



DE84770269

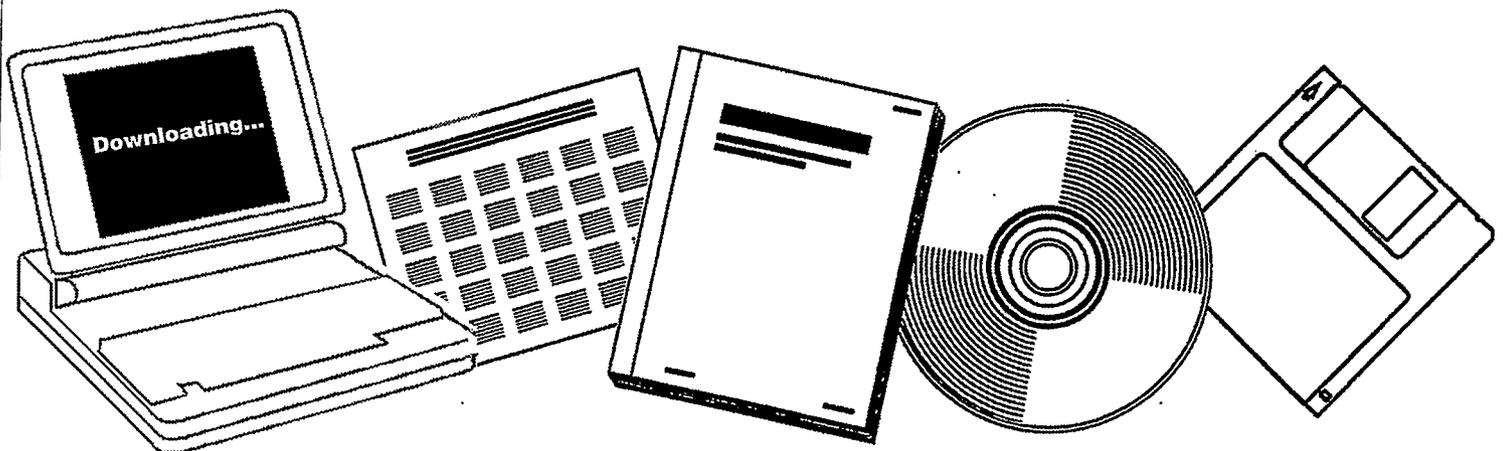
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

HOMOGENOUS HIGH PRESSURE HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE USING COBALT, RUTHENIUM AND IRIIDIUM CATALYST

TECHNISCHE HOCHSCHULE, AACHEN (GERMANY,
F.R.),
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE
FAKULTAET

30 NOV 1982



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

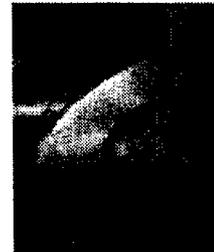
One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provide the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

NP--4770269

DE84 770269

ZUR HOMOGENEN HOCHDRUCKHYDRIERUNG
VON KOHLENMONOXID MIT
COBALT-, RUTHENIUM- UND IRIIDIUM-KATALYSATOREN

Von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
genehmigte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Martin Anstock
aus Bonn

Referent: Professor Dr. Wilhelm Keim
Korreferent: Professor Dr.-Ing. Helmut Zahn

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 1982

REPRODUCED BY: **NTIS**
U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service
Springfield, Virginia 22161

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

Meinem geschätzten Lehrer, Herrn Professor Dr. rer. nat. Wilhelm Kelm, danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, für zahlreiche Anregungen und Diskussionen sowie für die großzügige Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. mult. Helmut Zahn danke ich vielmals für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. Michael Röper möchte ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen Dank sagen.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere den Damen der gaschromatographischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Dr. W. Meltzow sowie Herrn H. Olbrich, möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG danke ich für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1.	Einleitung und Aufgabenstellung 1
2.	Allgemeiner Teil 4
2.1	Heterogene Kohlenmonoxidhydrierung 4
2.2	Homogenkatalytische Kohlenmonoxidhydrierung 9
2.2.1	Die rhodiumkatalysierte homogene CO-Hydrierung 10
2.2.2	Die cobaltkatalysierte homogene CO-Hydrierung 14
2.2.3	Die rutheniumkatalysierte homogene CO-Hydrierung 17
2.2.4	Die CO-Hydrierung mit weiteren Übergangsmetallcarbonylen 19
2.3	Mechanistische Aspekte der homogenkatalytischen Kohlenmonoxidhydrierung zu sauerstoffhaltigen Produkten 19
2.3.1	Formylkomplexe 20
2.3.2	Hydroxymethyl- und Methoxykomplexe 24
2.3.3	Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung 27
2.4	Synthesemöglichkeiten von Ethylenglykol aus Synthesegas 31
3.	Versuchsergebnisse und Diskussion 34
3.1	Cobaltkatalysierte Versuche 34
3.1.1	Einfluß der Reaktionstemperatur 34
3.1.2	Einfluß des Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Verhältnisses 41
3.1.3	Einfluß von Wasser als Cokatalysator 45

II
C

	Seite
3.1.4	Versuche mit phosphinmodifizierten Cobaltkatalysatoren 49
3.1.4.1	Einfluß verschiedener phosphorhaltiger Liganden 49
3.1.4.2	Variation des Phosphin/Cobalt-Verhältnisses 54
3.1.4.3	Variation der Temperatur im System $P(n-Bu)_3/Co_2(CO)_8$ 57
3.1.5	Cobaltkatalysierte Versuche mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen 59
3.1.5.1	Einsatz von $O^{\sim}O$ -Verbindungen 59
3.1.5.2	Einsatz von Aminen 60
3.1.5.3	Einsatz von $N^{\sim}O$ -Verbindungen 64
3.1.5.4	Vergleich zwischen strukturgleichen $O^{\sim}O$ -, $N^{\sim}O$ - und $N^{\sim}N$ -Verbindungen 66
3.1.6	Versuche mit anionischen Cobaltclustern 68
3.2	Iridiumkatalysierte Versuche 73
3.2.1	Einfluß des Lösungsmittels 75
3.2.2	Einfluß P-haltiger Liganden 78
3.2.3	Einfluß von Aminen 79
3.2.3.1	Einfluß verschiedener Amine 80
3.2.3.2	Einfluß des n-Octylamin/Iridium-Verhältnisses 82
3.2.3.3	Einfluß des Reaktionsdruckes im System n-Octylamin/ $Ir_4(CO)_{12}$ 83
3.2.3.4	Einfluß der Reaktionstemperatur im System n-Octylamin/ $Ir_4(CO)_{12}$ 87
3.2.4	$IrCl_3 \cdot 3 H_2O$ als Katalysator 89
3.3	Rutheniumkatalysierte Versuche 90
3.3.1	Einfluß des Lösungsmittels 91
3.3.2	Einfluß von 2-Hydroxypyridin als Ligand 92

	Seite	
3.4	Versuche mit Dicobaltoctacarbonyl und Trirutheniumdodecacarbonyl als bimetallischem Katalysatorsystem	94
3.5	Mechanismus der cobaltekatalysierten homogenen Kohlenmonoxidhydrierung	95
4.	Zusammenfassung	103
5.	Experimenteller Teil	105
5.1	Analytik	106
5.1.1	Infrarotaufnahmen	106
5.1.2	Gaschromatographische Analysen	106
5.1.2.1	Gaschromatographische Analyse der Gasphase	106
5.1.2.2	Geschromatographische Analyse der Flüssigphase	108
5.1.2.3	Bestimmung der Korrekturfaktoren	108
5.1.2.4	Gaschromatographische Auswertung	109
5.2	Umsatzbestimmung	111
5.3	Allgemeine Arbeitstechnik	111
5.4	Ausgangsverbindungen	112
5.4.1	Lösungsmittel	112
5.4.2	Gase	112
5.4.3	Benötigte Chemikalien	112
5.5	Darstellung der Katalysatoren	114
5.5.1	Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$	114
5.5.2	Darstellung der Hexacobaltcluster	114
5.5.2.1	Darstellung von $\text{K}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$	114
5.5.2.2	Darstellung weiterer $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ - Cluster	115
5.5.3	Darstellung von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	116
5.5.4	Darstellung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	117
5.6	Versuchsdurchführung	117
5.6.1	Beschreibung der Hochdruckanlage	117
5.6.2	Durchführung der Hochdruckver- suche	120

	Seite
6. Anhang	122
7. Literaturverzeichnis	155

Abkürzungen

Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
AEE	Ameisensäureethylester
AME	Ameisensäuremethylester
APE	Ameisensäurepropylester
Bu	Butyl
Bz	Benzyl
ChN	Chinolin
cy	Cyclohexyl
E_A	Aktivierungsenergie
EG	Ethylenglykol
EGMF	Ethylenglykolmonoformiat
Et	Ethyl
Gly	Glycerin
k	Geschwindigkeitskonstante
Kat	Kation
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
NMP	N-Methylpyrrolidon
Oc	Octyl
P	Druck
P_{fl}	Produkt (flüssig)
P_g	Produkt (gasförmig)
P_i	Partialdruck der Komponente i
Pd-1,2	Propandiol-1,2
Ph	Phenyl
Pr	Propyl
R	organischer Rest
S	Selektivität
T	Temperatur
t	Reaktionszeit
TEG	Tetraethylenglykol
THF	Tetrahydrofuran
tr	Spuren
V.-Nr.	Versuchsnummer
X	Halogen

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Bis vor 20 Jahren war Kohle der wichtigste Chemierohstoff¹⁾.

Durch die Umstellung von Kohle auf Erdöl wurde jedoch die seit Beginn der 60er Jahre erzielte Ausweitung der Produktion von chemischen Grundstoffen zur Herstellung organischer Folgeprodukte erst ermöglicht. In der Folge sank der Anteil der auf Kohle basierenden Primärchemikalien auf 5 %²⁾.

Aufgrund der Preisentwicklung auf dem Erdöl- und Erdgassektor³⁾ seit der Erdölkrise 1973 und wegen ihrer sehr viel größeren Verfügbarkeit^{4,5)} wird der Kohle neuerdings wieder größere Aufmerksamkeit gewidmet⁶⁾ (Abb. 1).

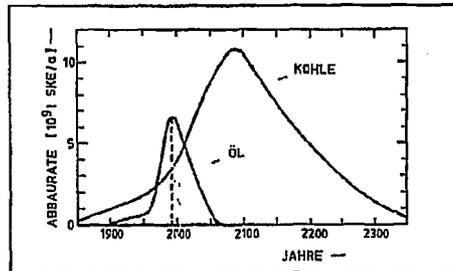


Abb. 1: Prognostizierte Entwicklung der Abbauraten der Weltvorräte an Kohle und Erdöl¹⁾

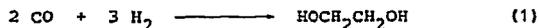
Es ist davon auszugehen, daß man zumindest bei den Primärenergieträgern verstärkt auf Kohle zurückgreifen wird^{7,8)}. Gute Chancen für die Verwendung von Kohle als Basis für chemische Rohstoffe werden der Vergasung zu Synthesegas eingeräumt⁹⁻¹¹⁾. Neben der Umwandlung von CO/H₂ zu niederen

Olefinen erscheint insbesondere die Darstellung sauerstoffhaltiger Produkte wirtschaftlich interessant.

Methanol wird zur Zeit fast ausschließlich aus gasförmigen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen erzeugt¹²⁾. Jedoch ist bei weiter steigenden Erdöl- und Erdgaspreisen eine kostenmäßige Überlegenheit der Methanolerzeugung auf Kohlebasis erkennbar¹³⁾. So wird bereits heute in Hürth-Berrenrath bei Köln eine Anlage zur Erzeugung von Synthesegas mit einer Produktionskapazität von ca. 1 Mrd. m³/a CO/H₂ aus ca. 2 Mio t/a Braunkohle erstellt. Das Synthesegas wird über eine Pipeline zur Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG in Wesseling transportiert und dort in Methanol umgewandelt¹⁴⁾.

Von wachsendem Interesse ist auch die Darstellung sauerstoffhaltiger C₂-Produkte wie Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure und Ethylenglykol aus Synthesegas¹⁵⁾.

Die direkte Umwandlung von Synthesegas zu Ethylenglykol wurde erstmals von der Du Pont Comp.^{16,17)} vor 30 Jahren beschrieben und in den 70er Jahren vor allem von der Union Carbide Corp.¹⁸⁾ weiterentwickelt.



In unserem Arbeitskreis gelang es M. Berger¹⁹⁾, durch Einsatz unpolarer Lösungsmittel Kohlenmonoxid mittels homogener Cobalt-Katalyse in guten Ausbeuten zu sauerstoffhaltigen Verbindungen zu hydrieren. J. Schlupp²⁰⁾ untersuchte die katalytischen Eigenschaften der Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die homogenkatalytischen Eigenschaften der Elemente Cobalt, Ruthenium und Iridium, Synthesegas zu sauerstoffhaltigen Verbindungen umzusetzen, systematisch untersucht werden. Es

sollte ermittelt werden, inwieweit der Einsatz insbesondere von P- und N-haltigen Liganden die Produkts^Pelektivitäten beeinflusst. Darüber hinaus sollten anhand von kinetischen Messungen weitere Informationen über die homogenkatalysierte Kohlenmonoxidhydrierung gewonnen werden.

2. Allgemeiner Teil

2.1 Heterogene Kohlenmonoxidhydrierung

Zu den seit langer Zeit bekannten Reaktionen gehört die katalytische Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an heterogenen Kontakten zu einer Palette von Kohlenwasserstoffen.

Durch Reduktion des Kohlenmonoxids über einem Nickelkontakt bei 200-300°C und Atmosphärendruck entdeckten bereits 1902 P. Sabatier und J. Senderens²¹⁾ die klassische Methansynthese.

Im Jahre 1913 meldete die BASF ein Patent²²⁾ an, in dem die Darstellung sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren unter Verwendung verschiedener Übergangsmetalle bzw. deren Oxide beschrieben wurde.

Im Zuge der weiterführenden Arbeiten von M. Pier konnte von der BASF im Jahre 1923 eine großtechnische Anlage zur selektiven Synthese von Methanol errichtet werden²³⁾, die mit Hilfe von Zink-Chromoxid-Katalysatoren arbeitete. Auf dieser Grundlage wurden die bei 250-350 bar und 300-400°C betriebene Hochdrucksynthese des Methanols und das auf Kupferbasis in einem Druckbereich von 40-100 bar bei 220-270°C arbeitende Niederdruckverfahren entwickelt. Die Weltproduktion von Methanol ist seitdem auf ca. 10 Mio t/a angestiegen²⁴⁾.

Gleichzeitig mit der bei der BASF entwickelten Methanolsynthese beschäftigten sich F. Fischer und H. Tropsch am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr ebenfalls mit der katalytischen Kohlenmonoxidhydrierung. An alkalisierten Eisenkontakten gelang es ihnen im Jahre 1922, sogenanntes "Synthol" herzustellen²⁵⁾, das weitgehend aus sauerstoffhaltigen Verbindungen bestand.

Systematische Untersuchungen der Reaktionsbedingungen führten F. Fischer und H. Tropsch²⁶⁾ im Zuge einer Drucker-niedrigung bis herab zu 7 bar zu der Entdeckung der Synthese höhermolekularer Kohlenwasserstoffe aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff - der Fischer-Tropsch-Synthese. Somit war es gelungen, Kohlenwasserstoffe auf Basis von Kohle herzustellen²⁷⁾.

Die in den folgenden Jahren einsetzende intensive Katalysatorforschung führte zu einem Fischer-Tropsch-Katalysator folgender Zusammensetzung²⁸⁾:

100 Co : 5 ThO₂ : 8 MgO : 200 Kieselgur

Mit diesem Standardkatalysator arbeiteten die im Deutschen Reich errichteten Normaldruck-Fischer-Tropsch-Anlagen, die 1939 eine Gesamtkapazität von 600.000 t/a Syntheseprodukt erreichten²⁹⁾.

Heute wird die Fischer-Tropsch-Synthese großtechnisch unter Druck mit Eisen-Katalysatoren in Sasolburg (Südafrika) betrieben. Die Rentabilität des Verfahrens wird durch die billig zur Verfügung stehende Kohle gewährleistet³⁰⁾.

In seiner Anwendung ist das Fischer-Tropsch-Verfahren durch die breite Produktpalette einer Schulz-Flory-Verteilung beschränkt³¹⁾. Erwünscht ist eine Verschiebung des Produktspektrums zu kurzkettigen sauerstoff- oder olefinreichen Fraktionen^{32,33)}. Zur Lösung dieses Problems befaßt sich die aktuelle Forschung neben der Optimierung bestimmter Verfahrensschritte³⁴⁾ einerseits mit der Entwicklung neuartiger Katalysator-Systeme, andererseits aber auch mit reaktionsmechanistischen Fragen^{35,36)}.

Die Vielseitigkeit der möglichen Synthesen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Abhängigkeit der Reaktionsparameter Druck und Temperatur ist in Abb. 2 aufgezeigt³⁷⁾:

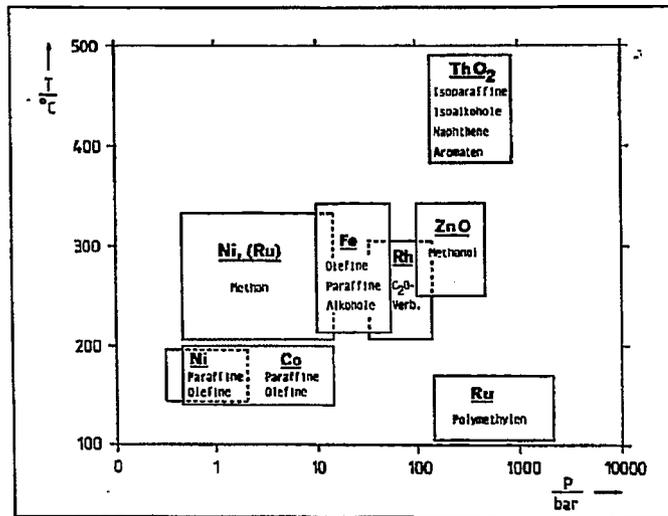


Abb. 2: Katalysatoren, Reaktionsbedingungen und Produkte bei der Kohlenmonoxidhydrierung

Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Kohlenmonoxidhydrierung ist seit ihrer Entdeckung Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen und bis heute nicht aufgeklärt. Die vorgeschlagenen Mechanismen lassen sich größtenteils nach den in Abb. 3 angedeuteten vier Kettenaufbau-Kriterien prinzipiell unterscheiden:

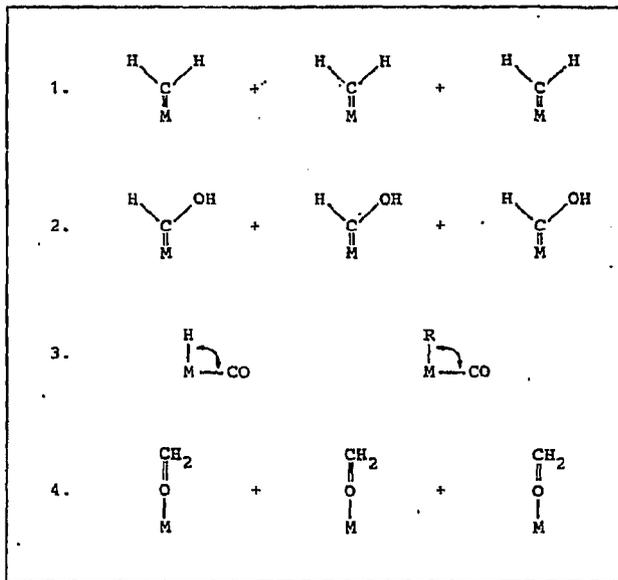
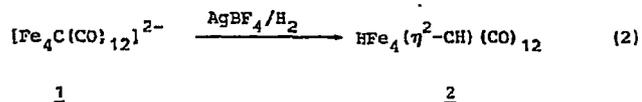


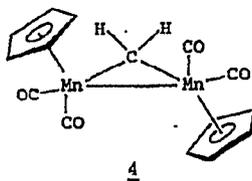
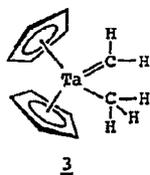
Abb. 3: Mechanismen zur Fischer-Tropsch-Synthese

1. Der bereits von den Entdeckern der Fischer-Tropsch-Synthese selbst postulierte Mechanismus³⁸⁾ geht davon aus, daß Kohlenmonoxid an heterogenen Kontakten unter Ausbildung von Oberflächen-Carbid-Verbindungen dissoziativ zerfällt. Nach teilweiser Reaktion mit Wasserstoff könnte das Kettenwachstum als Polymerisation von Methylengruppen angesehen werden.

2. Nach dem von H.H. Storch, N. Golumbic und R.B. Anderson³⁹⁾ entwickelten Vorschlag findet das Kettenwachstum nach partieller Hydrierung des Kohlenmonoxids zu Hydrocarboxycarben-Zwischenstufen durch intermolekulare Polykondensationsreaktionen statt.
3. Ausgehend von den Überlegungen, daß unter Reaktionsbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese Metallcarbonyle gebildet werden können und aufgrund der Entwicklung der Carbonylchemie und der Komplexkatalyse, stellten K. Fichler und H. Schulz⁴⁰⁾ einen Mechanismus auf, bei dem der Start durch CO-Insertion in eine Metall-Wasserstoff-Bindung und der Kettenaufbau durch CO-Insertion in eine Metall-Alkyl-Bindung erfolgt; Metall-Acyl-Komplexe werden dabei unter Wassereliminierung reduziert.
4. Die Grundlage der Hypothese von R.S. Sapienza⁴¹⁾ besteht in der Annahme, daß chemisorbiertes Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an Metalloberflächen eher eine über Sauerstoff als über Kohlenstoff gebundene Zwischenstufe ausbildet. Das Kettenwachstum findet an der Metalloxid-Oberfläche statt, ohne daß die zu verknüpfenden Kohlenstoffatome mit den Metallzentren in Verbindung stehen.

Nicht zuletzt durch die Synthese von Carbid-Clustern bzw. Clusteranionen^{42,43)} (wie 1) und deren schrittweiser Hydrierung^{44,45)} (2) und durch das Auffinden von Übergangsmetall-Komplexen mit endständigen und verbrückenden Methylengruppen (3, 4)^{46,47)} steht die Carbidtheorie zur Zeit erneut im Mittelpunkt der Mechanismen-Diskussion³⁵⁾.





2.2 Homogenkatalytische Kohlenmonoxidhydrierung

Seit geraumer Zeit werden Versuche unternommen, durch Einsatz gelöster Übergangsmetallkomplexe eine homogene Kohlenmonoxidhydrierung zu ermöglichen und selektiv zu wirtschaftlich interessanten Produkten zu lenken.

Es sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen Kohlenmonoxid homogenkatalytisch bis zu Kohlenwasserstoffen reduziert wird.

So gelang es erstmals im Jahre 1976 E.L. Muetterties⁴⁸⁾ nachzuweisen, daß bei der Umsetzung von Synthesegas mit Iridium- und Osmiumcarbonylclustern bei einem Druck von nur 2 bar und 140-180°C in Toluol als Lösungsmittel Methan neben geringen Mengen an Ethan und Propan gebildet wird.

Der Umsatz ist mit 1,5 in 3-5 Tagen jedoch sehr bescheiden; durch Arbeiten in NaCl/AlCl₃-Salzschmelzen kann eine leichte Erhöhung des Umsatzes erzielt werden^{49,50)}.

Die Homogenität dieses Systems wurde angezweifelt⁵¹⁾.

Oft wird die Auffassung vertreten, daß die Beobachtung von Kohlenwasserstoffen in einem scheinbar homogenen System möglicherweise eher auf Metallabscheidung durch Katalysatorzerersetzung hindeutet⁵²⁾. Ein weiteres Beispiel, wie leicht irrtümliche Interpretationen entstehen, ist die Arbeit von G. Henrici-Olivé und S. Olivé^{53,54)}.

2.2.1 Die rhodiumkatalysierte homogene CO-Hydrrierung

In zahlreichen Patenten, die von der Union Carbide Corporation¹⁸⁾ seit Beginn der 70er Jahre veröffentlicht wurden, wird die Darstellung polyfunktioneller sauerstoffhaltiger Produkte aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Hilfe von Rhodiumverbindungen beschrieben. In einer Hochdruckreaktion von über 1000 bar und bei Temperaturen zwischen 210°C und 250°C entstehen bevorzugt Ethylenglykol, Methanol, Glycerin und Propandiol-1,2, während Ameisensäureester, Ethanol und Erythritol als Nebenprodukte auftreten. Die Bildung von Methan wird nicht beobachtet⁵⁵⁾. Tabelle 1 enthält einige charakteristische Versuchsergebnisse¹⁵⁾.

Tabelle 1: Versuchsergebnisse aus Veröffentlichungen der UCC (5)

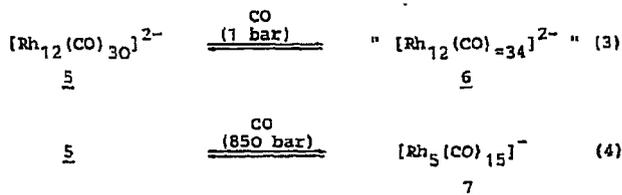
Katalysator	Lösungsmittel	Temp. (°C)	Druck (bar)	Selektivitäten %		zeit (h)	C ₂ H ₄ O ₂ (mol l ⁻¹ h ⁻¹)
				Ethylen-glykol	Methanol		
Rh ¹)	THF	230	2840-3330	49		4.5	0.54
Rh ¹)/2-Hydroxypyridin	Tetra glyme	220	1235-1372	59	26	4	0.94
Rh ¹)/2-Hydroxypyridin/ Cs-Salz	Tetra glyme	220	550	69	31	4	0.31
Rh ¹)/triisopropanol/ Ammoniumborate/Cs-Salz	Sulfolan 50 % Tetra glyme 50 %	240	1030	79	21	0.6	2.1
Cs ₂ [Rh ₆ (CO) ₁₅ Cl]/Pyridin	Sulfolan	260	550	71	29	4	7.2

1) Rh(CO)₂acac

107
-
1

Unter optimalen Reaktionsbedingungen für die Ethylen-glykol-Bildung wird eine Selektivität bis zu 70 Gewichtsprozent erzielt. Würde der Prozeß ähnlich wie die Fischer-Tropsch-Synthese der Schulz-Flory-Verteilung³¹⁾ gehorchen, wäre die Bildung von C₂-Produkten jedoch auf 30 Gewichtsprozent begrenzt⁹⁾.

Von der Union Carbide Corporation wurden anionische Rhodium-Cluster als aktive Katalysatoren postuliert. So reagiert beispielsweise das wohlbekanntes Dianion 5^{56,57)} bei Raumtemperatur mit Kohlenmonoxid reversibel zu einer katalytisch aktiven, labilen Verbindung "6"⁵⁸⁾ (3). Diese fand Eingang in die UCC-Patente und in die wissenschaftliche Literatur^{55,59)}.



Erst durch neuere Untersuchungen konnte die Struktur von "6" aufgeklärt werden. Es zeigte sich, daß bei 850 bar CO/H₂ (2.1:1) der Cluster 5 uneingeschränkt in den anionischen Cluster 7, einem Schlüsselprodukt in der Rhodiumcarbonyl-Chemie, umgewandelt wird⁶⁰⁾ (4).

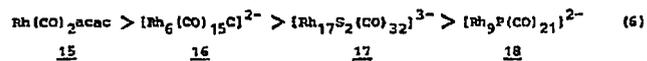
Durch Hochdruck-IR-Spektroskopie konnten Vidal et al.⁶¹⁻⁶⁵⁾ verschiedene anionische Rhodiumcarbonyl- (7-12) und Hydridorhodiumcarbonylcluster (13,14) bei Drücken bis 7000 bar und Temperaturen bis 210°C nachweisen und einige als Ammonium- bzw. Caesiumsalze isolieren⁶⁴⁻⁶⁶⁾ (5):

Rh(CO) ₂ acac	Base	[Rh(CO) ₄] ⁻	<u>8</u>	(5)
	60-1000 bar	[Rh ₅ (CO) ₁₅] ⁻	<u>7</u>	
	CO/H ₂	[Rh ₆ (CO) ₁₅] ⁻	<u>9</u>	
	polares Lö- sungsmittel	[Rh ₄ (CO) ₂₅] ⁴⁻	<u>10</u>	
		[Rh ₄ (CO) ₂₆] ²⁻	<u>11</u>	
		[Rh ₁₅ (CO) ₂₇] ³⁻	<u>12</u>	
		[Rh ₁₃ (CO) ₂₄ H ₂] ³⁻	<u>13</u>	
		[Rh ₁₃ (CO) ₂₄ H ₃] ²⁻	<u>14</u>	

Hohe Aktivitäten und Selektivitäten zu Ethylenglykol werden insbesondere in Gegenwart großer Kationen wie Cs⁺ und (Ph₃P)₂N⁺ in der Reaktionslösung erzielt, wobei der Kationenkonzentration ein entscheidender Einfluß zukommt. Die höchste Ethylenglykolausbeute wird bei einem Caesium/Rhodium-Verhältnis von 1:6 erzielt⁵⁵;

Dem Lösungsmittel wird die Funktion zugeschrieben, den Rhodium-Katalysator in einer aktiven freien anionischen Form zu halten⁶⁷). Daher sind Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante wie Sulfolan oder γ-Butyrolacton und diejenigen, die wie Tetraethylenglykoldimethylether oder Kronenether Kationen komplexieren können, besonders gute Reaktionsmedien. Besser noch sind Mischungen dieser beiden Gruppen⁶⁸).

Um bestimmte anionische Spezies zu stabilisieren, wurden auch interstitielle Rhodium-Cluster mit einem Hauptgruppenelement im Zentrum als Katalysatoren eingesetzt^{61-63,69-71}). Insbesondere der Schwefel enthaltende Cluster 17 erwies sich als äußerst stabil unter Reaktionsbedingungen; seine katalytische Aktivität war aber geringer als der aus 15 in situ gebildete Katalysator, was auf eine Katalysatorvergiftung durch Schwefel schließen läßt oder bedeutet, daß die gewählte Cluster-Struktur nicht optimal war (6).



Die Beschränkung der rhodiumkatalysierten Ethylenglykolsynthese liegt neben den hohen Katalysatorkosten in der geringen Reaktionsgeschwindigkeit und im erforderlichen hohen Druck. Darüber hinaus sind aufwendige Trennverfahren notwendig, um die Reinheit des Rohproduktes auf Faserqualität zu bringen. Sollte es jedoch gelingen, den Druck bis auf 400 bar zu senken, so könnte dieses Verfahren der Glykolsynthese bei steigenden Ethylenpreisen wirtschaftlich interessanter sein als der herkömmliche Weg über Ethylenoxid⁷²⁻⁷⁴).

2.2.2 Die cobaltkatalysierte homogene CO-Hydrierung

Die Direktsynthese von Ethylenglykol aus Synthesegas gelang erstmals im Jahre 1948 der E.I. Du Pont de Nemours and Co.^{16,17}). In Wasser oder Essigsäure als Lösungsmittel katalysieren dabei Cobaltverbindungen¹⁶) bei Drücken zwischen 2000 und 5000 bar die Bildung von Diolen und Triolen bzw. deren Ester, während bei Drücken unterhalb von 1500 bar hauptsächlich Methanol gebildet wird.

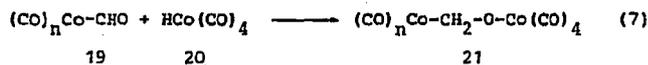
Die Anwesenheit von Wasser oder Alkoholen wird für erforderlich gehalten, da in Abwesenheit von Wasser, Drücken von 3000 bar und einer Temperatur von 275°C kein Ethylenglykol bzw. höhersiedende Produkte gefunden werden^{16b}).

Bei der cobaltkatalysierten Umwandlung von Alkoholen in die nächsthöheren Homologen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff beobachtete bereits K.-H. Ziesecke⁷⁵) bei Drücken bis 1000 bar und Temperaturen um 225°C die Bildung von Ethylenglykolmonoethern, die er der Hydroformylierung

von Formaldehyd, das aus der nebenher verlaufenden Methanolsynthese entstanden sein sollte, zuschrieb.

1977 wies M. Berger¹⁹⁾ in seiner Dissertation erstmals nach, daß Cobaltverbindungen auch und insbesondere in unpolaren Lösungsmitteln wie n-Pentan die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte aus Synthesegas katalysieren. Bei 2000 bar Reaktionsdruck ($\text{CO}/\text{H}_2=1$) und 230°C wurden Selektivitäten von 33 % Ethylenglykol, 44 % Ameisensäuremethylester und 9 % Methanol erzielt.

Der Anteil der Polyole konnte durch Erhöhung des Synthesegasdruckes beträchtlich gesteigert werden, während eine Temperaturerhöhung von 230°C auf 280°C verstärkt zu C_1 -Produkten führte^{20,76)}. Insbesondere aufgrund der beobachteten Zunahme der Ethylenglykol-Selektivität bei steigender Katalysatorkonzentration wurde die bimetallische Spezies 21 nach Gleichung (7) als wichtige Zwischenstufe postuliert^{15,20,76,77)}.



J.W. Rathke und H.M. Feder⁷⁸⁾ berichteten, daß primäre Alkohole und deren Ameisensäureester schon bei wesentlich geringeren Drücken mit Dicobaltoctacarbonyl als Katalysator gebildet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei 300 bar und 200°C mit ca. 10 Katalyse-Zyklen pro Woche jedoch äußerst gering^{78,79)}.

Die gleichen Autoren beobachteten in polaren Reaktionsmedien eine verstärkte Ethylenglykol-Bildung⁷⁹⁾. Darüber hinaus kann mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Geschwindigkeitskonstante der homogenen CO-Hydrierung in der Reihenfolge

Heptan < Benzol < p-Dioxan < p-Dioxan/Wasser < 2.2.2-Trifluorethanol

um das 20fache gesteigert werden⁷⁹⁾. Sie nehmen an, daß Lösungsmittelmoleküle wichtige polare Zwischenstufen in einem allgemeinen dipolaren Mechanismus stabilisieren können und postulieren im Gegensatz zur rhodiumkatalysierten Reaktion mononukleare Cobaltverbindungen als aktive Zentren^{79,80)}.

D.R. Fahey^{81,82)} beschreibt ebenfalls cobaltkatalysierte Versuche, in denen bei Temperaturen oberhalb von 190°C und einem CO/H₂-Druck über 126 bar in Tetraethylglykoldimethylether als Lösungsmittel Ethanol neben geringen Mengen an Methanol, Propanol und Ethylenglykol zum Hauptprodukt wird. Diese und ähnliche Ergebnisse von G. Wilkinson et al.^{83,84)}, die mit 2-Methoxyethanol als Reaktionsmedium arbeiteten, müssen jedoch nach T.E. Paxson⁸⁵⁾ stark in Zweifel gezogen werden, der nachweist, daß mehr als 90 % des gebildeten Ethanols aus dem Lösungsmittel stammen. Nur ca. 5 % der Produkte sind auf die Umsetzung von Synthesegas zurückzuführen.

