylchlorid	20	wenige min	Acetaldehyd	fast vollständig
Propylen	20	5	Aceton	90	Vinylbromid	10	15	Acetaldehyd	98
Buten-1	20	10	Methyläthylketon	80	1-Brompropen-(1)	30	15	Aceton	65
Penten-1	20	20	n-Propylmethylketon	81	1-Brombuten-(1)	30	15	Äthylmethylketon	67
Hexen-1	30	30	n-Butylmethylketon	75	1-Brompenten-(1)	50	15	n-Propylmethylketon	61
Hepten-1	50	30	n-Amylmethylketon	65	1-Bromhexen-(1)	50	45	n-Butylmethylketon	88
Octen-1	50	30	n-Hexylmethylketon	42	1-Bromhepten-(1)	50	45	n-Amylmethylketon	85
Nonen-1	70	45	n-Heptylmethylketon	35	β-Bromstyrol	40	20	Acetophenon	(55) = 60
Decen-1	70	60	n-Octylmethylketon	34				Acetaldehyd	(5)
<i>Aliphatische Diolefine</i>					1-Chlor-2-methylpropen-(1)	40	30	α-Methylacrolein	(30) = 45
Butadien-1.3	80	30	Crotonaldehyd	34	1-Chlor-2-methylpropen-(2)	50	60	Isobutyraldehyd	(15)
Pentadien-1.4	20	15	Penten-2-al-1	91	2-Chlorpropen-(1)	20	120	α-Methylacrolein	65
<i>Cyclo- und araliphatische Olefine</i>					2-Chlorpropen-(1)	20	120	Aceton	32
Cyclopenten	30	30	Cyclopentanon	61	α-Chlorstyrol	40	30	Acetophenon	55
Cyclohexen	30	30	Cyclohexanon	65	α-Chlor-β-methylstyrol	70	120	Propiophenon	47
Inden	50	60	β-Indanon	66	1-Chlor-3-phenylpropen-(1)	70	10h	Benzylmethylketon	25
Styrol	50	180	Acetophenon	57	2-Chlor-3-phenylpropen-(1)	70	10h	Benzylmethylketon	22
Allylbenzol	40	30	Benzylmethylketon	76	Allylchlorid	50	30	Methylglyoxal	65
<i>Ungesättigte Carbonsäuren</i>					Allylbromid	50	30	Methylglyoxal	80
Acrylsäure	50	186	Acetaldehyd	50	1-Brompenten-(4)	25	30	γ-Brompropylmethylketon	53
Crotonsäure	50	60	Aceton	75	p-Chlorstyrol	30	30	p-Chloracetophenon	36
α,β-Pentensäure	35	45	Äthylmethylketon	88	2.3-Dibrompropen-(1)	50	2h	Methylglyoxal	40
α,β-Hexensäure	35	70	n-Propylmethylketon	94	1.3-Dichlorpropen-(1)	50	6h	Methylglyoxal	32
α,β-Heptensäure	50	50	n-Butylmethylketon	86	<i>Ungesättigte Halogen-carbonsäuren</i>				
α,β-Octensäure	50	60	n-Amylmethylketon	95	α-Bromacrylsäure	25	1h	Acetaldehyd	60
Methacrylsäure	40	60	Propionaldehyd	61	α-Chlorcrotonsäure	50	1h	Aceton	70
Tiglinensäure	50	120	Methyläthylketon	40	α-Brom-α,β-pentensäure	80	1h	Äthylmethylketon	62
β,β-Dimethylacrylsäure	50	300	Aceton	15	α-Brom-α,β-hexensäure	80	1h	n-Propylmethylketon	57
Zimtsäure	50	10h	Acetophenon	35	α-Brom-α,β-heptensäure	50	1h	n-Butylmethylketon	70
Sorbinsäure	65	15	Äthylidenacetone	35	α-Brom-α,β-octensäure	50	1h	n-Amylmethylketon	65
Maleinsäure	50	180	Brenztraubensäure	25	α-Bromzimtsäure	70	2h	Acetophenon	64
Itaconsäure	50	60	Bernsteinaldehydsäure	30	p-Chlorzimtsäure	70	9h	p-Chloracetophenon	25
α-Methoxycrotonsäure	50	120	Aceton	82	<i>Ungesättigte Sauerstoff-Verbindungen</i>				
<i>Ungesättigte Sauerstoff-Verbindungen</i>					Allylalkohol	25	5	Acrolein	75
Allylalkohol	25	5	Acrolein	75	Crotonaldehyd	25	180	Triacetylbenzol	35
Crotonaldehyd	25	180	Triacetylbenzol	35	p-Methoxystyrol	20	10	p-Methoxyacetophenon	45
p-Methoxystyrol	20	10	p-Methoxyacetophenon	45	Anethol	70	270	p-Methoxyphenylacetone	55
Anethol	70	270	p-Methoxyphenylacetone	55	iso-Safrol	70	150	3.4-Methylendioxybenzylmethylketon	69
iso-Safrol	70	150	3.4-Methylendioxybenzylmethylketon	69	Vinylacetat	20	60	Acetaldehyd	73
Vinylacetat	20	60	Acetaldehyd	73	Isopropenylacetat	25	5	Aceton	94
Isopropenylacetat	25	5	Aceton	94					

