



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, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung und Problemstellung

“ ... dass Herr Dipl.-Ing. Roelen theoretisch und praktisch sicher soweit vorgebildet ist, dass er kein Hindernis für den Fortgang der dortigen Arbeiten darstellt. R. hat seine Diplomarbeit so gut wie ganz selbständig durchgeführt und zwar mit großer Zuverlässigkeit und ebensolchem Fleiße. Das Einzige, was ich ihm vorhalten musste, war sein Hang zum Theoretisieren, der seinen Ursprung wohl aber nur darin hatte, dass R. unglaublich viel arbeitete und las. Im Bezug auf seine Kenntnisse steht R. weit über dem Durchschnitt anderer Doktoranden.“

Diese Beurteilung wurde am 26. Juni 1922 von Professor Alexander Gutbier vom Laboratorium für Anorganische Chemie und Anorganisch-chemische Technologie ausgestellt und verhalf Roelen zu einer Anstellung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, wo er später die Hydroformylierung entdeckte [1].

Unter anderem durch diese Entdeckung der Hydroformylierung, die oftmals auch als Fundament der homogenen Übergangsmetallkatalyse angesehen wird, entwickelte sich in Deutschland in den Nachkriegsjahren des 2. Weltkriegs ein wirtschaftliches Wunder, das seines Gleichen sucht und wohl nur mit dem gegenwärtigen Wachstum im ostasiatischen Großraum zu vergleichen ist.

Heute, in den Tagen der wirtschaftlichen Stagnation in Europa, ist der Ruf nach einer nachhaltigen Entwicklung in der Chemie sehr laut. Nicht nur aus ökonomischen und ökologischen Gründen, vielmehr auch aus dem Grund, dass ein sparsamer Umgang mit den zur Verfügung stehenden Energie- und Rohstoffressourcen aus Gründen der begrenzten Verfügbarkeit unabdingbar ist [2]. Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe veröffentlichte 2003 einen Beitrag, der die Reserven und Ressourcen von Energierohstoffen für das Jahr 2002 beschreibt und ebenfalls eine Prognose für die Zukunft

stellt [3]. Demnach geht die "International Energy Agency" (IEA) für das Jahr 2030 von einem Energieverbrauch von 15,3 Gigatonnen Erdöläquivalent aus. Das bedeutet gegenüber dem Jahr 2000 einen Zuwachs um zwei Drittel.

1992 wurde in Rio de Janeiro die Agenda 21 verabschiedet [4]. Im Zentrum dieser Erklärung, welche von 170 Staaten unterzeichnet wurde, stehen die Erhaltung und die Entwicklung von Rohstoff- und Energieressourcen. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist in der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Fetten und Ölen, zu sehen. Sie lassen sich zum Beispiel zu Biodiesel weiterverarbeiten [5] und finden auf diese Art und Weise als Energieträger Anwendung. Des Weiteren lassen sie sich aber auch chemisch derartig veredeln, dass sie in der Lage sind, Produkten auf petrochemischer Basis Konkurrenz zu machen. Hier sind vor allem die Alkylpolyglykoside zu nennen. Sie lassen sich aus Glukose und Fettalkoholen herstellen und fungieren als Tenside in Wasch- und Reinigungsmitteln.

Der Entwicklung neuer Wertschöpfungslinien kommt im Sinne der Agenda 21 eine immer größere Bedeutung bei. So wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene neue Routen zur Synthese neuartiger Zwischenprodukte sowohl auf Basis von Petro- als auch von Oleochemikalien untersucht (vgl. Abb. 1.1 grau unterlegte Reaktionsschritte).

