

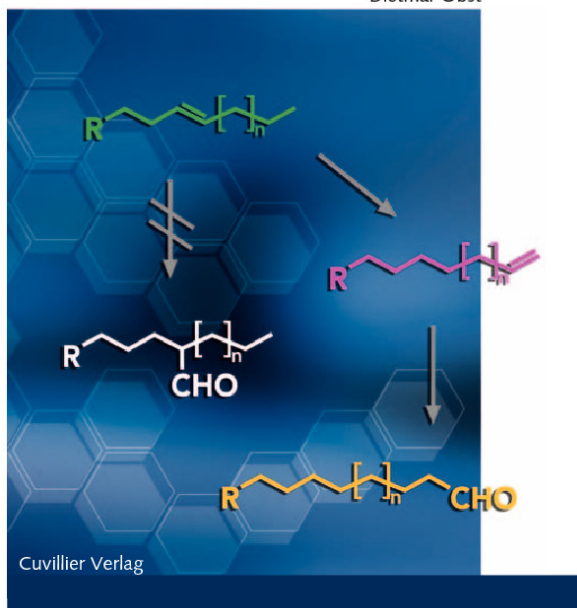


Dietmar Obst (Autor)

# Untersuchungen zur Synthese linearer Aldehyde durch isomerisierende Hydroformylierung innenständiger n-Alkene petro- und oleochemischer Herkunft

Untersuchungen zur Synthese linearer Aldehyde durch isomerisierende Hydroformylierung innenständiger n-Alkene petro- und oleochemischer Herkunft

Dietmar Obst



Cuvillier Verlag

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2635>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>4</b>
2.1	Rohstoffe der chemischen Industrie . . . . .	4
2.1.1	Fossile Rohstoffe . . . . .	4
2.1.2	Nachwachsende Rohstoffe . . . . .	5
2.2	Bedeutung der Katalyse für die chemische Industrie . . . . .	8
2.2.1	Wirtschaftliche Gesichtspunkte . . . . .	8
2.2.2	Homogene Katalyse . . . . .	10
2.2.3	Heterogene Katalyse . . . . .	11
2.3	Metathese . . . . .	12
2.3.1	Allgemeines . . . . .	12
2.3.2	Katalysatoren . . . . .	13
2.3.3	Katalysezyklus der heterogen-katalysierten Olefinmetathese . . . . .	14
2.3.4	Industrielle Anwendungen der Olefinmetathese . . . . .	16
2.4	Hydroformylierung und Isomerisierung . . . . .	18
2.4.1	Synthese von Aldehyden durch Hydroformylierung . . . . .	18
2.4.2	Variation des Zentralatoms . . . . .	19
2.4.3	Ligandenmodifikation . . . . .	22
2.4.4	Übergangsmetall-katalysierte Doppelbindungsisomerisierung . . . . .	25
2.4.5	Isomerisierende Hydroformylierung . . . . .	29
2.5	Katalysatorrückführung in der homogenen Katalyse . . . . .	32
2.5.1	Immobilisierte Homogenkatalysatoren . . . . .	33

2.5.2	Membrantechnik . . . . .	35
2.5.3	Die Flüssig/Flüssig-Zweiphasentechnik . . . . .	37
2.5.4	Thermoregulierte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>41</b>
3.1	Heterogenkatalysierte Metathese von C <sub>5</sub> -Olefinen . . . . .	42
3.1.1	Homometathese von 1-Penten . . . . .	42
	Variation der Temperatur . . . . .	42
	Variation der Katalysatorbelastung . . . . .	43
3.1.2	Homometathese von 3-Methyl-1-buten . . . . .	44
3.1.3	Homometathese von 2-Methyl-1-buten . . . . .	45
3.1.4	Kreuzmetathesen . . . . .	47
	1-Penten und 3-Methyl-1-buten . . . . .	48
	1-Penten und 2-Methyl-1-buten . . . . .	49
3.1.5	Zusammenfassung der Homo- und Kreuzmetathesen . . . . .	51
3.2	Isomerisierende Hydroformylierung von trans-4-Octen in Toluol . . . . .	52
3.2.1	Variation der Liganden . . . . .	52
3.2.2	Variation der Temperatur . . . . .	54
3.2.3	Variation des Drucks . . . . .	55
3.2.4	Variation der Rhodiumkonzentration . . . . .	56
3.2.5	Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses . . . . .	57
3.2.6	Optimierung der Reaktionszeit . . . . .	58
3.3	Kinetik der isomerisierenden Hydroformylierung von trans-4-Octen . . . . .	59
3.3.1	Bestimmung der Gaslöslichkeiten . . . . .	59
	Gaslöslichkeiten in Toluol . . . . .	60
	Gaslöslichkeiten in Propylencarbonat . . . . .	62
3.3.2	Isomerisierung linearer Octene in das thermodynamische Gleichgewicht . . . . .	64
	Isomerisierung von 1-Octen . . . . .	65
	Isomerisierung von trans-4-Octen . . . . .	66
3.3.3	Bestimmung der Kinetik mit Toluol als Solvens . . . . .	67
	Einfluß der Eduktzusammensetzung . . . . .	67