Darüber hinaus beobachtete D.R. Fahey⁸²⁾ in der rhodiumkatalysierten CO-Hydrierung bei ca. 2000 bar in geringen Mengen die Ethylenglykolacetale des Formaldehyds und Glykolaldehyds, 1,3-Dioxolan und 2-Hydroxymethyl-1,3-dioxolan, und schließt daraus auf die Bildung von Formaldehyd als Primärschritt der cobaltkatalysierten Reaktion.

Verschiedene mono- und polynukleare Cobaltverbindungen sind von R.B. King et al.⁸⁶⁾ auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht worden. Sie stellten fest, daß nur Verbindungen, die unter Reaktionsbedingungen in $\sim \text{HCo}(\text{CO})_4$ umgesetzt werden können, katalytisch aktiv sind; stabile Komplexe erwiesen sich als inaktiv.

2.2.3 Die rutheniumkatalysierte homogene CO-Hydrrierung

Lange Zeit herrschte in der Literatur Unklarheit über die tatsächliche Leistung von Rutheniumverbindungen als homogene Katalysatoren für die Kohlenmonoxidhydrrierung.

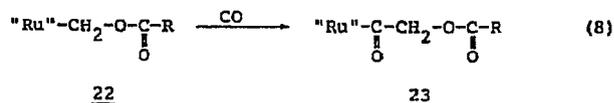
So wurde in einem Patent der Shell von C. Masters und J. van Doorn⁸⁷⁾ der Einsatz von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei 100 bar CO/H_2 (1/1) und 300°C in Solventien wie n-Heptan, THF oder Methanol als homogener Fischer-Tropsch-Katalysator beschrieben.

Später wurde allerdings von M.J. Doyle et al.⁸⁸⁾ nachgewiesen, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen erst mit beginnender Zersetzung der Rutheniumcarbonyle in unlösliche Rutheniumverbindungen einsetzt. Die Entstehung der Produkte war folglich auf heterogene Katalyse zurückzuführen.

Auch die von A. Deluzarche et al.⁸⁹⁾ gefundenen Ethylenglykol-Selektivitäten von über 20 % mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Katalysator mußten von den Autoren kurze Zeit später widerrufen werden⁹⁰⁾. Damit bestätigten sie Ergebnisse, die unabhängig voneinander von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp⁷⁶⁾ bei 2000 bar und 230°C mit Toluol bzw. NMP, von J.S. Bradley⁹¹⁾ bei 1300 bar und ca. 270°C mit THF und von R.B. King et al.⁸⁶⁾ bei 200 bar und 180°C mit Dioxan als Lösungsmittel qualitativ erhalten wurden. Danach katalysieren die Ausgangsverbindungen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bzw. $\text{Ru}(\text{acac})_3$ nahezu ausschließlich die Bildung der C_1 -Produkte Ameisensäuremethylester und Methanol. Bei Anwendung höherer Drücke wurden von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp⁷⁶⁾ auch geringe Mengen an Ethylenglykol und Produkten der Methanolhomologisierung beobachtet.

Angezweifelt werden müssen danach auch die jüngst von R.C. Williamson und T.P. Kobylinski mit $\text{Ru}(\text{acac})_3$ in n-Propanol bei ca. 1800 bar und 230°C in einem Patent⁹²⁾ beanspruchten hohen Glykol-Selektivitäten von über 60 Mol-%.

Nahezu gleichzeitig entdeckten J.F. Knifton^{93,94)} und B.D. Dombek^{95,96)} bei Einsatz von Rutheniumkomplexen in aliphatischen Carbonsäuren als Lösungsmittel die Bildung von Glykolestern neben Methyl- und Ethylestern. Die Reaktionsbedingungen können durch Arbeiten in Salzschnmelzen⁹³⁾ variiert werden. Die benötigten Temperaturen liegen bei über 220°C und es werden Drücke vorzugsweise zwischen 340 und 430 bar gewählt. Die Bildung von Ethylenglykoldiacetat soll dabei gegenüber der direkten Ethylenglykolbildung thermodynamisch begünstigt sein. Beide Autoren formulieren die Bildung eines Acyloxymethyl-Komplexes 22, der eine weitere CO-Insertion zu 23 ermöglichen soll:



In polaren Lösungsmitteln kann nach B.D. Dombek^{97,98)} aber auch die Bildung von Ethylenglykol beobachtet werden, wenn in einem bezogen auf Ruthenium 3-20 fachen Überschuss an Iodiden bei 850 bar Synthesegasdruck und 230°C gearbeitet wird. Das Optimum der Ethylenglykol-Bildungsgeschwindigkeit wird erreicht, wenn die anionischen Rutheniumverbindungen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^-$ in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen⁹⁸⁾.

2.2.4 Die CO-Hydrierung mit weiteren Übergangsmetall-carbonylen

Über die katalytischen Eigenschaften anderer Übergangsmetallelemente als Rhodium, Cobalt und Ruthenium ist in der homogenen Kohlenmonoxidhydrierung nur wenig bekannt.

So sollen Mangan- unter gleichzeitiger Einwirkung von Chromverbindungen Synthesegas u.a. zu Ethylenglykol umsetzen¹⁷⁾. Über die mit Iridiumverbindungen erzielten Ergebnisse liegen sehr unterschiedliche Ergebnisse vor^{20, 76, 82, 99)}. Weiterhin werden im allgemeinen nur sehr geringe Aktivitäten für Eisen-^{20, 76)}, Osmium-^{20, 76)}, Nickel-^{20, 76)}, Chrom-^{82, 100)}, Molybdän-^{82, 100)}, Wolfram-¹⁰⁰⁾, Mangan-^{78, 79, 82)}, Rhenium-⁸²⁾ und Vanadiumverbindungen⁸²⁾ beschrieben, die meist als Carbonyle eingesetzt wurden. Es ist nicht bekannt, ob die für die Reproduzierbarkeit unerläßliche vollständige Reinigung der Autoklaven⁸²⁾ (vgl.⁹⁰⁾ immer erfolgte.

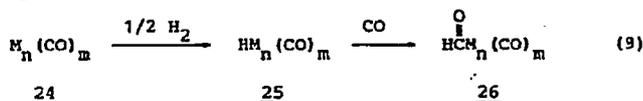
2.3 Mechanistische Aspekte der homogenkatalytischen Kohlenmonoxidhydrierung zu sauerstoffhaltigen Produkten

Die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid kann bei geeigneten Reaktionsbedingungen zu so unterschiedlichen Produkten wie Methanol und Methan sowie einer unbegrenzten Anzahl von Alkanen, Olefinen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen führen. Die mechanistischen Teilschritte dieser Reaktion sind jedoch umstritten^{35, 36)}. Unklar ist insbesondere, ob es an der Metalloberfläche direkt zum C-O-Bindungsbruch kommt oder ob das Kohlenmonoxid erst schrittweise hydriert wird, bevor Eliminierung von Wasser oder Kohlendioxid erfolgt (vgl. Kap. 2.1).

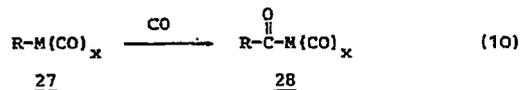
Zur Klärung dieses Sachverhaltes sind zahlreiche stöchiometrische Reaktionen untersucht worden. Im folgenden sollen Beispiele der stöchiometrischen Reduktion von Carbonylliganden und der C-C-Bindungsbildung vorgestellt werden, die auch für die homogene Kohlenmonoxidhydrirung von Bedeutung sein dürften.

2.3.1 Formylkomplexe

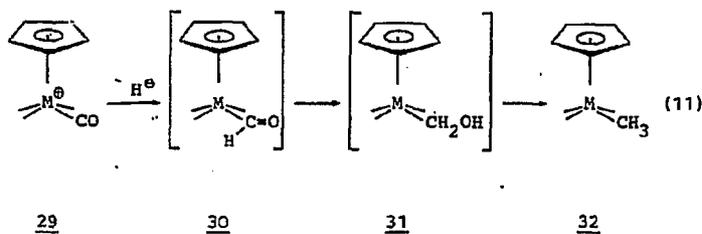
Die Bildung von Formylkomplexen nach Gleichung (9) wird von zahlreichen Autoren^{31,40,101,102} als Primärschritt z. B. der Methanisierungsreaktion und der Fischer-Tropsch-Synthese angenommen.



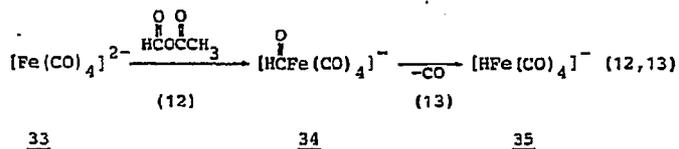
Zu dieser Wasserstoffübertragung auf den Kohlenstoff des Kohlenmonoxids existiert mit der Bildung eines Acylkomplexes (28) aus einem Alkylmetallcarbonylkomplex (27) ein wohlbekanntes Analogon¹⁰³⁻¹⁰⁵, dem in vielen Reaktionen wie der Hydroformylierung¹⁰⁶ und der Homologisierung¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ eine bedeutende Rolle zukommt.



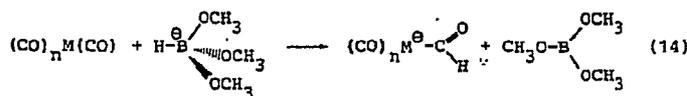
Bei der erstmals von P.M. Treichel und R.L. Shubkin¹¹⁰ beobachteten Reduktion eines Carbonylliganden (29) zur Methylgruppe (32) wurde ein Formylkomplex 30 postuliert, der jedoch nicht isoliert werden konnte (11).



So blieb es J.F. Collman und S.R. Winter¹¹¹⁾ vorbehalten, den ersten Formylkomplex aufzufinden. Sie setzten $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit dem gemischten Ameisensäure-Essigsäure-Anhydrid bei 25°C in THF zu dem gewünschten Formyltetracarbonylferrat 34 um (12). Der durch $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ stabilisierte anionische Komplex zersetzte sich in Lösung langsam unter CO-Eliminierung (13).



Dank der grundlegenden Arbeiten von C.P. Casey¹¹²⁻¹¹⁴⁾ und J.A. Gladysz¹¹⁵⁻¹²¹⁾ konnte bislang eine große Anzahl weiterer Formylkomplexe mit Hilfe von Hydridionen-Transfer-Reagentien nach Gleichung (14) isoliert und charakterisiert werden.



Neben anionischen Formylkomplexen sind auch neutrale^{114, 118-121}, kationische^{122,123} und mehrmetallische¹¹⁹ Formylverbindungen sowie Diformylkomplexe^{114,118,121} gefunden worden.

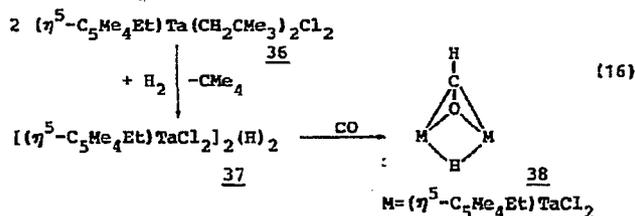
Erst vor kurzer Zeit wurde das erste Beispiel im Sinne von Gleichung (9), der Bildung eines Formylkomplexes aus einem Hydridometallkomplex, von B.B. Wayland und B.A. Woods^{124, 125} beschrieben:



Oep = Octaethylporphyrin

Es muß allerdings angenommen werden, daß die Wasserstoffübertragung intermolekular verläuft¹²⁶, da vom Porphyrinsystem ein planarer Ring aufgespannt wird.

Vorher schon konnte ein bimetallischer Komplex mit einem η^2 -Formyl-Liganden von R.R. Schrock¹²⁷ durch Wasserstoff- und CO-Addition nach Gleichung (16) synthetisiert und von M.R. Churchill¹²⁸ charakterisiert werden.

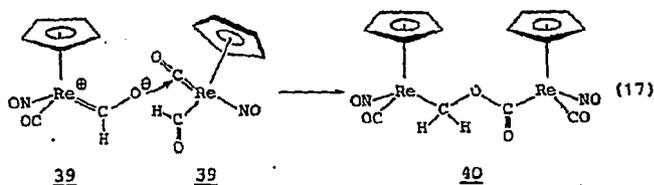


Seit dem Auffinden von Formylkomplexen ist auch deren Decarbonylierung, die Rückreaktion von Gleichung (9), aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität bestens bekannt.

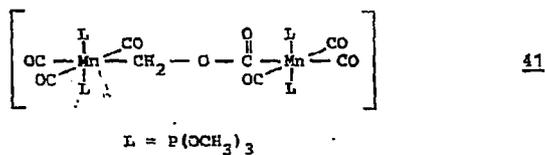
Die rasch verlaufende CO-Substitution bei einigen Hydrido-
metallkomplexen¹²⁹⁾ spricht nach R.G. Pearson¹³⁰⁾ für das
Vorhandensein eines Hydridometallobonyl/Formylmetall-
Gleichgewichts, das nur auf geringe Konzentrationen der
Formylmetall-Zwischenstufe angewiesen ist.

C.P. Casey^{113,114)} und J.A. Gladysz¹³¹⁾ zeigten, daß For-
mylkomplexanionen auch als Hydrid-Donatoren auf Ketone,
Aldehyde, Alkylhalogenide und Metallocarbonylkomplexe fun-
gieren können. So reagiert der Komplex $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}][(\text{PhO})_3\text{P}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CHO})]$ z. B. mit 2-Butanon zu einer
95 %-igen Ausbeute an 2-Butanol und mit n-Heptyliodid
zu einer 71 %-igen Ausbeute an n-Heptan¹¹⁴⁾.

Eine weitere interessante Reaktion stellt die Disproportio-
nierung von Formylkomplexen dar, wie sie ebenfalls durch
C.P. Casey^{114,132,133)} und J.A. Gladysz^{118,134)} bekannt
geworden ist. Wird der als oranges Öl isolierte reine
Rheniumformylkomplex 39 über Nacht stehengelassen, so bil-
det sich ein roter Feststoff, der als dimerer Metallo-
ester 40 charakterisiert werden konnte^{114,132)}.



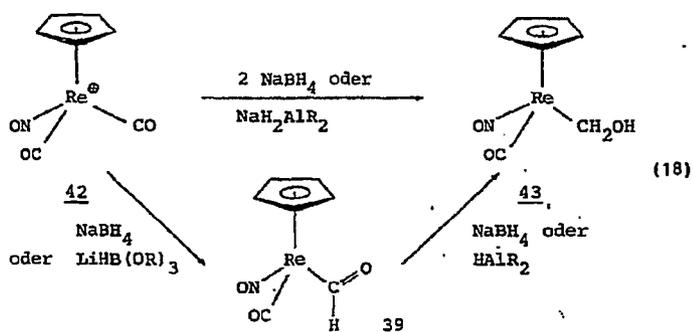
H. Berke und G. Weiler¹³⁵⁾ vermuten, daß die Reaktion einer Formylmangan(I)-Verbindung zu einer dimeren μ -Methylenverbindung ebenfalls über eine Claisen-Tischtschanko-ähnliche Disproportionierung zum μ -Methylenoxycarbonylkomplex 41, der jedoch nicht isoliert werden konnte, verläuft.



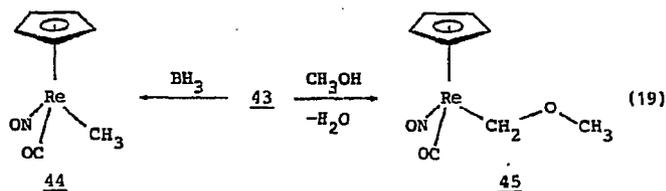
2.3.2 Hydroxymethyl- und Methoxy-Komplexe

Hydroxyalkylkomplexe werden in der cobalt-¹³⁶⁾ und rutheniumkatalysierten¹³⁷⁾ Hydrierung von Aldehyden zu Alkoholen und in der Vitamin B₁₂-Chemie¹³⁸⁾ als Zwischenstufen angenommen. Von R.L. Pruett⁵⁵⁾ werden Hydroxymethylkomplexe in der rhodiumkatalysierten Ethylenglykolsynthese, von H.M. Feder^{79,80)} und D.R. Fahey⁸²⁾ in der cobaltkatalysierten Umsetzung von Synthesegas zu sauerstoffhaltigen Verbindungen und von A. Spencer¹³⁹⁾ und M. Orchin¹⁴⁰⁾ in der Formaldehyd-Hydroformylierung als Zwischenstufen postuliert.

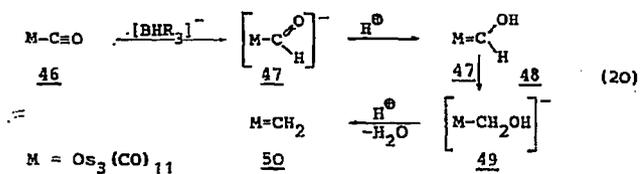
Erst im Jahre 1979 konnten unabhängig voneinander W.A.G. Graham¹⁴¹⁾ mit NaBH₄ und C.P. Casey^{132,133,142)} mit Aluminiumhydriden als Reduktionsmittel den ersten stabilen Hydroxymethylkomplex 43 isolieren:



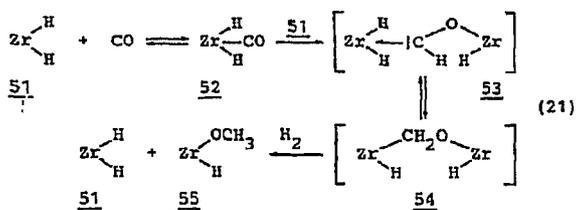
Hydroxymethyl-Komplexe (wie 43) können wie auch Carbonyl- und Formyl-Komplexe (wie 42 und 39) mit Hilfe von Hydrid-Reagentien zum entsprechenden Methylkomplex (wie 44) reduziert werden^{133,142} und reagieren mit Methanol zum Methoxy-methylkomplex (45)^{114,133,142}. Die Carbonylierung von 43 verlief bislang erfolglos¹⁴².



Weitere Hydroxymethylkomplexe des Osmiums¹⁴³, Iridiums¹²³ und Eisens¹⁴⁴ sind bisher aufgefunden worden. Durch konsequente Hydrid-Übertragungs- und Protonierungsreaktionen konnte am Beispiel des Os₃(CO)₁₂-Clusters¹⁴⁵ die schrittweise Hydrierung 46-50 spektroskopisch und durch [²H]-Markierung wahrscheinlich gemacht werden.

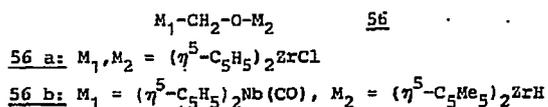


Mechanistisch bislang ungeklärt ist die Reduktion carbonylhaltiger Zirconiumkomplexe. So entsteht bei der Carbonylierung von 51 ein Methoxy-Zirconiumkomplex 55, der sich bei Säureeinwirkung quantitativ unter Bildung von Methanol zersetzt [146, 147]. Als Zwischenstufen werden u.a. ein Formyl- (vgl. 53) und ein bimetallischer Methoxy-Komplex 54 diskutiert:

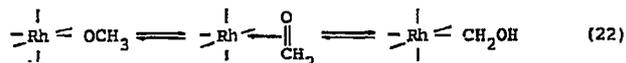


Dieser Vorschlag wird erhärtet durch die Beobachtung von C. Floriani¹⁴⁸⁾, der die Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}$ mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck zu dem dinuklearen Komplex 56a beschreibt. Eine analoge hetero-bimetallische Verbindung 56b wurde von J.E. Bercaw¹⁴⁹⁾ mit 95 %iger Ausbeute gefunden. Das Auffinden von Komplexen wie 56a und 56b kann als Bestätigung für den

von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp⁷⁶⁾ vorgeschlagenen Mechanismus angesehen werden, nach dem die cobaltkatalysierte homogene Kohlenmonoxidhydratierung über Zwischenstufe 21 verläuft. Darüber hinaus wird eine zu 56 analoge Nb-Verbindung als Zwischenstufe bei der selektiven CO-Reduzierung zu Ethan diskutiert¹⁵⁰⁾.

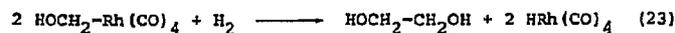


Die Reduktion von 52 zu 55 ist auf den oxophilen Charakter des Zentralatoms zurückzuführen, wie er insbesondere bei den frühen Übergangsmetallen beobachtet wird. Aber auch bei Elementen der 8. Nebengruppe wird beispielsweise bei der Hydroformylierung von Formaldehyd mit Rhodiumverbindungen¹³⁹⁾ (22) oder bei der cobaltkatalysierten homogenen CO-Hydratierung^{79,82)} eine Koordination sowohl über Sauerstoff als auch über das Kohlenstoffatom für möglich gehalten.



2.3.3 Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbildung

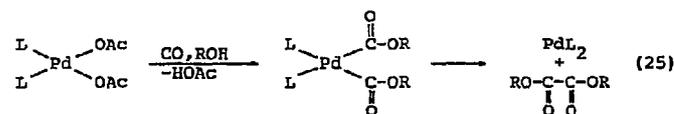
Als einer der ersten versuchte I. Wender¹⁵¹⁾, den Aufbau von Ethylenglykol bei der homogenen Kohlenmonoxidhydratierung zu erklären. Zu der von ihm postulierten Dimerisierung (23) zweier Hydroxymethylkomplexe machte er jedoch keine näheren Angaben.



Der von H.M. Feder und J.W. Rathke⁷⁸⁾ geäußerte Verdacht, die Produkte der homogenen CO-Hydrierung könnten über Radikale nach Gleichung (24) entstehen, wurde von ihnen selbst⁷⁹⁾ mit Hilfe kinetischer Messungen widerlegt.



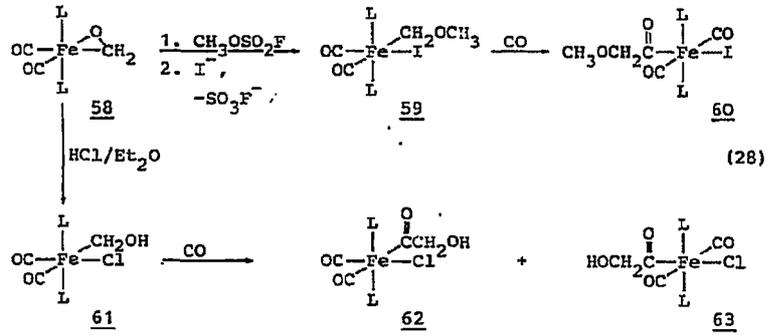
Die Dimerisierung zweier an ein Metallatom gebundener Liganden kann zur C-C-Verknüpfung beitragen. So konnte bei der Carbonylierung von $\text{Et}_2\text{Ni(dipy)}$ in geringen Mengen 3,4-Hexandion als Produkt nachgewiesen werden^{77,152)}. Auch die Palladium-katalysierte oxidierende Dimerisierung von CO in Gegenwart von Alkoholen zu Oxalsäureestern verläuft nach F. Rivetti¹⁵³⁾ und R. Ugo¹⁵⁴⁾ wahrscheinlich über eine von einer Kopplung zweier COOR-Liganden begleitete reduktiven Eliminierung.



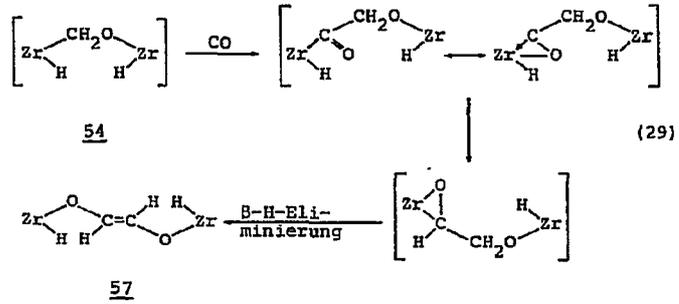
Eine weitere C-C-Verknüpfung von benachbarten Acylliganden ist von C.M. Lukehardt¹⁵⁵⁾ beschrieben worden.

Die Carbonylierung von 51 liefert einen Endiolat-Zirkoniumkomplex 57, dessen Bildung J.E. Bercaw^{146,147)} u.a. über die Dimerisierung zweier Zirkoniumformyl-Komplexe erklärt (26). Analoge Beispiele sind aus der Chemie der Seltenen Erden bekannt¹⁵⁶⁾.

der Methoxymethyl- bzw. Hydroxymethylgruppe auf koordiniertes Kohlenmonoxid nahe (28).



J.E. Bercaw¹⁴⁷⁾ hält es ebenfalls für möglich, daß die Bildung des Endiolat-Zirconiumkomplexes 57 anstatt über eine Dimerisierung durch CO-Einschub in die bimetallische Zwischenstufe 54 erfolgt. Diese Annahme wird durch Reaktionen von CO mit Zr-Alkyl-Komplexen untermauert¹⁵⁹⁾.



2.4 Synthesemöglichkeiten von Ethylenglykol aus Synthesegas

In jüngerer Zeit wurden verschiedene Prozesse entwickelt, die zumeist homogenkatalysiert ablaufend die direkte oder indirekte Umsetzung von Synthesegas zu Ethylenglykol zum Ziele haben. Abb. 4 faßt einige dieser Synthesemöglichkeiten von Ethylenglykol aus CO/H_2 zusammen.

Die einstufige Synthese kann, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, mit gelösten Cobalt- oder Rhodium-Katalysatoren durchgeführt werden. Die Variationsmöglichkeiten sind in Patenten der Du Pont Comp.^{16,17)} und der Union Carbide Corp.¹⁸⁾ beschrieben. Neue Patente der Gulf Research and Development Co.^{92,99)} beanspruchen Ruthenium- und Iridiumverbindungen als Katalysatoren.

Auch die Möglichkeit, unter Zuhilfenahme von aliphatischen Carbonsäuren Glykolester zu erhalten, wurde bereits angesprochen.

Die rutheniumkatalysierte Reaktion wird von der Union Carbide Corp.⁹⁷⁾ und der Texaco Development Corp.⁹⁴⁾ bearbeitet. Anschließende Verseifung führt zu Ethylenglykol und der Rückgewinnung der eingesetzten Säure.

Als weitere Möglichkeit kann der Umweg über Oxalsäureester eingeschlagen werden, die nach einer bereits von Ube Industries¹⁶⁰⁾ praktizierten Technologie aus Alkoholen, Kohlenmonoxid und Sauerstoff unter Druck hergestellt werden. Der Katalysator besteht in Analogie zum Acetaldehydprozeß nach Wacker/Hoechst aus einem $\text{PuCl}_2/\text{CuCl}_2$ -System. Die Oxidation kann auch mit Chinon durchgeführt werden. Aufbauend auf diesem Prozeß entwickelt Ube Industries in Zusammenarbeit mit der Union Carbide Corp. in Japan eine Ethylenglykol-Synthese¹⁶¹⁾, wobei im zweiten Schritt die Oxalsäureester hydriert werden. Atlantic Richfield¹⁶²⁾ scheint ein ähnliches Verfahren zu entwickeln.

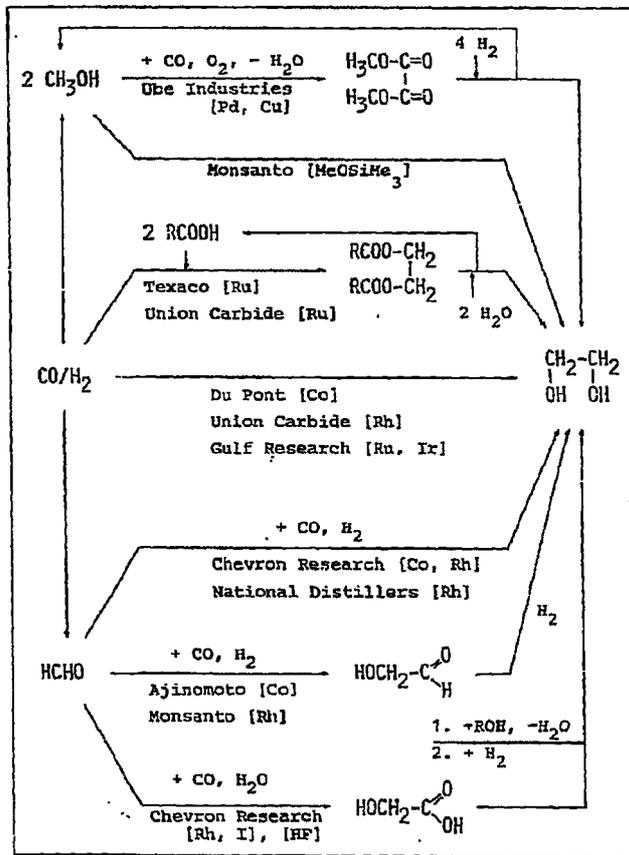


Abb. 4: Synthesemöglichkeiten für Ethylenglykol aus CO/H₂

Eine oxidative Verknüpfung von Methanol wird auch von der Monsanto Co.¹⁶³⁾ beansprucht, die mit Silanen und Peroxiden arbeitet. Allerdings ist unklar, ob dieser Prozeß tatsächlich katalytisch abläuft⁹⁾.

Die Hydroformylierung von Formaldehyd eröffnet eine weitere interessante Variante zur Darstellung von Ethylenglykol. Die Ajinomoto Co.¹⁶⁴⁾ und die Monsanto Co.¹⁶⁵⁾ erhalten bei Einsatz von Cobalt- bzw. Rhodiumverbindungen Glykolaldehyd. Nach Patenten der Chevron Research Co.¹⁶⁶⁾ und der National Distillers and Chemical Corp.¹⁶⁷⁾ kann mit Rhodiumverbindungen unter geeigneten Reaktionsbedingungen aber auch direkt Ethylenglykol erhalten werden.

Ebenfalls über die Formaldehyd-Vorstufe verlaufen patentierte Verfahren der Chevron Research Co.¹⁶⁸⁾ zur Darstellung von Glykolsäure. Diese kann nach Veresterung mit Methanol durch anschließende Hydrierung des Methyl-esters zu Ethylenglykol umgesetzt werden. Diese Route ist in den sechziger Jahren von Du Pont praktiziert worden. Durch die Entwicklung der Chevron konnte eine erhöhte Ausbeute bei niedrigeren Drücken erzielt werden¹⁶⁹⁾. Da dieses Verfahren auch ohne teure Edelmetallkatalysatoren durchgeführt werden kann, ist es bei veränderter Rohstoff-situation trotz seiner vielen Stufen nicht uninteressant.

Abschließend sei noch die von A.H. Weiss¹⁷⁰⁾ vorgeschlagene Route erwähnt, nach der Formaldehyd mit Natronlauge an Zeolithen zu Glykolaldehyd und Ethylenglykol umgesetzt werden kann.

Anhand der genannten Beispiele wird das große Interesse vieler Firmen deutlich, auf Synthesegas beruhende Alternativen zur Darstellung von Ethylenglykol aufzuzeigen.

3. Versuchsergebnisse und Diskussion

Die Versuche wurden in der im experimentellen Teil näher beschriebenen Hochdruckanlage mit Schüttelautoklaven diskontinuierlich durchgeführt. Die Anlage ist so gebaut, daß unter Reaktionsbedingungen bei Druckabfall mit Synthesegas nachgepreßt werden konnte. Der Reaktionsdruck konnte daher zwischen 1850 und 2000 bar konstant gehalten werden. Im allgemeinen wurde ein Reaktionsdruck von 2000 bar nicht überschritten.

3.1 Cobaltkatalysierte Versuche

Der Einsatz von Cobaltverbindungen, die bei hohen Drücken die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol und Ethylenglykol sowie ihrer Formiate katalysieren, ist schon seit langem aus der Patentliteratur bekannt¹⁶⁾.

M. Berger^{19,76)} und J. Schlupp^{20,76)} konnten diese Ergebnisse in bezug auf Ausbeute und Selektivität durch Verwendung unpolarer Lösungsmittel beträchtlich verbessern. Als Hauptprodukte erhielten sie 10-20 % Methanol, 20-40 % Ameisensäuremethylester und bis zu 45 % Ethylenglykol. Die Produktzusammensetzung konnte durch Variation von Druck, Temperatur und Katalysatorkonzentration beeinflußt werden.

3.1.1 Einfluß der Reaktionstemperatur

Die Stabilität von Hydridocobalttetracarbonyl, das unter Synthesegasdruck im Gleichgewicht mit Dicobaltoctacarbonyl steht¹⁷¹⁾, ist nach J. Falbe¹⁷²⁾ abhängig von der Temperatur, dem CO-Partialdruck und der Cobalt-Konzentration. So muß bei einer Lösung, die 0.2 Gewichtsprozent Cobalt enthält, mindestens ein CO-Partialdruck von 150 bar bei

200°C und von 400 bar bei 230°C vorliegen, da sonst Katalysatorzersetzung stattfindet¹⁷²⁾.

Die im folgenden beschriebenen Versuche enthielten Reaktionslösungen mit ca. 1.4 Gewichtsprozent Cobalt. Zur Stabilisierung des Hydridocobalttetracarbyls ist bei 230°C dann ein Kohlenmonoxid-Partialdruck von über 800 bar erforderlich, damit keine Cobaltabscheidung auftritt.

Bei allen durchgeführten Versuchen wurde der Gesamtdruck zwischen 2000 und 1850 bar gehalten. Dadurch konnte auch bei längeren Versuchszeiten eine Katalysatorzersetzung verhindert werden.

Abb. 5 verdeutlicht, daß der Synthesegasverbrauch pro Zeit bei einer Versuchsdauer bis zu einer Stunde in einem Temperaturbereich bis 255°C konstant ist. Erst wenn eine Reaktionstemperatur von über 255°C gewählt wird, kann mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Katalysatordeaktivierung festgestellt werden.

Diese Beobachtung kann jedoch nicht durch eine Katalysatorzersetzung erklärt werden. Vielmehr nimmt die prozentuale Cobaltkonzentration im Reaktionsmedium durch die Produktbildung ab. Da im Verhältnis mehr Wasserstoff als Kohlenmonoxid verbraucht wird (vgl. Gleichungen (30)-(32)), steigt außerdem der CO-Partialdruck im Reaktor mit zunehmender Reaktionszeit ständig an, was ebenfalls zu einer Stabilisierung des Katalysators beiträgt.

Eine Zunahme der Polarität des Lösungsmittels wirkt sich auf die cobaltkatalysierte homogene Kohlenmonoxidhydrierung negativ aus¹⁹⁾. Es wird deutlich, daß die entstehenden sauerstoffhaltigen Produkte bei erhöhtem Synthesegasumsatz die Polarität des Reaktionsmediums beeinflussen, wodurch die Aktivität des Katalysators vermindert wird.

