



Doctoral Thesis

## Ueber die Oxosynthese von Propionaldehyd im Dünnschichtreaktor

**Author(s):**

Fehr, Roland

**Publication Date:**

1969

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085653> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4290

# Über die Oxosynthese von Propionaldehyd im Dünnschichtreaktor

Abhandlung  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der technischen Wissenschaften

der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
Roland Fehr  
dipl. Ing.-Chem. ETH  
geboren am 3. September 1940  
von Widnau, Kanton St. Gallen

Angenommen auf Antrag von  
Herrn Prof. Dr. A. Guyer, Referent  
Herrn P.D. Dr. G. Gut, Korreferent

1969 Zürich  
Offsetdruck P. Schmidberger

## 10. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Oxosynthese von Propionaldehyd mit gelösten Katalysatoren in einem Dünnschichtreaktor untersucht.

1. Die in der Literatur beschriebenen theoretischen Untersuchungen und praktischen Verfahren der Oxosynthese von Propionaldehyd wurden kurz diskutiert.
2. Eigene Syntheseversuche mit Dikobaltoctacarbonyl zeigten, dass die Reaktionswärmen bei hohen Aethylenumsätzen im Dünnschichtreaktor unter Einhaltung einer konstanten Reaktionstemperatur abgeführt werden konnten, wobei hohe Aldehydausbeuten -teilweise in Form des trimeren Parapropionaldehydes- von meist über 95% erzielt wurden.
3. Die Trimerisierung von Propionaldehyd zu Parapropionaldehyd wird durch Kobalhydrogencarbonyl katalysiert und findet ausserhalb des Reaktors bei tieferen Temperaturen statt. Diese Folgereaktion wird durch die Aldehydkonzentration beeinflusst, sodass die Parapropionaldehydbildung durch eine entsprechende Verdünnung mit Lösungsmittel unterdrückt werden kann.
4. Sauerstoffspuren in den Synthesegasen bewirken ein Ausfällen der im Reaktionsprodukt löslichen Kobaltcarbonyle in Form von Kobaltpropionat. Diese Tatsache erlaubt eine einfache Rückgewinnung des Kobalts aus den Oxoprodukten.
5. Die Syntheseversuche mit Kobalhydrogencarbonyl ergaben eine beachtliche Umsatzsteigerung (bezogen auf Aethylen) im Vergleich zu den unter gleichen Bedingungen erzielten Ergebnissen der Dikobaltoctacarbonylversuche. Dies konnte auf die verschiedenartigen Katalysator- Konzentrationsverhältnisse im Reaktor zurückgeführt werden.
6. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen Dikobaltoctacarbonyl und Kobalhydrogencarbonyl gehorcht einem Zeitgesetz pseudoerster Ordnung.

Unter den Bedingungen der Propionaldehydsynthese entsteht aus Dikobaltoctacarbonyl innerhalb von wenigen Minuten praktisch quantitativ Kobalhydrogencarbonyl, welches durch die Hydroformylierungsreaktion dem Gleichgewicht entzogen wird.

7. Durch die Variation der Dosiergeschwindigkeiten und der Bestimmung des jeweiligen Flüssigkeitsvolumens (Holdup) konnte mittels Produktlösungen die mittlere Verweilzeit unter Synthesebedingungen im Dünnschichtreaktor bestimmt werden. Die daraus berechnete Filmdicke war unabhängig von der Zuflussmenge konstant und entsprach der Spaltbreite zwischen dem Rührer und der Reaktorinnenwand.

8. Mit Hilfe der Resultate der Verweilzeitmessungen und der kinetischen Untersuchungen konnten die bei 200 atü mit Dikobaltoctacarbonyl und Kobalhydrogencarbonyl erzielten Versuchsergebnisse durch ein mathematisches Modell erklärt werden. Eine Übereinstimmung mit den praktischen Ergebnissen wurde unter der Voraussetzung von konstanten, für die einzelnen Katalysatoren verschiedenen sowie konzentrationsunabhängigen Reaktionszeiten gefunden.

Die Hydroformylierungsreaktion befolgt eine Kinetik pseudoerster Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration. Zusammen mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Oxoreaktion und der Kobalhydrogencarbonyl-Bildungsreaktion aus Dikobaltoctacarbonyl konnten die Katalysatorkonzentrationsprofile im Reaktor und die zeitliche Dikobaltoctacarbonyl-Umwandlung unter Synthesebedingungen gefunden werden. Diese Ergebnisse bestätigten die in den verschiedenen Versuchen beobachteten Zustände und Verhaltensweisen der beiden in der Oxosynthese verwendeten Katalysatoren Kobalhydrogencarbonyl und Dikobaltoctacarbonyl.

9. Der Dünnenschichtreaktor erwies sich insofern für die Oxosynthese von Propionaldehyd geeignet, als durch Kenntnis der nur in engen Grenzen variablen Reaktionszeit eine optimale Reaktordimensionierung und damit eine Prozessführung mit höchsten Aldehyd- und Raumzeitausbeuten möglich wird.