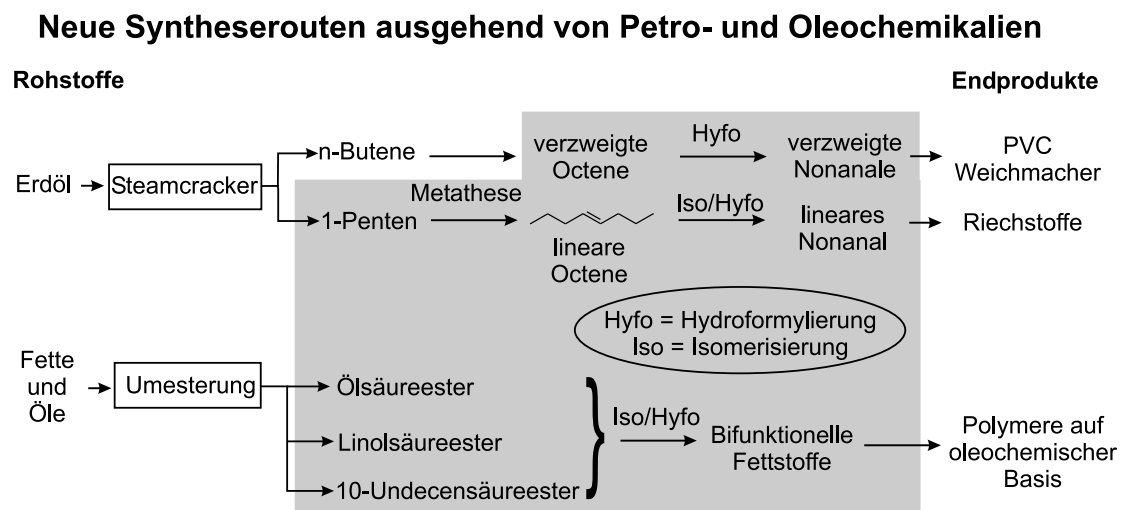


Abbildung 1.1: Neue Syntheserouten ausgehend von Petro- und Oleochemikalien

Durch klassische Aufarbeitung von Erdöl im Steamcracker sind lineare Butene zugänglich, die sich durch Dimerisierung in verzweigte Octene überführen lassen (vgl. Abb. 1.1). Diese können durch Hydroformylierung in die entsprechenden Aldehyde und Alkohole umgewandelt werden und finden in Form von PVC-Weichmachern in der Polymerindustrie Anwendung [6]. 1-Penten lässt sich durch Metathese an heterogenen Rhenium-Kontakten in lineares n-Octen überführen [7]. Durch isomerisierende Hydroformylierung kann hieraus lineares Nonanal hergestellt werden, welches bereits erfolgreich zu Riechstoffen und Seifen weiterverarbeitet wird.

Die Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern innerhalb der Kohlenstoffkette ist seit langer Zeit bekannt [8, 9, 10]. Die hier verwendeten Cobaltkatalysatoren sind jedoch erst bei sehr hohen Temperaturen und Drücken ausreichend aktiv und sind aus diesem Grund für eine technische Anwendung nicht sehr attraktiv. In neuerer Zeit wird verstärkt auf Rhodiumkatalysatoren zurückgegriffen, da hier ausreichende Aktivitäten bereits bei relativ geringen Temperaturen von 100 °C und Drücken unter 50 bar erzielt werden können. Gänzlich unbekannt ist bisher die isomerisierende Hydroformylierung von Fettsäurealkylestern zu endständigen Aldehyden. Durch diese Reaktionssequenz aus Isomerisierung und Hydroformylierung sind (α,ω)-bifunktionelle Moleküle zugänglich, die als Ausgangsstoffe für oleochemische Polymere dienen können.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Rohstoffe der chemischen Industrie