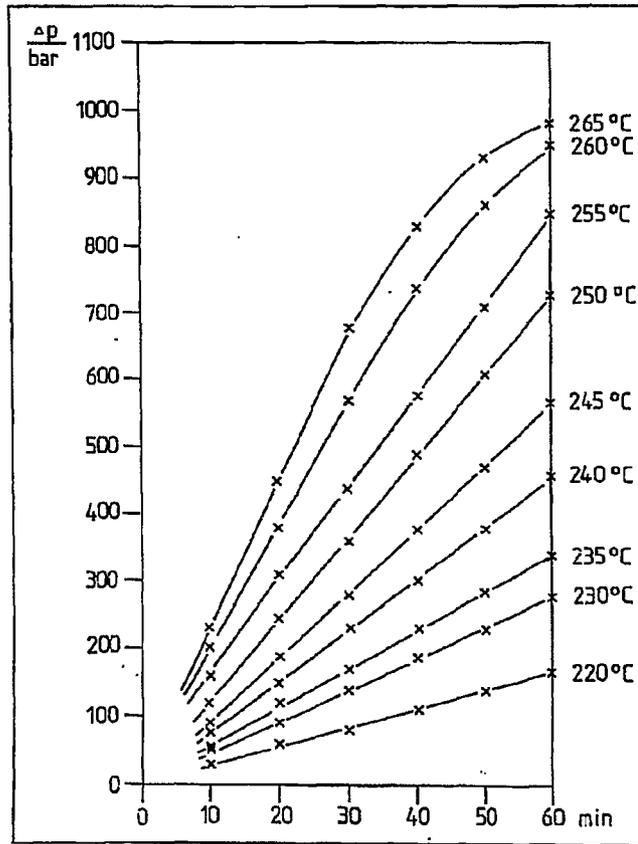
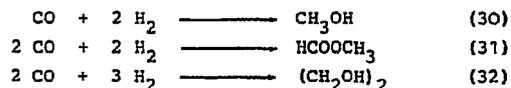


Abb. 5: Druckabfall in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Tabelle 2 (Anhang S. 125) gibt die Selektivitäten der entstandenen Produkte wieder. Danach hat die gewählte Temperatur auch einen entscheidenden Einfluß auf die Produktverteilung.

Um in einer angemessenen Reaktionszeit einen Druckabfall und damit eine Produktzunahme beobachten zu können, muß eine Temperatur von mehr als 220°C gewählt werden. An dieser Stelle sei daran erinnert, daß nahezu alle Autoren, die sich mit der homogenkatalytischen Kohlenmonoxidhydrierung beschäftigten, mit Temperaturen über 200°C arbeiten^{52,55,76,89,93,95,98}.

Ameisensäuremethylester, Methanol und Ethylenglykol sind bei niedrigen Temperaturen die Hauptprodukte. Ihre Bildung wird von den Brutto-Gleichungen (30)-(32) beschrieben.



Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt nach M. Berger^{19,76} bei kürzer werdenden Reaktionszeiten der Methanol-Anteil konstant zu, während die Selektivitäten an Ameisensäuremethylester und Ethylenglykol abnehmen.

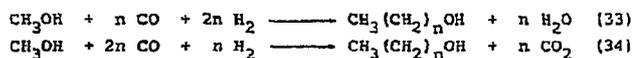
Wie eigene Versuche zeigen, nimmt die Methanol-Selektivität nur bis zu einer Temperatur von 250°C zu (vgl. Abb. 6). Abb. 6 b verdeutlicht, daß bei weiter steigender Reaktionstemperatur die bei 230°C nur in Spuren auftretenden Nebenprodukte Ethanol und n-Propanol zunehmend an Gewicht gewinnen. Bei 265°C und einer Stunde Reaktionszeit sind die Methanol- und Ethanol-Selektivitäten annähernd gleich hoch.

Diese Beobachtung steht nicht im Gegensatz zu den von M. Berger¹⁹⁾ gewonnenen Erkenntnissen. Vielmehr zeigt sich, daß die Summe der primären Monalkohole konstant ansteigt. Durch die bei hohen Temperaturen im Vergleich zu M. Berger¹⁹⁾ länger gewählten Reaktionszeiten nehmen die Folgereaktionen an Bedeutung zu.

Abb. 6 b zeigt den typischen Verlauf einer Konsekutivreaktion, so daß die Bildung des Ethanol und n-Propanol am besten durch die Homologisierung des Methanol erklärt wird. Es kann ausgeschlossen werden, daß diese Verbindungen zu den Primärprodukten der homogenen CO-Hydrierung gehören.

Die Entdeckung, daß unter Synthesegas primäre aliphatische Alkohole in die nächst höheren Alkohole umgewandelt werden können, wurde erstmals in Patenten der BASF¹⁷³⁾ beschrieben. Von I. Wender¹⁷⁴⁾ wurde diese Reaktion auf sekundäre und tertiäre Alkohole sowie Benzylalkohole übertragen und der Begriff der Homologisierung geprägt. Seitdem ist bekannt, daß insbesondere Cobaltverbindungen zu den aktivsten Katalysatoren der Homologisierung gehören.

Die Bildung von Ethanol und n-Propanol wird durch die allgemeinen Brutto-Gleichungen (33) und (34) wiedergegeben:



Mit Cobaltkatalysatoren werden in der homogenen CO-Hydrierung erhebliche Mengen an Wasser gebildet, während eine Kohlendioxidbildung nicht bzw. kaum beobachtet wird. Daher wird die Bildung von Homologisierungsprodukten besser durch Gleichung (33) beschrieben. Es sei darauf hingewiesen, daß auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese die CO₂-Bildung mit Cobaltkatalysatoren vernachlässigbar klein ist⁵⁹⁾.

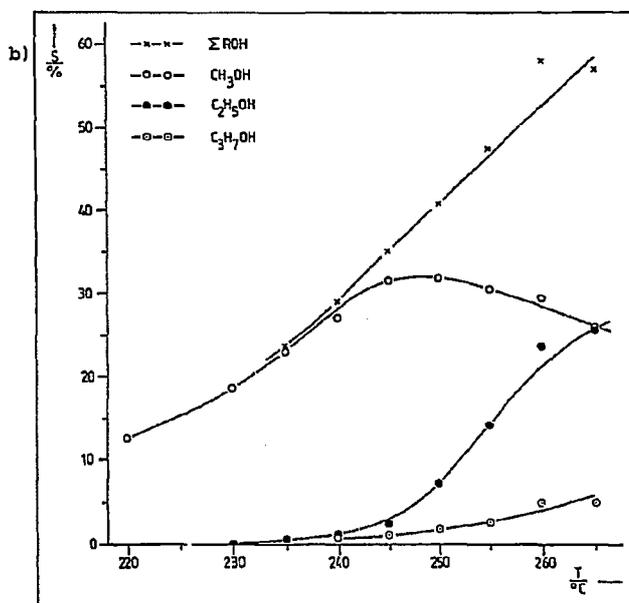
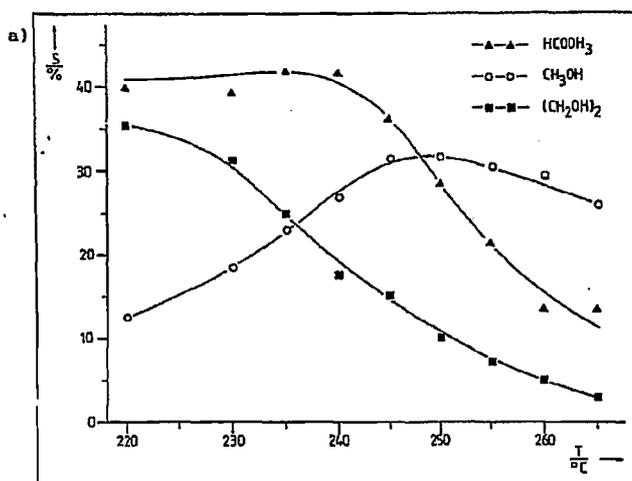


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Produktselektivitäten bei gleich langen Reaktionszeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung von Synthesegas in sauerstoffhaltige Produkte ist proportional zum CO/H_2 -Druckabfall pro Zeit. Durch die Kenntnis der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit nach der dp/dt -Methode bei vorgegebener Reaktionstemperatur lässt sich mit Hilfe des Arrhenius-Diagrammes, das in Abb. 7 wiedergegeben ist, die Brutto-Aktivierungsenergie E_A abschätzen. Sie beträgt für die bei 2000 bar CO/H_2 (1:1) ablaufende homogene cobalt-katalysierte Kohlenmonoxidhydrierung in n-Pentan als Lösungsmittel demnach $105 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 10 \%$ ($25 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 10 \%$), bestimmt in einem Temperaturbereich zwischen 220°C und 265°C .

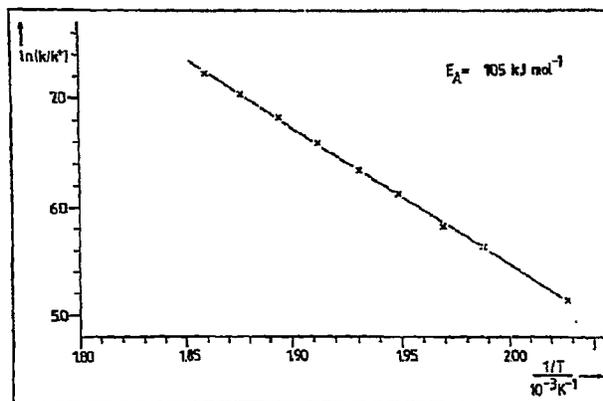


Abb. 7: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten homogenen CO-Hydrierung; $k^+ = \text{bar h}^{-1}$

Angaben über die Aktivierungsenergie für die Übergangsmetallkatalysierte CO-Hydrierung sind bisher kaum bekannt. Nach H.M. Feder⁷⁸⁾ beträgt sie bei Reaktionsbedingungen von 300 bar CO/H₂ in Toluol bzw. p-Dioxan ca. 172 kJ mol⁻¹ (41 kcal mol⁻¹), während sie im System Ru(acac)₃/THF/1300 bar mit ca. 134 kJ mol⁻¹ (32 kcal mol⁻¹) angegeben wird^{52,91)}.

3.1.2 Einfluß des Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Verhältnisses

Bei Reaktionen mit Synthesegas spielt die Gaszusammensetzung eine wichtige Rolle.

Die Produktbildungsrate der Hydroformylierung wird nach G. Natta¹⁷⁵⁾ durch Gleichung (35) wiedergegeben:

$$\frac{d(\text{Aldehyd})}{dt} = k [\text{Olefin}] [\text{Co}] \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}}} \quad (35)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei CO/H₂ = 1:1 unabhängig vom Gesamtdruck. Sie nimmt durch die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks zu und durch einen CO-Partialdruckanstieg ab.

Obwohl die Stöchiometrie der Homologisierung ein CO/H₂-Verhältnis von 1:2 erfordert, wird die höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Verhältnis von 1:1 erzielt¹⁷⁶⁾. CO-reiche Gaszusammensetzungen führen verstärkt zur Bildung von Essigsäure und ihrer Derivate, während H₂-reiche Synthesegase zur geringfügigen Steigerung der Ethanol-Selektivität bei gleichzeitigem Umsatzrückgang beitragen¹⁷⁷⁾.

In der Übergangsmetallkatalysierten Kohlenmonoxidhydrierung wird sowohl die Aktivität des Katalysators als auch die Selektivität der Produkte durch den Gesamtdruck beeinflusst.

Aus den Ergebnissen von J. Schlupp²⁰⁾, H.M. Feder⁷⁹⁾ und D.R. Fahey⁸²⁾ geht übereinstimmend hervor, daß bei sonst konstanten Reaktionsbedingungen in der cobaltkatalysierten CO-Hydrierung die Produktzunahme pro Zeit annähernd proportional zum Synthesegasdruck ansteigt, obwohl die genannten Autoren unterschiedliche Reaktionsbedingungen wählten (36).

$$\frac{d(P_{f1})}{dt} = k P_{CO/H_2}^a \quad (a = 1) \quad (36)$$

In Tabelle 3 (Anhang S. 126) sind die bei unterschiedlichen CO/H₂-Verhältnissen erzielten Ergebnisse zusammengefaßt.

Die in Abb. 8 gezeigte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (dp/dt-Methode) vom H₂- bzw. CO-Partialdruck verdeutlicht, daß zwischen einem Wasserstoffpartialdruck von 500 bis 1400 bar bei einem gleichbleibenden Gesamtdruck von 2000 bar die Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr proportional mit dem H₂- bzw. CO-Partialdruck zu- bzw. abnimmt. Unter Berücksichtigung von Gleichung (36) ergibt sich, daß der Wasserstoffpartialdruck bestimmend für die Produktbildungsrate ist. Die Reaktion verläuft nach annähernd 1. Ordnung bezüglich des Wasserstoff- und 0. Ordnung bezüglich des Kohlenmonoxid-Partialdrucks (37).

$$\frac{d(P_{f1})}{dt} = k P_{H_2}^a \quad (a = 1) \quad (37)$$

Diese Gleichung kann nach H.M. Feder^{75,80)} auch auf Versuche mit p-Dioxan als Lösungsmittel bei 182°C und einem Gesamtdruck < 370 bar übertragen werden.

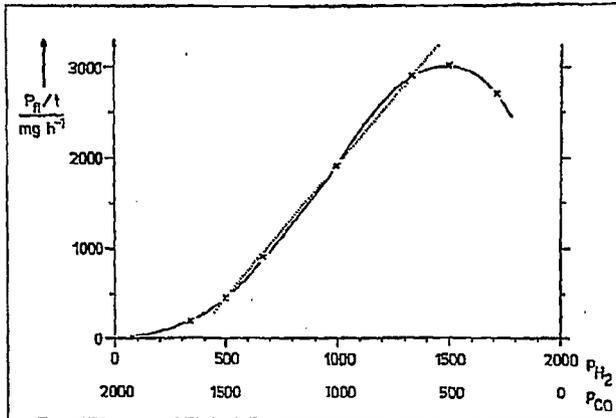


Abb. 8: Abhängigkeit der Produktbildungsrate vom H_2 - bzw. CO -Partialdruck bei konstantem Reaktionsdruck von 2000 bar

Nach M. Berger¹⁹⁾ ändert sich die Produktzusammensetzung bei Variation des CO/H_2 -Verhältnisses von 1:2 bis 2:1 nur unwesentlich.

Dagegen ändern sich die Selektivitäten nach H.M. Feder⁸⁰⁾ in Abhängigkeit von den CO - bzw. H_2 -Partialdrücken wie folgt:

$$\frac{[\text{HCOOCH}_3]}{[\text{CH}_3\text{OH}] + [(\text{CH}_2\text{OH})_2]} = k P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2}^0 \quad (1 \leq a \leq 2) \quad (38)$$

$$\frac{[(\text{CH}_2\text{OH})_2]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} = k P_{\text{CO}}^b P_{\text{H}_2}^c \quad (b, c = 1) \quad (39)$$

Nach den von J. Schlupp²⁰⁾ beschriebenen Ergebnissen gilt in einem Druckbereich zwischen 900 und 2000 bar Gleichung (39) mit $(b+c) = 3$.

Aus Abb. 9 wird die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhältnis ersichtlich. Danach wird bei hohem CO-Partialdruck Ameisensäuremethylester zum Hauptprodukt. Die Ethylenglykol-Selektivität erreicht zwischen einem CO/H₂-Verhältnis von 2:1 bis 1:2 ihren Höhepunkt.

Für die Bildung von Ameisensäuremethylester ist ein Mol H₂ weniger erforderlich als für die Bildung von Ethylenglykol. Folglich ist die Produktverteilung das Resultat der Hydrieraktivität des Katalysators, der bei niedrigem H₂-Partialdruck nur mäßig, bei hohem H₂-Partialdruck hingegen stark hydrierend wirkt.

Diese Ergebnisse stimmen mit der von J.S. Bradley^{52,91)} gezeigten Tendenz überein, wonach mit Rutheniumverbindungen als Katalysatoren durch Erhöhung des H₂-Partialdrucks eine Steigerung des Methanolanteils zuungunsten des Ameisensäuremethylesteranteils erzielt werden konnte. Gleichzeitig kann Gleichung (38) tendenziell bestätigt werden.

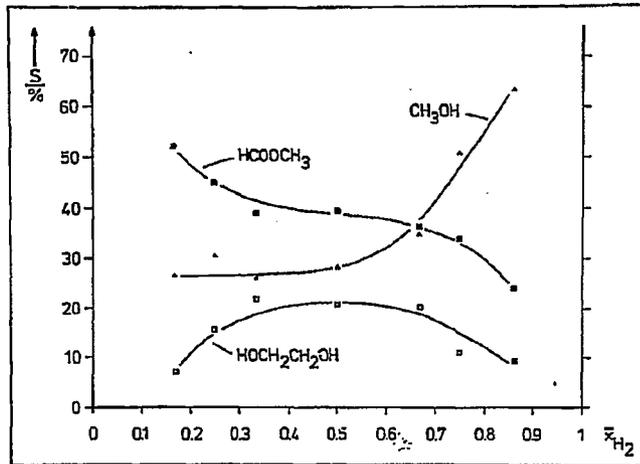


Abb. 9: Abhängigkeit der Produktselektivitäten vom CO/H₂-Verhältnis bei konstantem Reaktionsdruck von 2000 bar

3.1.3 Einfluß von Wasser als Cokatalysator

Die Zugabe von Wasser führt bei der Hydroformylierung durch die Hydrolyse von gebildeten Estern zu erhöhten Korrosionsproblemen¹⁷⁸⁾. Darüber hinaus nimmt der Alkoholanteil der Oxoprodukte auf Kosten der Aldehyde zu¹⁷⁸⁾.

Die von der BASF entwickelte cobaltkatalysierte Methanol-Carbonylierung zur Essigsäure wird in Gegenwart von Wasser durchgeführt, um das Essigsäuremethylester-Gleichgewicht in Richtung Essigsäure und Methanol zu verschieben¹⁷⁹⁾.

Bei der Homologisierung entsteht pro Mol Syntheseprodukt ein Mol Wasser, das die Aktivität des Katalysators kaum beeinflusst.

Die Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen wird bei der Homologisierung von aromatischen primären Alkoholen zur Hauptreaktion¹⁸⁰⁾. Nach neueren Untersuchungen kann die Hydrierate bei Einsatz von Benzylalkohol von 70 % auf etwa 16 % reduziert werden, wenn Wasser zugesetzt wird¹⁸¹⁾.

Gemäß Gleichung (33) entsteht bei der homogenen Kohlenmonoxidhydrierung Wasser durch die als Konsekutivreaktion ablaufende Homologisierung.

Die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Verbindungen wird auf die Hälfte erniedrigt, wenn Wasser anstelle von n-Pentan als Lösungsmittel eingesetzt wird; gleichzeitig nimmt dann auch der Anteil der Homologisierungsprodukte zu¹⁸⁾.

Tabelle 4 (Anhang S. 127) gibt die Ergebnisse wieder, die durch Zugabe von Wasser zur Reaktionslösung vor Versuchsbeginn erzielt worden sind. Anhand der dp/dt - Werte und der nach Versuchsende isolierten Produktmenge ist ersichtlich, daß die Aktivität des Katalysators kaum beeinträchtigt wird, wenn der Reaktionslösung bis zu 10 % Wasser hinzugegeben wird.

Wie Abb. 10 verdeutlicht, sinkt mit vor Versuchsbeginn zugesetzter H_2O -Menge der Anteil an Ameisensäuremethylester. Obwohl der Ameisensäureethylesteranteil davon profitiert, sinkt auch die Summe der Formiate.

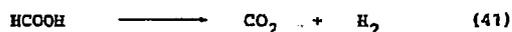
Deutlich nimmt die Summe der C₂-Homologisierungsprodukte zu. Dieses steht in Übereinstimmung mit der sonst bei größeren Umsätzen beobachteten Zunahme an Ethanol und Ameisensäureethylester.

Wenig beeinflusst wird der Anteil an Ethylenglykol und seiner Homologisierungsprodukte, deren Bildungsgeschwindigkeit auch um ein Vielfaches geringer ist als die der Methanolhomologisierungsprodukte (5:58)¹⁸²⁾. Aus der Homologisierung von Methanol ist bekannt, daß Propandiol-1,2 ebenfalls nur als Nebenprodukt gebildet wird.

Auch A. Kiennemann⁹⁰⁾ stellt fest, daß im System Ru(acac)₃/Propanol/1100 bar/205°C die Propylformiatbildung durch Zusatz von Wasser unterdrückt wird.

Die Ergebnisse von H.M. Feder⁷⁹⁾, der durch Zugabe von Wasser zum Lösungsmittel p-Dioxan einen drastischen Rückgang von Methanol, keine Ester, aber einen deutlichen Anstieg der CO₂-Bildung, der Homologisierungsprodukte und des Ethylenglykols beobachtet, sind nur schwer mit den o.a. Versuchen in Einklang zu bringen. Allerdings stehen als Beweis dafür, daß die entstandenen Produkte tatsächlich aus einer CO-Hydrierung und nicht aus einer wasserkatalysierten Umsetzung des p-Dioxans resultieren, ¹³C-Markierungsexperimente noch aus.

Eine geringe Zunahme der sonst kaum beobachteten CO₂-Bildung läßt darauf schließen, daß Wasser neben der Homologisierung auch zur Esterspaltung (40) beiträgt. Anschließend wird die Ameisensäure Übergangsmetallkatalysiert zu CO₂ und H₂ zersetzt (vgl. 183).



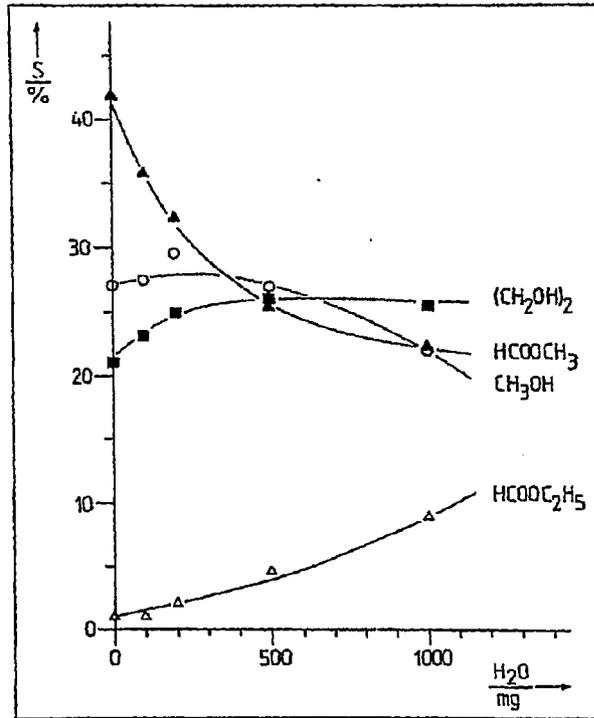


Abb. 10: Abhängigkeit der Produktelektivitäten von einer der Reaktionslösung vor Versuchsbeginn zugesetzten Wassermenge

In polaren Lösungsmitteln ist das Verhältnis der Primärprodukte Methanol, Ameisensäuremethylester und Ethylenglykol zueinander unabhängig von der Zeit⁷⁹⁾. Im Gegensatz dazu steht die Beobachtung, daß bei Toluol als

Lösungsmittel im kontinuierlich durchströmten Reaktor bei einer geringen Verweilzeit fast ausschließlich Ameisensäuremethylester gebildet wird, während die Ethylenglykolselektivität mit zunehmender Verweilzeit ansteigt¹⁸⁴⁾.

Wasser wie auch andere polare Verbindungen stabilisieren demzufolge eine Zwischenstufe, die zur Bildung von Methanol und Ethylenglykol führt bzw. die Entstehung von Ameisensäuremethylester unterdrückt.

3.1.4 Versuche mit phosphinmodifizierten Cobaltkatalysatoren

Eine gezielte Steuerung homogener katalysierter Reaktionen ist durch die Modifizierung des Übergangsmetallkatalysators mit Liganden möglich¹⁸⁵⁾, da diese die sterische und elektronische Umgebung des Zentralatoms beeinflussen.

3.1.4.1 Einfluß verschiedener phosphorhaltiger Liganden

Phosphinmodifizierte Cobaltkatalysatoren werden in der Hydroformylierung im Shell-Prozeß verwendet¹⁷⁸⁾. Sie zeichnen sich durch eine größere Stabilität aufgrund der besseren σ -Donoreigenschaften der Liganden gegenüber Kohlenmonoxid aus, weshalb bei niedrigeren Drücken gearbeitet werden kann. Positiv macht sich auch die Erhöhung des n : i -Verhältnisses der gebildeten Aldehyde bemerkbar.

Die Hydrieraktivität der modifizierten Cobaltkatalysatoren hängt stark von der Basizität der Liganden ab. Der Aldehyd-Anteil im Produktspektrum der Hydroformylierung liegt daher bei Einsatz von Arylphosphinen höher als bei Verwendung von Alkylphosphinen^{186,187)}; im Gegensatz dazu verhält sich die Aktivität¹⁸⁶⁾.

In der homogenen Kohlenmonoxidhydrierung ist der Einfluß von Phosphinen nur selten untersucht worden.

J.S. Bradley^{52,91}) beschreibt, daß durch Zugabe von Triphenylphosphin zum System $\text{Ru}(\text{acac})_3/\text{THF}$ bei 275°C und 1200 bar die Methanol-Selektivität auf Kosten des Ameisensäuremethylester-Anteils von 65 % auf 90 % gesteigert werden kann.

Im System $\text{Co}_2(\text{CO})_8/\text{Tetra glyme}/1800 \text{ bar}/230^\circ\text{C}$ konnte D.R. Fahey⁸¹) zeigen, daß in der Reihe $\text{P}(\text{cy})_3 - \text{P}(\text{O}-\text{o}-\text{tolyl})_3 - \text{P}(\text{Ph})_3$ die Selektivität an Ethanol zuungunsten von Methanol und Ethylenglykol zunimmt. Der CO/H_2 -Umsatz liegt nur bei Einsatz von $\text{P}(\text{cy})_3$ höher als im ligandenfreien Versuch.

Tabelle 5 (Anhang S. 128) gibt die mit phosphorhaltigen Liganden modifizierten Versuche wieder, wobei die Experimente nach fallender Basizität geordnet sind. Die Basizität des Liganden bestimmt die Elektronendichte am Carbonylmetallatom, die ihrerseits wiederum den Grad der Rückbindung zwischen dem Zentralatom und den CO-Liganden beeinflusst¹⁸⁸).

Abb. 11 verdeutlicht, daß die eingesetzten Alkylphosphine zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (dp/dt -Methode) beitragen, während Arylphosphine und Phosphite die Katalyse inhibieren. Der CO/H_2 -Umsatz war bei Verwendung von Phosphiten so gering, daß eine qualitative und quantitative Auswertung nicht vorgenommen werden konnte; darüber hinaus muß die Homogenität dieser Lösungen stark bezweifelt werden.

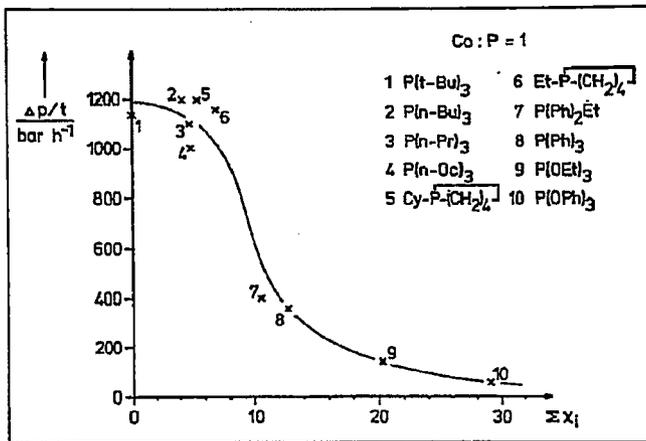
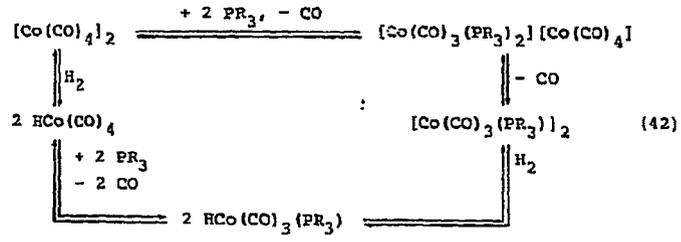


Abb. 11: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen CO-Hydrierung von der Basizität der eingesetzten Liganden (ΣX_1 = Charakterisierung der Basizität von Phosphinen nach C.A. Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 1970, 92, 2953)

Es muß angenommen werden, daß unter Reaktionsbedingungen in Analogie zur ligandenmodifizierten Hydroformylierung¹⁸⁹⁾ ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Cobaltkomplexen vorliegt (42):



Die Ergebnisse können dann über die elektronischen Eigenschaften von Komplex 64 erklärt werden.

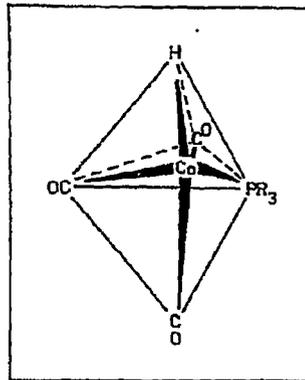


Abb. 12: Postulierter aktiver Komplex 64 in der phosphin-modifizierten cobaltkatalysierten homogenen CO-Hydrierung

Alkylphosphine besitzen gute σ -Donor-, aber nur schlechte π -Akzeptoreigenschaften. Dadurch wird die C-O-Bindung besonders geschwächt, was mit einer CO-Aktivierung übereinstimmt.

Nach den vorliegenden Ergebnissen nimmt die Hydrieraktivität des Katalysators durch Einsatz insbesondere von Alkylphosphinen zu. Gleichzeitig wird die Homologisierungreaktion zu Produkten wie Ameisensäureethylester, Ethanol, *n*-Propanol und Propandiol-1,2 gefördert. Der Anteil der C_2 -Produkte Ethylformiat und Ethanol erhöht sich von 2 auf ca. 30 Gewichtsprozent.

Der Einsatz von \widehat{P} -Verbindungen ist in Abb. 13 und Tabelle 6 (Anhang S. 129) dargestellt.

Mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan als Ligand wird die Produktbildung drastisch herabgesenkt. In diesem Fall konnte wie auch bei Einsatz von Triphenylphosphin und Ethyldiphenylphosphin die Bildung von Cyclohexan nachgewiesen werden, was auf eine Zersetzung der aromatischen Phosphine schließen läßt.

Die eingesetzten Alkyldiphosphine sind in ihrer Aktivität den Alkylphosphinen vergleichbar. Neben einem hohen Synthesegasumsatz fördern sie ebenfalls die Bildung von C_2 -Homologisierungsprodukten. Ein spezieller Chelateffekt konnte mit den eingesetzten \widehat{P} -Liganden nicht beobachtet werden.

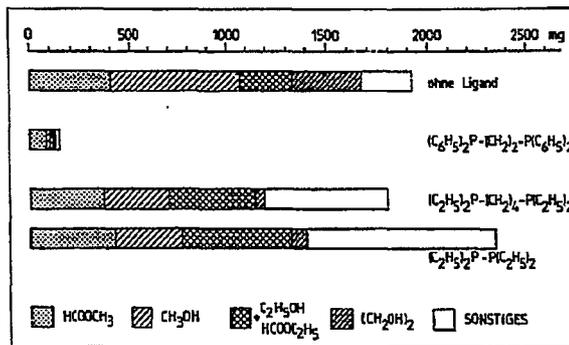


Abb. 13: Einfluß von P-P-Liganden auf die Produktverteilung

3.1.4.2 Variation des Phosphin/Cobalt-Verhältnisses

In der Hydroformylierung kann durch eine Erhöhung des Ligand/Cobalt-Verhältnisses die n:iso-Rate der entstehenden Aldehyde und Alkohole erheblich gesteigert werden^{189, 190}.

Auch J.S. Bradley⁹¹⁾ kann in der rutheniumkatalysierten homogenen Kohlenmonoxidhydrierung die durch Zugabe von Triphenylphosphin erzielte Zunahme des Methanol/Ameisensäuremethylester-Verhältnisses weiter erhöhen, wenn er größere Mengen P(Ph)₃ hinzusetzt.

Die Ergebnisse der eigenen Versuche, in denen das P(n-Bu)₃/Co-Verhältnis von 0 bis 4 gesteigert wurde, sind in Tabelle 7 (Anhang S. 130) wiedergegeben. Dabei erweist sich bereits ein PR₃/Co-Verhältnis von 4 als stark reaktionshemmend. Es muß daher angenommen werden, daß die Bildung mehrfach-phosphinsubstituierter Cobaltcarbonyl-Komplexe die Addition von CO und H₂ an das Zentralatom zu sehr er-

schwert. Deshalb wurde dieses Ergebnis nicht in Abb. 14 aufgenommen.

Abb. 14 verdeutlicht, daß die durch Zugabe äquimolarer Mengen Phosphin erzielte Steigerung der Ethanol-Selektivität weiter erhöht werden kann. Die Summe der primären Alkohole konnte auf 60 Gewichtsprozent auf Kosten der Ester und des Ethylenglykols gesteigert werden. Folglich wurde durch Erhöhung des Ligandenanteils die Hydrieraktivität des Katalysators positiv beeinflusst.

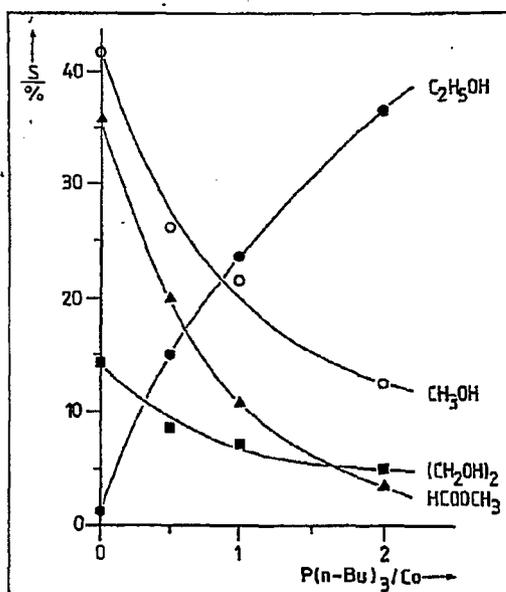


Abb. 14: Abhängigkeit der Produktselektivitäten vom P(n-Bu)₃/Co-Verhältnis

Die Steigerung des Ethanolanteils von 1 auf 37 Gewichtsprozent verdeutlicht, daß der in situ hergestellte Katalysator zwei Funktionen erfüllt: zum einen beschleunigt er die homogene Umsetzung von Synthesegas zu sauerstoffhaltigen Verbindungen, zum anderen trägt er zur Synthese höherer Alkohole bei.

