

Journal of Organometallic Chemistry, 221 (1981) 361–366
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

GASPHASEN HYDROFORMYLIERUNG VON 1-HEXEN MIT SUPPORTED LIQUID PHASE CATALYST (SLPC) $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$

WALTER STROHMEIER *, RADOVAN MARČEC und BARBARA GRASER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Marcusstr. 9–11, D-8700 Würzburg (F.B.G.)

(Eingegangen den 5. Juni 1981)

Summary

Hydroformylation of 1-hexene in the gas phase has been carried out at 120°C and 3 to 9 bar pressure with solution of the homogeneous catalyst $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ in molten PPh_3 , which was dispersed into the pores of the carrier Chromosorb. Above a critical gas flow no condensation of product heptanal (b.p. 155°C) was observed. Conversion of 1-hexene to heptanal is a function of reactor length, gas flow and pressure of CO/H_2 . The ratio of n/iso-aldehyde can be adjusted to 45/1 and is much higher than in liquid bulk hydroformylation.

Zusammenfassung

Gasphasen-Hydroformylierung von 1-Hexen wurde mit der Lösung des homogenen Katalysators $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ in geschmolzenem PPh_3 , welche in den Poren des Trägers Chromosorb verteilt war, bei 120°C und 3 bis 9 bar durchgeführt. Oberhalb eines kritischen Gasflusses wurde keine Kondensation des Produktes Heptanal (Sdp. 155°C) beobachtet. Der Umsatz von 1-Hexen zu Heptanal ist eine Funktion der Reaktorlänge, des Gasflusses und des CO/H_2 Druckes. Das Verhältnis von n/iso-Aldehyd kann auf 45/1 eingestellt werden und ist somit wesentlich höher als in der flüssigen Bulk-Hydroformylierung.

Einleitende Bemerkungen

Um die Vorteile der homogenen Katalyse mit denen der heterogenen Katalyse zu kombinieren, schlugen Rony [1] und Acres et al. [2] unabhängig voneinander vor, den homogenen Katalysator in einem hochsiedenden Lösungsmittel zu lösen, diese Katalysatorlösung auf einen porösen oder nicht porösen Träger aufzuziehen und diesen "Supported Liquid Phase Catalyst" (SLPC) als Festbett in einem Gasphasenreaktor einzusetzen.

Erste Versuche zur Isomerisierung von 1-Penten [2] und zur Hydroformylierung von Propen [3] mit SLPC zeigten, dass dies im Prinzip möglich ist. Wegen der kurzen Verweilzeit der gasförmigen Reaktanden im Reaktor müssen homogene Katalysatoren hoher Aktivität a (Mol Produkt/Mol $K_a \cdot \text{min}$) eingesetzt werden. So ist der Umsatz bei der Hydroformylierung von Propen mit dem SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ wesentlich höher [4] als mit $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ [3], und unter geeigneten Bedingungen arbeitet der SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ über 800 Stunden ohne Desaktivierung [5]. Da bei diesen Versuchen der Siedepunkt des Produktes unterhalb der Reaktionstemperatur lag, interessierte uns die Frage, ob eine Gasphasen-Hydroformylierung mit SLPC auch möglich ist, wenn der Siedepunkt der Produkte oberhalb der Reaktortemperatur liegt. Dies würde die Anwendungsmöglichkeit der Gasphasen-Katalyse mit SLPC auf eine wesentlich breitere Basis stellen. Unsere ersten orientierenden Versuche zur Gasphasen-Hydrierung von Ketonen und Aldehyden mit SLPC $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ ergaben Umsätze bis zu 98% [6] und bei der Hydroformylierung von 1-Hexen (Sdp. 63.5°C) zu Heptanal (Sdp. 155°C) bei 120°C mit SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ wurden sehr gute Selektivitäten $S = n/\text{iso-Aldehyd}$ von 13 bis 46 erhalten [6,7]. Wir haben daher die Gasphasen-Hydroformylierung von 1-Hexen mit diesem Katalysator detaillierter untersucht.

