

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Technische Hochschule Köln

**DECANAL – Eine neue grüne Route zum Duftstoff
n-Decanal**

Prof. Dr. Matthias Eisenacher

Förderkennzeichen 031B1319

**„Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit
Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter
dem Förderkennzeichen 031B1319 gefördert. Die Verantwortung
für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin/beim
Autor.“**

Teil I Kurzbericht: Entwicklung eines nachhaltigen Prozesses zur Herstellung von n-Decanal aus nachwachsenden Rohstoffen

Ursprüngliche Aufgabenstellung und wissenschaftlich-technischer Stand

Die Hauptaufgabe dieses Projekts bestand darin, einen nachhaltigen und effizienten Prozess zur Herstellung von n-Decanal aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln. Der bisherige Stand der Technik beinhaltet die petrochemische Gewinnung von n-Decanal über mehrere Syntheseschritte: SHOP-Prozess (Shell Higher Olefin Process) zur Herstellung von n-Octen aus Ethen, gefolgt von Hydroformylierung zu n-Nonanol, Dehydratisierung zu n-Nonen und schließlich erneuter Hydroformylierung zu n-Decanal. Das Projekt zielt darauf ab, diesen komplexen Prozess durch eine neue Route mittels direkter Wacker-Oxidation zu vereinfachen. Dabei wird 1-Decen aus nachwachsenden Rohstoffen verwendet und direkt zu n-Decanal oxidiert, wodurch der Prozess nachhaltiger und effizienter gestaltet werden kann. Üblicherweise liefert der Tsuji-Wacker Prozess nicht die gewünschte Aldehyde (n-Decanal aus 1-Decen), sondern terminierte Ketone (2-Decanon aus 1-Decen). Seit wenigen Jahren werden aber Technologien erforscht, die es ermöglichen sollen, anstelle der Ketone hochselektiv Aldehyde zu bilden. In bestimmten Fällen wurde eine selektive Synthese von Aldehyden beobachtet, die allerdings typischerweise zu geringen Produktausbeuten führte. Diese Fälle sind jedoch auf Szenarien beschränkt, in denen das Olefin eine funktionelle Gruppe trägt, die die Reaktion steuert, oder wenn stöchiometrische Mengen Palladium oder ein Überschuss an Heteropolysäure verwendet werden, was die Herausforderungen bei der Erzielung einer Aldehydselektivität verdeutlicht. Das Ziel des Projektes ist eine chemische Umwandlung, die effizient und selektiv vom Ausgangsstoff 1-Decen zum gewünschten Produkt n-Decanal verläuft, ohne dass aufwändige Zwischenschritte oder eine zusätzliche Funktionalisierung des Substrats notwendig sind.

Ablauf des Vorhabens

Das Projekt zielt darauf ab, den herkömmlichen, auf fossilen Rohstoffen basierenden Prozess durch einen umweltfreundlicheren Ansatz zu ersetzen. Dabei wurde der bestehende Prozess der Firma Verbio, der 1-Decen aus nachwachsenden Rohstoffen synthetisiert, genutzt. Dieses 1-Decen soll durch die Tsuji-Wacker Oxidation zu n-Decanal umgesetzt werden, wobei grüner Sauerstoff, gewonnen aus Wasserelektrolyse mit Ökostrom, als Oxidationsmittel dienen könnte. Das Projekt konzentrierte sich auf die systematische Entwicklung eines effizienten Katalysatorsystems zur Herstellung von n-Decanal. Im Rahmen dessen wurden umfangreiche Experimente zur Katalysatoroptimierung, Verfahrensoptimierung und Stofftrennung durchgeführt. Verschiedene Katalysatoren und ihre Effizienz wurden eingehend evaluiert. Als nächster Schritt steht die quantenchemische Analyse der Reaktionsmechanismen an, die neue Erkenntnisse über die katalytischen Prozesse liefern und zur weiteren Optimierung des Katalysators beitragen soll.

Wissenschaftlicher Hintergrund und Bedeutung des Projekts

Die Entwicklung von grünem 1-Decen steht nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion. Der Prozess zur anschließenden Herstellung von n-Decanal ermöglicht eine signifikante Reduzierung des Energiebedarfs, der Zeit und der anfallenden

Neben- und Abfallprodukte sowie des Rohstoffeinsatzes. Die Hauptabnehmer des nachhaltig hergestellten n-Decanals wären die Parfüm- und Lebensmittelindustrie, aufgrund seiner Anwendung als Duft- und Aromastoff, sowie die Agrarwirtschaft und die Kosmetikindustrie.

