



Studiengang Diplom – Chemie

DIPLOMARBEIT

Acylierung aromatischer Verbindungen an
zeolithischen Katalysatoren im Rieselbettreaktor

vorgelegt von: Frank Heinrich

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Axel Brehm

Oldenburg, 23. Februar 1998

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1997 bis Februar 1998 in der Technischen Chemie II des Fachbereiches Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner recht herzlich danken.

Ferner gilt mein Dank Herrn Privatdozent Dr. Brehm für die Bereitschaft die Arbeit zu begutachten.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	5
2. Literaturübersicht	7
2.1 <i>Homogene Katalyse</i>	7
2.2 <i>Heterogene Katalyse</i>	8
2.2.1 Der Zeolith	9
2.2.2 Struktur der Zeolithe	9
2.2.3 Eigenschaften der Zeolithe	10
2.2.4 Aktivierung des Acylierungsagenzes	12
2.2.5 Acylierung von Arenen	12
2.2.6 Acylierung von Anisol	14
2.2.7 Acylierung von Heterocyclen	15
2.2.8 Acylierung von Phenolen	16
2.2.9 Fries-Umlagerung von Phenylacetat	17
3. Experimentelles	23
3.1 <i>Friedel-Crafts-Acylierung</i>	23
3.1.1 Chemikalien und Katalysatoren	23
3.1.2 Ionenaustausch am Y-Zeolith	23
3.1.3 Aktivierung der Zeolithe	24
3.1.4 Versuchsaufbau	24
3.1.5 Reaktionsbedingungen und Durchführung	26
3.2 <i>Fries-Umlagerung</i>	26
3.2.1 Chemikalien und Katalysatoren	26
3.2.2 Aktivierung der Zeolithe	27
3.2.3 Bestimmung von Wassergehalt und Glühverlust	27
3.2.4 Versuchsaufbau	28
3.2.5 Reaktionsbedingungen und Durchführung	30
3.3 <i>Analyse und Auswertung</i>	30
3.3.1 Probennahme	30
3.3.2 Der Gaschromatograph	31
3.3.3 Bestimmung der Responsefaktoren	32
3.3.4 Referenzsubstanzen	32
3.3.5 Auswertung	33

4. Ergebnisse und Diskussion	35
4.1 <i>Friedel-Crafts-Acylierung</i>	35
4.1.1 Vergleich der Reaktionen mit und ohne Lösungsmittel	35
4.1.2 Variation des Katalysators	36
4.1.3 Untersuchungen zur Kinetik	39
4.2 <i>Fries-Umlagerung</i>	40
4.2.1 Vergleich Rührkessel-/Rieselbettreaktor	41
4.2.2 Variation des Katalysators	42
4.2.3 Variation des Katalysator-Reaktand-Verhältnisses	45
4.2.4 Einfluß des Lösungsmittels	45
4.2.5 Untersuchungen zum Mechanismus	48
5. Zusammenfassung und Ausblick	53
6. Literatur	55

1. Einleitung

Aromatische Ketone sind häufig benötigte End- und Zwischenprodukte in der chemischen Industrie. Sie werden für die Herstellung von Pharmaka (z. B. Analgetika wie Ibuprofen oder Paracetamol), Kosmetika, Parfümen (Moschus-Riechstoffe) und Acetophenon-Harzen verwendet [1].

Die Herstellung erfolgt dabei durch Friedel-Crafts-Acylierung oder Fries-Umlagerung in einer homogenen Reaktion. Aus dem im nächsten Kapitel beschriebenen Reaktionsmechanismus geht hervor, daß die katalysierende Lewissäure (z. B. AlCl_3) mindestens in stöchiometrischen Mengen verwendet werden muß. Daher fallen hohe Deponiekosten durch die hohe Salzfracht an. Ferner wird bei der Reaktion Chlorwasserstoff frei, der zu Korrosionsproblemen führt und daher einen hohen Aufwand im Anlagenbau erfordert. Aus diesen Gründen wird daran gearbeitet eine Methode zu entwickeln, die die oben angeführten Probleme vermeidet. Salzarme Synthesen werden z. B. realisiert durch die Verwendung von Acetanhydrid mit Phosphorsäure oder Fluorwasserstoff [2]. Ein weiterer Ansatz besteht in der heterogenen Katalyse unter Verwendung von Festkörpersäuren als Katalysatoren. Dazu gehören feste Supersäuren wie sulfatierte Zirkoniumoxide. Ebenso wurden Ionenaustauscherharze, z. B. Nafion-H oder Amberlyst [3] eingesetzt. Die heterogene Katalyse bietet den Vorteil einer guten Abtrennbarkeit und die Möglichkeit der Regeneration.