Versuchsapparatur

Die verwendete Versuchsapparatur ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Als Reaktionsofen diente ein umgebauter Gaschromatograph. Das flüssige 1-Hexen wurde mit einer Syringe-Pumpe kontinuierlich in den auf 250°C aufgeheizten Injektorblock eingespritzt, verdampft und vom Synthesegas (CO/H_2 1/1) in den Reaktor transportiert. Als Reaktionsrohre wurden dickwandige Glasrohre verwendet, welche über 3-Wegehähne einzeln oder hintereinander geschaltet werden konnten. Durch eine 90° -Drehung des 6-Wegehahnes wurden 0.2 ml der gasförmigen Reaktionsprodukte in den Gaschromatographen zur Analyse überführt, ohne dass der Gasstrom in den Reaktorrohren unterbrochen wurde. Die Trennleistung der Säule konnte am Schreiber überprüft werden, während der Peak-Integrator (Varian CDS 111) die Flächenprozentage als Funktion der Retentionszeit ausdrückte.

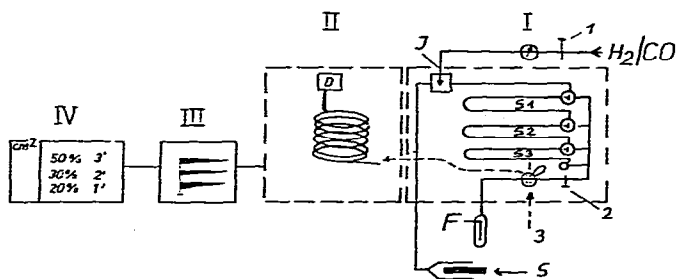


Fig. 1. Versuchsapparatur für Gasphasen-Katalyse mit SLPC. I: Reaktionsofen (umgebauter Gaschromatograph); 1 und 2: Reduzierventil (Milli-Mite, Fa. Hoke); 3: 6-Wege Ventil (Varian); S₁, S₂, S₃: Segmente des Reaktionsrohres; F = Falle, J = Injektionsblock, S = Syringe-Pumpe; II: Gaschromatograph; D = FID-Detektor; III: Schreiber; IV: Peak Integrator (Varian CDM 111).

Auf dem Träger Chromosorb war eine Lösung von $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ in PPh_3 aufgezogen. Der Gasfluss F (ml/min) wurde nach der Falle F gemessen. Untersucht wurde der Umsatz U und die Selektivität S als Funktion der Reaktorlänge l , des Druckes P und des Gasflusses F bei konstanter $[\text{Ka}]$ im Lösungsmittel PPh_3 .

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Tab. 1 zusammengefasst.

Bei der Hydroformylierung von Propen mit $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ wurde beobachtet, dass je nach Träger und Katalysator konstante Umsätze erst nach längeren Reaktionszeiten erhalten werden [4]. Wie Fig. 2 zeigt, wurde auch bei der Hydroformylierung von 1-Hexen der gleiche Effekt gefunden. Bei einem Gesamtdruck von 3 bar (Fig. 2, Nr. 1, 4 und 5) geht der Umsatz als Funktion der Zeit durch ein Maximum. Nach 5 Stunden ist der Reaktor im Gleichgewicht und der Katalysator arbeitet bei konstanten Umsätzen. Erhöhung des Druckes auf 6 bzw. 9 bar (Fig. 2, Nr. 6 und 7) verkürzt die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung auf 3 bzw. 2 Stunden, die Zeit-Umsatzkurven zeigen kein Maximum.

TABELLE 1

EXPERIMENTELLE DATEN DER GASPHASEN-HYDROFORMYLIERUNG VON 1-HEXEN MIT SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ bei 120°C mit Synthesegas $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$; kontinuierliche Einspritzung von 14 $\mu\text{l}/\text{min}$; l = Reaktorlänge; innerer Rohrdurchmesser: 0.4 cm. Umsatz $U = 100 \cdot \text{Mol\% Aldehyde}/(\text{Mol\% Aldehyd} + \text{Mol\% 1-Hexen})$; $[\text{Ka}] = 0.1 \text{ mMol pro } 1 \text{ g PPh}_3 = 0.112 \text{ mMol pro } 1 \text{ ml PPh}_3$ (bei 120°C); V_{liq} = Volumen der Katalysatorlösung; V_{p} = Porenvolumen (1.1 ml pro 1 g Träger).