Wesentliche Ergebnisse und Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Im Rahmen des Projekts wurden die Reaktionsbedingungen des Tsuji-Wacker Prozesses mittels statistischem Design of Experiments (DoE) optimiert, um eine selektive Produktion von n-Decanal zu ermöglichen. Die Optimierung mittels statistischem Versuchsplan umfasste sieben Schlüsselfaktoren: Substratmenge, Katalysator, Co-Katalysator, Temperatur, Reaktionszeit, Homogenisierungstemperatur und Wassergehalt. Diese Faktoren wurden systematisch variiert, um deren Einfluss auf Selektivität und Umsatz zu bestimmen. Die statistischen Analysen identifizierten Substratmenge, Temperatur, Katalysator, Co-Katalysator, Reaktionszeit und Wassergehalt sowie deren Wechselwirkungen als signifikante Einflussgrößen. Die Modelle zeigten hohe Bestimmtheitsmaße (R^2) für Selektivität und Umsatz, was starke Korrelationen zwischen den vorhergesagten und den beobachteten Werten bestätigte.

Die weiteren Optimierungsexperimente führten zu einem Umsatz von 50,18 % und einer Selektivität von 9,38 % unter optimalen Bedingungen. Dabei stellte sich heraus, dass die Menge des Katalysators und die Reaktionstemperatur signifikante Auswirkungen auf den Prozess hatten, ebenso wie die Menge des Co-Katalysators auf sowohl den Umsatz als auch die Selektivität. Das optimierte Verhältnis von Anti-Markovnikov- zu Markovnikov-Produkt (82:18) stellte eine erhebliche Verbesserung gegenüber dem ursprünglichen Verhältnis (5:95) und dem aus den Vorversuchen (68:32) dar.

Teil II Eingehende Darstellung

Dieses Projekt zielte darauf ab, einen nachhaltigen und effizienten Prozess zur Herstellung von n-Decanal aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln. In diesem Abschnitt werden die durchgeführten Arbeiten im Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung detailliert dargestellt. Dies umfasst die Verwendung der Zuwendung, die erzielten Ergebnisse, die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises, sowie die Notwendigkeit und Angemessenheit der Projektarbeiten. Zudem wird der voraussichtliche Nutzen und die Verwertbarkeit des Ergebnisses, einschließlich konkreter Planungen für die nähere Zukunft, erörtert. Abschließend werden der Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen und die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen dargestellt.

Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung

Die Hauptaufgabe dieses Projekts besteht darin, einen nachhaltigen und effizienten Prozess zur Herstellung von n-Decanal aus nachwachsenden Rohstoffen zu entwickeln. Der bisherige Stand der Technik beinhaltete die petrochemische Gewinnung von n-Decanal über mehrere Syntheseschritte: den SHOP-Prozess (Shell Higher Olefin Process) zur Herstellung von n-Octen aus Ethen, gefolgt von Hydroformylierung zu n-Nonanol, Dehydratisierung zu n-Nonen und schließlich erneuter Hydroformylierung zu n-Decanal. Eine neue Route, die direkte Wacker-Oxidation, wurde untersucht, um die Syntheseschritte weiter zu reduzieren und die Effizienz des Prozesses zu erhöhen.

Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten

Im Rahmen des Projekts wurde eine systematische Untersuchung zur Identifizierung der einflussreichsten Faktoren für die selektive Synthese von n-Decanal durchgeführt. Bislang konnten erfolgreich einige Parameter der Reaktion von n-Decen aus nachwachsenden Rohstoffen zum Anti-Markovnikov (AM) Produkt n-Decanal untersucht werden. Mittels Lösungsmittel-, Temperatur-, Reaktionszeit-, Additiv- und Katalysatorscreening konnten für die gewünschte Reaktion günstige Trends ermittelt werden. Die Reaktionskontrolle für diese Screenings wurde mittels GC und GC-MS durchgeführt, sowie NMR und IR zur Strukturkontrolle der selbst hergestellten Katalysatoren und Additiven.

Zunächst wurde eine One-Factor-at-a-Time (OFAT) Optimierungsstrategie angewendet, bei der vordefinierte Faktoren einzeln untersucht und angepasst wurden. Es wurde ein Katalysator-Screening mit 25 verschiedenen PdCl₂-basierten Katalysatoren unter den Reaktionsbedingungen aus einer bestehenden Publikation durchgeführt. Die Ergebnisse des Screenings wurden anhand der Selektivität zu n-Decanal und der Umwandlung von n-Decen bewertet.

