

Preliminary communication

GASPHASEN HOMOLOGISIERUNG VON METHANOL MIT SLPC (SUPPORTED LIQUID PHASE CATALYST) $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{CoI}_2^*$

WALTER STROHMEIER* und GABRIELE HERRLEIN

*Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg, Marcusstrasse 9-11,
 D-8700 Würzburg (F.R.G.)*

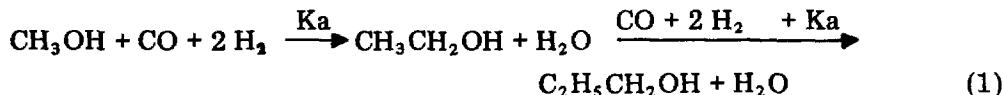
(Eingegangen den 9. November 1983)

Summary

Homologation of methanol in the gas phase with the SLPC system $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{CoI}_2$ together with NaI and phosphane as additives gives high selectivities regarding ethanol and propanol. However, in contrast to the bulk reaction no ethers are formed.

Mit der Methode des "Supported Liquid Phase Catalyst" (SLPC) können die Vorteile der heterogenen Katalyse, z.B. kontinuierliche Reaktionsführung, mit den Vorteilen der homogenen Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen z.B. hohe Selektivität, kombiniert werden [1,2]. Am Beispiel der Hydroformylierung von 1-Hexen mit $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ konnte festgestellt werden, dass in der Gasphasenreaktion mit SLPC $\text{RhHCO}(\text{PPh}_3)_3$ die Selektivität *n/iso* wesentlich günstiger liegt als in der homogenen Bulkreaktion [3].

Bei der homogenen Homologisierung von Methanol zu Ethanol und höheren Alkoholen mit Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) und metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle als Katalysatoren nach Gl. 1 treten in flüssiger Phase,



wie Literaturübersichten zeigen [4,5], beträchtliche Mengen an Nebenprodukten, wie Ester und Ether auf. Da andererseits die Herstellung von Methanol aus Synthesegas problemlos ist, wäre seine katalytische Homologisierung zu höheren Alkoholen eine elegante Route zur Synthese von Basischemikalien, wenn diese Katalyse mit hoher Selektivität durchgeführt werden könnte [6].

*Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet.

Wir versuchten daher die Homologisierung über die Gasphase mit dem SLPC-System $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{CoI}_2$, um festzustellen, ob gegenüber der Bulk-Reaktion analog wie in der Hydroformylierung höhere Umsätze und Selektivitäten erreicht werden können.

Experimentelle Methode

Methanol wurde mit einer Dosierpumpe (Dosapro-Milton-Roy, Typ IMX-SX) in einen auf 250°C aufgeheizten Injektor eingespritzt, verdampft, mit Synthesegas bekannten Verhältnisses (CO/H_2) gemischt und im Temperaturbereich von $180\text{--}200^\circ\text{C}$ bei einem Druck von $100\text{--}200$ bar durch das mit dem Katalysator gefüllte Reaktionsrohr geführt [3]. Die Strömungsgeschwindigkeit F (ml/Min) konnte mit einem Feinregulierventil eingestellt und mit einem Blasenähler bestimmt werden. Die Produkte wurden mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, mit GC analysiert und die Flächenprozentage mit einem Computerprogramm auf Selektivitäten S_i und Mol % und Mole absolut, umgerechnet. Definitionsgemäss ist $S_i = (\text{mMol Methanol umgesetzt zu Produkt } i / \text{mMole Methanol umgesetzt}) \times 100$ [4].

Das Katalysatorsystem bestand aus $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3 + \text{CoI}_2 + \text{NaI} + \text{PPh}_3$ bzw. $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ (DPPP), gelöst in Carbowax 1500, aufgezogen auf den Träger Chromosorb und eingefüllt in ein Reaktionsrohr mit dem inneren Durchmesser von 0.9 cm (Weitere Daten siehe experimentelle Details).