des Olefins in der wäßrigen Palladiumchlorid-Lösung und die Beständigkeit der Olefin-Komplexe eine Rolle, aber auch die Reaktivität der Doppelbindung (Unterschied Buten-1:Buten-2) übt offensichtlich einen Einfluß aus.

β-Olefine reagieren ebenfalls zu Methylketonen, erwartungsgemäß aber etwas langsamer als die entsprechenden α-Olefine.

Relative Reaktionsgeschwindigkeit	en-1		en-2	
	cis	trans	cis	trans
Buten	1 : 0,8	0,4		
Penten	1 :	0,5 (Gemisch)		

Olefine mit einem Kohlenstoff an der Doppelbindung, der keinen Wasserstoff trägt, reagieren nur langsam oder gar nicht. Dabei kann es zu Hydratation und anderen Ausweichreaktionen kommen. Teilweise werden sogar Alkyl- bzw. Aryl-Gruppen abgespalten. Isobuten liefert zur Hauptsache tert.-Butylalkohol, daneben Aceton, Isobutyraldehyd, α-Methylacrolein und Methyläthylketon. Aus 1.1-Diphenyläthylen entsteht u. a. Acetophenon. Triphenyl- und Tetraphenyläthylen setzen sich nicht um.

Diolefine reagieren unter milden Bedingungen mit 1 Mol Palladiumchlorid zu ungesättigten Aldehyden. Überraschend ist die zusätzliche Verschiebung der Doppelbindung bei Pentadien-1.4. Der aus Butadien gebildete Crotonaldehyd reagiert unter schärferen Bedingungen mit einem weiteren Mol PdCl₂ zum β-Ketobutyraldehyd, welcher im sauren Reaktionsmedium sofort zum 1.3.5-Triacetylbenzol kondensiert (s. unten).

Cyclische und araliphatische Olefine verhalten sich wie die aliphatischen Monoolefine.

Für ungesättigte Carbonsäuren gilt grundsätzlich das gleiche wie für Olefine. Die Reaktionsprodukte von α-β-ungesättigten Carbonsäuren sind β-Ketosäuren, die der Keton-Spaltung unterliegen. β,β-Dimethylacrylsäure und α-Methoxycrotonsäure führen wie iso-Buten zu Ausweichreaktionen unter Abspalten einer Methyl- bzw. Methoxy-Gruppe; dazu kommt die Decarboxylierung, so daß auch hier Aceton entsteht. Carbonsäuren mit mehreren Doppelbindungen lassen sich ebenfalls stufenweise oxydieren.