Nr	g Träger	mMol Ka	l (m)	F (ml/min)	P (bar)	U (%)	n/iso
$\delta = V_{\text{liq}}/V_{\text{p}} = 0.34$							
1	2.9	0.12	0.6	30	3	45	45/1
2	2.9	0.12	0.6	45	3	33	45/1
3	2.9	0.12	0.6	60	3	25	45/1
4	2.9	0.12	0.6	90	3	15	43/1
5	8.7	0.36	1.8	90	3	35	45/1
6	8.7	0.36	1.8	90	6	72	33/1
7	8.7	0.36	1.8	90	9	82	25/1
8a ^a	2.9	0.12	0.6	90	3	15	45/1
8b	5.8	0.24	1.2	90	3	25	45/1
8c	8.7	0.36	1.8	90	3	35	45/1
9a	2.9	0.12	0.6	90	6	45	33/1
9b	5.8	0.24	1.2	90	6	60	33/1
9c	8.7	0.36	1.8	90	6	72	33/1
10a	1.45	0.06	0.3	90	9	45	25/1
10b	2.9	0.12	0.6	90	9	60	25/1
10c	5.8	0.24	1.2	90	9	75	25/1
10d	8.7	0.36	1.8	90	9	84	25/1
$\delta = 0.68$							
11a	1.45	0.12	0.3	90	6	43	33/1
11b	2.90	0.24	0.6	90	6	62	33/1
11c	4.35	0.36	0.9	90	6	70	33/1

^a a: 1. Segment; b, c, d: 2., 3., und 4. Reaktionssegment dazugeschaltet.

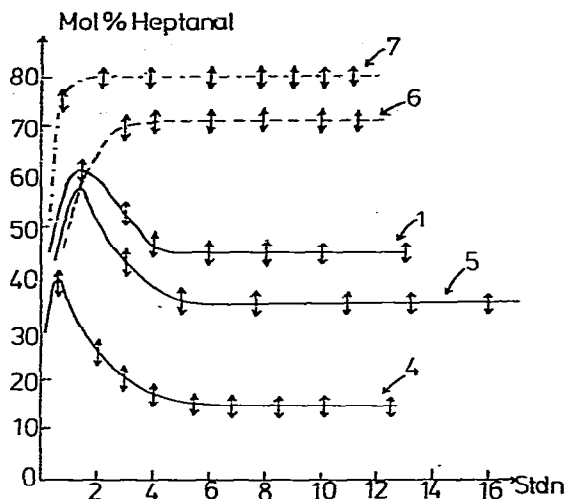


Fig. 2. Zeit-Umsatz-Kurven der Gasphasen-Hydroformylierung von 1-Hexen mit SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ bei 120°C als Funktion des Druckes p des Synthesegases. —: 3 bar; - - -: 6 bar; - · - · -: 9 bar; Kurven Nrn. sind identisch den Versuchs Nrn. der Tab., dort Details.

Der Umsatz mit "supported-liquid-phase catalyst" (SLPC) kann auf Grund einer theoretischen Ableitung [1] nach Gl. 1 berechnet werden, mit F = Gasfluss (ml/min),

$$-F \cdot \ln p_0/p_i = K \cdot k \cdot E \cdot V_{\text{liq}} = F \cdot \ln \{(100 - U)/100\}$$

p_i und p_0 = Partialdruck des Reaktanden bei Ein- und Auslass, K = gas-flüssig Verteilungskoeffizient, k = Geschwindigkeitskonstante pseudo 1. Ordnung, E = Faktor für den Wirkungsgrad, V_{liq} = Volumen der Katalysatorlösung im Reaktor und Umsatz U = Prozent Heptanal gebildet. Hält man wie in den Versuchen Nr. 1–4 das Volumen V_{liq} der Katalysatorlösung konstant, so sollte $\ln \{(100 - U)/100\}$ linear mit $1/F$ sein, was, wie Fig. 3 zeigt, für $F = 30$ bis 90 ml/min der Fall ist. Der Umsatz steigt mit fallendem Gasfluss, der jedoch nicht unter einen kritischen Wert $F = 20$ ml/min eingestellt werden darf, da sonst das Produkt im Reaktor kondensiert, das Katalysatorbett wird feucht.