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Da bei Gasphasenreaktionen mit Katalysatorfestbett und SLPC beobachtet wurde, dass konstante Umsätze erst nach einer längeren Reaktionszeit erhalten werden [3,7], wurden zunächst die Zeit-Umsatz-Kurven über 28 Stunden bestimmt. Figur 1 zeigt den bei allen untersuchten Systemen typischen Kurvenverlauf. Umsatz und Selektivität bleiben unter den gegebenen Versuchsbedingungen nach etwa 6–8 Stunden konstant. Das Katalysatorsystem wird nicht desaktiviert und arbeitet auf einem "Plateau". Die Umsätze und die Selektivitäten S_i der Produkte sind als Funktion der Versuchsparameter in Tab. 1 zusammengestellt. ΣS_i ist jeweils die Summe der Selektivitäten von Ethern, Acetaldehyd plus Acetalen und der Alkohole.

Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Synthesegases CO/H_2 (Tab. 1, Sp. 1,2,3) von 1/1 auf 1/2 senkt bei $T = 180^\circ\text{C}$ und $P = 100$ bar drastisch die Selektivitäten bezüglich der unerwünschten Acetale und des Essigsäuremethylesters (AcOMe) und erhöht S -Ethanol auf 74% und S -Propanol auf 5%. Bei $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/3$ beträgt die Summe der Selektivitäten der Bildung freier Alkohole $\Sigma S\text{-OL}$ bereits $91 + 4 = 95$ bei einem Umsatz $U = 20\%$. Erhöhung der Temperatur auf 200°C und des Druckes auf 200 bar steigert den Umsatz U des Methanols auf 70% und S -Propanol auf 18%. Diese Umsatzerhöhung bedingt jedoch eine geringe Erhöhung der Nebenprodukte, wodurch $S\text{-OL}$ von 95 auf 82% abfällt.

Aus den Versuchen zur Hydroformylierung von Olefinen ist bekannt, dass die Selektivität stark durch das eingesetzte Phosphan beeinflusst werden kann. Testversuche mit verschiedenen Phosphanen zeigten, dass DPPP ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) die Bildung von Acetalen und Ethern inhibiert (Sp. 5), den Umsatz aber im Vergleich zu PPh_3 als Additiv von 70 auf 61% verringert.

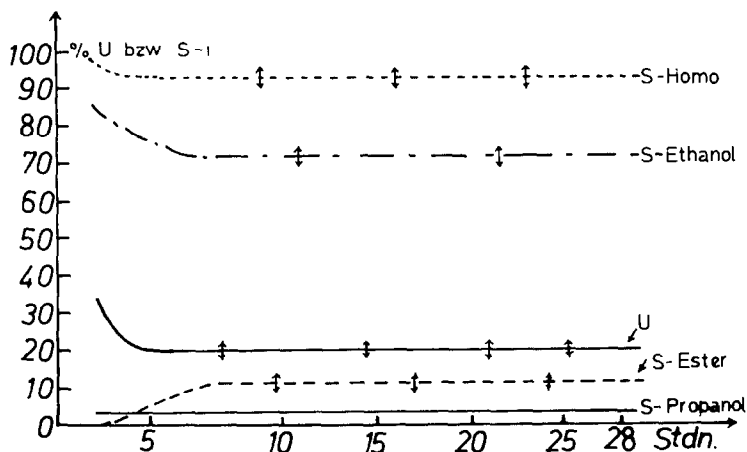


Fig. 1. Zeit-Umsatz U bzw. Selektivitätskurven $S-i$ als Funktion der Reaktionszeit bei der Gasphasen-Homologisierung von Methanol mit SLPC $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$; † Schwankungsbreite der einzelnen Analysen. Versuchsbedingungen: Tab. 1 Spalte 2.