Neben den obengenannten Festkörpersäuren finden auch Zeolithe in der Katalyse Verwendung. Sie sind in bestimmten Formen starke Festkörpersäuren und bieten aufgrund ihrer Porenstruktur eine hervorragende Formselektivität [4].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten von Zeolithen bei Acylierungsreaktionen untersucht. Dabei galt es unter Variation von Zeolith-Typen, Lösungsmitteln und Katalysatormengen die Umsätze bei hoher Selektivität zu steigern. Ferner galt es durch die Optimierung des Reaktors die Desaktivierung des Katalysators zu minimieren. Dabei kam ein Reaktor zum Einsatz, der dem eines Rieselbettreaktors ähnelt. Außerdem wurden Untersuchungen zur Kinetik und dem Reaktionsmechanismus gemacht.

Für diese Arbeit kamen zwei Reaktionen zur Anwendung. Zum einen die Friedel-Crafts-Acylierung. Dazu wurde Anisol mit Acetanhydrid am Zeolithen zu Methoxyacetophenonen umgesetzt. Das Anisol bot sich durch die als Elektronendonator wirkende Methoxy-Gruppe als aktivierter Aromat für diese Reaktion an.

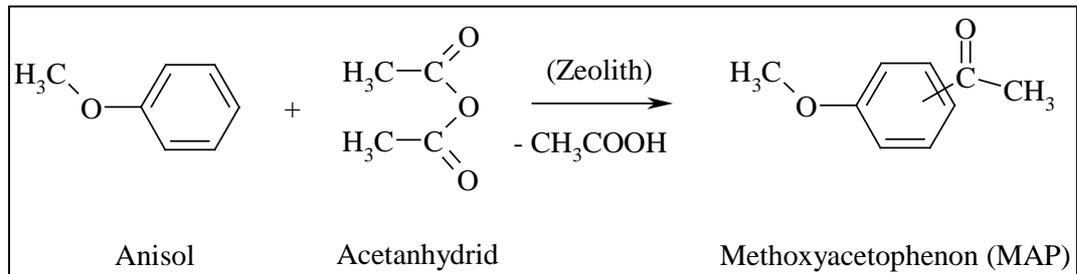


Abbildung 1.1: Friedel-Crafts-Acylierung

Desweiteren wurde die Fries-Umlagerung von Phenylacetat zu Hydroxyacetophenonen untersucht. Auch hier wurden Zeolithe als Katalysatoren verwendet. Bei dieser Reaktion wurde unter anderem auch der Rieselbettreaktor eingesetzt.

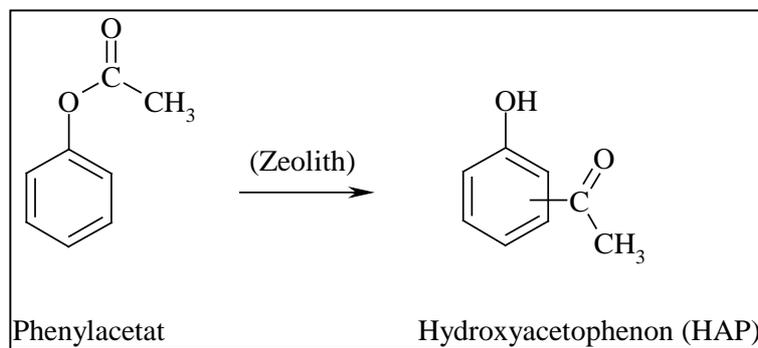


Abbildung 1.2: Fries-Umlagerung

Besonderes Interesse bestand am *p*-Hydroxyacetophenon, da es für die Synthese von z. B. *p*-Hydroxystyrol verwendet werden kann.