Die Untersuchungen zeigten, dass einige neuartige Katalysatoren vielversprechende Ergebnisse erzielten, insbesondere für die gewünschte anti-Markovnikov-Reaktion. Katalysatoren wie Bis(acetonitrile)palladium(II)-chlorid, Bis(benzonitrile)palladium(II)-chlorid und [1,1'-Bis(di-tert.-butylphosphino)ferrocene]palladium(II)-chlorid konnten das Verhältnis von anti-

Markovnikov- zu Markovnikov-Produkt auf über 50:50 verschoben. In der folgenden Phase wurde ein Lösungsmittel-Screening durchgeführt, bei dem Alkohole als Sauerstoff-Nukleophile verwendet wurden. Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert-Butanol wurden aufgrund ihrer etablierten signifikanten Einflüsse auf die Reaktion getestet. Tert-Butanol zeigte die höchste Selektivität von 11,6 %, während Methanol die geringste Selektivität von 1,6 % aufwies. Ein Trade-off zwischen Selektivität und Umwandlung wurde beobachtet, wobei Lösungsmittel mit hoher Substratumwandlung eine geringe Selektivität aufwiesen und umgekehrt. Die Untersuchung der Reaktionstemperatur ergab, dass höhere Temperaturen zu höheren Umwandlungsraten führten, allerdings auf Kosten der Selektivität, was zur Produktion von mehr Nebenprodukten führte. Die optimale Selektivität wurde bei einer Temperatur von 50 °C erreicht. Der Einfluss der Reaktionszeit wurde ebenfalls untersucht, wobei eine Zeitspanne von 0,5 bis 24 Stunden betrachtet wurde. Längere Reaktionszeiten begünstigten die Bildung von Neben- und Folgeprodukten. Daher wurde zur Optimierung der Selektivität eine Reaktionszeit von unter 2 Stunden, vorzugsweise um die 30 Minuten, als optimal identifiziert. Zusätzlich zur Optimierung konventioneller Parameter wurden verschiedene Additive wie Benzochinon, KNO_2 oder HPA getestet. Dabei erwiesen sich Benzochinon und eine höhere Katalysatormenge als besonders vorteilhaft für die Reaktion.

Im nächsten Schritt wurde eine systematische Variation der Reaktionsparameter durchgeführt, einschließlich Substratmenge, Katalysator, Co-Katalysator, Temperatur, Reaktionszeit, Homogenisierungstemperatur und Wassergehalt. Dies geschah mittels Design of Experiments (DoE), um eine präzise Identifikation und Optimierung der signifikanten Einflussfaktoren auf Selektivität und Umsatz zu ermöglichen. Durch diese systematische Herangehensweise konnte ein optimales Verhältnis von anti-Markovnikov- zu Markovnikov-Produkt von 82:18 erreicht werden. Unter diesen optimalen Bedingungen wurden ein Umsatz von 50,18 % und eine Selektivität von 9,38 % erzielt.

Die Versuche zur qualitativen Trennung von n-Decanal aus Produktgemischen umfassten die Variation verschiedener Laufmittel und ihrer Verhältnisse, um optimale Trennbedingungen zu bestimmen. Alle Versuche wurden nach einem einheitlichen Prinzip durchgeführt: Eine DC-Kammer wurde mit dem jeweiligen Laufmittel befüllt und eine DC-Folie entwickelt, die n-Decanal und 2-Decanon enthielt. Aus den durchgeführten Experimenten geht hervor, dass wenige bestimmte Laufmittel oder Laufmittelgemische, wie beispielsweise Methanol oder Cyclohexan mit Ethylacetat, effektive qualitative Trennungen ermöglichten. Methanol als Laufmittel die effizienteste qualitative Trennung zeigte, mit einem R_f -Wert von 0,581 für n-Decanal und 0,814 für 2-Decanon, was einen ΔR_f -Wert von 0,233 ergibt. Weitere effiziente Laufmittel waren das Gemisch aus Methanol und Toluol mit einem ΔR_f -Wert von 0,103 sowie Benzol mit einem ΔR_f -Wert von 0,09. Allerdings funktioniert die Auftrennung mit diesen Lösungsmitteln nur auf einer DC-Platte, da die Nutzung derer in der Flash-Chromatography zu Säulenbluten führt, wodurch das Ergebnis verfälscht. Dagegen zeigten die Versuche mit einem Gemisch aus Cyclohexan und Ethylacetat im Verhältnis 8:2 ebenfalls eine gute Trennung mit einem ΔR_f -Wert von 0,07. Die Zugabe von Triethylamin führte zu schärferen Substanzbereichen, jedoch mit geringerer Trennleistung im Vergleich zu anderen Laufmitteln. Einige Experimente zeigten keine erkennbare Trennleistung, vermutlich aufgrund einer zu unpolaren mobilen Phase. Zusätzlich zur DC wurden flüssig/flüssig-Extraktionen durchgeführt, basierend auf Methoden aus der Literatur. Dabei wurde analysiert, dass in den gebildeten

Feststoffen sowohl n-Decanal als auch 2-Decanon enthalten waren, möglicherweise in Form von Sulfonat-Addukten, allerdings erfolglos. Eine Flash-Chromatographie wurde mit einem geeigneten Laufmittelgemisch durchgeführt, das aus Cyclohexan, Ethylacetat und Diethylamin bestand. Trotz erfolgreicher Trennung der Fraktionen im Flash-Automaten waren die Substanzbereiche von n-Decanal und 2-Decanon groß und überlappten sich möglicherweise, was auf die reaktiveren Eigenschaften von Aldehyden im Vergleich zu Ketonen zurückzuführen sein könnte. Zusammenfassend erfordert die eindeutige Trennung von n-Decanal und 2-Decanon weiterführende Versuche, insbesondere bei der Optimierung des Flash-Chromatographie-Gradientenverlaufs, um die Effizienz des Trennprozesses zu maximieren.