Im Gegensatz zum Rutheniumsystem⁹¹⁾, in dem das Phosphin/Ruthenium-Verhältnis ohne wesentliche Umsatzverminderung bis zu einem Wert von 24 gesteigert werden konnte, wird bei der cobaltkatalysierten homogenen CO-Hydrierung der größte Synthesegasverbrauch bei einem PR_3/Co -Verhältnis von 1 erzielt. Wie Abb. 15 veranschaulicht, führt eine weitere Steigerung der Phosphin/Cobalt-Rate zur Umsatzminderung.

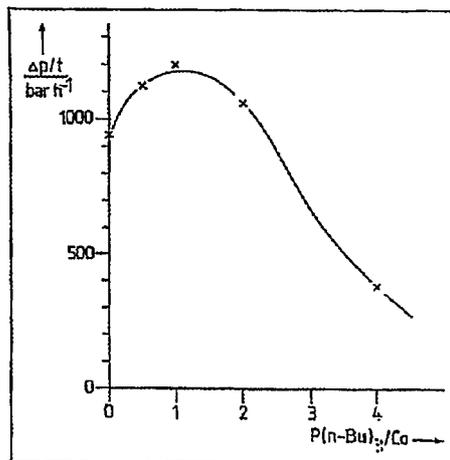


Abb. 15: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der homogenen CO-Hydrierung vom $\text{P}(\text{n-Bu})_3/\text{Co}$ -Verhältnis

3.1.4.3 Variation der Temperatur im System $P(n-Bu)_3/$ $Co_2(CO)_8$

Phosphine als Liganden tragen durch Bildung des in situ gebildeten Hydridocobaltcarbonylphosphin-Komplexes 64 zur Stabilisierung des Katalysators bei. Daher muß im Hydroformylierungs-Prozeß der Shell die Temperatur erhöht werden¹⁷⁸⁾, was einerseits zur Hydrierung der gebildeten Aldehyde zu Alkoholen beiträgt, andererseits das n:iso-Verhältnis der Produkte negativ beeinflusst¹⁹⁰⁾.

In der Homologisierung trägt eine Temperaturerhöhung über 200°C bei 300 bar CO/H_2 zur verstärkten Bildung von Methan¹⁹¹⁾ und zur säurekatalysierten Etherbildung bei.

Die bei Variation der Temperatur in der phosphinmodifizierten cobaltkatalysierten homogenen CO-Hydrierung gefundenen Ergebnisse werden von Tabelle 8 (Anhang S. 131) wiedergegeben. Im Gegensatz zu ligandenfreien Versuchen zeigt sich, daß die Homologisierung auch schon bei niedrigen Temperaturen abläuft. Durch die Zunahme der Temperatur wird die Hydrieraktivität des Katalysators verstärkt, wovon die Methanol- und Ethanol-Selektivitäten profitieren; die Ethylenglykol-Selektivität ist bei ligandenfreien Versuchen bei niedrigen Temperaturen am größten.

Die Bestimmung der Brutto-Aktivierungsenergie wird dadurch erschwert, daß der Synthesegasverbrauch sich nicht proportional zur Reaktionszeit verhält. So nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (dp/dt-Methode) bei den bei 220°C und 230°C durchgeführten Versuchen mit der Zeit zu, während sie bei dem bei 250°C durchgeführten Versuch langsam abnimmt.

Wird nach Arrhenius der natürliche Logarithmus der temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über $1/T$ aufgetragen, so erhält man einen Wert für die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Im niedrigen Temperaturbereich läßt sich eine Brutto-Aktivierungsenergie der Reaktionen von 109 kJ mol^{-1} (26 kcal mol^{-1}) abschätzen, wenn unter Berücksichtigung der augenscheinlich auftretenden Präformierphase die Reaktionsgeschwindigkeit ($\partial p/\partial t$ -Methode) zu Reaktionsende als Bezugsgröße gewählt wird.

Der Kurvenverlauf im Arrhenius-Diagramm der Abb. 16 ist auf eine Desaktivierung des Katalysatorsystems bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen.

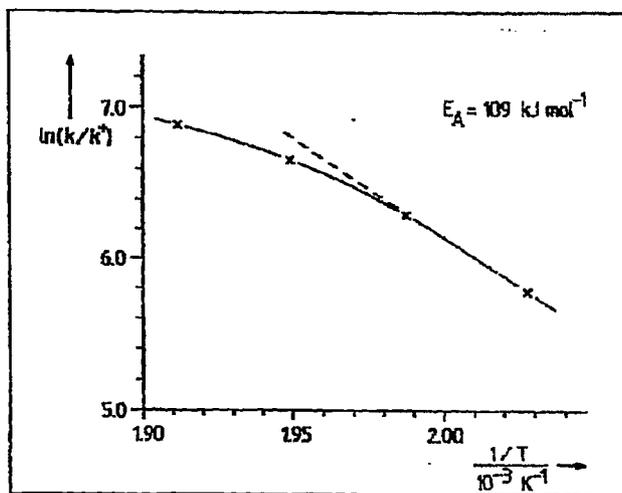


Abb. 16: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der $\text{P}(\text{n-Bu})_3/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -katalysierten homogenen CO-Hydrierung; $p^+ = \text{bar a}^{-1}$

3.1.5 Cobaltkatalysierte Versuche mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen

Durch den Einsatz sauerstoff- und stickstoffhaltiger Verbindungen sollte geklärt werden, welchen Einfluß diese auf die Aktivität und Produktverteilung der cobaltkatalysierten homogenen CO-Hydrierung ausüben.

3.1.5.1 Einsatz von O²-Verbindungen

Die nickelkatalysierte homogene Dimerisierung von α -Olefinen konnte durch Verwendung von Diketonen als zweizählige Liganden zu weitgehend linearen Olefinen gesteuert werden¹⁹²⁾.

Patente beschreiben den Zusatz von sauerstoffhaltigen Verbindungen auch in der Hydroformylierung¹⁹³⁾ und der rhodiumkatalysierten Ethylenglykolsynthese¹⁸⁾ als aktivierend.

Wie in Tabelle 9 (Anhang S. 132) dargestellt, wurden nur solche O²-Verbindungen eingesetzt, die als potentielle Chelatliganden wirksam werden könnten. Auf den Einsatz von Diketonen wurde verzichtet, da angenommen werden muß, daß sie unter den eingehaltenen Reaktionsbedingungen hydriert werden.

Wie auch Abb. 17 verdeutlicht, werden die Produktselektivitäten zu den Hauptprodukten fast nur durch die Nebenreaktionen beeinflusst, die die zugesetzten sauerstoffhaltigen Verbindungen selbst eingehen. Auch die Homologisierung wird kaum gefördert.

Diese Ergebnisse deuten auf eine geringe Neigung der eingesetzten Verbindungen hin, mit dem Katalysator im Sinne einer Ligandensubstitution oder einer Basenreaktion, wie sie insbesondere von Aminen her bekannt ist, zu reagieren.

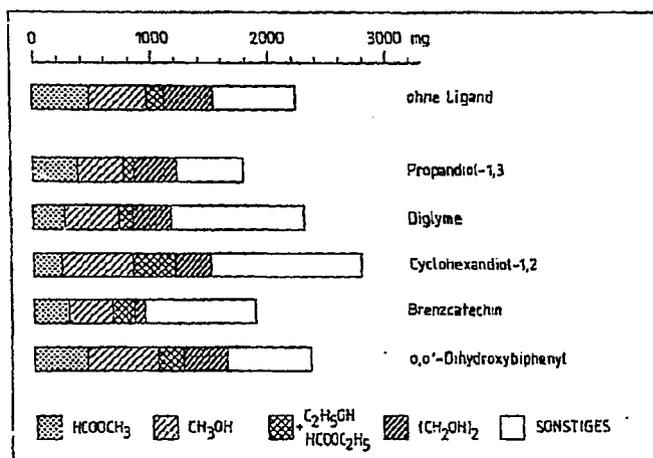


Abb. 17: Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen auf die Produktverteilung

3.1.5.2 Einsatz von Aminen

Bei der cobaltkatalysierten Hydrocarboxylierung bzw. Hydrocarbalkoxylierung von Monoenen läßt sich durch Zusatz von Pyridin oder anderen tertiären Aminen zur Reaktionslösung sowohl eine Ausbeuteverbesserung¹⁹⁴⁾ als auch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit¹⁹⁵⁾ erzielen; eine Umsetzung von konjugierten Dienen zu Carbonsäureestern wird durch Zusatz von Pyridin oder anderer Basen erst ermöglicht¹⁹⁶⁾.

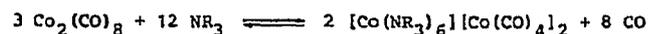
Amine werden in der Homologisierung einerseits als Promotoren beansprucht¹⁹⁷⁾, andererseits wird eine totale Inhibierung bei Zugabe von Tri-n-butylamin zu $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{I}_2$ schon bei einem N/Co-Verhältnis von 1 beobachtet¹⁹⁸⁾.

Die Hydroformylierung wird bei Einsatz von Aminen als Lösungsmittel vollständig inhibiert¹⁹⁹⁾. Dagegen können bestimmte Amine die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen, wenn sie in stöchiometrischen Mengen bezogen auf die Cobaltkonzentration eingesetzt werden²⁰⁰⁾.

Auch die cobaltkatalysierte homogene Kohlenmonoxid-Hydroformylierung wird unter Verwendung von aliphatischen und aromatischen Aminen als Lösungsmittel nach M. Berger¹⁹⁾ völlig inhibiert.

Abb. 18 und Tabelle 10 (Anhang S. 133) geben die Ergebnisse wieder, die durch Einsatz von Aminen in einem N/Co-Verhältnis von 1 gefunden wurden. Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Durchschnitt auf etwa 1/4 des Wertes gesenkt wird, der mit dem unmodifizierten System erzielt wird. Darüber hinaus nimmt der Anteil der Homologisierungsprodukte Ameisensäureethylester und Ethanol zu.

Die Wirkungsweise der Amine kann einerseits über die sogenannte Basenreaktion erklärt werden. Die in Gleichung (43) dargestellte Reaktion wurde von W. Hieber entdeckt²⁰¹⁾ und in der Folgezeit mit O- und N-Basen genauer untersucht.



(43)

Es handelt sich hierbei um eine Disproportionierung, da das formal nullwertige Cobalt in Co^{2+} und Co^- übergeht.

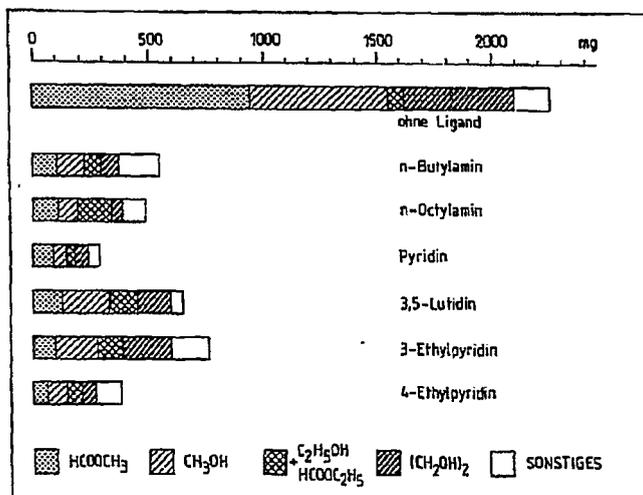
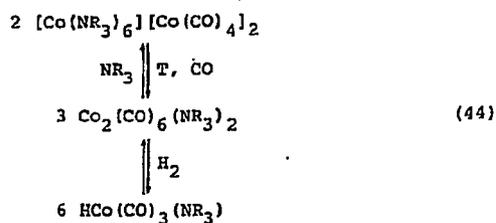


Abb. 18: Einfluß von Aminen auf die Produktverteilung

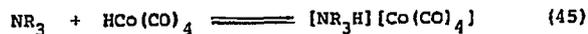
Für Alkohole als Basen konnte A. Bortinger²⁰²⁾ zeigen, daß es sich dabei tatsächlich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Während die Hinreaktion schon bei Raumtemperatur drucklos abläuft, kann durch die Rückreaktion bei 175°C und 100 bar CO-Druck im Falle des Methanols 60 % des eingesetzten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zurückgewonnen werden.

Berücksichtigt man, daß es sich bei Aminen um eine den Phosphinen vergleichbare Substanzklasse handelt, liegt in der Analogie zu Verbindung 64 der Schluß nahe, als aktive Katalysatorspezies bei der aminmodifizierten cobaltkataly-

sierten CO-Hydrierung den Komplex $[\text{HCo}(\text{CO})_3\text{NR}_3]$ zu postulieren. Die geringere Aktivität der Amine wäre dann auf die zum disproportionierten Komplex hin verschobene Gleichgewichtslage (44) zurückzuführen.



Andererseits können Amine aber auch von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ protoniert werden²⁰³, und die verminderte Aktivität kann durch die verringerte Menge an Hydridocobalttetracarbonyl erklärt werden (45).



Nach Abb. 19 und Tabelle 11 (Anhang S. 134) kann durch Erhöhung des Amin/Cobalt-Verhältnisses der Ethanol-Anteil weiter gesteigert werden. Verbunden damit ist ein drastischer Rückgang der Selektivitäten der Primärprodukte Ameisensäuremethylester, Methanol und Ethylenglykol. Durch Reaktion der Amine mit CO/H_2 (vgl. Kap. 3.2.1) nimmt die Nebenproduktbildung zu.

Der Trend der Ergebnisse dieser Versuche wird durch den Einsatz von Diaminen bestätigt.

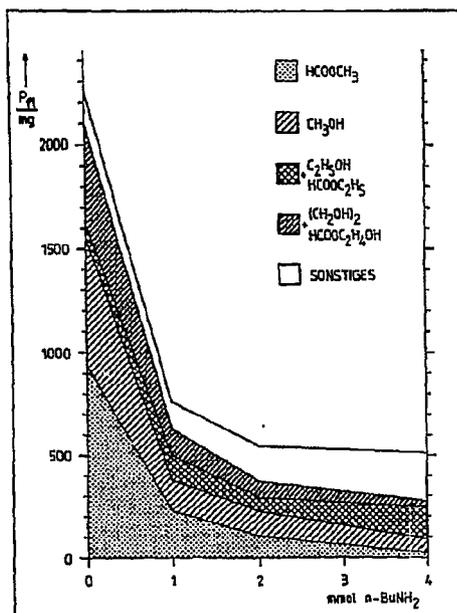


Abb. 19: Einfluß des Amin/Cobalt-Verhältnisses auf die Produktverteilung

3.1.5.3 Einsatz von N⁺O-Verbindungen

In den Patenten der Union Carbide Corp. wird beschrieben, daß der Einsatz von Promotoren wie 2-Hydroxypyridin, o-Phenanthrolin oder Pyridin sich günstig auf die Produktbildungsrate und die Ethylenglykol-Selektivität auswirkt (18,55).

A. Deluzarche⁸⁹⁾ untersuchte diesen Effekt genauer; es zeigte sich, daß beim ligandenfreien $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{acac})$ -katalysierten Versuch nur 5,2 % Ethylenglykol gebildet wurden. Die Ethylenglykol-Selektivität konnte durch 2-Hydroxypyridin auf 67,9 %, durch 3-Hydroxypyridin auf 91,2 % und durch 4-Hydroxypyridin auf 82,4 % gesteigert werden.

In Tabelle 12 (Anhang S. 135) sind die Daten der mit Cobalt unter Zusatz von N° -Verbindungen durchgeführten Versuche aufgelistet. Die Selektivitäten zu den Primärprodukten sind drastisch reduziert worden.

Wie auch aus Abb. 20 hervorgeht, kann durch Zusatz molarer Mengen an N° -Verbindungen der Ethanol- und Ameisensäureethylester-anteil im Produktgemisch erheblich gesteigert werden. So führt beispielsweise der Einsatz verschiedener Aminophenole im System $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ / Toluol / 2000 bar CO/H_2 / 250°C unter Berücksichtigung, daß 60,8 Gewichtsprozent des Ameisensäureethylesters in Ethanol überführt werden könnte, bis zu 47 und von 8-Hydroxychinolin zu 50 Gewichtsprozent Ethanol. Das Verhältnis der C_2/C_1 -Produkte (ohne Diolanteil) nahm bis auf einen Wert von 6:1 zu.

Die Tatsache, daß mit p-Aminophenol ein zu o-Aminophenol vergleichbares Ergebnis erzielt werden kann, verbietet es, von zweizähligen Liganden zu sprechen.

Hingegen wird das Gleichgewicht (44) bei N° -Verbindungen mehr auf der Seite des Substitutionsproduktes liegen, als es bei Verwendung von Aminen der Fall ist. Damit besitzen die N° -Verbindungen bifunktionelle Eigenschaften: der sauerstoffhaltige Teil bewirkt eine erhöhte Konzentration des Substitutionsproduktes; der stickstoffhaltige Teil trägt, ähnlich wie bei Alkylphosphinen beobachtet werden konnte, zur σ -Donorfähigkeit des Liganden bei und fördert damit die Homologisierungsreaktion.

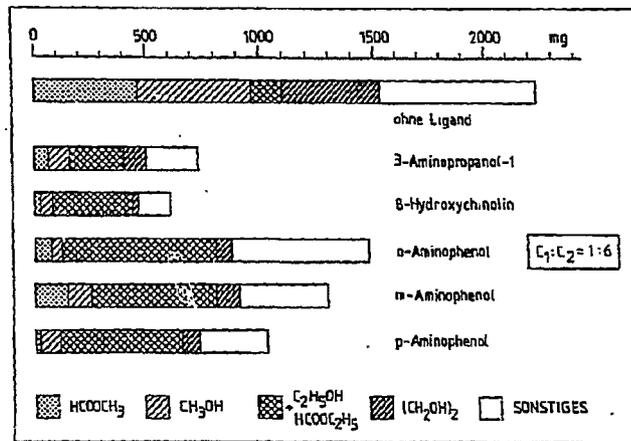


Abb. 20: Einfluß von N^o-Verbindungen auf die Produktverteilung

3.1.5.4 Vergleich zwischen strukturgleichen O^o-, N^o- und Nⁿ-Verbindungen

Wie aus der vergleichenden Übersicht der Abb. 21 hervorgeht, wird die Aktivität des Katalysatorsystems durch den Stickstoff-Anteil im Liganden beeinträchtigt. Diese Desaktivierung ist bei Zusatz von aliphatischen Verbindungen größer als bei Verwendung von aromatischen Substanzen, was auf eine geringere Basizität der letzteren zurückgeführt werden kann.

Stickstoffhaltige Verbindungen tragen verstärkt zur Homologisierung bei. Jedoch darf der Katalysator durch einen N-Uberschuß nicht so sehr in seiner Wirkungsweise gehemmt werden, daß es weder zur Bildung der Primärprodukte noch zu Folgereaktionen kommt. Diese Anforderung können entweder aliphatische Phosphine oder als einzähnige Liganden wirkende N-O-Verbindungen erfüllen.

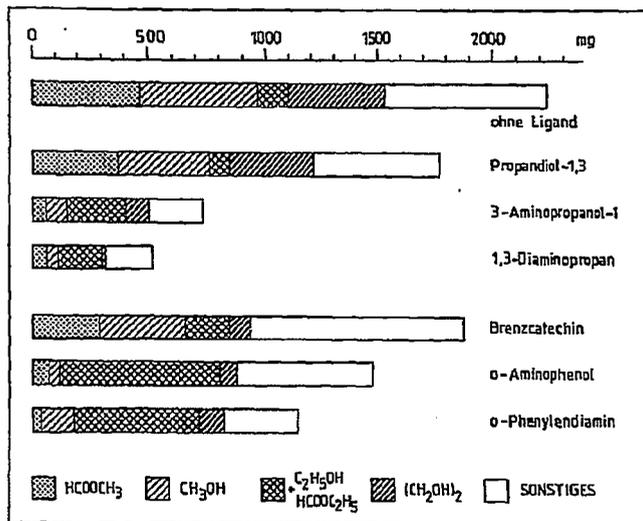


Abb. 21: Einfluß strukturgleicher O-O-, N-O- und N-N-Verbindungen auf die Produktverteilung

3.1.6 Versuche mit anionischen Cobaltclustern

Seit der Weiterentwicklung der homogenen Ethylenglykol-Direktsynthese durch die Union Carbide Corp.¹⁸⁾ werden anionische Cluster als aktive Spezies der rhodiumkatalysierten Kohlenmonoxidhydrifizierung angenommen. Nach H.M. Feder⁷⁸⁾ und J.S. Bradley^{52,91)} liegen bei der cobalt- bzw. rutheniumkatalysierten homogenen CO-Reduktion nur mononukleare Verbindungen als katalytisch aktive Teilchen vor.

Seit den grundlegenden Arbeiten von D.F. Shriver²⁰⁴⁻²⁰⁸⁾ ist bekannt, daß Kohlenmonoxid in Metallcarbonylen mit niedriger CO-Streckschwingung durch Lewis-Säuren aktiviert werden kann. Dieses chemische Verhalten kann auf eine

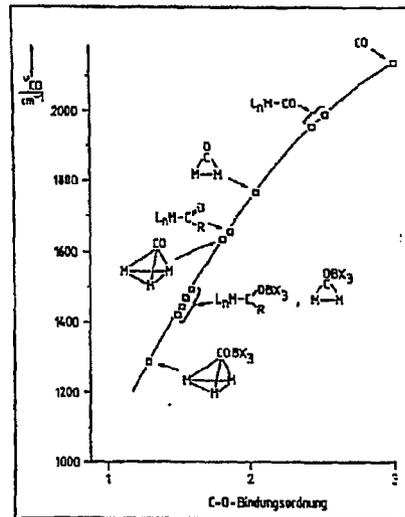
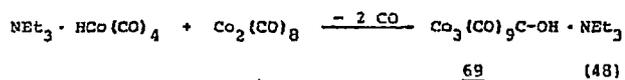


Abb. 22: CO-Streckschwingung in Abhängigkeit von der C-O-Bindungsordnung²⁰⁸⁾



Die C-O-Bindungslänge von 68 besitzt den größten bisher gefundenen Abstand in metallkoordinierten Kohlenmonoxid 212.

Dieser Befund und die beobachtete Produktbildung bei der Umsetzung von Alkyldin-Cobaltcarbonylclustern mit Synthesegas veranlaßten G. Fachinetti et al.¹⁵⁸⁾, die Gegenwart des Cobaltclusters 68 bei der Hydrierung von CO in homogener Phase anzunehmen.

Aus diesen Gründen wurden verschiedene Hexacobaltpentadecacarbonylat-Cluster (70) in die homogene CO-Hydrierung eingesetzt.

Die Grundstruktur dieser Cluster ist in Abb. 23 angegeben²¹³⁾. Der Cluster enthält neben 9 terminal gebundenen CO-Liganden je 3 weitere μ_2 -CO- und μ_3 -CO-gebundene Liganden.

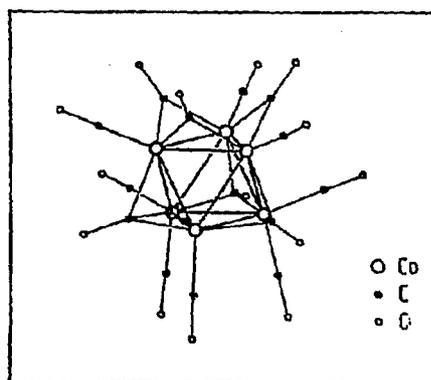


Abb. 23: Struktur von $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ 70²¹³⁾

IR-Messungen unter Reaktionsbedingungen konnten nicht vorgenommen werden. Dennoch muß angenommen werden, daß die Cluster bereits vor oder während der Präformierphase zerfallen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß erneut Cluster bei steigender Temperatur gebildet werden.

Die nach der Methode von P. Chini²¹⁴⁾ dargestellten Cluster eröffneten aber auch die Möglichkeit, dem System Kationen ohne die Gegenwart eines zusätzlichen anionischen Restes hinzuzuführen.

Die bei unterschiedlichen Temperaturen erzielten Ergebnisse sind in den Abb. 24, 25 und den Tabellen 13, 14 (Anhang s. 136, 137) zusammengefaßt.

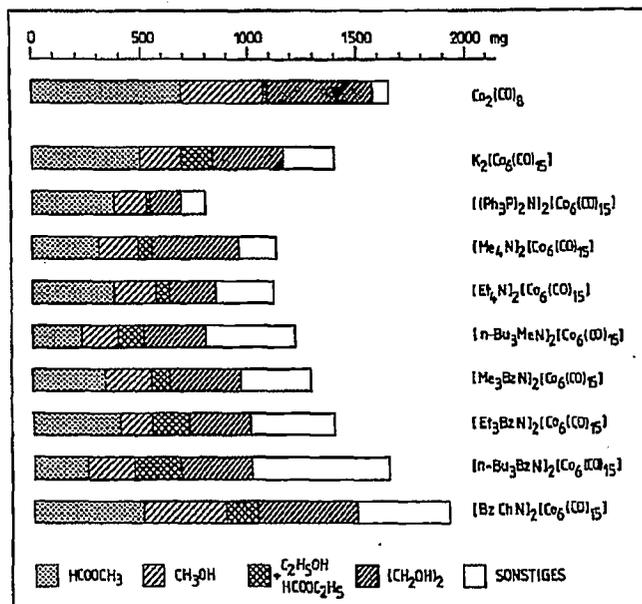


Abb. 24: Beeinflussung der Produktverteilung durch Einsatz von Cobaltclustern bei einer Reaktionstemperatur von 235°C

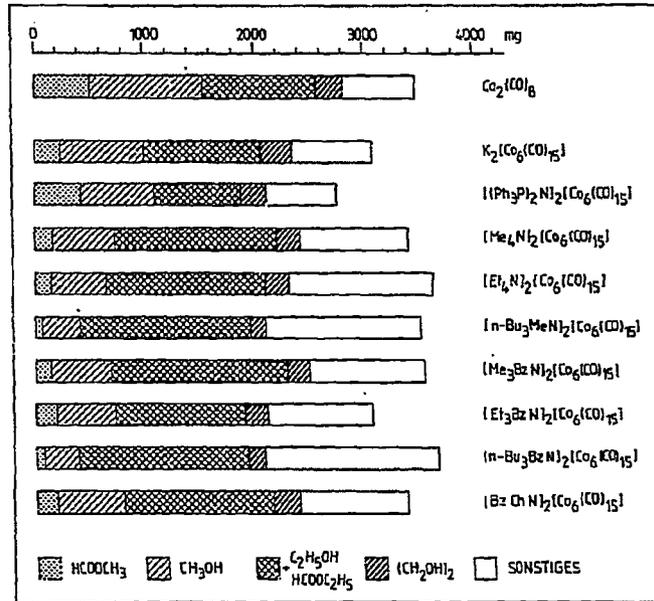


Abb. 25: Beeinflussung der Produktverteilung durch Einsatz von Cobaltclustern bei einer Reaktionstemperatur von 260°C

Den erhaltenen Ergebnissen kann entnommen werden, daß sich Ammoniumcobaltcluster ähnlich wie ein in situ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Aminen hergestelltes Katalysatorsystem verhalten. Die Versuche bestätigen die in Kap. 3.1.5.2 gemachte Annahme, daß Amine unter Reaktionsbedingungen hauptsächlich in ihrer protonierten Form vorliegen.

So verdeutlichen die Abb. 24 und 25 erneut, daß stickstoffhaltige Verbindungen verstärkt zur Homologisierung der primär gebildeten Produkte beitragen. Bei höheren Temperaturen wird die Formiat-Bildung stark zurückgedrängt. Auch hier wird dann Ethanol mit bis über 38 Gewichtsprozent zum Hauptprodukt der Reaktion.

In beiden Fällen zeigt sich die vom $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ als Kation ausgehende Desaktivierung des Katalysatorsystems. Parallelversuche zeigten, daß auch ein aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und den Salzen $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ bzw. Me_4PCl in situ hergestelltes Katalysatorsystem stark in seiner Aktivität eingeschränkt wurde.

3.2 Iridiumkatalysierte Versuche

Seit 1976 haben E.L. Muetterties et al.^{48,49,50} die homogenkatalytischen Fähigkeiten von $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in der Kohlenmonoxid-Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethan, Propan und Isobutan beschrieben. Unklar ist jedoch, ob aufgrund der hohen Temperaturen, dem niedrigen Synthesegasdruck und den geringen Umsätzen nicht eine Komplexzerersetzung stattfand. Sauerstoffhaltige Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

Ausgezeichnete Ergebnisse bezüglich der Bildung sauerstoffhaltiger Produkte, insbesondere auch hinsichtlich der Bildung von Ethylenglykol, haben sich 1979 R.C. Williamson und T. Kobylinski⁹⁹ von der Gulf Research and Development mit $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{acac}$ als Katalysator patentieren lassen. Sie beanspruchen unter Höchstdruckbedingungen Selektivitäten (Mol-Prozent) von 30 % Methanol, 44 % Ethylenglykol und 26 % Ameisensäureester.

Die Korrektheit dieser Ergebnisse mußte jedoch aus folgenden Gründen bezweifelt werden:

1. Die Autoren erzielten in Vergleichsversuchen schlechtere Selektivitäten hinsichtlich Ethylenglykol (13 Mol-Prozent) mit Rhodiumverbindungen, dem in zahlreichen Patenten der Union Carbide Corp.¹⁸⁾ beschriebenen wohl aktivsten und selektivsten System.
2. Auch mit Rutheniumverbindungen fanden die Autoren⁹²⁾ bis zu 66 Mol-Prozent Ethylenglykol, obwohl sich Rutheniumverbindungen bisher nicht^{86,90,91)} bzw. kaum^{76,77)} als Ethylenglykol-bildend erwiesen haben, wenn ohne Zusatz von Säuren oder Iodiden gearbeitet wurde.

Darüber hinaus ist in dem äußerst knapp gehaltenen Patent lediglich ein einziger mit Iridium durchgeführter Versuch beschrieben.

Daher wurde das Ergebnis des Patentversuches⁹⁹⁾ unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen in unserer Hochdruckanlage überprüft. Es konnte jedoch nur eine Ethylenglykol-Selektivität von < 1 Gewichtsprozent festgestellt werden. Methanol und Ameisensäurepropylester ergaben sich als Hauptprodukte bei Verwendung von n-Propanol als Lösungsmittel. Somit wird das Ergebnis des Patentversuches von über 40 Gewichtsprozent Ethylenglykol unwahrscheinlich. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß bereits früher irrtümliche Ergebnisse veröffentlicht worden sind⁸⁹⁾, die auf die Anwesenheit von Rhodiumspuren im schlecht gereinigten Autoklaven zurückzuführen waren⁹⁰⁾.

Neben vereinzelten Anmerkungen, daß Iridiumverbindungen nur sehr gering aktiv in der homogenkatalysierten CO-Hydrierung seien⁸²⁾, muß auf die Ergebnisse von J. Schlupp^{20,76)} hingewiesen werden. Danach lag der Synthesegasumsatz in N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel um das Siebenfache über dem mit Toluol als Lösungsmittel erzielten Wert.

Auch konnte er bis zu knapp 5 % Ethylenglykol unter den Produkten nachweisen. Diese unterschiedlichen Versuchsergebnisse waren Anlaß, die iridiumkatalysierte CO-Hydrierung erneut zu untersuchen.

3.2.1 Einfluß des Lösungsmittels

Da die Polarität des Lösungsmittels oft einen entscheidenden Einfluß auf die homogene CO-Hydrierung ausübt^{76,79}, wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. In den Tabellen 15 und 16 (Anhang S. 138 - 141) sind diese nach steigender Polarität, gemessen als E_T -Wert²¹⁵, angeordnet.

Der Druckabfall Δp ist im allgemeinen ein direktes Maß für den Synthesegasverbrauch; er hängt nach Abb. 26 nicht von der Polarität des Lösungsmittels, sondern eher von dessen Beschaffenheit ab. Neben der Bildung der erwünschten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe kann z. B. eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Produktbildung zum CO/H₂-Verbrauch beitragen. Durch GC/MS-Aufklärung konnten beispielsweise nach Versuchen mit Co₂(CO)₈/Toluol mindestens 6 verschiedene Methylcyclohexylcarbinole, deren Ameisensäureester sowie Methylcyclohexan nachgewiesen werden.

Die Solventien THF, NMP und Tetraethylenglykol werden unter den extremen Reaktionsbedingungen stark angegriffen und größtenteils zersetzt; n-Propanol ist zum Teil instabil (Bildung von Di-n-propylether), wird teilweise zu n-Butanol homologisiert und reagiert auch mit entstehenden Produkten (Transesterifizierung mit Ameisensäuremethylester zu Ameisensäurepropylester, Bildung von Methyl-n-propylether). Nur in den unpolaren Lösungsmitteln n-Pentan, Dekalin und Toluol kann die Bildung von Ethylenglykol nachgewiesen werden.

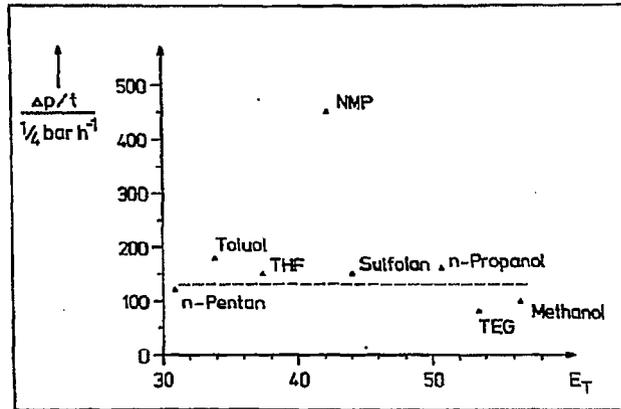
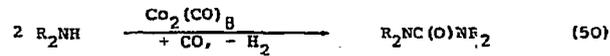
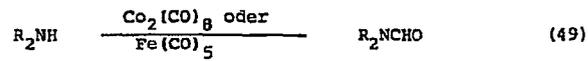


Abb. 26: Einfluß der Polarität des Lösungsmittels²¹⁵⁾ auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Ein stark erhöhter Synthesegasverbrauch wird nur bei Aminen als Lösungsmittel beobachtet. Die Selektivitäten an sauerstoffhaltigen Produkten können jedoch kaum quantitativ bestimmt werden, da durch Reaktion der Amine mit dem Synthesegas zahlreiche Verbindungen entstehen. Seit langem ist beispielsweise die Carbonylierung von Aminen mit Cobalt-²¹⁶⁾ bzw. Eisenverbindungen²¹⁷⁾ bekannt (49,50).

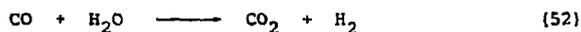


Eine Hydrierung der gebildeten Amide zu Aminen ist sehr wahrscheinlich, da dadurch auch der erhöhte CO_2 -Anteil erklärt werden könnte, der im Restgas nachgewiesen wird (vgl. Tabelle 16).

Im Falle des N-Methylpyrrolidons kann tatsächlich N-Methylpyrrolidin und CO_2 nachgewiesen werden (51).