Sonstige Sauerstoff-Verbindungen. Die Umwandlung von Allylalkohol zu Acrolein ist überraschend. Vinylacetat, Isopropenylacetat und Vinylhalogenide (s. unten) verhalten sich wie bei Verseifung. Die Umsetzung geht aber wesentlich rascher als die Hydrolyse in gleichsaurer Lösung. Komplexbildung findet statt, denn Cl-Ionen inhibieren ebenso deutlich wie bei der Reaktion mit Äthylen. Da es sich nicht um eine Oxydation handelt, wird Palladiumchlorid auch nicht in stöchiometrischem Verhältnis reduziert.

Halogen-olefine. Halogen am Kohlenstoff der Doppelbindung sowie an einem benachbarten C-Atom wird abgespalten, weiter entfernt stehende Halogensubstituenten bleiben meist erhalten. Das Reaktionsbild ist z. Tl. sehr unübersichtlich, da der normale Reaktionsablauf oft durch Nebenreaktionen überdeckt wird.

Ungesättigte Halogencarbonsäuren. Hier gilt im allgemeinen das in den vorhergehenden Abschnitten Gesagte. Die Oxydationsprodukte unterliegen einer zusätzlichen Dehalogenierung und Decarboxylierung.

Die genannten Reaktionen sind nur mit wäßrigen Palladiumchloridlösungen durchgeführt worden; die Mitverwendung von Oxydationsüberträgern und Sauerstoff ist natürlich auch hier möglich. Die Zusammenstellung zeigt eine Auswahl, Variationen der Versuchsbedingungen bringen z. Tl. abweichende Ergebnisse.

Umsetzungen im nicht-wäßrigen Medium

Die Direktoxydation ungesättigter Substanzen mit Platinmetall-Verbindungen ist zwar mit einem festen Kontakt gefunden worden, doch ist sie an eine wäßrige Phase gebunden. Wasser ist für den Ablauf der Reaktion von entscheidender Bedeutung und liefert den für die Carbonyl-Reaktion nötigen Sauerstoff. Arbeitet man in wäßriger Essigsäure, so geht der Umsatz mit zunehmender Konzentration der Säure zurück, die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch die Konzentration des Wassers mitbestimmt. Bei Säuregehalten über 80% bleibt unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktion fast ganz aus.

Die Komplexbildung wird hierdurch kaum beeinträchtigt. Eine PdCl₂-Eisessig-Lösung nimmt Äthylen begierig auf. Die absorbierte Menge entspricht etwa der Menge, die dem vorhandenen PdCl₂ äquivalent ist, vermehrt um den Anteil, der sich im Eisessig allein lösen würde. Bei höherer Temperatur wird Äthylen wieder desorbiert. Es besteht auf diesem Weg die Möglichkeit, mit nicht-wäßrigen Palladiumchlorid-Lösungen niedere Olefine aus Gasgemischen abzutrennen, und ferner — infolge ihrer unterschiedlichen Komplexbildungstendenz — sie auch voneinander zu trennen. Außer Essigsäure eignen sich als Lösungsmittel andere niedrige Fettsäuren, einige Alkohole, Äther und Ketone. Die Löslichkeit des Palladiumchlorids kann z. B. durch Zusätze von Salzsäure oder Alkalichloriden erhöht werden. Bleibt das Olefin mit der Lösung längere Zeit bei höherer Temperatur in Berührung, so polymerisiert es teilweise. Äthylen setzt sich dabei vorwiegend zu Buten um. Auch die Polymerisation des Propylens bleibt häufig beim Dimeren stehen. Bei Vinyl- und Allyl-Verbindungen überwiegt im allgemeinen eine Verharzung.