Verwendung der Zuwendung

Die erhaltene Zuwendung wurde wie folgt verwendet:

- **Versuchsreihen und Analysen:**

Durchführung umfangreicher Versuchsreihen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen. Analyse der Produktverteilungen und Bestimmung der Selektivität und des Umsatzes.

- **Materialkosten:**

Auswahl und Beschaffung der Ausgangsmaterialien: Beschaffung von 1-Decen aus nachwachsenden Rohstoffen. Beschaffung weiterer handelsüblicher Chemikalien, wie Lösungsmittel, Zusatzstoffe für die Reaktion, Katalysatoren oder Co-Katalysatoren.

- **Personalkosten:**

Finanzierung von Forschungspersonal für die Durchführung der Experimente und Analysen.

- **Ausrüstung und Infrastruktur:**

Für das Projekt wurden keine neuen Geräte angeschafft. Es wurde ausschließlich die bereits an der TH Köln vorhandene Infrastruktur genutzt.

- **Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises:**

Es sind lediglich Materialien, Personal und Dienstreise über das Projekt finanziert worden. Da keine Investitionen getätigt wurden, gehen wir davon aus, dass keine Position im zahlenmäßigen Nachweise weiteren Erklärungen bedarf.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die durchgeführten Projektarbeiten waren notwendig und angemessen, um die gesteckten Ziele zu erreichen. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen durch DoE und die Nutzung von DFT-Berechnungen waren entscheidend, um eine hohe Selektivität und Effizienz zu erzielen. Ohne diese systematischen und wissenschaftlich fundierten Ansätze wäre die Entwicklung eines nachhaltigen und wirtschaftlichen Prozesses zur Herstellung von n-Decanal nicht möglich. Des Weiteren ist aufgrund der nah beieinanderliegenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Produkte eine intensive und ausführliche Untersuchung der analytischen und präparativen Trennmethode notwendig.

Vorteile und Nutzungsmöglichkeiten

Der entwickelte Prozess bietet mehrere Vorteile und Nutzungsmöglichkeiten: Er ist umweltfreundlich, da er die Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen reduziert und die CO₂-Emissionen minimiert. Zudem ist der Prozess wirtschaftlich, da er die Anzahl der Syntheseschritte verringert und die Ressourcennutzung optimiert. Darüber hinaus besitzt er ein hohes Marktpotenzial, da es eine starke Nachfrage nach n-Decanal in der Parfüm-, Lebensmittel-, Agrar- und Kosmetikindustrie gibt.

Konkrete Planungen:

Konkrete Planungen umfassen die Weiterentwicklung und Skalierung des Prozesses durch die Durchführung von Pilotversuchen zur optimalen Einstellung der Trennparameter und zur Validierung der Ergebnisse in größerem Maßstab. Zusätzlich werden die Ergebnisse der quantenchemischen Berechnungen verfeinert, um ein tieferes Verständnis der molekularen Wechselwirkungen zu erlangen. Die erzielten Forschungsergebnisse sollen in wissenschaftlichen Publikationen veröffentlicht werden, um zur wissenschaftlichen Gemeinschaft beizutragen und potenzielle Anwendungen in Industrie und Forschung aufzuzeigen.

Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Ergebnisse des Projekts wurden bereits in folgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Konferenzen präsentiert:

- Bouveyron, T.; Bratenberg, P.; Bell, P.; Eisenacher, M. Design of Experiments for Process Optimization of the Direct Wacker-Type Oxidation of 1-Decene to n-Decanal. *Catalysts* **2024**, *14*, 360. <https://doi.org/10.3390/catal14060360>
- Wacker-Type Catalysts for Eco-Friendly Aldehyde Production: A Novel Route via Selective Oxidation of Alkenes, Posterbeitrag zum 57. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13-15 März 2024, Weimar. <https://dechema.de/en/katalytiker2024.html>
- A novel green route for the fragrance n-Decanal, poster contribution to 56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 15-17 März 2023, Weimar. <https://dechema.de/en/katalytiker2023.html>

Geplante Veröffentlichungen

- Promotionsarbeit Thomas Bouveyron 2026