Diese Reduktion ist ein Beispiel für eine integrierte Wassergasreaktion. Es ist bekannt, daß $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ /Amin-Systeme die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin^{218,219} und die Hydroformylierung von Alkenen^{219,220} mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ katalysieren. Darüber hinaus werden Iridiumverbindungen in alkalischer Ethoxyethanol-Lösung als Katalysatoren für die homogene Wassergasreaktion (52) beschrieben^{221,222}



Nach Tabelle 16 (Anhang S. 140,141) besteht der Hauptteil der gasförmigen Produkte aus CO_2 , während in der Regel der Anteil der Kohlenwasserstoffe (Methan, Ethan) 3 % an den Produkten der Gasphase nicht übersteigt. Ein hoher Synthesegasumsatz tritt immer dann auf, wenn eine größere Bildung an CO_2 beobachtet werden kann.

Das Lösungsmittel n-Pentan hat trotz der geringen Bildungsgeschwindigkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen aus CO/H_2 und der erschwerten Produktisolierung - ein sehr langsames und vorsichtiges Entspannen des Autoklaven ist absolut notwendig, da nur dann die Leichtsieder quantitativ erfaßt werden können - folgende vorteilhafte Eigenschaften:

- Die CO-Hydrierung verläuft homogen.
- Es wird weder eine Umsetzung von Synthesegas mit dem Lösungsmittel noch Lösungsmittelzerersetzung beobachtet.
- Die Bildung sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe aus CO/H₂ verläuft sehr selektiv; der Anteil an CO₂ bzw. CH₄, C₂H₆ ist sehr gering bzw. oft nicht nachweisbar.
- Aufgrund der Bildung von zwei Flüssigphasen ist die Bildung von Ethylenglykol quantitativ bestimmbar.
- Die Trennung der unpolaren Lösungsmittelphase (mit geringen Mengen Ester) von der polaren Phase (insbesondere Methanol) wird durch einen relativ großen Dichteunterschied der beiden Phasen erleichtert.

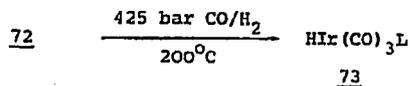
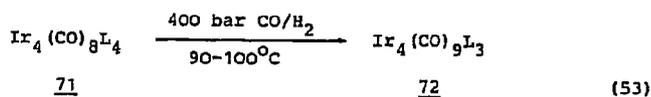
Daher wurden die im folgenden beschriebenen Versuche zur iridiumkatalysierten homogenen Kohlenmonoxidhydrierung vorzugsweise in n-Pentan als Lösungsmittel durchgeführt.

3.2.2 Einfluß P-haltiger Liganden

Wie die ersten in Tabelle 17a (Anhang S. 142) zusammengefaßten Versuche zeigen, steigern das Triphenylphosphin und das Triethylphosphit zwar das Methanol/AME-Verhältnis, beschleunigen die Reaktion von CO/H₂ zu sauerstoffhaltigen Produkten aber kaum. Mit dem eingesetzten Alkylphosphin kann nicht nur die Methanol-Selektivität noch weiter gesteigert werden, auch die Bildungsgeschwindigkeit sauerstoffhaltiger Verbindungen (dp/dt-Methode) nimmt beträchtlich zu.

Unter etwas abgewandelten Reaktionsbedingungen führt auch der Einsatz weiterer Alkylphosphine, wie aus Tabelle 17 b (Anhang S. 142) ersichtlich, zu einer Zunahme der Reaktionsprodukte pro Zeit. Bis zu 99 % der nachgewiesenen Produkte sind C₁-Bausteine, wobei Methanol mit einer Selektivität bis zu 90 % als Hauptprodukt gebildet wird.

Analog zu den phosphinmodifizierten cobaltkatalysierten Versuchen kann die Bildung von 73 als katalytisch aktive Spezies angenommen werden. Unter Hochdruckbedingungen aufgenommene IR-Spektren zeigen, daß der vierfach substituierte Iridiumcluster 71 unter Druck zerfällt²²³):



Die durch Zusatz von Alkylphosphinen verbesserte Hydrieraktivität des Katalysators trägt dann zur bevorzugten Bildung von Methanol bei.

3.2.3 Einfluß von Aminen

Bei der Variation der Lösungsmittel konnte festgestellt werden, daß der Synthesegasverbrauch besonders hoch lag, wenn Amine als Reaktionsmedium eingesetzt wurden. Daher war es naheliegend, das Katalysatorsystem ebenfalls nur durch katalytische Mengen an Aminen zu modifizieren.

3.2.3.1 Einfluß verschiedener Amine

Die in Tabelle 18 (Anhang S. 143) aufgelisteten Ergebnisse sind zusammen mit den durch Zusatz von Phosphinen erhaltenen in Abb. 27 graphisch dargestellt. Die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten erhöhte sich durch Zusatz von Aminen bei gleicher Reaktionsdauer beträchtlich. Gleichzeitig konnte eine Selektivitätsverbesserung des Hauptproduktes Methanol von 53 Gewichtsprozent auf 76 Gewichtsprozent auf Kosten des Ameisensäuremethylester-An-

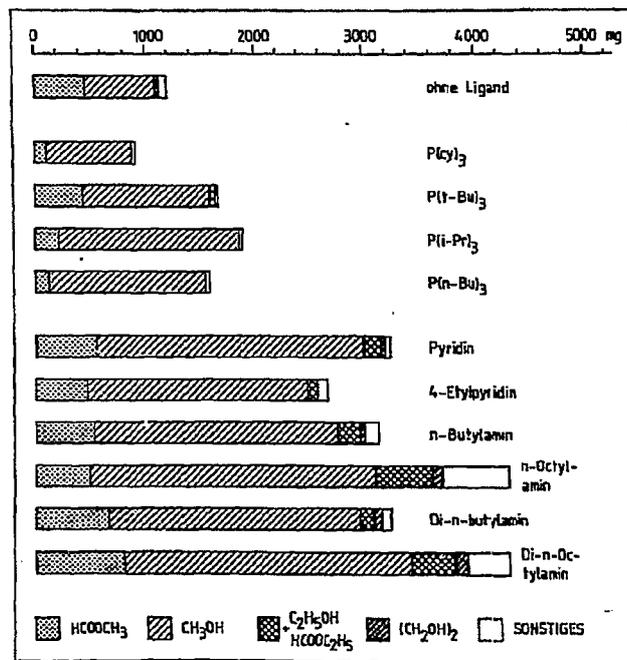


Abb. 27: Einfluß verschiedener Phosphine und Amine auf die Produktbildung iridiumkatalysierter Versuche

teils erzielt werden. Spürbar nahm auch der Anteil an Ethanol zu, dessen Bildung durch Homologisierung von Methanol erklärt werden kann, während der Ethylenglykolanteil relativ konstant blieb.

Tabelle 19 (Anhang S. 144) enthält darüber hinaus Daten über die Zusammensetzung der Gasphase nach Reaktionsende. Aufgrund des hohen Methanolanteils unter den sauerstoffhaltigen Verbindungen fand während der Reaktion eine Erhöhung des CO/H₂-Verhältnisses statt. Weiterhin fällt der hohe CO₂-Anteil und das Vorhandensein von Kohlenwasserstoffen mit Methan als Hauptprodukt im Reaktionsgas auf.

Die Bildung von Kohlendioxid kann über die iridiumkatalysierte homogene Wassergasreaktion (52) erklärt werden^{221, 222}. Da die Homologisierung von Methanol zu Ethanol nur in untergeordnetem Maße verläuft, muß im System eine weitere Möglichkeit der Wasserbildung existieren. Als Grundlage hierfür kann die als Nebenreaktion ablaufende Carbonylierung von Aminen nach Gleichung (49) herangezogen werden. Reduktion des Amids zum Amin, wie sie nach Gleichung (51) bei N-Methylpyrrolidon beobachtet wird, liefert das für die Wassergasreaktion benötigte Wasser. Diese Annahme wird nach Tabelle 19 (Anhang S. 144) von der Beobachtung unterstützt, daß der CO₂-Anteil bei den primären Aminen sehr viel höher liegt als bei den eingesetzten sekundären und tertiären Aminen.

Weiterhin läßt Tabelle 19 den Schluß zu, daß die Kohlenwasserstoffbildung in Korrelation steht zur CO₂-Bildung. Eine CO-unterstützte hydrierende Spaltung der nach CO-Insertion (49) und Reduktion (51) entstandenen Methylamine würde eine Beziehung zwischen CO₂- und Methanbildung herstellen (54).



Die Entstehung von Formamiden aus Kohlenmonoxid und tertiären Aminen ist bekannt²²⁴⁾. Somit ist die Kohlenwasserstoffbildung über eine homogene CO-Hydratierung erklärbar, auch wenn eine heterogene Reaktion nicht ausgeschlossen werden kann.

Da mit Hilfe von Aminen die Aktivität der Iridiumkatalysierten Versuche gesteigert werden konnte, wurde ein in situ aus n-Octylamin und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ hergestelltes Katalysatorsystem näher untersucht.

3.2.3.2 Einfluß des n-Octylamin/Iridium-Verhältnisses

Weitere Versuche sollten klären, inwieweit sich eine Veränderung des Amin/Iridium-Verhältnisses auf die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte auswirkt.

Abb. 28 und Tabelle 20 (Anhang S. 145) verdeutlichen, daß durch weitere Zugabe von n-Octylamin nur noch eine geringfügige Verbesserung der Ausbeute an sauerstoffhaltigen Verbindungen erzielt werden konnte. Gleichzeitig wurde die Homologisierung von Methanol zu Ethanol gefördert. Bei Verwendung von n-Octylamin als Lösungsmittel ($\text{M}/\text{Ir} = \text{ca. } 120$) nahm die Summe der entstandenen Nebenprodukte ein so hohes Ausmaß an, daß eine eindeutige Zordnung von aus Synthesegas entstandenen Produkten nicht mehr möglich war.

Durch die Erniedrigung der Temperatur gegenüber den bisher beschriebenen Iridiumkatalysierten Versuchen konnte auch die CO_2 -Bildung zurückgedrängt werden, wie aus Tabelle 21 (Anhang S. 146) hervorgeht. Um die vom Liganden ausgehenden Nebenreaktionen einzuengen, wurden die weiteren Versuche mit einem n-Octylamin/Iridium-Verhältnis von 1 durchgeführt.

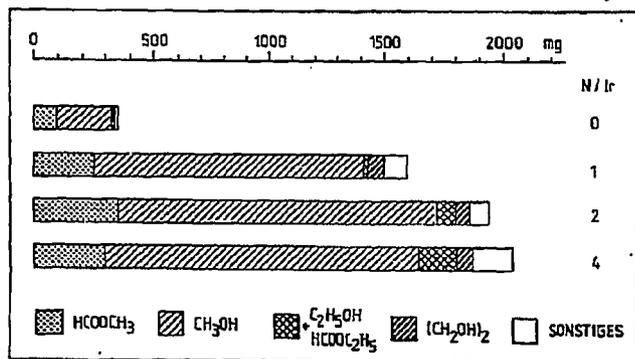


Abb. 28: Abhängigkeit der Produktverteilung vom n-Octylamin/Iridium-Verhältnis

3.2.3.3 Einfluß des Reaktionsdruckes im System n-Octylamin/Ir₄(CO)₁₂

In der cobaltkatalysierten homogenen Kohlenmonoxid-Hydrogenierung kann die Produktselektivität maßgeblich durch den Reaktionsdruck beeinflusst werden^{76,82}. Die bei verschiedenen Drücken mit dem aus n-Octylamin und Ir₄(CO)₁₂ in situ dargestellten Katalysatorsystem erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 22 und 23 (Anhang S. 147, 148) aufgeführt.

Abb. 29a verdeutlicht den Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Selektivitäten der sauerstoffhaltigen Produkte. Mit steigendem Druck sinkt der Methanolanteil, während die Anteile von Ameisensäuremethylester, Ethylenglykol und Ethanol

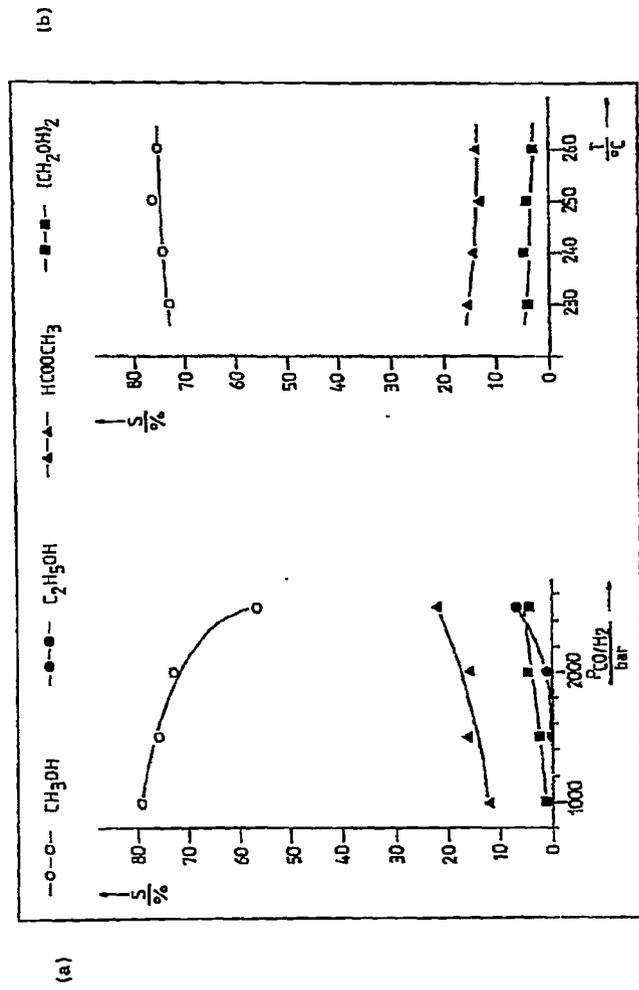


Abb. 29: Einfluss (a) des Reaktionsdruckes und (b) der Temperatur auf die Produktverteilung aminmodifizierter Iridiumkatalysierter Versuche

zunehmen. Die Beobachtung steht im Einklang mit der Erwartung, daß bei steigendem Druck die Produkte, die sich durch CO-Insertion erklären lassen, in verstärktem Maß gebildet werden.

Bei der cobaltkatalysierten CO-Hydrierung durchläuft der Ameisensäuremethylesteranteil bei ca. 1500 bar ein Maximum⁷⁶⁾. Hingegen wird ein vom Reaktionsdruck abhängiges Methylformiat-Maximum im n-Octylamin/Ir₄(CO)₁₂-System bis 2500 bar nicht beobachtet.

In Abb. 30 ist die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der sauerstoffhaltigen Verbindungen vom Reaktionsdruck aufgetragen.

Nach den Ergebnissen von J. Schlupp²⁰⁾ und D.R. Fahey⁸²⁾ wächst der Synthesegasumsatz der cobaltkatalysierten Kohlenmonoxidhydrierung proportional zum Reaktionsdruck. Hingegen besteht zwischen Umsatz und Reaktionsdruck der rhodiumkatalysierten CO-Reduktion eine exponentielle Abhängigkeit⁸²⁾. Diese Beziehung führt D.R. Fahey⁸²⁾ auf ein druckabhängiges Gleichgewicht zwischen in Lösung vorliegenden Rhodiumclustern zurück, so daß die Zusammensetzung der Rhodiumkomplexe vom gewählten Reaktionsdruck bestimmt wird.

Die nach Abb. 30 im System n-Octylamin/Iridium ebenfalls vorliegende exponentielle Abhängigkeit der Katalysatoraktivität vom Druck wäre demnach ebenfalls ein Indiz dafür, daß Iridiumcluster unter Reaktionsbedingungen vorliegen.

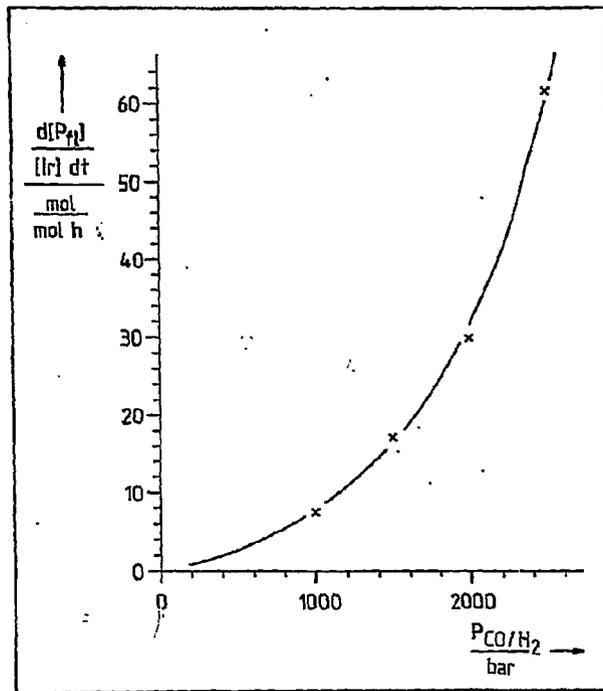


Abb. 30: Abhängigkeit der Katalysatoraktivität des Systems n-Octylamin/ $Ir_4(CO)_{12}$ vom Gesamtdruck

3.2.3.4 Einfluß der Reaktionstemperatur im System
n-Octylamin/Ir₄(CO)₁₂

Bei cobaltkatalysierten Versuchen lassen sich die Selektivitäten der entstandenen Produkte durch Änderung der Temperatur erheblich beeinflussen (vgl. Kap. 3.1.1); während bei erhöhter Temperatur bevorzugt primäre Alkohole gebildet werden, treten bei niedriger Temperatur verstärkt Ameisensäuremethylester und Ethylenglykol auf.

Die Selektivitäten dieser drei Hauptprodukte lassen sich, wie Abb. 29b und die Tabellen 24 und 25 (Anhang S. 149, 150) verdeutlichen, bei der iridiumkatalysierten homogenen Kohlenmonoxid-Hydrierung durch Variation der Temperatur in einem Bereich von 230-260°C kaum beeinflussen, wenn die Versuche nach vergleichbarem Synthesegasverbrauch abgebrochen werden. Wird hingegen bei einer Temperatur von 260°C eine längere Reaktionszeit gewählt, so kann auch hier verstärkt eine Homologisierung der primär gebildeten C₁-Produkte beobachtet werden.

Wie auch bei den vorher beschriebenen iridiumkatalysierten Versuchen wurde beobachtet, daß bei konstanten Reaktionsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit (dp/dt-Methode) mit der Zeit zunimmt. Diese Erscheinung läßt den Schluß zu, daß durch Bildung der sauerstoffhaltigen Produkte die Polarität des Lösungsmittels im Hinblick auf die Aktivität des Katalysators beeinflußt wurde. Daher wurde in einem Vergleichsversuch der anfänglichen Katalysatorlösung Methanol, das als Hauptprodukt der Reaktion gebildet wird, hinzugesetzt. Doch auch in diesem Versuch konnte eine Induktionsphase beobachtet werden. Sie war jedoch kürzer als in den Versuchen ohne Methanol-Zugabe.

Daher muß angenommen werden, daß trotz der Präformierphase der Katalysatorlösung bei 150°C bei Erreichen der Reaktionstemperatur die katalytisch aktive Spezies nicht in vollem Umfang vorliegt.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie wird durch die Zeitabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erschwert. Der Synthesegasverbrauch pro Zeit nimmt erst nach einem Druckabfall von ca. 350 bar einen konstanten Wert an. Trägt man nach Arrhenius diesen Wert als natürlichen Logarithmus über $1/T$ auf, so ergibt sich nach Abb. 31 für die Bruttoaktivierungsenergie E_A ein ungefährer Wert von $102 \text{ kJ mol}^{-1} \pm 10 \%$ ($24 \text{ kcal mol}^{-1} \pm 10 \%$). Die Bruttoaktivierungsenergie für das System n-Octylamin/ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ liegt somit in der gleichen Größenordnung wie für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Katalysator.

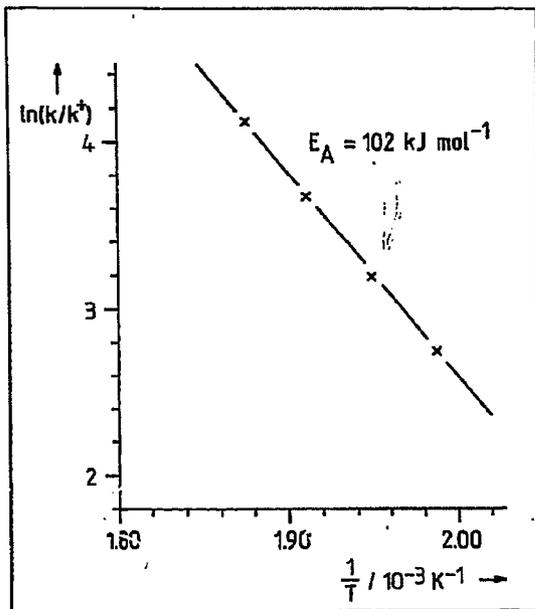


Abb. 31: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Systems n-Octylamin/ $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$; $k^+ = \text{bar h}^{-1}$

3.2.4 $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator

Halogenverbindungen als Promotoren sind in zahlreichen Reaktionen mit Synthesegas von großer Bedeutung. So konnte in der cobaltkatalysierten Homologisierung von Alkoholen eine drastische Aktivitätssteigerung durch Iodpromotoren erzielt werden²²⁵⁾. Auch in der Übergangsmetallkatalysierten Carbonylierung von Methanol zur Essigsäure sind Halogenverbindungen ein wesentlicher Bestandteil des Katalysatorsystems²²⁶⁾. HI oder Alkyliodide katalysieren in Verbindung mit Rutheniumverbindungen ebenfalls die in jüngster Zeit verstärkt untersuchte Homologisierung von Carbonsäuren²²⁷⁻²²⁹⁾.

Auch in die homogene Hydrierung von Kohlenmonoxid sind Halogenverbindungen eingesetzt worden. Es gelang B.D. Dombek⁹⁸⁾ durch Zusatz von Kaliumhalogeniden zu Rutheniumverbindungen, Synthesegas hauptsächlich zu Methanol, Ethanol und Ethylenglykol umzusetzen. In der cobaltkatalysierten Reaktion führte der Zusatz von NaI zu einem starken Anstieg des Essigsäuremethylesteranteils bei gleichzeitiger Aktivitätsminderung²⁰⁾.

Aus diesen Gründen war es naheliegend, Iridiumhalogenide einzusetzen. Abb. 32 und Tabelle 26 (Anhang S. 151) geben den Einfluß der Temperatur auf die Produktselektivitäten bei Verwendung von $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysator wieder. Niedrige Temperaturen begünstigen die Bildung von Ethylenglykol. In dieser Reihe konnte die Ethylenglykol-Selektivität gegenüber den bisher beschriebenen Versuchsergebnissen bis auf 11,3 Gewichtsprozent gesteigert werden. Wie auch bei den cobaltkatalysierten Versuchen nimmt der Methanolanteil mit steigender Temperatur zu.

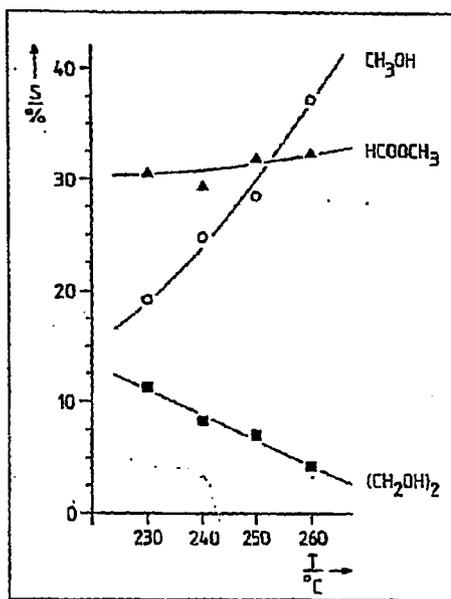


Abb. 32: Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktionstemperatur bei Einsatz von $\text{IrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Katalysatorkomponente

3.3 Rutheniumkatalysierte Versuche

Zu Beginn der vorliegenden Dissertation lagen sehr unterschiedliche Ergebnisse über die mit Rutheniumverbindungen durchgeführten Versuche vor.

A. Deluzarche⁸⁹⁾ beschrieb Selektivitäten von über 24 % Ethylenglykol, während J.S. Bradley^{52,91)} bei niedrigeren Drücken nur die Bildung von C₁-Produkten beobachten konnte. Auch von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp^{76,77)} wurde fast ausschließlich die Bildung von Methanol und Ameisensäuremethylester mit Ru₃(CO)₁₂ als Katalysatorkomponente beschrieben.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse waren Anlaß, die rutheniumkatalysierte CO-Hydrierung erneut zu untersuchen.

3.3.1 Einfluß des Lösungsmittels

Der Einfluß der Polarität bzw. der Beschaffenheit des Lösungsmittels auf die Übergangsmetallkatalysierte Kohlenmonoxid-Hydrierung ist von einigen Autoren^{76,79)} beschrieben worden (vgl. auch Kap. 3.2.1).

In Tabelle 27 (Anhang S. 152) und Abb. 33 sind die bei Einsatz von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität erhaltenen Versuchsergebnisse aufgezeigt. Danach ist es möglich, durch Erhöhung der Polarität des Reaktionsmediums das Methanol/Ameisensäuremethylester-Verhältnis zu steigern. Gleichzeitig nimmt die Aktivität des Katalysatorsystems mit steigendem E_T-Wert²¹⁵⁾ zu. Unter Reaktionsbedingungen liegt nach J.S. Bradley^{52,91)} und R.B. King⁸⁶⁾ die mononukleare Verbindung Ru(CO)₅ vor, deren Bildung von R. Whyman²³⁰⁾ unter einem Druck von 80 bar CO bei 150°C aus Ru₃(CO)₁₂ beschrieben wird.

Es zeigte sich erneut, daß die gewählten polaren Lösungsmittel den extremen Reaktionsbedingungen kaum standhalten. Außer den Produkten, die auf eine Reaktion des Lösungsmittels zurückzuführen waren, entstanden fast nur die C₁-Verbindungen Methanol und Ameisensäuremethylester.

Damit konnten die vorher von W. Keim^{76,77)}, J.S. Bradley^{52,91)} und R.B. King⁸⁶⁾ erzielten Ergebnisse bestätigt werden, nach denen Rutheniumverbindungen bei Abwesenheit von Halogenen und Carbonsäuren kaum zur C₂-Bildung beitragen.

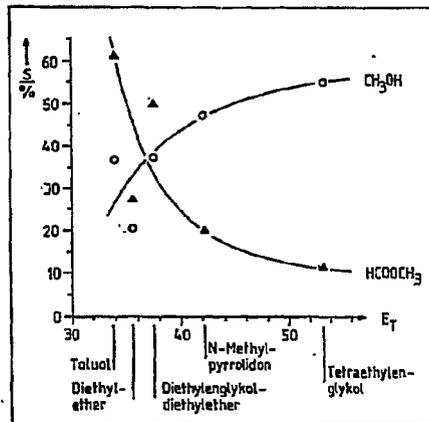


Abb. 33: Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Produktbildung rutheniumkatalysierter Versuche

3.3.2 Einfluß von 2-Hydroxypyridin als Ligand

A. Deluzarche hatte seine inzwischen widerrufenen Versuche mit Ru₃(CO)₁₂ und 2-Hydroxypyridin als Ligand in Tetraethylenglykoldimethylether als Lösungsmittel durchgeführt⁸⁹⁾.

In Anlehnung an diese Versuche wurde im Zuge dieser Arbeit Ru₃(CO)₁₂ ebenfalls mit 2-Hydroxypyridin in Diethylenglykoldiethylether als Lösungsmittel eingesetzt. Das Ergebnis verdeutlichen Abb. 34 und Tabelle 28 (Anhang S. 153).

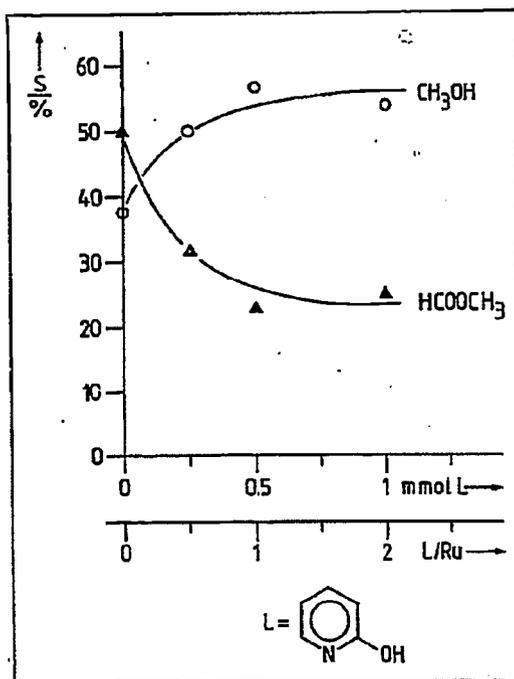


Abb. 34: Einfluß des 2-Hydroxypyridin/Ruthenium-Verhältnisses auf die Produktbildung

Durch Erhöhung des Ligand/Ruthenium-Verhältnisses konnte eine Steigerung der Selektivität an Methanol auf Kosten des Ameisensäuremethylesters erzielt werden. Das Verhältnis dieser beiden C₁-Produkte zueinander konnte in der gleichen Richtung von J.S. Bradley⁹¹⁾ durch Zusatz von Triphenylphosphin beeinflusst werden.

Weitere Versuche mit Rutheniumverbindungen als Katalysatoren wurden aufgrund der Veröffentlichungen von J.S. Bradley^{52,91)} und R.B. King⁸⁶⁾ nicht durchgeführt.

3.4. Versuche mit Dicobaltoctacarbonyl und Trirutheniumdodecacarbonyl als binetallischem Katalysatorsystem

Cobalthaltige gemischtmetallische Cluster sind in letzter Zeit verstärkt bei der Homologisierung von Methanol zu Ethanol untersucht worden.

So konnte die Selektivität an Ethanol erheblich durch Einsatz von gemischtmetallischen Cobalt-Ruthenium-Carbonylclustern²³¹⁾ und der Methanolumsatz durch Eisen-Cobalt-Carbonylcluster²³²⁾ gesteigert werden. IR-spektroskopische Daten weisen darauf hin, daß zumindest der zuletzt genannte Cluster unter Reaktionsbedingungen zerfällt.

In Tabelle 29 (Anhang S. 154) und Abb. 35 sind die unter gleichzeitigem Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ erzielten Ergebnisse wiedergegeben. Auf die Darstellung gemischtmetallischer Cluster wurde verzichtet, da bekannt ist, daß sie sich bei Temperaturen bis 50°C und 1 bar CO zersetzen²³³⁾.

Abb. 35 legt die Vermutung nahe, daß die entstandenen Produktselektivitäten auf die Wirkungsweise der einzelnen Übergangsmetallicarbonyle zurückgeführt werden können. Auch dieses Ergebnis ist somit ein Hinweis darauf, daß bei Verwendung von Ruthenium- und Cobaltverbindungen als Katalysatoren die Aktivität nicht auf dem Vorliegen von Clustern beruht.

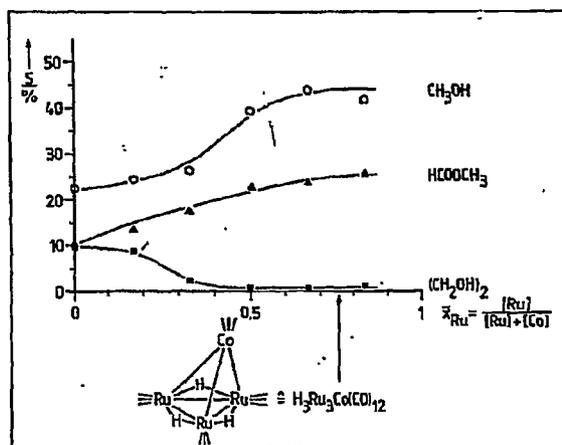


Abb. 35: Beeinflussung der Produktbildung durch bimetalliche Cobalt/Ruthenium-Katalyse

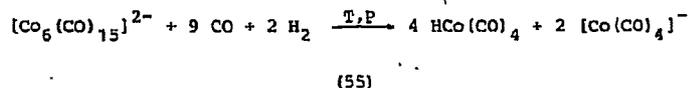
3.5 Mechanismus der cobaltkatalysierten homogenen Kohlenmonoxidhydrierung

Fundamentale Unterschiede bestehen zwischen der homogen und der heterogen ablaufenden Kohlenmonoxidhydrierung. Beispielsweise können heterogene Rutheniumkontakte Synthesegas zu Polymethylen umwandeln²³⁴⁾, während bei Einsatz von gelösten Rutheniumverbindungen fast nur die C₁-Produkte Methanol und Ameisensäuremethylester gebildet werden (vgl. Kap. 3.3).

Bei der homogenen Umsetzung von Synthesegas zu sauerstoffhaltigen Produkten wurden bisher die höchsten Reaktionsgeschwindigkeitsraten und besten Selektivitäten an Ethylenglykol bei Verwendung von Rhodiumverbindungen¹⁸⁾ erzielt.

Von R.L. Pruett⁵⁵⁾ wird für diese Reaktion ein Cluster-Mechanismus postuliert. Die Annahme wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen gestützt, nach denen zahlreiche anionische Cluster (vgl. (7)-(14)) unter hohen Synthesegasdrücken nachgewiesen werden konnten.

Daher wurden auch in dieser Arbeit anionische Cobalt-Cluster synthetisiert und als Katalysatoren in die homogene CO-Hydrierung eingesetzt. Die Ergebnisse legen nahe, daß die Cluster unter Reaktionsbedingungen zerfallen (55):



Diese Vermutung wird auch von den durch gleichzeitigen Einsatz von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Katalysatorkomponenten erzielten Ergebnissen gestützt.

Unter den für die homogene CO-Hydrierung vorgeschlagenen Mechanismen seien zwei nur am Rande erwähnt:

Ein auf der Bildung von Radikalen beruhender Vorschlag wurde auf Grund von kinetischen Betrachtungen zurückgezogen⁸⁰⁾. Der von I. Wender¹⁵¹⁾ vorgeschlagene Dimerisierungs-Mechanismus (vgl. Kap. 2.3.3) beschreibt zwar die Bildung von Ethylenglykol, versagt aber bei der Erklärung der anderen Produkte.

Weitere Vorschläge befassen sich mit Formaldehyd-Zwischenstufen. Von D.R. Fahey⁸²⁾ wird angenommen, daß freies Formaldehyd in geringen Mengen unter Reaktionsbedingungen vorliegt, während nach H.M. Feder und J.W. Rathke^{79,80)} η^2 -gebundenes Formaldehyd in einem monometallischen Cobaltkomplex vorliegt. Schließlich postulieren W. Keim, M. Berger und J. Schlupp^{76,77)} eine bimetallische Zwischenstufe mit

einem ($\mu\text{-CH}_2\text{O}$)-Liganden (21).