Technisches Verfahren für Acetaldehyd

Der Reaktionsverlauf der Direktoxydation läßt mehrere Ausführungsformen für eine Überführung in den Produktionsmaßstab zu. Das komplizierte chemische Geschehen kann technisch auf verhältnismäßig einfache Weise im kontinuierlichen Verfahren beherrscht werden. Wir haben bisher drei Wege verfolgt:

Verfahren 1: Umsetzung am Trägerkontakt mit Sauerstoff

Verfahren 2: Umsetzung mit flüssiger Katalysatorlösung und Sauerstoff

Verfahren 3: Umsetzung mit flüssiger Katalysatorlösung und Luft.

Die Aufgabestellung ist für alle Verfahren die gleiche: a) Carbonyl-Reaktion; b) Metalloxydation; c) Abtrennen; d) Aufarbeiten der Carbonyl-Verbindung.

Verfahren 1:

Die Umsetzung am Trägerkontakt mit Sauerstoff stellt zweifelsohne die einfachste Ausführungsform der Direktoxydation dar.

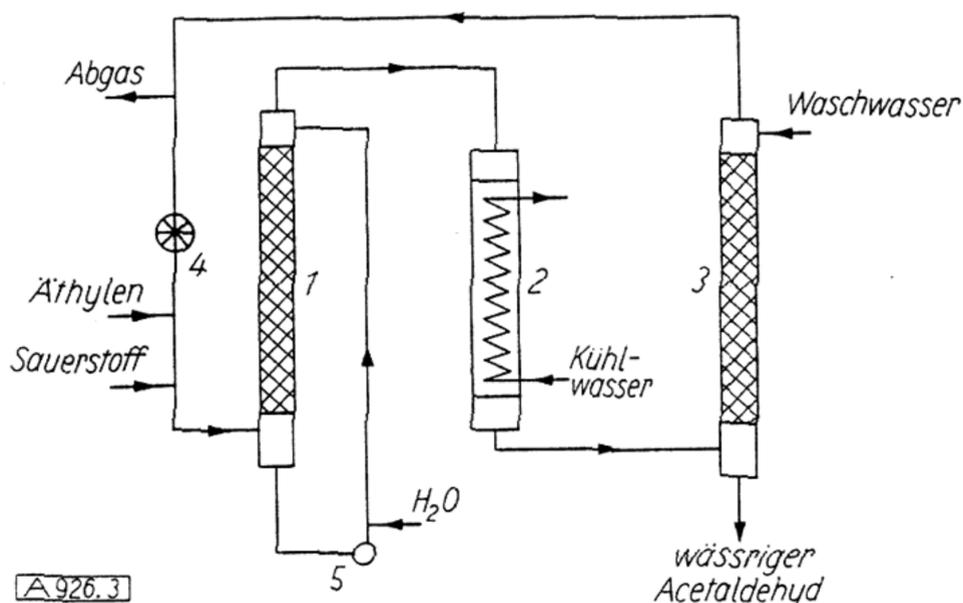


Abb. 3. Vereinfachtes Apparateschema für die Umsetzung am Trägerkontakt. 1. Sättigungsturm, 2. Reaktionsturm, 3. Waschturm, 4. Gebläse, 5. Pumpe

Das Äthylen-Sauerstoff-Gemisch wird mit Wasserdampf gesättigt, über den Trägerkontakt im Reaktionsofen geleitet und im Waschturm von gebildetem Acetaldehyd befreit. Nicht umgesetztes Ausgangsgemisch gelangt über ein Gebläse wieder in den Sättigungsturm. Verbrauchtes Äthylen und Sauerstoff werden laufend ergänzt. Die hohe Reaktionswärme kann zum Verdampfen von Wasser im Sättigungsturm genützt werden.