Einfluß der Rhodiumkonzentration . . . . .	69
Einfluß der Temperatur . . . . .	70
Einfluß von Gesamtdruck und Gaszusammensetzung . . . . .	70
3.3.4 Bestimmung der Kinetik mit Propylencarbonat als Solvens . . . . .	72
Einfluß der Rhodiumkonzentration . . . . .	73
Einfluß der Temperatur . . . . .	73
3.3.5 Vergleich der Kinetiken in Toluol und Propylencarbonat . . . . .	74
3.3.6 Erklärung der höheren n-Selektivität bei Reaktion in PC . . . . .	75
3.3.7 Hydroformylierung in weiteren Carbonaten und ohne Solvens . . . . .	76
3.4 Katalysatorrecycling der isomerisierenden Hydroformylierung . . . . .	77
3.4.1 Zweiphasensystem Propylencarbonat/Octene . . . . .	77
3.4.2 Temperaturgesteuerte Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme . . . . .	79
3.5 Isomerisierende Hydroformylierung von Di-n-Buten . . . . .	81
3.6 Isomerisierende Hydroformylierung von 10-Undecensäuremethylester . . . . .	85
3.7 Isomerisierende Hydroformylierung von Ölsäuremethylester . . . . .	86
3.7.1 Vergleich mit der n-Hydroformylierung der Octene . . . . .	87
3.7.2 Variation der Liganden . . . . .	88
3.7.3 Variation des Phosphor/Rhodium-Verhältnisses . . . . .	90
3.7.4 Variation der Temperatur . . . . .	91
3.7.5 Variation des Synthesegasdrucks . . . . .	92
3.7.6 Variation der Synthesegaszusammensetzung . . . . .	94
3.7.7 Vergleichender Versuch mit Crotonsäureethylester . . . . .	95
3.8 Isomerisierende Hydroformylierung von Linolsäureethylester . . . . .	97
3.8.1 Variation des Drucks . . . . .	100
3.8.2 Vergleichender Versuch mit Sorbinsäureethylester . . . . .	101
3.9 Kostenabschätzungen zum Scale-Up in den technischen Maßstab . . . . .	102
3.9.1 Produktion von n-Nonanal . . . . .	103
3.9.2 Produktion von 18-Formyl-Stearinsäuremethylester . . . . .	110
<b>4 Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>5 Experimenteller Teil</b>	<b>114</b>
5.1 Heterogenkatalysierte Metathese von C <sub>5</sub> -Olefinen . . . . .	114

5.1.1	Herstellung und Charakterisierung des $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysators	114
5.1.2	Weitere verwendete Chemikalien . . . . .	116
5.1.3	Beschreibung der Versuchsanlage . . . . .	117
5.1.4	Durchführung der Metatheseversuche . . . . .	118
5.1.5	Analytik . . . . .	119
	Gaschromatographie (GC) . . . . .	119
	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) . .	120
5.1.6	Charakterisierung der Reaktionsprodukte . . . . .	120
5.2	Isomerisierende Hydroformylierung . . . . .	122
5.2.1	Herstellung des n-Octengemisches . . . . .	122
5.2.2	Synthese des Chelatliganden BIPHEPHOS . . . . .	123
5.2.3	Weitere verwendete Chemikalien . . . . .	125
5.2.4	Aufbau der Messapparatur . . . . .	126
5.2.5	Bestimmung der Gaslöslichkeiten mittels der Differenzdruckmethode	128
5.2.6	Durchführung der Hydroformylierungsreaktionen . . . . .	128
5.2.7	Analytik . . . . .	129
	Gaschromatographie (GC) . . . . .	129
	Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC/MS) . .	130
	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR) . . . . .	131
	Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) . . . . .	131
5.2.8	Isolierung der oleochemischen Hydroformylierungsprodukte . . . .	132
5.2.9	Charakterisierung der Reaktionsprodukte . . . . .	132
	n-Nonanal . . . . .	132
	n-hydroformylierter 10-Undecensäuremethylester . . . . .	133
	n-hydroformylierter Ölsäuremethylester . . . . .	133
	n-hydroformylierter und hydrierter Linolsäureethylester . . . . .	134
	hydroformylierter Crotonsäureethylester . . . . .	134
	hydrierter Crotonsäureethylester . . . . .	134
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>135</b>
6.1	Betriebsanweisung Gaslöslichkeitsapparatur . . . . .	135
6.1.1	Aufbau der Anlage . . . . .	135

## *Inhaltsverzeichnis*

---

6.1.2	Anlagenvorbereitung . . . . .	135
6.1.3	Vorbereitung der Messung . . . . .	136
6.1.4	Durchführung der Messung . . . . .	137
6.1.5	Kalibrierung der Anlage . . . . .	137
6.1.6	Auswertung der Messung . . . . .	138
6.1.7	Wichtige Hinweise . . . . .	138
6.2	Korrelations NMR des n-hydroformylierten und hydrierten Linolsäureesters	139
6.3	Foto des modifizierten PARR-Druckreaktors . . . . .	140
6.4	Foto der Metatheseanlage . . . . .	141
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>142</b>