2. Literaturübersicht

2.1 Homogene Katalyse

Die Acylierung von Aromaten erfolgt durch elektrophile Substitution. Bei der dabei üblichen Synthese nach Friedel-Crafts setzt man ein Acylierungsmittel, z. B. ein Säurechlorid in Gegenwart eines Metallhalogenids wie AlCl_3 mit dem Aromaten in einer homogenen Katalyse um. Bei dieser Art der Katalyse liegen der Katalysator und die Substrate in einer Phase vor. Aus dem Säurechlorid und der Lewisäure (AlCl_3) resultiert ein Gleichgewicht zwischen einem Komplex und dem Acylium-Ion. Diese Spezies lagern sich nach einem elektrophilen Angriff am Aromatenkern unter Bildung eines Carbenium-Ions an. Unter Protonenabgabe bildet sich der σ -Komplex in das aromatische System zurück. Da das AlCl_3 bis zur Hydrolyse des Komplexes am Keton gebunden ist, benötigt man mehr als äquimolare Mengen des Katalysators. Ferner werden bei der Hydrolyse Chlorwasserstoff und Salze in großen Mengen frei. Durch die den Aromaten desaktivierende CO-Gruppe ist eine Zweitsubstitution nicht zu erwarten [5; 6].

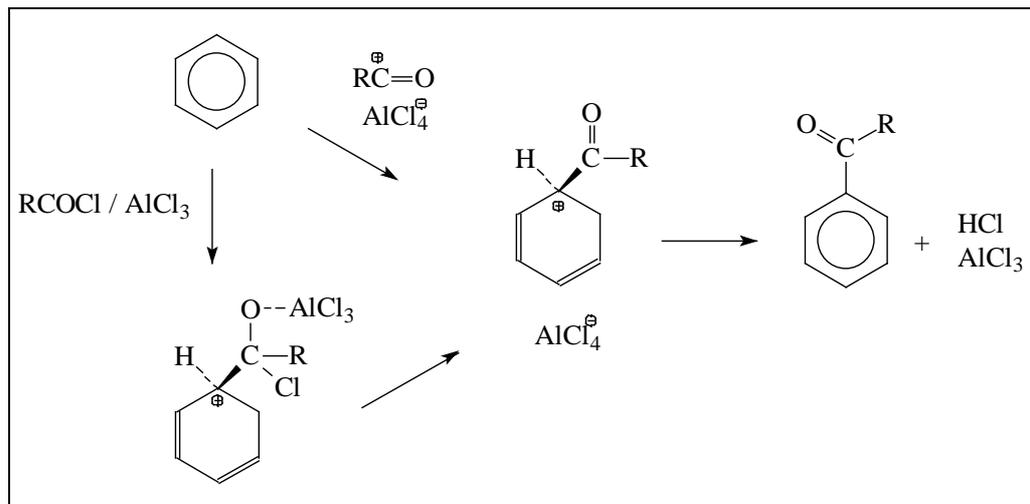


Abbildung 2.1: Reaktionsschema der Friedel-Crafts-Acylierung; [7]

Unter Verwendung eines polaren Lösungsmittels wie z. B. 1,2-Dichlorethan erhält man durch Umsetzung von Anisol mit Acetylchlorid und AlCl_3 *p*-Methoxyacetophenon in einer Ausbeute von 60 % [8].

Eine weitere Methode für die Herstellung von aromatischen Ketonen stellt die Fries-Umlagerung dar. Auch sie wird mit Hilfe von mindestens äquimolaren Mengen an Metallhalogeniden in einer homogenen Katalyse an Phenylestern

durchgeführt. Dabei entsteht ein Gemisch aus *o*- und *p*-Acylphenolen. Man geht davon aus, daß die Verschiebung in die *ortho*-Stellung intramolekular, die in *para*-Stellung intermolekular verläuft. Durch niedrige (< 373 K) Temperaturen und die Wahl eines polaren Lösungsmittels wird die Bildung des *p*-Acylphenols begünstigt [5; 9].

Untersuchungen zum Mechanismus der Fries-Reaktion bei Phenylacetat wurden von Ogata et al. [10] in Anwesenheit von AlCl₃ und C¹⁴-markiertem Acetanhydrid gemacht. Aus der Zusammensetzung der radioaktiven Produkte konnte geschlossen werden, inwieweit ein Austausch der markierten Acylium-Gruppe an die Aromaten stattfindet. Im Gegensatz zu Henecka [9] wurde eine simultane inter- und intramolekulare Wanderung als weniger wahrscheinlich angesehen. Denn sollte die Bildung des *para*-Isomers intermolekular verlaufen, müßte die Radioaktivität hier höher sein als beim *ortho*-Isomer, was aber nicht beobachtet wurde. Ferner beschreiben Ogata et al. [10] die Fries-Umlagerung als eine bimolekulare Reaktion, die über das Acetoxyacetophenon zum Hydroxyacetophenon führt.