Der besondere Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß schon bei Normaldruck und Temperaturen unter 100 °C hohe Umsätze erzielt werden. Die Ausbeuten an Acetaldehyd liegen über 90% d. Th. Essigsäure entsteht nur in geringer Menge. Die Materialfrage bereitet im Zusammenhang mit der Wärmeabführung gewisse Schwierigkeiten. Der Kontakt wirkt wegen der aufgetragenen Katalysatorlösung auf fast alle metallischen Werkstoffe stark korrodierend. Von den Metallen hat sich bisher Titan am besten bewährt, nichtmetallische Werkstoffe haben im allgemeinen einen zu geringen Wärmedurchgang. Um den Katalysator aktiv zu halten, bedarf es besonderer Maßnahmen.

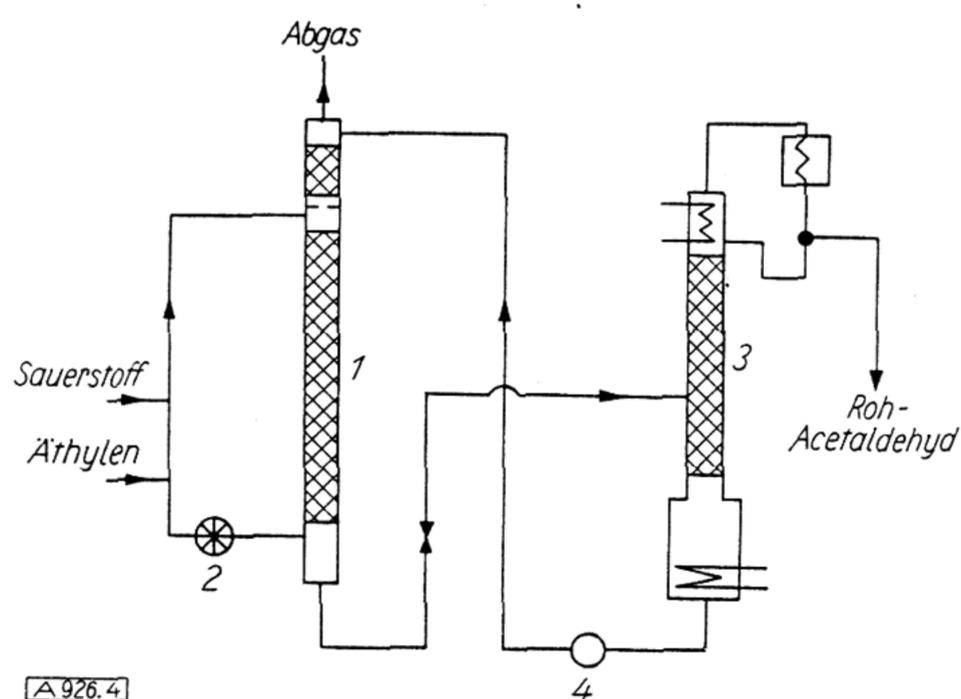
Verfahren 2:

Die Umsetzung mit einer Katalysatorlösung bringt gegenüber Verfahren 1 einige praktische Vorteile.

Ein Äthylen-Sauerstoff-Gemisch wird im Reaktionsturm von der Katalysatorlösung bei mäßigem Überdruck berieselt. Ein Gebläse fördert das Gemisch im Kreis, ver-

Verfahren	1	2	3
Rohstoffe	reines Äthylen Sauerstoff	reines Äthylen Sauerstoff	reines Äthylen oder äthylenreiche Gasgemische Luft
a) Carbonyl-Reaktion b) Metalloxydation c) Abtrennen d) Aufarbeiten	gemeinsam in der Gasphase durch Wasserwäsche oder Kondensation Fraktionierung	gemeinsam in der Flüssigphase durch Destillation aus der Katalysatorlösung unter Ausnützen der Reaktionswärme Fraktionierung	getrennt in der Flüssigphase durch Destillation aus der Katalysatorlösung unter Ausnützen der Reaktionswärme Fraktionierung

brauchte Anteile werden laufend ergänzt. Die aus dem Turm ablaufende Katalysatorlösung enthält die Hauptmenge des gebildeten Acetaldehyds, der nach Entspannen des Überdrucks in die Destillationskolonne durch die in der