Im Bereich von $F = 30$ bis 90 ml/min und $p = 3$ bar ist die Selektivität $S = n/\text{iso-Aldehyd}$ mit $45/1$ extrem hoch und praktisch vom Gasfluss F unabhängig (Tab. 1, Nr. 1–5 und 8). Erhöhung des Synthesegasdruckes von 3 auf 6 und 9 bar steigert bei sonst gleichbleibenden Bedingungen den Umsatz von 35 auf 65 und 82%, erniedrigt jedoch die Selektivität S von $45/1$ auf $33/1$ und $25/1$ (Tab. 1, Nr. 5, 6 und 7). Der gleiche Effekt wurde bei der homogenen, lösungsmittelfreien Bulk-Hydroformylierung von 1-Hexen gefunden [8]. In der Gasphasen-Hydroformylierung von Propen mit SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ nimmt die Selektivität ebenfalls mit steigendem Partialdruck des CO ab, während die Variation des Partialdruckes des H_2 die Selektivität kaum ändert [9]. Erhöhung des Gesamtdruckes P bei $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$ erniedrigt die Selektivität und erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit [10]. Bei den Versuchen der Tab. 1 wurde die Konzentration des Katalysators in dem Lösungsmittel PPh_3 und die Porenbeladung δ

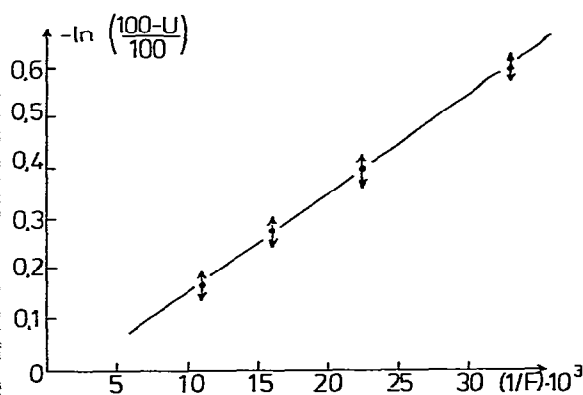


Fig. 3. Umsatz $(-\ln \{(100 - U)/100\})$ als Funktion des reziproken Gasflusses $1/F$; Versuch Nr. 1—4 Tab. 1.

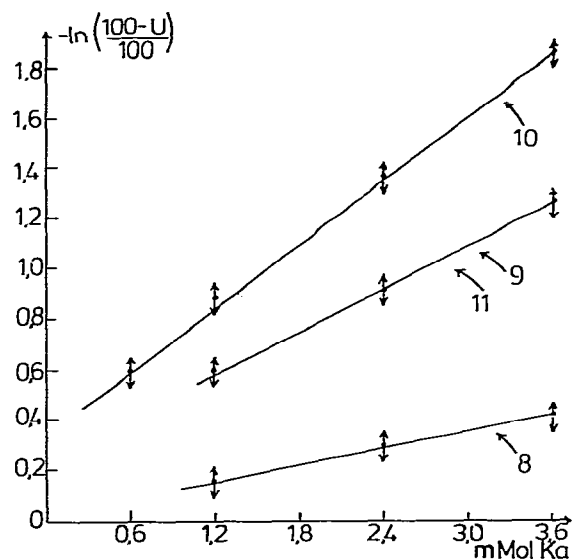


Fig. 4. Umsatz $(-\ln \{(100 - U)/100\})$ als Funktion der mMole Katalysator für die Versuche Nr. 8, 9, 10 und 11 der Tab.

konstant gehalten. Somit ist V_{liq} proportional der Reaktorlänge und $\ln \{(100 - U)/100\}$ sollte nach Gl. 1 linear mit der Reaktorlänge bzw. den mMolen Katalysator sein. Figur 4 zeigt für die Versuche Nr. 8—10, dass innerhalb der experimentellen Messgenauigkeit diese Beziehung bis zu Umsätzen $U = 82\%$ gilt. Im Versuch Nr. 11 wurde die Porenbeladung von 0.34 auf 0.68 erhöht und die jeweilige Reaktorlänge halbiert, so dass z.B. im Reaktorsegment $l = 0.6$ m bereits 0.24 mMol Katalysator waren (Nr. 11b). Die Umsätze in den Versuchen Nr. 8 mit $\delta = 0.34$ und Nr. 11 mit $\delta = 0.68$ sind praktisch identisch. In der Gasphasen-Hydroformylierung von Propen war der Umsatz bis zu $\delta \sim 0.5$ [3] ebenfalls proportional der Beladung.