Kobayashi et al. [11] haben gezeigt, daß bei der Verwendung von Hafnium-Trifluoromethansulfonat keine überstöchiometrischen Mengen an Katalysator bei der Fries-Umlagerung nötig sind, da das Hf(OTf)₄ nicht durch die Carbonylverbindungen komplex gebunden wird. Beim Einsatz von 10 mol % des Hf(OTf)₄ ergab sich eine Ausbeute von 5 % für *o*-Hydroxyacetophenon und 52 % für *p*-Hydroxyacetophenon. Noch höhere Ausbeuten von bis zu 97 % wurden bei der direkten Acylierung von Phenolen und Naphtholen erzielt.

2.2 Heterogene Katalyse

Bei dieser Form der Katalyse liegen Substrate und Katalysator in verschiedenen Phasen vor. Zur Durchführung von heterogen katalysierten Acylierungen in flüssiger Phase wurden für diese Arbeit Zeolithe verwendet.

2.2.1 Der Zeolith

Unter Zeolithen versteht man Alkali- bzw. Erdalkali-Alumosilikate, die sowohl in der Natur vorkommen, als auch synthetisch hergestellt werden. Sie finden vielfältig Verwendung als Ionentauscher, Adsorptions- und Trocknungsmittel sowie in der Katalyse.

2.2.2 Struktur der Zeolithe

Die elementaren Struktureinheiten sind TO_4 -Tetraeder, wobei T entweder ein Si^{4+} - oder Al^{3+} -Kation sein kann. Um den Ladungsausgleich am AlO_4^- -Tetraeder herbeizuführen, befinden sich an der Oberfläche und in den Hohlräumen Kationen. Dies können Ammonium-, Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen oder auch Protonen sein. Durch Verknüpfung der Tetraeder über die Sauerstoffatome erhält man die sekundären Baueinheiten (SBU). Aus diesen SBU lassen sich nun Polyeder aufbauen. Daraus folgen Strukturen, die über Hohlräume und Kanäle verfügen. Je nach den bevorzugten SBU und dem weiteren Strukturprinzip lassen sich die Zeolithe in strukturelle Klassen wie z. B. Zeolith A oder Faujasit (Y) einteilen [12; 13].

Zur Herstellung setzt man wäßrig-alkalische Lösungen von reaktionsfähigen Silicium- und Aluminiumverbindungen ein. Die Reaktionsbedingungen, wie z. B. Temperatur, Rührgeschwindigkeit und vor allem die molare Zusammensetzung der Edukte, bestimmen den dabei entstehenden Zeolith-Typ. Bei der sogenannten Gelsynthese entsteht zuerst ein Alumosilicat-Gel. Im noch amorphen Zustand des Gels finden Umlagerungen statt. Das Reaktionsgemisch ist jetzt sehr empfindlich gegenüber Bewegungen. Nach diesem Reifeprozess findet dann die eigentliche Kristallisation aus den Keimen bei ca. 333 K bis 573 K statt. Eine Variante stellt die Gelsynthese in Gegenwart von organischen Kationen dar. Das sogenannte Templat sorgt hier für eine zielgerichtete Kristallisation. Um den Zeolith nutzen zu können, muß das Templat, das in erster Linie aus Alkylammonium-Kationen besteht, abgebrannt werden [14].

In dieser Arbeit kam in erster Linie der Beta-Zeolith zum Einsatz. Er hat die Formel $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ mit $n < 7$. Die Struktur des Beta-Zeolith verfügt über ein tetragonales Kristallgitter mit zwei verschiedenen 12-Ring-Poren, deren Radien $5,5 \times 5,5 \text{ \AA}$ und $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$ betragen. Er gehört damit zu den weitporigen

Zeolithen. Seine dreidimensionale Netzstruktur besteht aus sich durchdringenden Kanälen, die sowohl gewunden als auch gerade sind. Siehe dazu die Abbildungen 2.2 und 2.3. Die Charakterisierung erfolgt unter anderem durch Adsorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie, hochauflösende Elektronenmikroskopie, FT-IR-Spektroskopie oder mittels Festkörper-MAS-NMR [13; 15].