TABELLE 1

EINFLUSS DER VERSUCHSPARAMETER CO/H_2 , TEMPERATUR T , GESAMTDRUCK P , ADDITIV PHOSPHAN UND REAKTORLÄNGE l , BEI DER GASPASSENHOMOLOGISIERUNG VON METHANOL MIT SLPC $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{CoI}_2$ AUF UMSATZ U UND SELEKTIVITÄTEN $S-i$. Flow = 120 bzw. 240 ml/min (NTP) bei 100 bzw. 200 bar; Injektion: 0.015 ml Methanol/min.

	1	2	3	4	5	6
CO/H_2	1/1	1/2	1/3	1/3	1/3	1/3
P (bar)	100	100	100	200	200	200
T ($^{\circ}\text{C}$)	180	180	180	200	200	200
Phosphan	PPh_3	PPh_3	PPh_3	PPh_3	DPPP	DPPP
l (cm)	100	100	100	100	100	200
Σ S-Ether (%)	1	0	0	4	0	0
Σ S-Acetale (%)	31	2	0	4	0	0
S-AcOMe (%)	53	8	3	6	7	3
S-AcOEt (%)	3	2	0	6	4	9
S-Ethanol (%)	11	74	91	64	77	67
S-Propanol (%)	1	4	4	18	11	19
Σ S-OL (%)	12	78	95	82	88	86
Σ S-Homo (%)	46	82	95	92	92	95
Umsatz U (%)	42	20	20	70	61	86

Verlängerung des Reaktionsrohres auf 200 cm bei gleichem Flow F (240 ml/min) erhöht den Umsatz an Methanol auf 86% und S-Propanol auf 19%. Da S-AcOEt 9% beträgt, erhält man eine totale Selektivität bezüglich der Homologisierung von Methanol $S\text{-Homo} = 95 = 9 + 67 + 19$ (Sp. 6).

Die katalytische Gasphasen Homologisierung von Methanol mit Synthesegas und SLPC $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{CoI}_2$ ermöglicht nach unserer Kenntnis erstmalig die Ethanolsynthese ohne Ether als Nebenprodukte.

Experimentelles

Katalysatorherstellung für Reaktionsrohr von $l = 100$ cm und $\phi = 0.9$ cm:

je 1.60 mMol $\text{CoI}_2 \cdot \text{NaI}$ und PPh_3 bzw. DPPP werden in 9.7 g Carbowax 1500 bei 150°C gelöst, die Schmelze auf 40°C abgekühlt, dazu die Lösung von 0.320 mMol $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in 30 ml CHCl_3 dazugegeben und zu dieser Lösung unter Schwenken des Kolbens, 25 g Chromosorb PAWDMC-S hinzugefügt, das CHCl_3 bei 20°C im Vakuum am Rotationsverdampfer abgezogen und der rieselfähige Katalysator in das Reaktionsrohr unter Vibration, um eine möglichst dichte Packung zu erhalten, eingefüllt.

Die Strömungsgeschwindigkeit F (ml/min), gemessen nach der Kühlfalle, bezieht sich auf NTP. Der Flow F betrug bei 100 bar 120 ml/min und bei 200 bar 240 ml/min, was jeweils einer Verweilzeit der gasförmigen Reaktanden im Reaktionsrohr von 30 min bei $l = 100$ cm entsprach. Bei $l = 200$ cm und $P = 200$ bar ergibt $F = 240$ ml/min eine Verweilzeit von 60 min.

Dank. Der Ruhrchemie A.G. Oberhausen und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P. 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 W. Strohmeier, R. Marcec und B. Graser, J. Organomet. Chem., 221 (1981) 361.
- 4 H. Bahrmann, W. Lipps und B. Cornils, Chemiker-Zeitung, 106 (1982) 249; H. Bahrmann und B. Cornils, ibid., 104 (1980) 39.
- 5 M.E. Fakley and R.A. Head, Applied Catalysis, 5 (1983) 3.
- 6 W. Swodenk, Chem. Ing. Tech., 55 (1983) 683.
- 7 L.A. Gerritsen, W. Kent, M.H. Vreugdenhil und J.J.F. Scholten, J. Mol. Cat., 9 (1980) 257.