2.1.1 Fossile Rohstoffe

Die chemische Industrie gehört heute zu den wichtigsten Industriezweigen der Welt. Ein großer Teil ihrer Produktion besteht jedoch nur aus wenigen Verbindungen. Die meisten chemischen Stoffe, die heute industriell produziert werden, sind organische Verbindungen. Das wichtigste Ausgangsprodukt ist dabei das Ethen. Jedes Jahr werden weltweit ca. 50 Mio. Tonnen Ethen aus Erdöl und Erdgas produziert. Aus knapp der Hälfte davon wird Polyethylen gewonnen. Der Rest wird zur Produktion eines breiten Spektrums von Verbindungen herangezogen [12]. Unter den wichtigsten Stoffen, die aus Ethen hergestellt werden, befinden sich Ethanol, Ethenoxid und Dichlorethan, das Ausgangsprodukt für die Herstellung des PVC-Monomers Vinylchlorid. Der größte Teil aller organischen Verbindungen sind petrochemischen Ursprungs; das heißt, Ausgangsrohstoffe sind Erdöl oder Erdgas. Durch Cracken des Erdöls sind eine Reihe von wichtigen Grundstoffen zugänglich, darunter auch das bereits erwähnte Ethen, sowie höhere Alkene, vor allem Propen und Butadien aber auch Butene und Pentene. Ein Überblick über den globalen Verbrauch an primären Rohstoffen der chemischen Industrie des Jahres 2002 ist in Abbildung 2.1 auf der folgenden Seite dargestellt.

Globaler Rohstoffverbrauch 2002

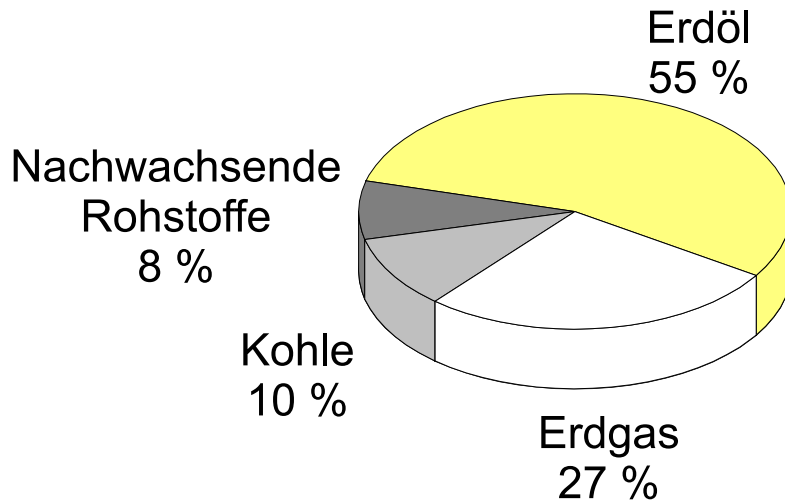


Abbildung 2.1: Globaler Rohstoffverbrauch des Jahres 2002 (Quelle: [3])

2.1.2 Nachwachsende Rohstoffe

Die gesamte Biomasse der Erde umfasst nach Schätzungen 1841 Milliarden Tonnen, das entspricht 3,6 kg Biomasse pro Quadratmeter Erdoberfläche. Hierbei haben die phototrophen Pflanzen, welche die Photosynthese zur Energieerzeugung nutzen, einen Anteil von ca. 99 %. Von der in der Natur produzierten Biomasse - 170 Milliarden Tonnen jährlich - nutzt der Mensch allerdings durch Kultivierung, Ernte und Verarbeitung nur 3%. Das entspricht 2 Milliarden Tonnen Holz, 1,8 Milliarden Tonnen Getreide und 2 Milliarden Tonnen anderer Naturstoffe (u.a. Zuckerrohr, Rüben und Ölf Früchte). Die jährliche Produktion von Biomasse liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die gesamte Menge der bekannten Vorräte des heute noch dominierenden Rohstoffs Erdöl. Erdöl wird jedoch in ca. 50 Jahren verbraucht sein, wenn der jährliche Verbrauch als konstant angenommen wird. In diesem Zusammenhang ist die chemische Verwertung nachwachsender Rohstoffe eine große Herausforderung, die auch, die Agenda 21 hat es gezeigt, international hohe Wellen zu schlagen in der Lage ist. Auch klassisch petrochemisch aus-