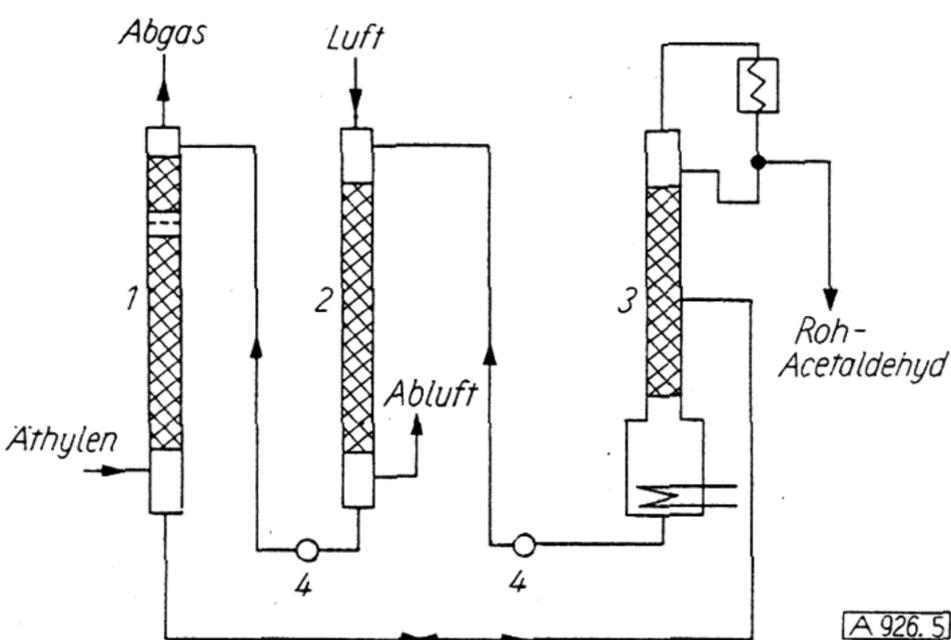
A 926.4

Abb. 4. Vereinfachtes Apparateschema für die Umsetzung mit flüssigem Katalysator und Sauerstoff. 1. Reaktionsturm, 2. Gebläse, 3. Dest.-Kolonne, 4. Katalysatorpumpe

Katalysatorlösung gespeicherte Reaktionswärme als hochkonzentriertes Rohprodukt übergetrieben wird. Eine Pumpe drückt die Katalysatorlösung von der Destillationsblase wieder auf den Rieselturm. Diese Arbeitsweise macht es möglich, die Reaktionswärme zum Abtrennen der Reaktionsprodukte zu nützen. Da die Wärme hierbei direkt als Verdampfungswärme und nicht indirekt durch eine Apparatwand abgeführt wird, können die Apparateile auch aus nichtmetallischen, die Wärme weniger gut leitenden Werkstoffen (Gummi, Keramik, Kunststoffe) bestehen bzw. mit solchen ausgekleidet werden. Die Aktivität des Katalysators läßt sich leicht konstant halten. Ausbeuten und Nebenprodukte wie bei Verfahren 1.

Verfahren 3:

Die Umsetzung der Katalysatorlösung mit Äthylen und Luft ähnelt dem Verfahren 2, nur daß hier die Gase in getrennten Reaktionssystemen auf die Lösung einwirken.