Der von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp^{76,77)} aufgestellte Mechanismus beruht auf der Beobachtung, daß bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration die Selektivitäten an Methanol und Ethylenglykol auf Kosten des Ameisensäuremethylester-Anteils zunehmen. Dabei wurden bei gleich langen Reaktionszeiten unterschiedliche Synthesegasumsätze in Kauf genommen. Spätere Ergebnisse, die erst durch die Inbetriebnahme einer kontinuierlich durchströmten Anlage erzielt werden konnten, zeigen eine analoge Abhängigkeit der Selektivitäten von der Verweilzeit.

Um den Zusammenhang zwischen Produktbildung und Katalysatorkonzentration zu überprüfen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Mengen Katalysator nach vergleichbaren Umsätzen abgebrochen.

Tabelle 30 faßt das Ergebnis zusammen:

Tabelle 30: Abhängigkeit der Selektivitäten der Hauptprodukte von der Katalysatorkonzentration nach vergleichbaren Synthesegasumsätzen

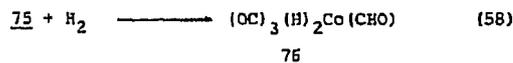
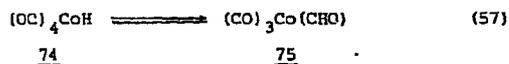
Versuch	Katalysatorkonzentration	Zeit	AME	MeOH	EG	P _{fl}
	mmol Co ₂ (CO) _g	h	Gewichtsprozent			mg
30/1.	1	1	41.9	23.1	24.9	1650
30/2	0.25	3.8	44.8	21.8	21.1	1550

Tabelle 30 verdeutlicht, daß bei annähernd gleichen Umsätzen ähnliche Selektivitäten für die drei Hauptprodukte erhalten werden. Bei Einsatz von 1/4 der Katalysatorkonzentration muß für das Erreichen des gleichen

Umsatzes die Reaktionszeit ungefähr vervierfacht werden. Daraus geht hervor, daß die cobaltkatalysierte Kohlenmonoxidhydrierung annähernd eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Katalysators ist. Gleichung (37) kann somit um den Term der Katalysatorkonzentration erweitert werden (56):

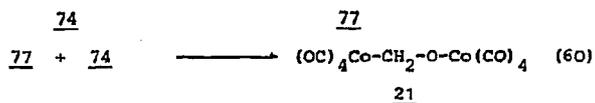
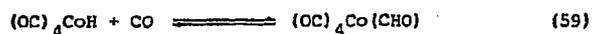
$$\frac{d(P_{f1})}{dt} = k [Co]^a P_{H_2}^b \quad (a, b \neq 1) \quad (56)$$

Der von H.M. Feder und J.W. Rathke⁸⁰⁾ postulierte Reaktionsmechanismus geht davon aus, daß im ersten Schritt der Reaktion der Formylkomplex 75 gebildet wird (57). Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird dann Wasserstoff oxidativ an Komplex 75 addiert (58).



Dieser Vorschlag ist in guter Übereinstimmung mit dem reaktionskinetischen Ansatz (56). Er läßt jedoch die CO-unterstützte Formylkomplexbildung (59), wie sie im analogen Fall der Acylkomplexbildung aus einem Alkylkomplex bestens bekannt ist (vgl. Kap. 2.3 und Gleichung (10)), außer acht.

Dieser Sachverhalt wird besonders im Mechanismus von W. Keim, M. Berger und J. Schlupp⁷⁶⁾ berücksichtigt. Danach wird im Primärschritt der Reaktion ein Formylkomplex 77 gebildet, der mit Hydridocobalttetracarbonyl im Sinne einer bimolekularen Reaktion zu Komplex 21 reagiert (59,60).



Als Hauptprodukte der cobaltkatalysierten Kohlenmonoxidhydrierung werden Ameisensäuremethylester, Methanol und Ethylenglykol gebildet. Sie sind als Primärprodukte der Reaktion anzusehen. Ihre Bildung kann auf Hydrierungs- und Carbonylierungsschritte an Komplex 21 zurückgeführt werden.

Das Verhältnis der Hauptreaktionsprodukte zueinander ändert sich mit zunehmender Reaktionszeit bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln kaum⁸⁰⁾, wenn die Sekundärreaktionen vernachlässigt werden. In unpolaren Reaktionsmedien hingegen sind die Produktselektivitäten abhängig von der Verweilzeit¹⁸⁴⁾, was auf eine Änderung der Polarität der Flüssigphase durch Bildung sauerstoffhaltiger Produkte zurückgeführt werden kann. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß je nach der Polarität des Reaktionsmediums eine CO-Insertion bzw. ein Hydrierung entweder der Cobalt-Kohlenstoff-Bindung oder der Cobalt-Sauerstoff-Bindung erfolgt, wie von Abb. 36 veranschaulicht wird:

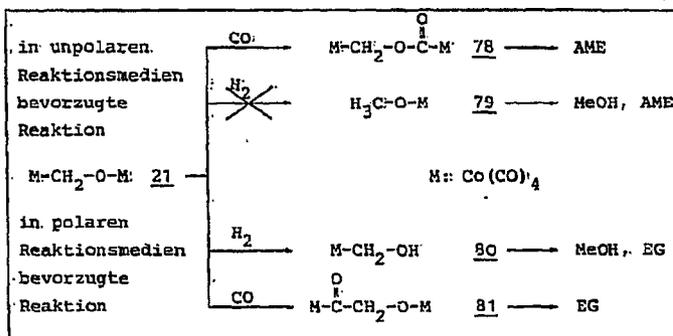


Abb. 36: Erklärung der Abhängigkeit der Produktselektivitäten von der Polarität des Reaktionsmediums

Da bei geringen Verweilzeiten in unpolaren Lösungsmitteln fast ausschließlich die Bildung von Ameisensäuremethylester beobachtet wird, kann die Bildung von Komplex 79 via Hydrierung von 21 vernachlässigt werden. Die durch Zusatz geringer Mengen Wasser nach Abb. 10 erzielten Ergebnisse bestätigen ebenfalls diese Annahme.

Darüber hinaus können die Einflüsse der weiteren Reaktionsparameter vorteilhaft über die Entstehung der Primärprodukte via einer einzigen Zwischenstufe interpretiert werden:

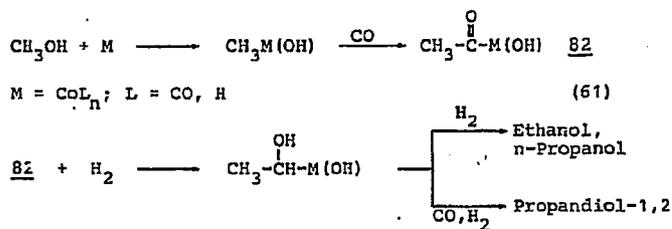
Die durch Erhöhung des Reaktionsdruckes bevorzugt ablaufende Carbonylierung von 21 erklärt die festgestellte Zunahme der Anteile an Ameisensäuremethylester und Ethylenglykol. Im Einklang mit der beobachteten Abnahme der Methanol-Selektivität bei Druckerhöhung steht die dann in Konkurrenz zur Carbonylierung geschwächte Hydrierung von 21.

Die Steigerung der Reaktionstemperatur bewirkt wie auch der Zusatz von Liganden wie Alkylphosphinen eine Zunahme der Produkte, die auf die Bildung von Methanol zurückgeführt werden können. Nach Abb. 36 wird durch diese Parameter die Hydrierung von 21 erleichtert, was ebenfalls die dann in den Hintergrund tretende Bildung von Ameisensäuremethylester und Ethylenglykol erklärt.

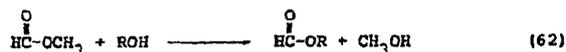
Die bei Erniedrigung des CO/H₂-Verhältnisses bei konstantem Reaktionsdruck beobachtete Zunahme von Methanol läßt sich ebenfalls auf die dann gesteigerte Hydrieraktivität des Katalysators zurückführen.

Die bei der CO-Hydrierung auftretenden Produkte können nur zum Teil über weitere Carbonylierungs- und Hydrierungsschritte gebildet werden, so z. B. das Glycerin. Darüber hinaus entstehen zahlreiche Nebenprodukte über folgende Konsekutivreaktionen:

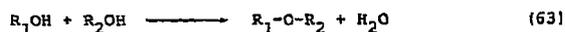
1. Die am stärksten beobachtete Folgereaktion ist die Alkohol-Homologisierung. Durch sie kann die Bildung von Ethanol, n-Propanol und Propandiol-1,2 aus Methanol erklärt werden (61):



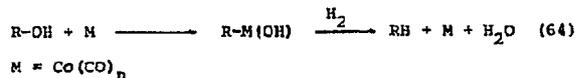
2. Die Transsterifizierung (62) trägt neben der Bildung von Ameisensäureethylester insbesondere auch zur Entstehung von Ethylenglykolmonoformiat bei. Die hauptsächlichste Bildung von Ethylenglykolmonoformiat über Carbonylierung und Hydrierung von 78 oder 81 kann ausgeschlossen werden, da dann ein ähnliches Verhältnis von Methanol zu Methylformiat und Ethylenglykol zu Ethylenglykolmonoformiat zu erwarten wäre.



3. Weiterhin entstehen Produkte wie 2-Methoxy- und 2-Ethoxyethanol durch Veretherung von Methanol, Ethanol und Ethylenglykol (63):



4. Die homogene Wassergasreaktion (52) trägt zur Bildung von Kohlendioxid bei.
5. Die Bildung von Alkanen ist nur selten nachweisbar. Sie wird aber auch bei der Alkohol-Homologisierung beobachtet und kann daher über hydrierende Spaltung eines Alkylkomplexes erklärt werden (64):



Die beobachtete Bildung von Wasser kann demzufolge sowohl auf die Homologisierungsreaktion als auch auf die in geringem Maße beobachtete Etherbildung zurückgeführt werden.

Die Entstehung aller Produkte kann somit über die primäre Bildung von Komplex 21 erklärt werden. Erwähnt sei, daß ähnliche Überlegungen auch auf den von H.M. Feder und J.W. Rathke^{79,80} postulierten Mechanismus übertragen werden können.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde versucht, mittels homogener Katalysatoren Synthesegas zu niedermolekularen sauerstoffhaltigen Verbindungen umzusetzen.

Je nach Reaktionsbedingungen konnten als Hauptprodukte Ameisensäuremethylester, Methanol, Ethanol oder Ethylenglykol gewonnen werden, während als Nebenprodukte Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester, n-Propanol, Ethylenglykoifformiate, Propandiol-1,2 und Glycerin entstanden.

Unter den für diese Synthese notwendigen Drücken von 2000 bar kamen Verbindungen des Cobalts, Iridiums und Rutheniums als Katalysatoren zum Einsatz.

Cobaltverbindungen als Katalysatoren führten zur Bildung einer großen Anzahl sauerstoffhaltiger Produkte aus Synthesegas. Untersucht wurde der Einfluß verschiedener Reaktionsparameter und der Einsatz von Liganden auf die Produktbildung. Ein besonderes Augenmerk wurde der Steuerung der Produktzusammensetzung gewidmet.

Die Ethylenglykol-Selektivität betrug bis zu 36 %, wenn Reaktionstemperaturen zwischen 220°C und 240°C und ein CO/H₂-Verhältnis zwischen 2:1 und 1:2 eingehalten wurden. Die Reaktionslösung konnte bis zu 10 % mit Wasser angereichert werden, ohne daß der Ethylenglykol-Anteil beeinflußt wurde. Hingegen wurde die Diol-Selektivität durch Modifizierung des Katalysatorsystems mit Aminen und Phosphinen stark vermindert.

Niedrige Temperaturen und ein hohes CO/H₂-Verhältnis führten zu einem Ameisensäuremethylester-Anteil von über 52 %. Seine Bildung ließ sich jedoch auch unterdrücken, wenn Reaktionsbedingungen wie hohe Temperaturen, ein niedriges CO/H₂-Verhältnis und die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionslösung gewählt wurden. Darüber hinaus sank sein An-

teil durch Zusatz von Liganden wie Alkylphosphine und Amine bis unter 5 %.

Durch die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks wurde Methanol mit über 63 % als Hauptprodukt der Reaktion erhalten. Dieses Ziel konnte auch durch hohe Temperaturen bei kurzen Reaktionszeiten verfolgt werden.

Bei Temperaturen um 230°C entstand Ethanol nur in geringen Mengen. Interessant war, daß durch Zusatz von Liganden die Bildung von Ethanol und seinem Ameisensäureester erheblich gesteigert werden konnte. So wurde beispielsweise mit Alkylphosphinen eine Ethanol-Selektivität von über 20 % bei gleichzeitiger Umsatzsteigerung gegenüber dem ligandenfreien Versuch erzielt. Der Einsatz von N \rightarrow O-Verbindungen führte bei geringfügigem Aktivitätsverlust zu einer Zunahme der Selektivität an C₂H₅OR (R = H, CHO) bis auf 50 %.

Es wurde eine Reihe in der Literatur bisher zum Teil nicht beschriebener anionischer Cobaltcluster als Ammoniumsalze synthetisiert und als Katalysatoren untersucht. Sie verhielten sich ähnlich wie aus Aminen und Co₂(CO)₈ in situ hergestellte Katalysatorsysteme. Anhand der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche gab es keine Hinweise auf die Anwesenheit von Cobaltclustern als katalytisch aktive Spezies unter Reaktionsbedingungen, wie sie für die rhodiumkatalysierte Reaktion postuliert werden.

Iridiumcarbonyle erwiesen sich als nur mäßige Katalysatoren für die homogene Kohlenmonoxidhydrierung. Mit Hilfe von Aminen konnte die Aktivität bei gleichzeitiger Erhöhung der Methanol-Selektivität verdreifacht werden. Bis zu 90 % Methanol wurde bei Einsatz von Alkylphosphinen erzielt. Der Ethylenglykol-Anteil war bei iridiumkatalysierten Versuchen mit 2-5 % erstaunlich niedrig, konnte jedoch durch Verwendung von IrCl₃ · 3 H₂O als Katalysator auf über 11 % gesteigert werden.

Rutheniumverbindungen katalysierten unter den gewählten Reaktionsbedingungen lediglich die Bildung der C₁-Produkte Methanol und Ameisensäuremethylester. Ein entscheidender Einfluß auf die Produktzusammensetzung ging von der Polarität des Lösungsmittels und vom eingesetzten Liganden aus. Durch die Wahl von polaren Lösungsmitteln konnte der Methanol-Anteil von 20 % auf 55 % gesteigert werden, während die Selektivität des Ameisensäuremethylesters von 61 % auf 12 % sank. Diese Steuerung konnte auch durch Einsatz von 2-Hydroxypyridin als Ligand verfolgt werden.

Der Vergleich zwischen den Katalysatormetallen Cobalt, Iridium und Ruthenium ergab die höchste Aktivität bei Rutheniumverbindungen. Das auf Cobalt basierende System führte hingegen zu den größten Ausbeuten an Ethylenglykol. /

5. Experimenteller Teil

5.1 Analytik

5.1.1 Infrarotaufnahmen

Die Infrarotaufnahmen wurden unter folgenden Bedingungen aufgenommen:

Gerät : Perkin Elmer 577
Bandbreite : 200-4000 cm^{-1}
Registrierdauer : 15 min
Spaltprogramm : SLIT N
Probenpräparation: KBr-Preßling

5.1.2 Gaschromatographische Analysen⁺⁾

5.1.2.1 Gaschromatographische Analyse der Gasphase

a) CO , CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$:

Gerät : Fischer Gas Partitioner
Modell 1200
Säule I : 5,5 m x 1/8"
37,5 % OV 101 auf Chromosorb
P-AW 60/80 mesh
Säule II : 3,15 m x 3/16" Molekularsieb 13A,
60/80 mesh (WGA)
Säulentemperatur : 55°C
Trägergas : Helium
Säulenvordruck : 4 bar
Einspritzmenge : 250 μl

⁺⁾ Für die Durchführung der Analysen gilt den Damen der gaschromatographischen Abteilung mein herzlicher Dank.

Detektor : WLD
Brückenstrom : 230 mA
Signalabschwächung : 2 x 4
Papiervorschub : 2 cm min⁻¹
Integration : Spectra Physics Autolab System I
Korrekturfaktoren : CO 0.855; C₂H₆ 0.750
CO₂ 1.172; C₂H₄ 0.750
O₂ 1.024; C₃H₈ 0.850
N₂ 0.815; C₃H₆ 0.850
CH₄ 0.570; C₄H₁₀ 0.873

b) Wasserstoffbestimmung:

Gerät : Aerograph Modell A-700
Säule : 2 m x 1/4" Stahl, Molsieb 5A,
60/80 mesh
Säulentemperatur : 35°C
Trägergas : Stickstoff
Säulenvordruck : 1,5 bar
Einspritzmenge : 250 µl
Detektor : WLD
Brückenstrom : 150 mA
Signalabschwächung : 4
Papiervorschub : 2 cm min⁻¹
Auswertung : Spectra Physics Autolab System I
Methode : Absoluteichung

5.1.2.2 Gaschromatographische Analyse der Flüssigphase

Gerät : CARLO ERBA 2900
Detektor : FID
Säule : 50 m WG 11 Glaskapillare, 0,25 mm
Innendurchmesser (WGA Düsseldorf)
Säulentemperatur : 30-230°C;
3 min isotherm bei 30°C; dann mit
einer Aufheizrate von 8°C/min bis
230°C, dann weiter isotherm
Verdampfertemperatur : 300°C
Trägergas : Stickstoff
Trägergasvordruck : 2.0 bar
Einspritzmenge : 0.5 µl
Splitverhältnis : 1:100
Dämpfung : 160
Papiervorschub : 1 cm/min
Integrator : Spectra Physics SP 4000

5.1.2.3 Bestimmung der Korrekturfaktoren

Bei der gaschromatographischen Analyse der Flüssigkeits-
produkte wurde Diglyme als innerer Standard verwendet.
Folgende Korrekturfaktoren²³⁵⁾ wurden ermittelt:

Ameisensäuremethylester : 2.1
Ameisensäureethylester : 1.4
Ameisensäurepropylester : 1.0
Methanol : 1.2
Ethanol : 1.0
n-Propanol : 0.8
n-Butanol : 0.7
Ethylenglykol : 1.4
Ethylenglykolmonoformiat : 2.2
Propandiol-1,2 : 1.2
Glyzerin : 1.7

5.1.2.4 Gaschromatographische Auswertung

Die Verteilung der einzelnen Produkte in den flüssigen Phasen wurde gaschromatographisch bestimmt. Die einzelnen Produktmengen konnten mit Hilfe des inneren Standards unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren ermittelt werden. Die angegebenen Selektivitäten beziehen sich auf die Produktverteilung der Gesamtflüssigphase ohne Berücksichtigung der Peaks, die auf das Lösungsmittel und die eingesetzten Liganden zurückzuführen waren:

$$\text{Selektivität}_A (\%) = \frac{\text{Produkt}_A \text{ (mg)} \cdot 100}{\Sigma \text{Produkte (mg)}}$$

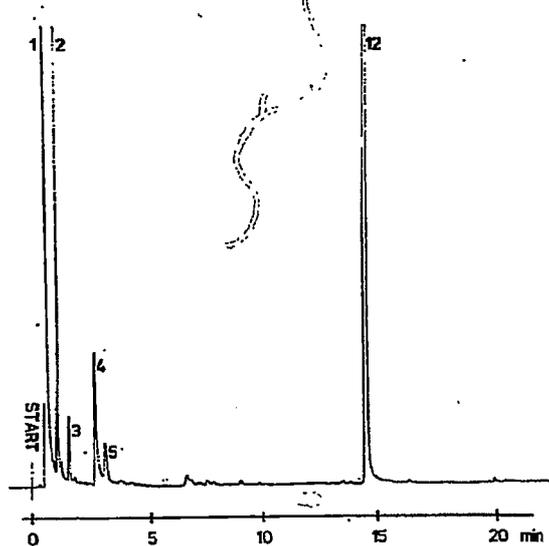


Abb. 37: Gaschromatogramm der Lösungsmittelphase (Lösungsmittel: n-Pentan) eines cobaltkatalysierten Versuches (Bezeichnungen vgl. Abb. 38)

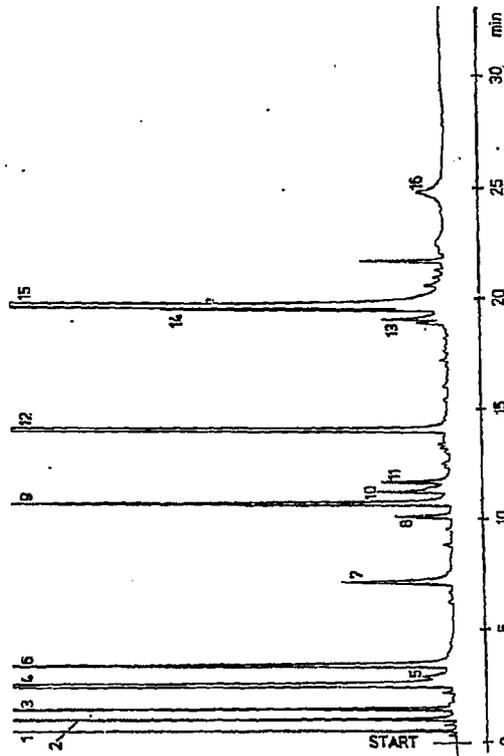


Abb. 38: Gaschromatogramm der Produktphase (untere Flüssigphase) eines cobaltkatalysierten Versuches: 1. n-Pentan (Lösungsmittel); 2. Ameisensäuremethylester; 3. Ameisensäureethylester; 4. Methanol; 5. Ameisensäurepropylester; 6. Ethanol; 7. n-Propanol; 8. n-Butanol; 9. 2-Methoxyethanol; 10. 2-Methoxypropanol-1; 11. 2-Ethoxyethanol; 12. Diglyme (immerer Standard); 13. Propandiol-1,2; 14. Ethylenglykoldimonomerformiat; 15. Ethylenglykol; 16. Diethylenglykol

5.2 Umsatzbestimmung

Die angegebenen Umsätze beziehen sich auf den Gesamtumsatz an Synthesegas. Sie wurden indirekt über das Volumen der Gasphase und deren Verteilung sowie über die Produktmenge der Flüssigphase bestimmt:

$$\text{Umsatz (\%)} = \frac{P_g \text{ (mg)} + P_{fl} \text{ (mg)}}{P_g \text{ (mg)} + P_{fl} \text{ (mg)} + E_{\text{CO/H}_2}^t \text{ (mg)}} \times 100$$

$E_{\text{CO/H}_2}^t$ (mg): Restgehalt an Synthesegas im Autoklaven nach Versuchsende

5.3 Allgemeine Arbeitstechnik

Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden u.a. oxidationsempfindliche Katalysatorsysteme eingesetzt, deren Herstellung unter strengem Luftausschluß erfolgte. Das als Schutzgas verwendete Argon wurde zur Reinigung von Sauerstoffspuren bei 120°C über den BASF-Katalysator R 3-11 und zur Trocknung durch einen Turm mit A4-Molsieben geleitet.

Es wurden die in der anaeroben Arbeitsweise üblichen Schlenk-Gefäße, Mülheimer Fritten sowie Glaskolben und Lösungsmittelflaschen mit Schwanzhahnansatz verwendet; vor ihrer Benutzung wurden sie mehrmals evakuiert, ausgeheizt und mit Schutzgas beschickt. Die Dosierung von Flüssigkeiten und Lösungen erfolgte mit handelsüblichen Einmalspritzen aus Polyethylen mit Edelstahlkanülen.

5.4 Ausgangsverbindungen

5.4.1 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Vorschrift²³⁶⁾ absolutiert, im Argonstrom destilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

5.4.2 Gase

Kohlenmonoxid und Synthesegas, bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Verhältnis von etwa 1:1 (der Anteil einer einzelnen Komponente schwankt von 48-52 Vol.-%; lt. Auskunft der BASF enthält das Gemisch 250 vpm Sauerstoff, 1000 vpm Stickstoff und 500 vpm Methan), wurden von der BASF zur Verfügung gestellt. Wasserstoff wurde von Messer-Griesheim und Argon von der Linde AG bezogen.

5.4.3 Benötigte Chemikalien

Zur Herstellung der Katalysatoren verwendetes Cobalt(II)-acetat-Hydrat war käuflich (Merck), Ruthenium(III)- und Iridium(III)chlorid-Hydrat wurde von der DEGUSSA⁺⁾ zur Verfügung gestellt.

Die zur Darstellung der Cobaltcluster benötigten Salze Tetramethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumbromid, Tri-n-butylmethylammoniumbromid (alle Fluka), Bis(triphenylphosphin)iminiumchlorid (Ventron), Trimethylbenzylammoniumchlorid⁺⁺⁾, Triethylbenzylammoniumchlorid⁺⁺⁾, Tri-n-butylbenzylammoniumbromid⁺⁺⁾ und Benzylchinoliniumchlorid⁺⁺⁺⁾ wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

⁺⁾ Der DEGUSSA AG, Hanau, wird für die Bereitstellung der Edelmetallsalze gedankt;

⁺⁺⁾ Diese Ammoniumsalze wurden freundlicherweise von der Knoll AG, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt;

⁺⁺⁺⁾ Herrn Dr. B. Olbertz²³⁷⁾ gilt mein herzlichster Dank.

Die Herkunft der in dieser Arbeit eingesetzten Phosphor-Liganden ist Tabelle 31 zu entnehmen. Sie wurden gegebenenfalls durch Destillation bzw. Umkristallisation gereinigt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

Als Cokatalysatoren wurden in dieser Arbeit Propandiol-1,3, Brenzcatechin, o,o'-Dihydroxybiphenyl, 2-Hydroxypyridin, 3-Aminopropanol-1, Pyridin, 1,3-Diaminopropan (alle Fluka), Diglyme, n-Octylamin, 3-Ethylpyridin, 4-Ethylpyridin, 3,5-Lutidin (alle EGA), o-Aminophenol, m-Aminophenol, p-Aminophenol (alle Riedel-de Haen), 8-Hydroxychinolin, o-Phenylendiamin (beide Merck), Di-n-butylamin, Di-n-octylamin (beide Hoechst AG), Cyclohexandiol-1,2 (Bayer AG) und n-Butylamin (BASF) eingesetzt.

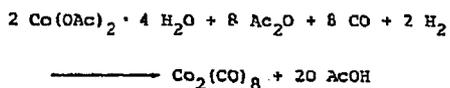
Tabelle 31: Herkunft der in dieser Arbeit eingesetzten Phosphor-Liganden

Ligand	Hersteller
P(t-Bu) ₃	H. Bahrman ²³⁸⁾
P(n-Bu) ₃	Ciba-Geigy
P(n-Pr) ₃	Ventron GmbH, Karlsruhe
P(i-Pr) ₃	DAP-GmbH, Marienburg
P(n-Oc) ₃	EGA-Chemie, Steinheim
P(cy) ₃	stand zur Verfügung
Ethylphospholan	H. Bahrman ²³⁸⁾
Cyclohexylphospholan	H. Bahrman ²³⁸⁾
P(Ph) ₂ Et	Ventron GmbH, Karlsruhe
P(Ph) ₃	Bayer AG, Leverkusen
P(OEt) ₃	EGA-Chemie, Steinheim
P(OPh) ₃	Schuchardt, München
(Ph ₂ P-CH ₂) ₂	stand zur Verfügung
(Et ₂ P-(CH ₂) ₂) ₂	stand zur Verfügung
(Et ₂ P) ₂	H. Bahrman ²³⁸⁾

5.5 Darstellung der Katalysatoren

5.5.1 Darstellung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Dicobaltoctacarbonyl wurde nach der Methode von P. Szabó²³⁹⁾ hergestellt:



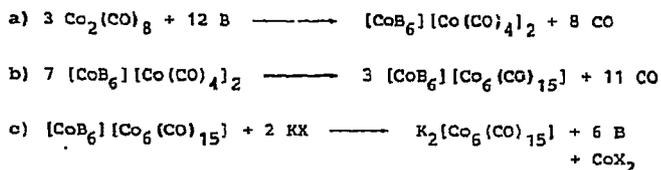
Ansatz : 200 g Cobalt(II)acetat-Hydrat
300 g Essigsäureanhydrid
1 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ als Starter

Ausbeute : 109 g (80 % der Theorie)

5.5.2 Darstellung der Hexacobaltcluster

5.5.2.1 Darstellung von $\text{K}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ (83)

Das Kaliumsalz des Hexacobaltclusters wurde nach der Vorschrift von P. Chini und V. Albano²¹⁴⁾ hergestellt:



B = Base, z.B. Ethanol

Ansatz : 17.6 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Ausbeute : 11.0 g (88.3 % der Theorie)

5.5.2.2 Darstellung weiterer $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ -Cluster

Die Cluster 84 - 91 wurden durch Kationenaustauschreaktionen gewonnen:



Die Verbindungen 86 - 91 sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. In Abwandlung von der Vorschrift²¹⁴⁾ wurde zur Darstellung der Komplexe 88 - 91 Methanol als Lösungsmittel verwendet. Die auftretenden Ausbeuteverluste wurden in Kauf genommen, um diese Verbindungen in reiner, feinkristalliner Form zu gewinnen.

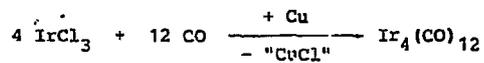
Es wurden jeweils ca. 2 g des Kaliumclusters in ca. 45 ml Lösungsmittel gelöst und über eine Fritte eine gesättigte Lösung (ca. 15 ml) des Salzes zugetropft. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit H_2O bzw. Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Tabelle 32 enthält Angaben über die erzielten Ausbeuten. Die für Carbonylcluster interessanten Teilbereiche zwischen $1600\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$ der IR-Spektren sind im Anhang wiedergegeben.

Tabelle 32: Übersicht über die durch Kationenaustauschreaktionen mit $K_2[Co_6(CO)_{15}]$ hergestellten Cluster

eingesetztes Salz	erhaltener Komplex	Farbe	Ausbeute [%]
NMe_4Br	$[NMe_4]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>84</u> olivgrün	100
NEt_4Br	$[NEt_4]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>85</u> olivgrün	100
NBu_3MeBr	$[NBu_3Me]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>86</u> schwarz	91
NMe_3BzCl	$[NMe_3Bz]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>87</u> schwarz	90
NEt_3BzCl	$[NEt_3Bz]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>88</u> schwarz	85
NBu_3BzBr	$[NBu_3Bz]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>89</u> dunkelgrün	73
$ChNBzCl$	$[ChNBz]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>90</u> schwarz	83
$(Ph_3P)_2NCl$	$[(Ph_3P)_2N]_2[Co_6(CO)_{15}]$	<u>91</u> schwarz	92

5.5.3 Darstellung von $Ir_4(CO)_{12}$

In Abwandlung einer Vorschrift von R. Whyman²⁴⁰⁾ wurde Tetrairidiumdodecacarbonyl durch Reaktion von Iridium(III)-chlorid-Hydrat mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit von Kupferbronze und mit Methoxyethanol als Lösungsmittel bei 100°C und 220 bar CO (Reaktionszeit 18 h) gewonnen:

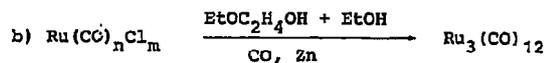
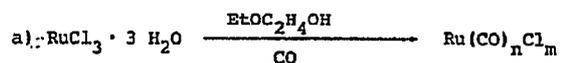


Ansatz : 1.75 g $IrCl_3 \cdot 3 H_2O$ (53.2 % Ir)
 1.2 g Kupferbronze
 70 ml Methoxyethanol

Ausbeute : 1.19 g $Ir_4(CO)_{12}$ (89.0 % der Theorie)

5.5.4 Darstellung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Die Darstellung von Trirutheniumdodecacarbonyl erfolgte nach der Methode von J.C. Dawes und J.D. Holmes²⁴¹⁾:



Ansatz : 5 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
100 ml 2-Ethoxyethanol
150 ml Ethanol
5 g Zn-Späne

Ausbeute : 3.35 g (79.2 % der Theorie)

5.6 Versuchsdurchführung

5.6.1 Beschreibung der Hochdruckanlage

Abb. 39 zeigt das Fließschema, Abb. 40 die Vorder- und Rückansicht der Hochdruckapparatur, mit deren Hilfe die beschriebenen Versuche durchgeführt wurden. Die Hochdruckanlage besteht im wesentlichen aus folgenden Elementen:

- einem 1000 ml Gasvorratsbehälter;
- einem elektrisch angetriebenen Membrankompressor mit einem maximalen Betriebsdruck von 3000 bar der Firma Nova Swiss;
- einem Autoklaven ($d_a = 59 \text{ mm}$, $d_i = 14 \text{ mm}$) mit 25 ml Volumen aus Nimonic 90, Werkstoff-Nr. 2.4969, der für Betriebswerte bis zu 4000 bar und 350°C ausgelegt ist; als Verschluss dient das System Konusdichtung und Verschlussmutter;

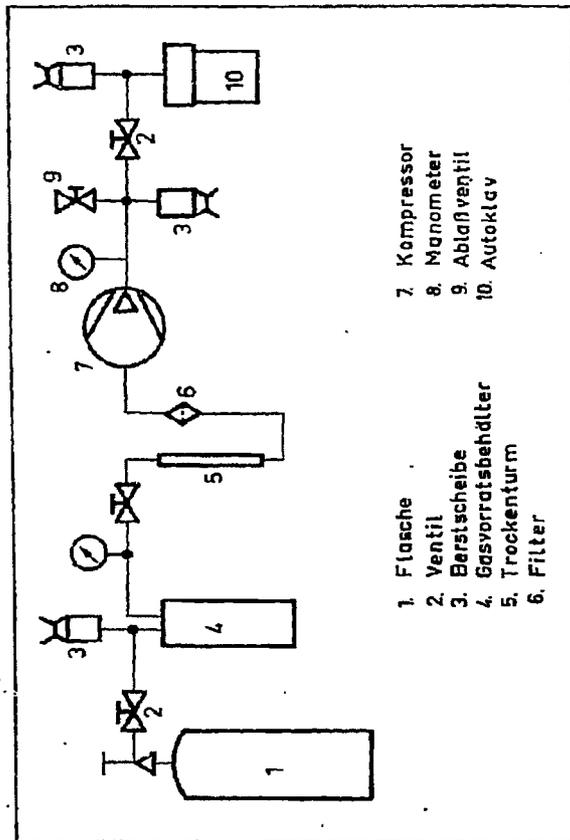
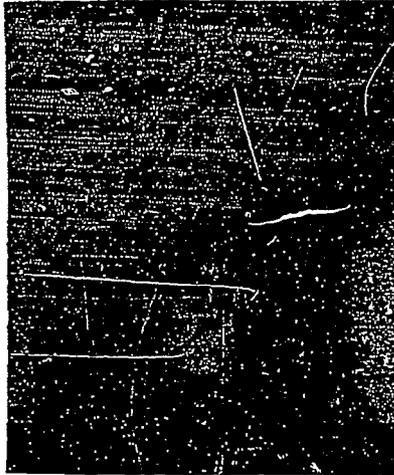


Abb. 39: Fließschema der Hochdruckanlage

Abb. 40: vorder- und Rückansicht der Hochdruckanlage



Reproduced from
best available copy

- d) einer elektrisch angetriebenen Schüttelvorrichtung (Schiffschaukelprinzip) mit integrierter Reaktorheizung;
- e) einem elektronischen Temperaturregler mit Schreiber (System Versapack mit Leistungsteil, Fa. Honeywell-Brown).