Bei den Versuchen Nr. 8—11 wurden die einzelnen Reaktorsegmente jeweils hintereinander geschaltet. Die Selektivität S ist unabhängig von der Reaktorlänge und somit auch vom Umsatz. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber der lösungsmittelfreien Flüssigphasen-Hydroformylierung von 1-Hexen, bei welcher die Selektivität mit steigendem Umsatz abnimmt [11]. Wie ein Vergleich des Versuchs Nr. 9 und 11 zeigt hat die Erhöhung der Porenbeladung keinen Einfluss auf die Selektivität.

Mit diesen Versuchen zur Gasphasen-Hydroformylierung von 1-Hexen mit SLPC konnte gezeigt werden, dass dieses Katalysatorverfahren nicht auf Reaktanden beschränkt ist, deren Produkte unterhalb der Reaktionstemperatur siedeln. Wird der Gasfluss F auf einen Wert eingestellt, der die Kondensation der Reaktionsprodukte im Reaktor verhindert, so kann der Umsatz angenähert mit der Gl. 1 berechnet werden. Langzeitversuche über 50 Stunden ergaben keine Desaktivierung des Katalysators. Bei der analogen Hydroformylierung von Propen wurde sogar über einen Zeitraum von 800 Stunden keine Desakti-

vierung des Katalysators beobachtet [5]. In unseren Versuchen mit 1-Hexen wurden Raum-Zeit-Ausbeuten von 0.39 (kg Produkt pro Liter pro Stunde) mit 10 mMol Katalysator pro Liter erhalten [6].

Versuchsteil

Die Präparation des Katalysators wurde bereits mitgeteilt [6]. Der hier verwendete Träger Chromosorb PAW-DMCS hatte jedoch einen mittleren Porendurchmesser von 2000 nm. Der präparierte "frei fließende" Katalysator wurde im Vakuum in die dickwandigen Reaktionsrohre gefüllt. Ein Vibrator sorgte für eine möglichst dichte Packung des Festbettes. Die Verbindung der Glasrohre mit den Metallventilen erfolgte durch O-Ringe und Schraubverbindungen.

Zur Produkttrennung im Gaschromatographen wurde ein 3 m Säule, (Apiezon auf Chromosorb) verwendet. Der Nachweis des 2-Hexens neben dem 1-Hexen geschah separat unter Verwendung einer Kapillarsäule. Sein Anteil war <1 Molprozent.

Um das Austragen des Solvens PPh_3 zu bestimmen, wurde ^{14}C markiertes PPh_3 als Lösungsmittel eingesetzt, und jeweils 2 ml Produkt, ausgefroren in der Falle, auf seine Aktivität untersucht. Bei P 3 bar, T 120°C und einem Gasfluss von F 90 ml/min wurden pro Stunde 0.02 Gewichtsprozent PPh_3 austragen. Bei T 150°C erhöhte sich dieser Wert auf 0.3% pro Stunde. Der Gasfluss F wurde bei Normaldruck nach der Falle gemessen und ist auf NTP gezogen.

Die in Tab. 1 angegebenen Umsätze sind die Mittelwerte aus jeweils mindestens 5 Versuchen. Die Schwankungsbreite der einzelnen Versuche ist in den Figuren durch Pfeile angedeutet.

Dank

Dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P.R. Rony, Chem Eng. Sci., 23 (1968) 1021.
- 2 G.J.K. Acres, G.C. Bond, B.J. Copper and J.A. Dawson, J. Catal., 6 (1966) 139.
- 3 P.R. Rony, J. Catal., 14 (1969) 142.
- 4 L.A. Gerritsen, W. Klut, M.H. Vreugdenhil und J.J.F. Scholten, J. Mol. Catal., 9 (1980) 257.
- 5 L.A. Gerritsen, A. van Meerkerk, M.H. Vreugdenhil und J.J.F. Scholten, J. Mol. Catal., 9 (1980) 139.
- 6 W. Strohmeier, B. Graser, R. Marčec und K. Holke, J. Mol. Catal., 11 (1981) 257.
- 7 W. Strohmeier und M. Michel, J. Catal., 69 (1981) 209.
- 8 W. Strohmeier und M. Michel, Z. Physik. Chem. Neue Folge, 124 (1981) 23.
- 9 L.A. Gerritsen, W. Klut, M.H. Vreugdenhil und J.J.F. Scholten, J. Mol. Catal., 9 (1980) 265.
- 10 J. Hjortkjaer, M.S. Scurrell und P. Simonsen, J. Mol. Catal., 6 (1979) 405.
- 11 M. Michel, Dissertation Universität, Würzburg, 1980.