A 926.5

Abb. 5. Vereinfachtes Apparateschema für die Umsetzung mit flüssigem Katalysator und Luft. 1. Reaktionsturm, 2. Oxydationsturm, 3. Dest.-Kolonne, 4. Katalysatorpumpe

Die wäßrige Katalysatorlösung wird im Reaktionsturm mit Äthylen umgesetzt und wie bei Verfahren 2 in der Destillationskolonne von gebildeten Reaktionsprodukten ge-

trennt. Die aldehyd-freie Lösung wird im Oxydationsturm zuerst mit Luft behandelt und dann wieder auf den Kopf des Reaktionsturmes gepumpt. Die Reaktionsgase brauchen bei dieser Anordnung nicht mehr im Kreis gefördert zu werden, das Äthylen setzt sich im Reaktionsturm nahezu quantitativ um.

Zu den Vorteilen des Verfahrens 2 ergibt sich hier die Möglichkeit, auch äthylen-reiche Gasgemische und vor allem Luft, damit also verbilligte Rohstoffe, zu verwenden. Des weiteren ist die Gefahr, daß bei Fehldosierung explosive Gasgemische entstehen, stark vermindert.

Die Reinigung des rohen Acetaldehyds geschieht bei allen drei Verfahren durch fraktionierte Destillation in bekannter Weise.

Die beschriebenen Wege stellen nicht die einzigen Möglichkeiten dar, Acetaldehyd aus Äthylen mit Palladiumchlorid enthaltenden Katalysatoren zu gewinnen. So können z. B. besondere Maßnahmen zum Abführen der Reaktionswärme getroffen werden. Bei Verfahren 2 und 3 beeinflusst die Konzentration der Ausgangsgase in der Katalysatorlösung die Umsatzgeschwindigkeit beträchtlich. Man wird daher für eine gute Durchmischung der Gase mit der Katalysatorlösung sorgen.

Die vorgenannten Verfahren, besonders letzteres, scheinen uns auch für die Herstellung von Aceton und Methyläthylketon aus Propylen bzw. n-Buten geeignet. Bei höheren Olefinen wird man andere Anordnungen bevorzugen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen, die z. T. mit großen Versuchsanlagen gewonnen wurden, ist der Investitionsbedarf sowie der Bedarf an Roh- und Hilfsstoffen für die Herstellung von Acetaldehyd aus Äthylen verhältnismäßig gering. Es ist daher anzunehmen, daß die von uns gefundene Direktoxydation mit Platinmetall-Verbindungen gegenüber Herstellungsverfahren aus Acetylen und auch gegenüber den 2-Stufen-Verfahren aus Äthylen die nötigen wirtschaftlichen Vorteile besitzt, um sich durchsetzen zu können.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind Inhalt von Patentanmeldungen. Über Einzelheiten werden wir zu gegebener Zeit berichten.

Seit unseren ersten erfolgversprechenden Versuchen bis zur technischen Verwirklichung in mittleren und großen Versuchsanlagen sind knapp 20 Monate verstrichen. Daß in dieser kurzen Zeit das Gebiet in mehreren Richtungen zu dem vorliegenden Überblick durchgearbeitet werden konnte, war nur durch die begeisterte und selbstlose Mitarbeit aller Beteiligten möglich.

Einen besonderen Anteil hat hierbei Dr. W. Hafner, der die ersten Versuche ausführte und die erhaltenen Ergebnisse richtig deutete. Bei der Bearbeitung der chemischen Fragen haben daneben vor allem Dr. R. Jira, Dr. J. Sedlmeier, Dr. R. Sieber und Dipl.-Ing. R. Rüttinger mitgewirkt, vorübergehend auch Dr. Kleinpaul und Dr. Anselm. Um die Planung und die Durchführung der technischen Erprobung machten sich Dipl.-Ing. Kojer, Dr. R. Mittag, Dr. J. Poßberg und Dr. W. Keil verdient, während sich Direktor W. Fritz und Obering. F. Gerstner in dankenswerter Weise vor allem um die Konstruktion der großen Versuchsanlage im Werk Burghausen bemühten.

Ihnen sowie ihren Mitarbeitern sei auch an dieser Stelle für ihren Beitrag herzlich gedankt.

Eingegangen am 14. Juli 1958 [A 926]

Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.