5.6.2 Durchführung der Hochdruckversuche

Der Autoklav wird mit Argon durchspült und mit den Katalysatorkomponenten und 10 ml Lösungsmittel unter Schutzgas beschickt. Nach dem Verschließen mit der Konusdichtung wird der Verschlussstopfen mit 200 Nm angezogen. Der Reaktor wird in den Hochdruckstand eingeschraubt, der Motor der Schüttelvorrichtung eingeschaltet und Kohlenmonoxid und Wasserstoff im gewünschten Verhältnis bis zu einem bestimmten Kaltdruck (in der Regel 1600 bar bei 2000 bar Reaktionsdruck) aufgepreßt.

Dann erfolgt innerhalb von 15 min das Aufheizen bis zu einer Präformationstemperatur von 150°C. Bei cobalt- und rutheniumkatalysierten Versuchen wurde eine Präformierzeit von einer Stunde eingehalten, bei iridiumkatalysierten Versuchen wurde über Nacht (ca. 14 h) präformiert. Lediglich bei den Versuchen 15/13 und 15/14 konnte ein reaktionsbedingter Druckabfall während dieser Zeit festgestellt werden.

Im Anschluß an die Präformierphase wird auf Reaktionstemperatur aufgeheizt, wobei für eine Temperaturerhöhung von 150°C auf 230°C ca. 15 min benötigt werden.

Die Anlage ist so konzipiert, daß bei Druckabfall (in der Regel nach $\Delta p = 150$ bar) unter Reaktionsbedingungen mit Synthesegas nachgepreßt werden kann.

Nach beendeter Reaktion wird der Reaktor zuerst im Preßluftstrom und nach seinem Ausbau aus der Hochdruckanlage mit einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung abgekühlt.

Der Autoklav wird vorsichtig entspannt, die Gasmenge volumetrisch mittels Gasuhr bestimmt und eine Gasprobe gaschromatographisch untersucht. Die Flüssigkeit wird dem Reaktor mit einer Spritze entnommen. Beim Auftreten von zwei flüssigen Phasen werden diese mit einem Scheidetrichter getrennt, jeweils mit innerem Standard versetzt und gaschromatographisch analysiert.

Die genauen Ansätze und Reaktionsbedingungen sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen.

6. Anhang

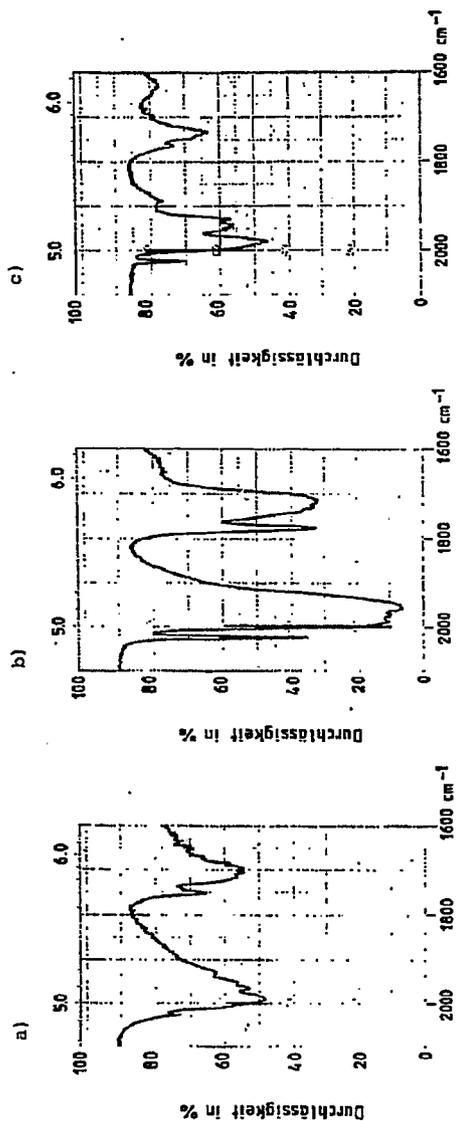


Abb. 39: Charakteristischer Bereich von 1600 cm⁻¹ bis 2200 cm⁻¹ der IR-Spektren der Cluster
a) K₂[Co₆(CO)₁₅] 83, b) [NMe₄]₂[Co₆(CO)₁₅] 84 und c) [NEt₄]₂[Co₆(CO)₁₅] 85

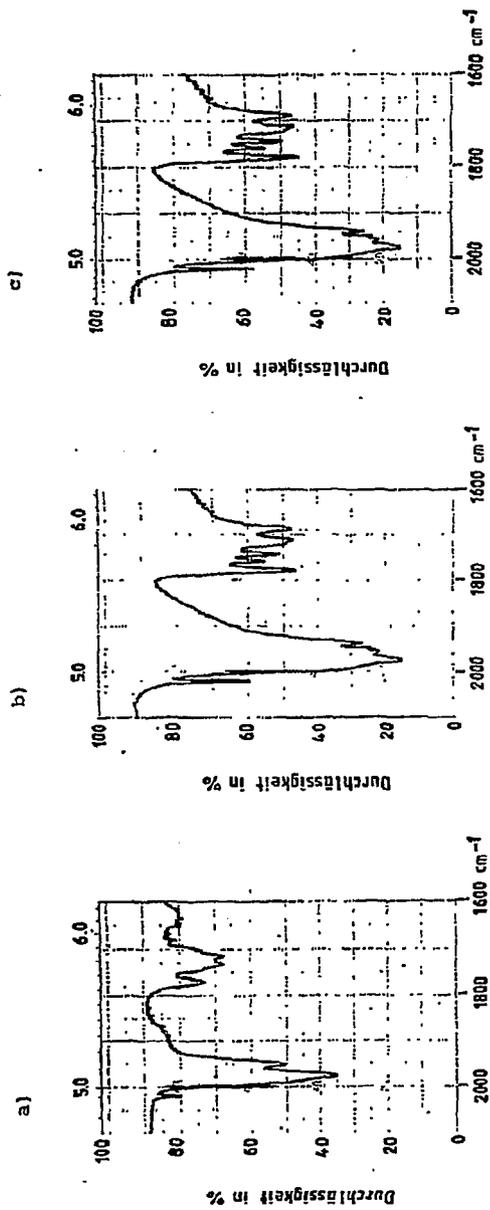


Abb. 40: Charakteristischer Bereich von 1600 cm^{-1} bis 2200 cm^{-1} der IR-Spektren der Cluster
a) $[\text{NBu}_3\text{Me}]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ 86, b) $[\text{NMe}_3\text{Bz}]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ 87 und c) $[\text{NBt}_3\text{Bz}]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ 88

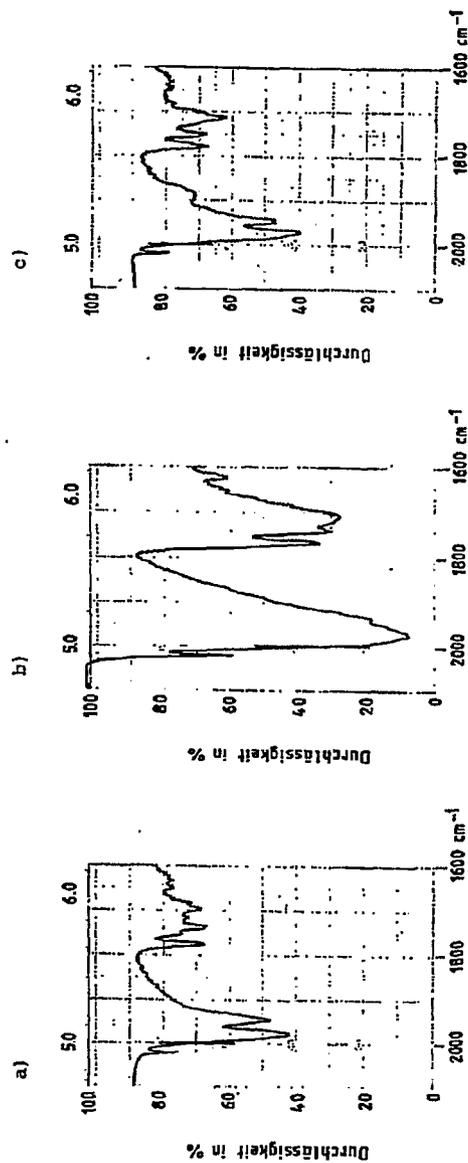


Abb. 41: Charakteristischer Bereich von 1600 cm⁻¹ bis 2200 cm⁻¹ der IR-Spektren der Cluster
a) [NBu₃Bz]₂[Co₆(CO)₁₅] 89, b) [CHNBz]₂[Co₆(CO)₁₅] 90 und c) [(Ph₃P)₂Ni]₂[Co₆(CO)₁₅] 91

Tabelle 2 zu Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der Produktselektivitäten bei gleich langen Reaktionszeiten

V.-Nr.	T °C	Δp bar	AME	ABE	APE	MeOH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	EGMe	EG	Gly	P _{Fl} mg
2/1	220	170	39.9			12.5				4.9	35.6	1.0	780
2/2	230	280	39.4	.5	.3	18.6	.2	.1	.5	4.8	31.2	.8	1370
2/3	235	340	41.9	.9	.6	23.1	.4	.2	.5	4.6	24.9		1650
2/4	240	460	41.7	2.0	1.1	27.1	1.1	.7	.5	3.7	17.8		2250
2/5	245	570	36.2	2.4	.8	31.5	2.4	1.1	.3	3.5	15.2		2670
2/6	250	730	28.4	5.3	.8	31.8	7.2	1.8	.7	2.6	10.3		3060
2/7	255	850	21.6	6.7	1.3	30.6	14.2	2.6	.9	1.9	7.2		3200
2/8	260	950	13.5	7.0	.9	29.5	23.7	4.9	1.5	1.1	5.2		3240
2/9	265	980	13.5	10.1	1.7	26.0	25.9	5.0	1.0	.8	3.0		3240

Ansatz: 1 mmol CO₂(CO) 8
10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 220-265°C

Druck : 2000 bar CO/H₂

Reaktionszeit: 1 h

Tabelle 3 zu Abb. 8 und 9: Abhängigkeit der Produktselektivitäten vom CO/H₂-Verhältnis bei konstantem Reaktionsdruck von 2000 bar

V.-Nr.	CO/H ₂	ΔP bar	t min	AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PROH	Pd-1,2	EGME	EG	PFI mg
3/1	5/1	290	330	52.4	3.8	1.5	26.3	1.3	.7	.7	.7	.7	1140
3/2	3/1	330	150	44.9	1.0	.7	30.5	.7	.5	.9	1.6	15.4	1170
3/3	2/1	340	90	39.1	.5	.3	26.1	.3	.3	.9	7.0	21.9	1350
3/4	1/1	350	50	39.6	.5	.3	28.2	.4	.3	.9	5.9	20.3	1590
3/5	1/2	330	50	36.3	.4	.1	34.6	.4	.2	.5	5.1	20.2	1690
3/6	1/3	360	35	33.9	.4	-	51.0	.9	.1	.1	1.1	10.9	1760
3/7	1/6	330	40	23.9	.2	-	63.5	.9	-	-	.4	9.4	1800

Ansatz: 1 mmol CO₂ [CO] 8
10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 240°C
Druck : 2000 bar CO/H₂
Reaktionszeit : 35 - 330 min
CO/H₂-Verhältnis: 5/1 - 1/6

Tabelle 4 zu Abb. 10: Einfluß einer vor Versuchsbeginn zur Reaktionslösung hinzugegebenen Wassermenge auf die Produktselektivitäten

V.-Nr.	H ₂ O mg	Ap bar	AME	REE	APE	MECH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	EGMe	EG	P FI mg
4/1	-	420	41.9	.9	.5	26.9	.5	.3	.8	3.4	20.9	2030
4/2	100	410	35.8	1.0	.4	27.5	.6	.3	.9	5.8	22.9	1980
4/3	200	460	32.2	2.0	.6	29.5	1.7	.5	1.2	2.5	25.1	2250
4/4	500	430	25.5	4.7	.7	27.0	2.8	.8	.8	2.5	26.0	1950
4/5	1000	440	22.3	9.0	1.2	22.3	3.7	1.0	.8	2.6	25.4	1940

Ansatz: 1 mmol CO₂ (CO) 8
 10 ml n-Pentan
 H₂O-Zugabe: 0-1000 mg

Bedingungen: Temperatur : 240°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit: 1 h

Tabelle 5: Einfluß phosphorhaltige- Liganden auf die Produktselektivitäten cobaltkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Ligand	$\Sigma \nu_i$ cm ⁻¹	Δp bar	AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PROH	Pd-1,2	EGMF	EG	P _{fl} mg
Gewichtsprozent													
5/1	--		470	35.7	.8	.2	41.7	1.3	.4	.6	2.5	14.3	1730
5/2	P(t-Bu) ₃	0	570	18.1	7.7	2.9	21.1	13.0	4.0	1.7	1.3	10.7	2100
5/3	P(n-Bu) ₃	4.2	600	10.7	7.3	1.9	21.4	23.5	7.6	2.3	.6	7.3	2100
5/4	P(n-Pr) ₃	4.8	550	12.4	8.8	3.4	18.7	20.1	6.8	1.9	.8	7.6	2000
5/5	P(n-C ₈ H ₁₇) ₃	4.9	500	14.2	8.2	2.8	19.6	21.0	6.7	2.0	1.0	8.1	1880
5/6	Cy-P-(CH ₂) ₄	5.4	600	12.5	8.0	2.2	20.5	22.1	5.3	1.3	.8	8.4	2250
5/7	Et-P-(CH ₂) ₄	7.0	580	13.5	9.6	3.7	20.1	18.8	6.7	2.1	.9	10.0	2030
5/8	P(Ph) ₂ Et	10.6	200	23.2	11.9	3.8	17.4	11.6	5.8	1.0	.9	8.3	720
5/9	P(Ph) ₃	12.8	180	28.3	12.7	3.6	16.3	7.5	4.3	.6	.6	8.1	660
5/10	P(OEt) ₃	20.4	70										
5/11	P(OC ₂ H ₅) ₃	29.2	30										
nicht auswertbar													
nicht auswertbar													

Ansatz: 1 mmol Co₂(CO)₈
 2 mmol Ligand
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 250°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 0,5 h
 P/Co-Verhältnis: 1

Tabelle 6 zu Abb. 13: Einfluß von P-Liganden auf die Produktselektivitäten cobaltkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Ligand	Δp bar	AME	AEE	MeOH	EtOH	EG	Pfl mg
6/1	-	560	20.9	4.7	34.7	9.0	18.0	1920
6/2	(Ph ₂ P-CH ₂) ₂	200	58.8	7.1	11.8	.6	7.1	145
6/3	(Et ₂ P-CH ₂ -CH ₂) ₂	620	19.9	9.2	19.2	15.4	2.6	1800
6/4	(Et ₂ P) ₂	710	17.9	9.9	15.1	13.7	3.3	2350

Ansatz: 1 mmol Co₂(CO)₈
1 mmol Ligand
10 ml Toluol

Bedingungen: Temperatur : 250°C
Druck : 2000 bar CO/H₂
Reaktionszeit : 0,5 h
P/Co-Verhältnis: 1

Tabelle 7 zu Abb. 14: Einfluß des P(n-Bu)₃/co-Verhältnisses auf die Produktselektivitäten

V.-Nr.	P(n-Bu) ₃ /Co	ΔP	AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PrOH	FD-1,2	EGMF	EG	Pfl
		bar	Gewichtsprozent									
7/1	0	470	35.7	.8	.2	41.7	1.3	.4	.6	2.5	14.3	1730
7/2	0.5	560	20.0	7.3	2.7	26.1	15.0	4.8	1.6	1.1	8.5	1980
7/3	1	600	10.7	7.3	1.9	21.4	23.5	7.6	2.3	.6	7.3	2100
7/4	2	530	3.4	6.0	1.9	12.4	36.6	12.0	1.1	.2	5.1	1950
7/5	4	190	8.0	1.1	.2	25.9	6.1			.8	18.3	750

Ansatz: 1 mmol CO₂ (CO) 8
 0-8 mmol P(n-Bu)₃
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 250°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 0.5 h
 P/co-Verhältnis: 0-4

Tabelle 8: Einfluß der Temperatur auf die Produktselektivitäten von phosphinmodifizierten cobaltkatalysierten Versuchen

V.-Nr.	T °C	ΔP bar	t min	AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	EGMF	EG	P _{fl} mg
8/1	220	610	140	8.5	8.2	4.4	10.7	13.8	6.6	5.3	1.7	19.2	1950
8/2	230	600	80	9.5	8.7	4.2	12.4	16.7	7.6	4.6	1.4	15.3	2050
8/3	240	610	45	8.3	6.7	2.3	16.4	21.5	7.0	4.3	1.1	12.5	2000
8/4	250	600	30	10.7	7.3	1.9	21.4	23.5	7.6	2.3	.6	7.3	2100

Ansatz: 1 mmol:Co₂(CO)₈
 2 mmol P(n-Bu)₃
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 220-250°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 30-140 min
 P/CO-Verhältnis: 1

Tabelle 9 zu Abb. 17: Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen auf die Produktverteilung

V.-Nr.	Ligand	4p bar	AME	AEE	MeOH	EtOH	EG	Pfl mg
9/1	-	580	20.9	3.6	22.3	2.7	19.2	2230
9/2	Propandiol-1,3	480	21.0	2.5	21.8	2.4	20.7	1780
9/3	Diglyme	560	11.5	1.9	19.2	3.8	14.1	2300
9/4	Cyclohexandiol-1,2	760	9.2	5.0	21.0	7.7	11.0	2800
9/5	Brenzcatechin	580	15.5	5.1	19.7	4.7	4.7	1890
9/6	o,o'-Dihydroxy- biphenyl	640	19.3	4.2	25.3	4.6	16.4	2360

Ansatz: 1 mmol CO₂ (CO) B
 2 mmol Ligand
 10 ml Toluol

Bedingungen: Temperatur : 250°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 0.5 h
 L/Co-Verhältnis: 1

Tabelle 10 zu Abb. 18: Einfluß von Aminen auf die Produktverteilung

V.-Nr.	Amin	Δp	AME	AEE	MeOH	EtOH	EGMF	EG	P _{fl}	
		bar	Gewichtsprozent							mg
10/1	-	460	41.7	2.0	27.1	1.1	3.7	17.8	2250	
10/2	n-Butylamin	150	19.7	2.3	21.2	11.1	3.4	10.2	545	
10/3	n-Octylamin	150	23.9	18.4	16.3	10.8	2.5	7.4	485	
10/4	Pyridin	80	32.2	9.6	17.5	3.5	5.0	15.2	285	
10/5	3,5-Latidin	100	19.4	8.6	31.0	10.3	2.3	20.1	650	
10/6	3-Ethylpyridin	140	13.4	6.8	22.7	7.9	5.2	22.6	760	
10/7	4-Ethylpyridin	120	17.0	5.1	22.4	10.5	4.4	11.2	380	

Ansatz: 1 mmol CO₂ (CO) 8
 2 mmol Ligand
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 240°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 1 h
 L/Co-Verhältnis: 1

Tabelle 11 zu Abb. 19: Einfluß des Amin/Cobalt-Verhältnisses auf die Produktverteilung

V.-Nr.	n-Butylamin mmol	N/CO	4p bar	Gewichtsprozent							Ffl mg
				AME	AEE	MeOH	EtOH	EGMe	EG		
11/1	-	-	460	41.7	2.0	27.1	1.1	3.7	17.8	2250	
11/2	1	0.5	250	29.6	9.9	19.3	5.7	2.3	15.2	760	
11/3	2	1	150	19.7	2.3	21.2	11.1	3.4	10.2	545	
11/4	4	2	130	3.7	2.6	13.8	28.8	.9	4.2	510	

Ansatz: 1 mmol CO₂(CO) 8
 0-4 mmol n-BuNH₂
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 240°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 1 h
 N/Co-Verhältnis: 0-2

Tabelle 12 zu Abb. 20: Einfluß von N O-Verbindungen auf die Produktverteilung

V.-Nr.	N O-Verbindung	Δp bar	AME	ABE	MeOH	EtOH	EG	Pfl mg
12/1	-	560	20.9	3.6	22.3	2.7	19.2	2230
12/2	3-Aminopropanol-1	310	8.2	15.6	13.0	18.2	13.3	735
12/3	B-Hydroxychinolin	290	4.3	24.4	9.2	35.1	4.0	610
12/4	o-Aminophenol	530	5.1	11.5	3.3	34.7	4.7	1485
12/5	m-Aminophenol	490	7.2	10.2	8.4	32.9	8.0	1295
12/6	p-Aminophenol	410	1.5	15.2	9.7	37.6	7.1	1035

Ansatz: 1 mmol CO_2 (CO) g
 2 mmol Ligand
 10 ml Toluol

Bedingungen: Temperatur : 250°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 0.5 h
 I/Co-Verhältnis: 1

Tabelle 13 zu Abb. 24: Beeinflussung der Produktverteilung durch Einsatz von Cobalt-
clustern bei einer Reaktionstemperatur von 235°C

V.-Nr.	Katalysator	Δp bar	Gewichtsprozent										EG	Pfl. mg
			AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	EGMF				
13/1	Co ₂ (CO) ₈	340	41.9	.9	.6	23.1	.4	.2	.5	4.6	24.9	1650		
13/2	X ₂ X	305	35.3	8.1	2.2	13.4	3.0	.6	1.2	3.4	20.0	1400		
13/3	[(Ph ₃ P) ₂ N] ₂ X	230	46.6	1.2	1.1	19.3	.4	.3	.5	1.4	16.8	800		
13/4	[Me ₄ N] ₂ X	290	27.0	3.6	.9	15.9	2.0	.5	1.3	5.1	31.0	1130		
13/5	[Et ₄ N] ₂ X	260	33.6	3.7	4.3	17.2	2.0	2.3	.6	2.1	17.1	1120		
13/6	[n-Bu ₃ MeN] ₂ X	280	18.4	5.4	1.1	13.5	4.8	.6	1.2	1.6	22.1	1220		
13/7	[Me ₃ BzN] ₂ X	280	25.9	3.7	.8	16.5	2.9	.5	.9	1.8	23.9	1290		
13/8	[Et ₃ BzN] ₂ X	290	28.9	10.4	2.5	10.6	1.5	1.6	.9	1.3	19.6	1400		
13/9	[n-Bu ₃ BzN] ₂ X	320	14.7	6.4	1.0	13.1	6.9	1.0	1.3	2.0	18.3	1660		
13/10	[BzCN] ₂ X	370	26.1	3.8	.8	20.3	3.5	.6	1.1	2.4	21.7	1940		

Bedingungen: Temperatur : 235°C

Druck : 2000 bar CO/H₂

Reaktionszeit: 1 h

X: [Co₂(CO)₈]₁₅

Ansatz: 2 mmol Co

10 ml n-Pentan

Tabelle 14 zur Abb. 25: Beeinflussung der Produktverteilung durch Einsatz von Cobaltclustern bei einer Reaktionstemperatur von 260°C

V.-Nr.	Katalysator	ΔP bar	Gewichtsprozent										P _{fi} mg
			AME	ABE	ABE	ABE	MEOH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	EGMF	EG	
14/1	Co ₂ (CO) ₈	980	14.7	6.8	.9	29.6	22.8	4.0	2.3	.7	6.6	3470	
14/2	K ₂ X	830	7.8	7.2	1.1	25.0	27.1	4.2	1.8	.3	9.0	3080	
14/3	[(Ph ₃ P) ₂ N] ₂ X	750	15.6	10.6	2.0	24.1	18.2	3.6	1.7	.5	7.9	2760	
14/4	[Me ₄ N] ₂ X	900	5.1	7.6	2.2	16.5	35.6	10.3	1.7	.2	6.2	3410	
14/5	[Et ₄ N] ₂ X	980	4.5	6.7	2.3	13.7	33.2	13.3	2.0	.2	5.9	3620	
14/6	[n-Bu ₃ MeN] ₂ X	950	2.1	5.6	2.0	9.7	38.6	15.1	1.5	.1	3.9	3520	
14/7	[Me ₃ BzN] ₂ X	930	4.1	7.1	1.9	15.6	37.7	11.3	1.2	.3	5.5	3560	
14/8	[Et ₃ BzN] ₂ X	840	6.4	9.4	2.3	17.4	29.1	9.1	1.6	.2	6.4	3080	
14/9	[n-Bu ₃ BzN] ₂ X	970	2.1	5.4	2.3	8.9	36.4	15.7	1.5	.1	4.1	3670	
14/10	[BzChN] ₂ X	940	5.9	8.6	2.0	18.0	31.3	7.0	1.9	.4	6.7	3390	

X: [Co₆(CO)₁₅]
 Ansatz: 2 mmol Co
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 260°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit: 1 h

Tabelle 15 a: Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Produktverteilung der Flüssigphase Iridiumkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Lösungsmittel	E_T^{215}	Δp bar	AME	ABE	MeOH	BtOH	EGMF	EG	
				Gewichtsprozent						
15/1	n-Pentan	30.9 ^{a)}	120	40.0	.6	46.6	.3	.7	3.6	
15/2	Dekalin		110	38.3		21.4			3.0	
15/3	Toluol	33.9	180	19.2		39.6			4.8	
15/4	THF	37.4	150	6.8		30.8				
15/5	NMP	42.2	450	2.1		25.0	.3			
15/6	Sulfolan	44.0	150	15.3		78.9				
15/7	n-Propanol	50.7	160	22.5 ^{c)}		18.5				
15/8	TEG	53.5 ^{b)}	80	.2		.8				
15/9	Methanol	55.5	100	83.5						

a) E_T -Wert von n-Hexan
 b) E_T -Wert von Triethylenglykol
 c) ABE anstatt AME; AME < 1 %

Bedingungen: Temperatur : 250°C

Druck : 2000 bar CO/H₂

Reaktionszeit: 4 h

Ansatz: 1/16 mmol Ir₄(CO)₁₂
 10 ml Lösungsmittel

Tabelle 15 b: Einfluß der Polarität des Lösungsmittels auf die Produktverteilung der Flüssigphase Iridiumkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Lösungsmittel	E _T ²¹⁵	Δp	t	AME	AEE	MeOH	EtOH	EGmF	EG
15/10	n-Pentan	30.9	345	8	38.2	.2	52.9	.1	.4	2.6
15/11	Toluol	33.9	800	8	28.3	.5	58.5	.6		1.6
15/12	Benzol	34.5	860	8	22.1	.8	62.8	.2		1.0
15/13	Pyridin	40.2	1030	1						nicht auswertbar
15/14	n-Octylamin a)		600	2						nicht auswertbar

a) Temperatur: 230°C

Ansatz: 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂
10 ml Lösungsmittel

Bedingungen: Temperatur : 245°C
Druck : 2000 bar CO/H₂
Reaktionszeit: 1-8 h

Tabelle 16 a: Einfluss des Lösungsmittels auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	Lösungsmittel	H ₂	Vol-%				KW	P _g %	Umsatz %
			CO	CO ₂					
15/1	n-Pentan	34.8	64.9	.4	-	-	4.6	5	
15/2	Dekalin	31.1	66.7	2.2	tr	30.1	9		
15/3	Toluol	30.1	67.2	2.6	.1	35.2	13		
15/4	THF	22.9	76.3	.6	.2	13.4	6		
15/5	NMP	.5	3.9	92.5	3.1	91.3	97		
15/6	Sulfolan	41.6	57.7	.7	-	12.7	7		
15/7	n-Propanol	31.1	68.1	.7	.1	11.3	11		
15/8	TEG	45.3	54.3	.4	-	1	2		
15/9	Methanol	34.2	63.4	2.3	tr	28.6	14		

Ansatz: 1/16 mmol I₂ (CO)₁₂ Bedingungen: Temperatur : 250°C
 10 ml Lösungsmittel Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit: 4 h

Tabelle 16 b: Einfluss des Lösungsmittels auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	Lösungsmittel	H ₂	Vol-%				KW	P _g	Umsatz
			CO	CO ₂					
15/10	n-Pentan	36.2	63.5	.3	-		3.9	15	
15/11	Toluol	24.3	65.6	9.8	.3		31.3	37	
15/12	Benzol	25.9	66.5	7.4	.2		28.6	38	
15/13	Pyridin	.8	2.2	93.6	3.4		60	98	
15/14	n-Octylamin ^{a)}	33.5	39.3	26.3	.8		50	55	

a) Temperatur: 230°C

Ansatz: 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂

10 ml Lösungsmittel

Bedingungen: Temperatur : 245°C

Druck : 2000 bar CO/H₂

Reaktionszeit: vgl. Tab. 15 b

Tabelle 17 (vgl. Abb. 27): Einfluss P-haltiger Liganden auf die Produktverteilung iridiumkatalysierter Versuche

Tab.	V.-Nr.	Ligand	4p bar	AME	AEE	MeOH	EtOH	EGMF	EG
a	17/1	-	230	36.7		22.8			2.0
	17/2	P(OEt) ₃	240	35.3		33.4	1.2		
	17/3	P(Ph) ₃	200	17.3		73.1	.5		
	17/4	P(i-Pr) ₃	320	5.5		78.4			
b	17/5	-	345	38.2	.2	52.9	.1	.4	2.6
	17/6	P(t-Bu) ₃	400	26.1	2.9	69.4	.1		
	17/7	P(cy) ₃	270	12.3		84.5			
	17/8	P(i-Pr) ₃	440	12.1	.1	86.8	.2		
	17/9	P(n-Bu) ₃	340	8.1	.9	90.0			

Ansatz: (a) 1/16 mmol Ir₄(CO)₁₂ Bedingungen: Temperatur : 245°C
 10 ml Dekalin Druck : 2000 bar CO/H₂
 (b) 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂ Reaktionszeit : 8 h
 10 ml n-Pentan P/Ir-Verhältnis: 1

Tabelle 1B zu Abb. 27: Einfluß von Aminen als Liganden in der iridiumkatalysierten homogenen CO-Höchstdruckhydrierung

V.-Nr.	Ligand	Δp bar	AME	APE	MeOH	EtOH	EGMF	EG	Pfl
18/1	-	345	38.2	.2	52.9	.1	.4	2.6	1200
18/2	Pyridin	790	17.1	1.2	75.4	3.8	.2	1.1	3245
18/3	4-Ethylpyridin	660	17.3	.9	76.0	2.4		tr	2675
18/4	n-Butylamin	800	16.5	1.7	71.5	4.8	.1	1.3	3140
18/5	n-Octylamin	880	11.2	2.3	61.1	9.6	.2	2.2	4300
18/6	Di-n-butylamin	780	20.1	.9	71.2	2.7	.2	2.4	3250
18/7	Di-n-octylamin	890	18.4	1.6	61.3	7.5	.2	2.5	4300

Ansatz: 1/8 mmol $Ir_4(CO)_{12}$
 1/2 mmol Ligand
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 245°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 8 h
 L/Ir-Verhältnis: 1

Tabelle 19: Einfluß von Aminen als Liganden auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	Ligand	Vol-%						KW	P _g %	Umsatz %
		H ₂	CO	CO ₂						
18/1	-	36.2	63.5	.3	-		-	3.9	15	
18/2	Pyridin	7.5	83.3	7.1	2.1		2.1	26.4	36	
18/3	4-Ethylpyridin	12.8	73.6	12.0	1.6		1.6	41.8	39	
18/4	n-Butylamin	9.7	34.6	44.0	11.7		11.7	70.5	75	
18/5	n-Octylamin	2.7	40.7	45.2	11.4		11.4	60.7	76	
18/6	Di-n-butylamin	16.1	76.3	5.6	2.0		2.0	22.1	37	
18/7	Di-n-octylamin	6.7	70.7	16.6	6.1		6.1	37.4	53	

Ansatz und Bedingungen: siehe Tabelle 18

Tabelle 20 zu Abb. 28: Einfluß des Ligand/Ir-Verhältnisses auf die Produktverteilung der Flüssigphase

V.-Nr.	N/Ir-Verhältnis	ΔP bar	AME	AEE	MeOH	EtOH	EGMF	EG	Pfl. mg	
Gewichtsprozent										
20/1	0	130	26.2	.1	65.7	.1	.1	2.0	350	
20/2	1	350	15.7	.1	72.9	1.0	.1	4.3	1600	
20/3	2	446	18.0	.5	70.7	3.4	.1	3.2	1950	
20/4	4	460	14.6	.9	66.1	7.0	.1	3.3	2050	
20/5 a)	120	600	----- 1 % (Zersetzung) -----							2400

a) Reaktionszeit: 2 h; ohne Lösungsmittel

Ansatz: 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂
 0-60 mmol n-Octylamin
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 230°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 8 h
 N/Ir-Verhältnis: 0-120

Tabelle 21: Einfluß des Ligand/Ir-Verhältnisses auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	N/Ir-Verhältnis	Vol-%						KW	P _g %	Umsatz %
		H ₂	CO	CO ₂						
20/1	0	42.2	57.7	.1	-	-	-	4.5	4	
20/2	1	38.1	61.7	.2	-	-	-	2.0	17	
20/3	2	37.3	62.2	.5	-	-	-	4.6	20	
20/4	4	36.8	62.5	.7	-	-	-	6.3	22	
20/5 ^{a)}	120	33.5	39.3	26.3	.8	-	-	66	60	

a) Reaktionszeit: 2 h; ohne Lösungsmittel

Ansatz und Bedingungen: siehe Tabelle 20

Tabelle 22 zu Abb. 29 a: Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Produktverteilung der Flüssigphase iridiumkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Reaktionsdruck bar	Δp bar	AME	AEE	MeOH	EtOH	EGMF	EG	P _{fl} mg
22/1	1000	60	11.7		79.4	tr		1.2	400
22/2	1500	160	16.3		75.9	.2		2.2	900
22/3	2000	350	15.7	.1	72.9	1.0	.1	4.3	1600
22/4	2500	1090	21.7	1.4	56.3	6.7	.2	4.2	3600

Ansatz: 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂
 1/2 mmol n-Octylamin
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 230°C
 Druck : 1000-2500 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 8 h
 L/Ir-Verhältnis: 1

Tabelle 23: Einfluß des Reaktionsdruckes auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	Reaktionsdruck bar	H ₂	Vol-%				KW	P _g %	Umsatz %
			CO	CO ₂					
22/1	1000	32.3	67.6	.1		-	3.8	6	
22/2	1500	41.0	58.9	.1		-	1.1	11	
22/3	2000	38.1	61.7	.2		-	2.0	17	
22/4	2500	31.7	66.6	1.5		.2	7.2	32	

Ansatz und Bedingungen: siehe Tabelle 22

Tabelle 24 zu Abb. 29 b: Einfluß der Temperatur auf die Produktverteilung der Flüssigphase Iridiumkatalysierter Versuche

V.-Nr.	T. °C	Δp bar	t h	AME	AEE	Gewichtsprozent			EGmF	EG	P _{Fl} mg
						MeOH	EtOH				
24/1	230	175	5.0	11.0		79.2				3.1	750
24/2	230	350	8.0	15.7	.1	72.9	1.0	.1		4.3	1600
24/3	240	425	6.5	13.9	.1	74.3	1.1	.3		4.5	2000
24/4	250	430	4.0	13.0	.1	76.1	1.3	.3		4.1	2100
24/5	260	460	2.5	13.2	.1	74.9	1.2	.1		3.0	2350
24/6	260	1250	8.0	6.2	2.7	37.5	24.8	tr		.7	5100

Ansatz: 1/8 mmol Ir₄(CO)₁₂
 1/2 mmol n-Octylamin
 10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 230-260°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit : 2,5-8,0 h
 L/Ir-Verhältnis: 1

Tabelle 25: Einfluß der Temperatur auf die Zusammensetzung der Gasphase

V.-Nr.	T °C	H ₂	CO	Vol-%		KW	P _g %	Umsatz %
				CO	CO ₂			
24/1	230	41.9	58.1	-	-	-	-	8
24/2	230	38.1	61.7	.2	.2	-	2.0	17
24/3	240	37.8	62.0	.2	.2	-	1.5	20
24/4	250	36.6	63.1	.3	.3	-	2.6	21
24/5	260	37.8	61.9	.3	.3	-	2.0	23
24/6	260	22.1	55.4	13.4	9.1	9.1	34.3	57

Ansatz und Bedingungen: siehe Tabelle 24

Tabelle 26 zu Abb. 32: Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Produktverteilung bei Einsatz von $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als Katalysatorkomponente

V.-Nr.	T °C	dP bar	t h	AME	AEE	APE	MeOH	EtOH	PrOH	Pd-1,2	BGmF	EG	P _{Fl} mg
				Gewichtsprozent									
26/1	230	810	8	30.5	5.9	1.3	19.2	3.0	1.1	1.2	1.7	11.3	2930
26/2	240	800	4.5	29.2	7.5	1.5	24.8	6.8	2.3	.9	1.3	8.2	3060
26/3	250	810	2.8	31.7	8.5	.7	28.5	7.0	.9	.7	.9	7.1	3140
26/4	260	790	2.2	32.3	5.1	.4	37.3	6.2	.7	.3	.5	4.3	3000

Ansatz: 1/2 mmol $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10 ml n-Pentan

Bedingungen: Temperatur : 230-260°C
Druck : 2000 bar CO/H₂
Reaktionszeit: 2.2-8 h

Tabelle 27 zu Abb. 33: Einfluß des Lösungsmittels auf die Produktverteilung rutheniumkatalysierter Versuche

V.-Nr.	Lösungsmittel	E ₂₁₅ %	dp bar	AME	AEE	Gewichtsprozent			P _{fl} mg
						MeOH	EtOH		
27/1	Toluol	33.9	110	61.2	.4	37.1			360
27/2	Diethylether	34.6	80	27.5	10.1	20.7	2.6		200
27/3	Diethylengly- koldiethylether	37.5	160	50.0	3.6	37.6	0.3		490
27/4	NMP	42.2	730	20.1	4.3	47.4	1.2		2800
27/5	TEG	53.3	210	11.6	-	55.1	0.4		500
27/6	Methanol ^{a)}	55.5	240				nicht auswertbar		

a) nicht erkennbar, welche Produkte aus CO/H₂ gebildet wurden

Ansatz: 1/6 mmol Ru₃(CO)₁₂ Bedingungen: Temperatur : 250°C
 10 ml Lösungsmittel Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit: 0,5 h

Tabelle 29 zu Abb. 35: Beeinflussung der Produktbildung durch bimetallische Co/Ru-Katalyse

V.-Nr.	K Ru	Ru/Co	p _{ap} bar	ANE	AEE	MeOH	EtOH	EG	Pfl	
									mg	
29/1	.83	5/1	990	25.5	4.7	41.6	5.2	1.2	3690	
29/2	.67	4/2	960	23.6	3.2	43.8	4.8	.6	3580	
29/3	.50	3/3	890	22.5	4.4	39.6	5.6	.8	3470	
29/4	.33	2/4	1030	17.2	7.7	26.5	9.9	2.1	3780	
29/5	.17	1/5	920	13.6	5.9	24.5	9.0	9.0	3470	
29/6	.00	0/6	880	10.4	5.2	22.6	8.9	9.8	3400	

Ansatz: 2 mmol N
 10 ml Toluol
 N = Co bzw. Ru als Co₂(CO)₈
 bzw. Ru₃(CO)₁₂

Bedingungen: Temperatur : 260°C
 Druck : 2000 bar CO/H₂
 Reaktionszeit: 0.5 h

7. Literaturverzeichnis

1. J. Falbe,
"Chemierohstoffe aus Kohle", Georg Thieme Verlag,
Stuttgart, 1977, S. 1.
2. K. Weissermel und H.-J. Arpe,
"Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie,
Weinheim, 1976, S. 9.
3. Anonym,
Eur. Chem. News, Eur. Rev. 23.7.1979, 18.
4. W. Pickhardt,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1978, 31, 398.
5. H.-G. Franck,
Chem. Ind. (Düsseldorf), 1978, 30, 185.
6. J. Schulze und B. Schmidt,
a) Chem. Ind. (Düsseldorf), 1981, 33, 623;
b) Chem. Ind. (Düsseldorf), 1981, 33, 686;
c) Chem. Ind. (Düsseldorf), 1981, 33, 791.
7. T. Remmets,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1976, 29, 69.
8. H.B. Giesel,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1977, 30, 543.
9. D.L. King, J.A. Cusumano und R.L. Garten,
Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, 23, 233.
10. J. Haggin,
Chem. Eng. News, 1981, 59(8), 39.
11. R.L. Pruett,
Science, 1981, 211, 11.

12. H.-G. Franck und A. Knop,
"Kohleveredlung", Springer-Verlag, Berlin, 1979,
S. 210.
13. J. Schulze,
Chem. Ind. (Düsseldorf), 1977, 29, 822.
14. Anonym,
Erdöl-Erdgas-Zeitschrift, 1981, 97, 191.
15. K.-H. Keim, J. Korff, W. Keim und M. Röper,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1982, 35, 297.
16. a) W.F. Gresham (E.I. Du Pont de Nemours and Co.),
Brit. Pat. 655.237 (1951); C.A. 1952, 46, 7115h;
b) W.F. Gresham und C.E. Schweitzer (E.I. Du Pont
de Nemours and Co.),
U.S. Pat. 2.534.018 (1950); C.A. 1951, 45, 3412h.
17. W.F. Gresham (E.I. Du Pont de Nemours and Co.),
U.S. Pat. 2.570.792 (1951); C.A. 1952, 46, 5076d.
18. R.L. Pruett und W.E. Walker (Union Carbide Corp.),
D.O.S. 2.262.318 (1973); C.A. 1973, 79, 78088;
weitere Patentzitate s. Literaturstelle 97, dort
S. 15, 16.
19. M. Berger,
Dissertation RWTH Aachen, 1977.
20. J. Schilupp,
Dissertation RWTH Aachen, 1979.
21. P. Sabatier und J.B. Senderens,
C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1902, 134, 514 und 689.
22. BASF,
DRP 293.787 (1916).
23. E. Otto,
Chem. Tech. (Leipzig), 1966, 18, 601.
24. O. Neuwirth,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1976, 29, 57.

25. F. Fischer und H. Tropsch,
Brennst.-Chem., 1923, 4, 276.
26. F. Fischer und H. Tropsch,
Brennst.-Chem., 1924, 5, 217.
27. F. Fischer und H. Tropsch,
DRP 484.337 (1929).
28. s. Literaturstelle 1, dort S. 219.
29. F. Asinger,
"Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlen-
wasserstoffe", Akademie-Verlag, Berlin, 1959, S. 68.
30. Anonym,
Laboratoriums Praxis, 1974, 26, 155.
31. G. Henrici-Olivé und S. Olivé,
Angew. Chem., 1976, 88, 144.
32. s. Literaturstelle 1, dort S. 297.
33. H. Bach, B. Büssemeier, C.D. Frohning und B. Cornils,
Chem. Ind. (Düsseldorf), 1981, 33, 156.
34. H.-G. Eickhoff und K. Kugeler,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1975, 28, 375.
35. W.A. Herrmann,
Angew. Chem., 1982, 94, 118.
36. E.L. Muetterties und J. Stein,
Chem. Rev., 1979, 79, 479.
37. H. Pichler,
Brennst.-Chem., 1952, 33, 289.
38. F. Fischer und H. Tropsch,
Brennst.-Chem., 1926, 7, 97.

39. H.H. Storch, N. Golumbic und R.B. Anderson,
"The Fischer-Tropsch and Related Syntheses",
J. Wiley + Sons, New York, 1951.
40. H. Pichler und H. Schulz,
Chem.-Ing.-Tech., 1970, 42, 1162.
41. R.S. Sapienza, M.J. Sansone, L.D. Spaulding und
J.F. Lynch,
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis",
ed. M. Tsutsui, Plenum Press, New York, 1979,
vol. 3, S. 179.
42. E.L. Muetterties,
J. Organomet. Chem., 1980, 200, 177.
43. M. Tachikawa, R.L. Geerts und E.L. Muetterties,
J. Organomet. Chem., 1981, 213, 11.
44. M. Tachikawa und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 4541.
45. a) K. Whitmire und D.F. Shriver,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 1456;
b) E.M. Holt, K.H. Whitmire und D.F. Shriver,
J. Organomet. Chem., 1981, 213, 125.
46. a) R.R. Schrock,
J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6577;
b) L.J. Guggenberger und R.R. Schrock,
J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 6578;
c) R.R. Schrock,
Acc. Chem. Res., 1979, 12, 98.
47. a) W.A. Herrmann, B. Reiter und H. Biersack,
J. Organomet. Chem., 1975, 97, 245;
b) W.A. Herrmann,
Angew. Chem., 1978, 90, 855.
48. M.G. Thomas, B.F. Beier und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 1296.

49. G.C. Demitras und E.L. Muetterties,
J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 2796.
50. H.-K. Wang, H.W. Choi und E.L. Muetterties,
Inorg. Chem., 1981, 20, 2661.
51. G.W. Parshall,
Diskussionsbeitrag, Sheffield-Meeting, England, 1979.
52. J.S. Bradley,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 7419.
53. G. Henrici-Olivé und S. Olivé,
Angew. Chem., 1979, 91, 83.
54. L.S. Benner, Y.-H. Lai und K.P.C. Vollhardt,
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3609.
55. R.L. Pruett,
Ann. N.Y. Acad. Sci., 1977, 295, 239.
56. V.G. Albano und P.L. Bellon,
J. Organomet. Chem., 1969, 19, 405.
57. P. Chini, S. Martinengo, D.J.A. Mc Caffrey und
B.T. Heaton,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 310.
58. P. Chini und S. Martinengo,
Inorg. Chim. Acta, 1969, 3, 299.
59. C.D. Frohning,
in "New Syntheses with Carbon Monoxide",
ed. J. Falbe, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 309.
60. a) A. Fumagalli, T.F. Koetzle, F. Takusagawa,
P. Chini, S. Martinengo und B.T. Heaton,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 1740;
b) B.T. Heaton, J. Jonas, T. Eguchi und G.A. Hoffman,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 331.
61. J.L. Vidal, W.E. Walker, R.L. Pruett, R.C. Schoening
und R.A. Fiato,
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis",
ed. M. Tsutsui, Plenum Press, New York, London,
1979, vol. 3, S. 499.

62. J.L. Vidal und W.E. Walker,
Inorg. Chem., 1980, 19, 896.
63. J.L. Vidal, R.C. Schoening und W.E. Walker,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 155, 61.
64. J.L. Vidal und R.C. Schoening,
Inorg. Chem., 1981, 20, 265.
65. J.L. Vidal und R.C. Schoening,
J. Organomet. Chem., 1981, 218, 217.
66. J.L. Vidal, L.A. Kapicak und J.M. Troup,
J. Organomet. Chem., 1981, 215, C11.
67. Anonym,
Chem. Eng. News, 1980, 58(15), 30.
68. L. Kaplan,
Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., Prepr., 1980,
25, 340.
69. J.L. Vidal, W.E. Walker und R.C. Schoening,
Inorg. Chem., 1981, 20, 238.
70. J.L. Vidal, R.A. Fiato, L.A. Cosby und R.L. Pruett,
Inorg. Chem., 1978, 17, 2574.
71. J.L. Vidal, W.E. Walker, R.C. Pruett und R.C. Schoening,
Inorg. Chem., 1979, 18, 129.
72. Anonym,
Chem. Eng. News, 1975, 53(13), 10.
73. A.M. Brownstein,
Hydrocarbon Process., 1974, 53(6), 129.
74. A.M. Brownstein,
Chem. Eng. Progr., 1975, 71(9), 72.
75. K.H. Ziesecke,
Brennst.-Chem., 1952, 33, 385.
76. W. Keim, M. Berger und J. Schlupp,
J. Catal., 1980, 61, 359.

77. W. Keim, M. Berger, A. Eisenbeis, J. Kadelka und
J. Schlupp,
J. Mol. Catal., 1981, 13, 95.
78. J.W. Rathke und H.M. Feder,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3623.
79. H.M. Feder und J.W. Rathke,
Ann. N.Y. Acad. Sci., 1980, 333, 45.
80. H.M. Feder, J.W. Rathke, M.J. Chen und L.A. Curtiss,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 19.
81. D.R. Fahey,
Am. Chem. Soc., Div. Petr. Chem., Prepr., 1980,
25, 570.
82. D.R. Fahey,
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 136.
83. R.J. Daroda, J.R. Blackborow und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1098.
84. R.J. Daroda, J.R. Blackborow und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1101.
85. T.E. Paxson, C.A. Reilly und D.R. Holecck,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 618.
86. R.B. King, A.D. King, Jr. und K. Tanaka,
J. Mol. Catal., 1981, 10, 75.
87. C. Masters und J.A. van Doorn (Shell Internationale
Research Maatschappij B.V.),
D.O.S. 2.644.185 (1977); C.A. 1977, 87, 41656.
88. M.J. Doyle, A.P. Kouwenhoven, C.A. Schaap und
B. van Oort,
J. Organomet. Chem., 1979, 174, C55.
89. a) R. Fonseca, G. Jenner, A. Kiennemann und A.
Deluzarche,
in "High-Pressure Science and Technology",
ed. K.D. Timmerhaus und M.S. Barber, Plenum Press,
New York, 1979, vol. 1, S. 733;

89. b) A. Deluzarche, R. Fonseca, G. Jenner und
A. Kiennemann,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1979, 32, 313.
90. G. Jenner, A. Kiennemann, E. Bagherzadah und
A. Deluzarche,
React. Kinet. Catal. Lett., 1980, 15, 103.
91. J.S. Bradley,
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis",
ed. M. Tsutsui, Plenum Press, New York, 1979, vol. 3,
S. 165.
92. R.C. Williamson und T.P. Kobylinski (Gulf Research
and Development Company),
U.S. Pat. 4.170.605 (1979); C.A. 1980, 92, 25341.
93. a) J.F. Knifton,
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 3959;
b) J.F. Knifton,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 188.
94. a) J.F. Knifton (Texaco Development Corp.),
U.S. Pat. 4.268.689 (1981); C.A. 1981, 95, 114785;
b) J.F. Knifton (Texaco Development Corp.),
D.O.S. 3.044.298 (1981);
U.S. Pat. 4.265.828 (1981); C.A. 1981, 95, 42354.
95. B.D. Dombek,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 6255.
96. B.D. Dombek,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 213.
97. B.D. Dombek (Union Carbide Corp.),
Eur. Pat. Appl. 13008 (1980); C.A. 1981, 94, 46763.
98. B.D. Dombek,
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 6508.
99. R.C. Williamson und T.P. Kobylinski (Gulf Research
and Development Co.),
U.S. Pat. 4.170.606 (1979); C.A. 1980, 92, 25342.

100. M. Anstock,
Diplomarbeit RWTH Aachen, 1979.
101. A. Deluzarche, J.P. Hindermann und R. Kieffer,
Tetrahedron Lett., 1978, 31, 2787.
102. W.A. Goddard, S.P. Walch, A.K. Rappé und T.H. Upton,
J. Vac. Sci. Technol., 1977, 14, 416.
103. A. Wojcicki,
Adv. Organomet. Chem., 1973, 11, 87.
104. R.F. Heck,
Adv. Organomet. Chem., 1966, 4, 243.
105. F. Calderazzo,
Angew. Chem., 1977, 89, 305.
106. J. Falbe,
"Synthesen mit Kohlenmonoxid", Springer-Verlag,
Berlin, 1967, S. 3.
107. G.S. Koermer und W.E. Slinkard,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1978, 17, 231.
108. D.W. Slocum,
in "Catalysis in Organic Syntheses",
ed. W.H. Jones, Academic Press, New York, 1980, S. 245.
109. M. Roeper und H. Loevenich,
in "Catalysis in C₁-Chemistry", ed. W. Keim, in
"Catalysis by metal complexes", ed. R. Ugo und
B.R. James, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht,
1982 (im Druck).
110. P.M. Treichel und R.L. Shubkin,
Inorg. Chem., 1967, 6, 1328.
111. J.P. Collman und S.R. Winter,
J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 4089.
112. C.P. Casey und S.M. Neumann,
J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 5395.

113. C.P. Casey und S.M. Neumann,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2544.
114. C.P. Casey, S.M. Neumann, M.A. Andrews und D.R.
Mc Alister,
Pure Appl. Chem., 1980, 52, 625.
115. J.A. Gladysz,
in "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis",
ed. Y. Ishii und M. Tsutsui, Plenum Press, New York,
1978, vol. 2, S. 101.
116. J.A. Gladysz und J.C. Selover,
Tetrahedron Lett., 1978, 319.
117. J.C. Selover, M. Marsi, D.W. Parker und J.A. Gladysz,
J. Organomet. Chem., 1981, 206, 317.
118. J.A. Gladysz, W.A. Kiel, G.-Y. Lin, W.-K. Wong und
W. Tam,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 147.
119. J.A. Gladysz und W. Tam,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2545.
120. W.-K. Wong, W. Tam, C.E. Strouse und J.A. Gladysz,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 530.
121. W. Tam, W.-K. Wong und J.A. Gladysz,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 1589.
122. D.L. Thorn,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 7109.
123. D.L. Thorn,
Organometallics, 1982, 1, 197.
124. B.B. Wayland und B.A. Woods,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 700.
125. B.B. Wayland, B.A. Woods und R. Pierce,
J. Am. Chem. Soc., 1982, 104, 302.

126. F. Calderazzo,
GDCh-Vortrag, Aachen, 26.1.1982.
127. P. Belmonte, R.R. Schrock, M.R. Churchill und
W.J. Youngs,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2858.
128. M.R. Churchill und H.J. Wasserman,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 274.
129. H. Werner,
Angew. Chem., 1968, 80, 1017.
130. R.G. Pearson, H.W. Walker, H. Mauermann und
P.C. Ford,
Inorg. Chem., 1981, 20, 2741.
131. J.A. Gladysz und J.H. Merrifield,
Inorg. Chim. Acta, 1978, 30, L317.
132. C.P. Casey, M.A. Andrews und D.R. Mc Alister,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 3371.
133. C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. Mc Alister und
J.E. Rinz,
J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 1927.
134. W.K. Wong, W. Tam und J.A. Gladysz,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 5440.
135. H. Berke und G. Weiler,
a) Angew. Chem., 1982, 94, 135;
b) Angew. Chem. Suppl., 1982, 214.
136. C.L. Aldridge und H.B. Jonassen,
J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, 886.
137. R.A. Sanchez-Delgado, J.S. Bradley und G. Wilkinson,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 349.
138. R.H. Abeles und D. Dolphin,
Acc. Chem. Res., 1976, 9, 114.
139. A. Spencer,
J. Organomet. Chem., 1980, 194, 113.

140. J.A. Roth und M. Orchin,
J. Organomet. Chem., 1979, 172, C27.
141. J.R. Sweet und W.A.G. Graham,
J. Organomet. Chem., 1979, 173, C9.
142. C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. Mc Alister, W.D.
Jones und S.G. Harsy,
J. Mol. Catal., 1981, 13, 43.
143. C.E.L. Headford und W.R. Roper,
J. Organomet. Chem., 1980, 198, C7.
144. H. Berke, G. Huttner, G. Weiler und L. Zsolnai,
J. Organomet. Chem., 1981, 219, 353.
145. G.R. Steinmetz und G.L. Geoffroy,
J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1278.
146. J.M. Manriquez, D.R. Mc Alister, R.D. Sanner und
J.E. Bercaw,
J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 6733.
147. P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw,
Acc. Chem. Res., 1980, 13, 121.
148. G. Fachinetti, C. Floriani, A. Roselli und S. Pucci,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1978, 269.
149. P.T. Wolczanski, R.S. Threlkel und J.E. Bercaw,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 218.
150. J.A. Labinger und K.S. Wong,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 253.
151. I. Wender,
Catal. Rev.-Sci. Eng., 1976, 14, 97.
152. A. Eisenbeis,
Dissertation RWTH Aachen, 1978.
153. F. Rivetti und U. Romano,
Chim. Ind. (Milan), 1980, 62, 7.

154. R. Ugo,
Vortrag gehalten auf "Application of Homogeneous
Catalysis in C₁-Chemistry", Aachen, 29.5.-2.6.1981.
155. C.M. Lukehart,
Acc. Chem. Res., 1981, 14, 109.
156. J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, C.S. Day
und V.W. Day,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 7112.
157. B.D. Dombek,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 6466.
158. G. Fachinetti, R. Lazzaroni und S. Pucci,
Angew. Chem., 1981, 93, 1097.
159. J.M. Manriquez, D.R. Mc Alister, R.D. Sanner und
J.E. Bercaw,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2716.
160. T. Yamazaki, M. Eguchi, S. Uchiumi, A. Iwayama,
M. Takahashi und M. Kurahashi (Ube Industries, Ltd.),
D.O.S. 2.514.685 (1975); C.A. 1976, 84, 16780.
161. Anonym,
Chem. Week, 23.9.1981, 45.
162. L.R. Zehner (Atlantic Richfield Co.),
U.S. Pat. 4.069.388 (1978); C.A. 1978, 88, 120623.
163. D.C. Owsley und J.J. Bloomfield (Monsanto Co.),
U.S. Pat. 4.076.758 (1978); C.A. 1978, 88, 190071.
164. T. Yukawa, K. Kawasaki und H. Wakamatsu (Ajinomoto
Co., Inc.),
D.O.S. 2.427.954 (1975); C.A. 1975, 82, 124761.
165. A. Spencer (Monsanto Co.),
Eur. Pat. Appl. 2908 (1979); C.A. 1980, 92, 6064.
166. R.G. Wall (Chevron Research Co.),
a) Belg. Pat. 858.628 (1978); C.A. 1978, 88, 190072;
b) U.S. Pat. 4.144.401 (1979); C.A. 1979, 90, 186363.

167. R.W. Goetz (National Distillers and Chemical Corp.),
 - a) D.O.S. 2.741.589 (1978); C.A. 1978, 88, 190089;
 - b) U.S. Pat. 4.200.765 (1980); C.A. 1980, 93, 113951.
168. a) S. Suzuki (Chevron Research Co.),
D.O.S. 2.526.381 (1976); C.A. 1976, 85, 108309;
b) S.J. Lapporte und W.G. Toland (Chevron Research Co.),
U.S. Pat. 3.754.028 (1973); C.A. 1973, 79, 104766.
169. M.B. Sherwin,
Hydrocarbon Process., 1981, 60(3), 79.
170. A.H. Weiss, S. Trigerman, G. Dunnells, V.A. Likholobov
und E. Biron,
Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1979, 18, 522.
171. M. van Boven, N.H. Alemdaroglu und J.M.L. Penninger,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1975, 14, 259.
172. J. Falbe,
"Carbon Monoxide in Organic Synthesis", Springer-
Verlag, Berlin, 1970, S. 15.
173. G. Wietzel, K. Eder und A. Scheuermann (BASF),
D.O.S. 867.849 (1941); C.A. 1954, 48, 1408a.
174. I. Wender, R. Levine und M. Orchin,
J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 4160.
175. a) G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano und F.H. Barbieri,
J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4049;
b) G. Natta,
Brennst.-Chem., 1955, 36, 176.
176. a) J. Hjortkjaer und V.W. Jensen,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1976, 15, 46.
b) N.S. Imyanitov und D.M. Rudkovskii,
J. Appl. Chem. USSR, 1968, 41, 157.
177. H. Loevenich,
Dissertation RWTH Aachen, 1982.

178. B. Cornils,
in "New Syntheses with Carbon Monoxide",
ed. J. Falbe, Springer-Verlag, Berlin, 1980, S. 1.
179. H. Hohenschutz, N. von Kutepow und W. Himmele,
Hydrocarbon Process., 1966, 45(11), 141.
180. H. Bahrman und B. Cornils,
Chem.-ztg., 1980, 104, 39.
181. M.B. Sherwin, P. Wayne und A.M. Brownstein (Chem.
Systems Inc.),
D.O.S. 2.848.665 (1979);
Brit. Pat. 2.007.652 (1979); C.A. 1980, 92, 58423.
182. J. Berty, L. Marko und D. Kollo,
Chem. Tech. (Leipzig), 1956, 8, 260.
183. R.S. Coffey,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1967, 923.
184. W. Keim, K. Kupferschläger, J. Schlupp und S. Schwerdt,
Chemie-Technik, 1980, 9, 567.
185. J. Falbe und H. Bahrman,
Chemie in unserer Zeit, 1981, 15, 37.
186. L.H. Slauch und R.D. Mullineaux,
J. Organomet. Chem., 1968, 13, 469.
187. E.R. Tucci,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1970, 9, 516.
188. J. Chatt und L.A. Duncanson,
J. Chem. Soc., 1953, 2939.
189. E.R. Tucci,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1969, 7, 32.
190. W. Rupilius, J.J. Mc Coy und M. Orchin,
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1971, 10, 142.
191. T. Mizoroki und M. Nakayama,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1964, 37, 236.

192. a) W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert
und G. Schmitt,
J. Mol. Catal., 1979, 6, 79;
b) W. Keim,
Chimia, 1981, 35, 344.
193. a) E.N. Frankel,
J. Am. Oil Chem. Soc., 1976, 53, 138;
b) M. Morikawa,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1964, 37, 430;
c) W. Himmele, F.J. Müller und W. Aquila (BASF),
D.O.S. 2.039.078 (1972); 1972, 76, 112700.
194. A. Matsuda und H. Uchiba,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, 38, 710.
195. A. Matsuda,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1967, 40, 135.
196. A. Matsuda,
Bull. Chem. Soc. Jpn., 1973, 46, 524.
197. Mitsubishi Gas Chem. Ind., JP 52 133 914 (1976),
zitiert von H. Bahrman und B. Cornils in
"New Syntheses of Carbon Monoxide", ed. J. Falbe,
Springer-Verlag, Berlin; 1980, S. 226, dort
Literaturzitat 64.
198. W.R. Pretzer und T.P. Kobylinski,
Ann. N.Y. Acad. Sci., 1980, 333, 58.
199. I. Wender, H.W. Sternberg und M. Orchin,
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3041.
200. R.H. Hasek und C.W. Wayman (Eastman Kodak Co.),
U.S. Pat. 2.820.059 (1958); C.A. 1959, 53, 13040d.
201. a) W. Hieber, F. Mühlhauer und E.A. Ehmann,
Chem. Ber., 1932, 65, 1090;
b) W. Hieber und H. Schulten,
Z. Anorg. Allg. Chem., 1937, 232, 17.
202. A. Bortinger, P.J. Busse und M. Orchin,
J. Catal., 1978, 52, 385.

203. F. Calderazzo, G. Fachinetti, F. Marchetti
und P.F. Zanazzi,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 181.
204. A. Alich, N.J. Nelson, D. Strobe und D.F. Shriver,
Inorg. Chem., 1972, 11, 2976.
205. N.E. Kim, N.J. Nelson und D.F. Shriver,
Inorg. Chim. Acta, 1973, 7, 393.
206. J.S. Kristoff und D.F. Shriver,
Inorg. Chem., 1974, 13, 499.
207. D.F. Shriver,
J. Organomet. Chem., 1975, 94, 259.
208. D.F. Shriver,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 1.
209. H.A. Hodali, D.F. Shriver und C.A. Ammlung,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 5239.
210. J.B. Keister,
J. Organomet. Chem., 1980, 190, C 36.
211. G. Fachinetti, L. Balocchi, F. Secco und M. Venturini,
Angew. Chem., 1981, 93, 215.
212. H.-N. Adams, G. Fachinetti und J. Strähle,
Angew. Chem., 1981, 93, 94.
213. B.F.G. Johnson,
"Transition Metal Clusters" , J. Wiley & Sons,
Chichester, 1980, S. 165.
214. P. Chini und V.G. Albano,
J. Organomet. Chem., 1968, 15, 433.
215. C. Reichhardt,
"Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie",
Verlag Chemie, Weinheim, 1969, S. 162, 163.
216. H.W. Sternberg, I. Wender, R.A. Friedel und M. Orchin,
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3148.

217. W.F. Edgell, M.T. Yang, B.J. Bulkin, R. Bayer und N. Koizumi,
J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 3080.
218. K. Cann, T. Cole, W. Siegeir und R. Pettit,
J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 3969.
219. R. Pettit, K. Cann, T. Cole, C.H. Mauldin und W. Siegeir,
Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., 1979, 173, 121.
220. H.C. Kang, C.H. Mauldin, T. Cole, W. Siegeir, K. Cann und R. Pettit,
J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 8323.
221. P.C. Ford, C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, R.C. Rinker und R.M. Laine,
Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser., 1979, 173, 81.
222. C. Ungermann, V. Landis, S.A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R.G. Pearson, R.G. Rinker und P.C. Ford,
J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 5922.
223. R. Whyman,
J. Organomet. Chem., 1971, 29, C 36.
224. K. Nozaki (Shell Oil Co.),
U.S. Pat. 3.407.231 (1968); C.A. 1969, 70, 11148.
225. H. Bahrman, W. Lipps und B. Cornils,
Chem.-Ztg., 1982, 106, 249.
226. W. Reppe, H. Krüper, N. von Kutepow und H.J. Pistor,
Liebigs Ann. Chem., 1953, 582, 72.
227. J.F. Knifton,
J. Mol. Catal., 1981, 11, 91.
228. J.F. Knifton,
Chentech, 1981, 609.
229. J.F. Knifton,
Am. Chem. Soc., Symp. Ser., 1981, 152, 225.

230. R. Whyman,
J. Organomet. Chem., 1973, 56, 339.
231. M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Uchida, K. Yasufuku
und H. Yamazaki,
Chem. Lett., 1981, 143.
232. G. Doyle,
J. Mol. Catal., 1981, 13, 237.
233. G.L. Geoffroy,
Acc. Chem. Res., 1980, 13, 469.
234. a) H. Pichler, H. Meier zu Köcker, W. Gabler,
R. Gärtner und D. Kioussis,
Brennst.-Chem., 1967, 48, 266;
b) H. Pichler und F. Bellstedt,
Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Brennst.-Chem.,
1973, 26, 560.
235. G. Schomburg,
"Gaschromatographie", Verlag Chemie, Weinheim,
1977, S. 121.
236. Autorenkollektiv,
"Organikum", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin, 1974, S. 699.
237. B. Olbertz,
Dissertation RWTH Aachen, 1979.
238. H. Bahrman,
Dissertation RWTH Aachen, 1975.
239. P. Szabó, L. Markó und G. Bor,
Chem. Tech. (Leipzig), 1961, 13, 549.
240. R. Whyman,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2294.
241. J.L. Dawes und J.D. Holmes,
Inorg. Nucl. Chem. Lett., 1971, 7, 847.

Lebenslauf

11. Mai 1955 geboren in Bonn als Sohn des Lehrers Heinz Anstock und seiner Ehefrau Erika, geb. Meurer

1961 - 1966 Besuch der Deutschen Volksschule in Istanbul

1966 - 1973 Besuch der Deutschen Schule in Istanbul, einem mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium

Juni 1973 Reifeprüfung

WS 1973/1974 Inmatrikulation an der Universität Düsseldorf, Fachrichtung Chemie

SS 1974 Studienplatzwechsel zum 2. Semester an die RWTH Aachen

Juli 1975 Diplom - Vorprüfung

August 1978 mündliche Diplomprüfung

Oktober 1978 Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Technische Chemie und Petrochemie bis Juni 1979 der RWTH Aachen unter Leitung von Prof. Dr. W. Keim
Thema: "Zur homogenen Hochdruck-Kohlenmonoxidhydrierung mit Verbindungen der Elemente Cobalt, Chrom, Molybdän und Wolfram"

Juli 1979 Beginn der vorliegenden Dissertation

ab Mai 1980 wissenschaftlicher Angestellter (Assistent)

Mai 1982 Eheschließung mit Waltraud Anstock, geb. Schmitt

SATISFACTION GUARANTEED

NTIS strives to provide quality products, reliable service, and fast delivery. Please contact us for a replacement within 30 days if the item you receive is defective or if we have made an error in filling your order.

▶ **E-mail: info@ntis.gov**

▶ **Phone: 1-888-584-8332 or (703)605-6050**

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

This report was printed specifically for your order from nearly 3 million titles available in our collection.

For economy and efficiency, NTIS does not maintain stock of its vast collection of technical reports. Rather, most documents are custom reproduced for each order. Documents that are not in electronic format are reproduced from master archival copies and are the best possible reproductions available.

Occasionally, older master materials may reproduce portions of documents that are not fully legible. If you have questions concerning this document or any order you have placed with NTIS, please call our Customer Service Department at (703) 605-6050.

About NTIS

NTIS collects scientific, technical, engineering, and related business information – then organizes, maintains, and disseminates that information in a variety of formats – including electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.

The NTIS collection of nearly 3 million titles includes reports describing research conducted or sponsored by federal agencies and their contractors; statistical and business information; U.S. military publications; multimedia training products; computer software and electronic databases developed by federal agencies; and technical reports prepared by research organizations worldwide.

For more information about NTIS, visit our Web site at <http://www.ntis.gov>.

NTIS

**Ensuring Permanent, Easy Access to
U.S. Government Information Assets**



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161 (703) 605-6000