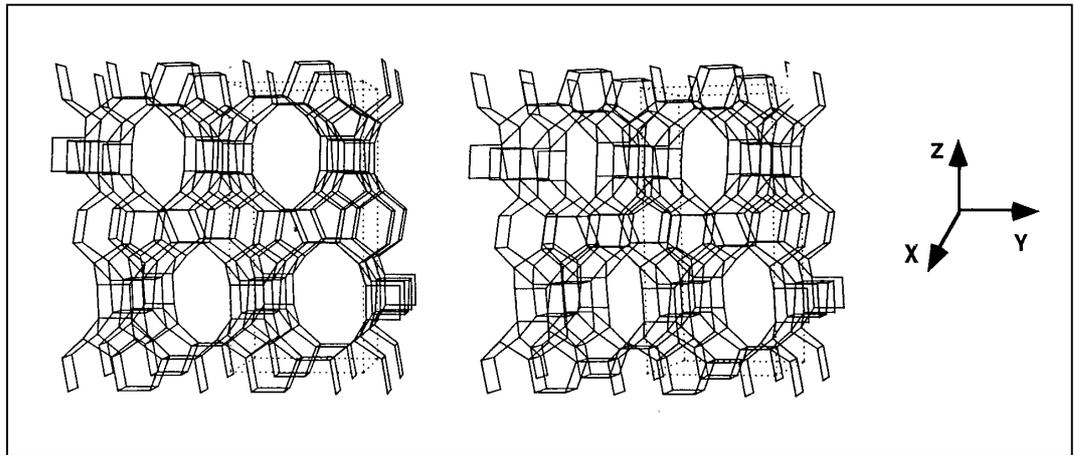


Abbildung 2.2: Kristallgitter des Beta-Zeolith in [100]; [13]

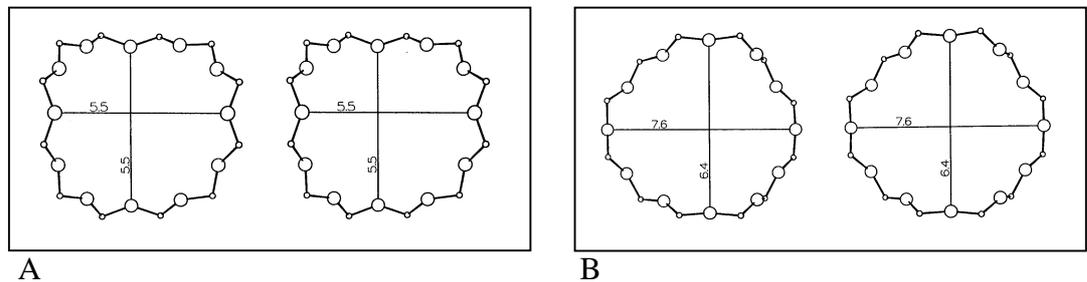


Abbildung 2.3: Beta-Zeolith, 12-Ring-Poren; A: Pore zu geraden Kanälen in [001], B: Pore zu gewundenen Kanälen in [100], Angaben in Å; [13]

2.2.3 Eigenschaften der Zeolithe

Csicsery [4] berichtet von den Besonderheiten, die die Zeolithe für die heterogene Katalyse interessant machen. Sie haben austauschbare Kationen und verfügen über kleine, gleichartige Poren mit bestimmten Durchmessern von weniger als 10 Å, die zu einer hohen Formselektivität führen. Diese Eigenschaft begründet sich darin, daß die meisten aktiven Zentren sich innerhalb des Zeolithen befinden. Csicsery unterscheidet dabei zwischen der Reaktant- und der Produkt-Selektivität. Im ersten Fall können nur die Edukte an die reaktiven Zentren gelangen, die über einen ausreichend kleinen Durchmesser verfügen um die Poren zu passieren. Im

zweiten Fall sind es die im Zeolith entstandenen Produkte, die nicht nur in die Hohlräume passen müssen, sondern sie auch nur bei einer bestimmten Größe wieder verlassen können. Daher eignet sich z. B. ein weitporiger Beta-Zeolith mit 12-Ring-Poren besser für die Synthese großer aromatischer Moleküle als ein mittelporiger (10-Ring) ZSM-5 oder engporiger (8-Ring) Zeolith A. Durch die Variation des Kations kann der Porendurchmesser des Zeolith A verändert werden. Das zweiwertige Ca^{2+} besetzt nur jede zweite Kationenposition, so daß im Vergleich zu Na^+ nun größere Moleküle die Pore passieren können. Ferner kommt es zu Transportlimitierungen durch Film- und Porendiffusion, die einen großen Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität haben.

Die hohe katalytische Aktivität ist auf das elektrostatische Feld im Innern des Zeolithen zurückzuführen, das durch Lewis- und Brönsted-Säurezentren gebildet wird. Die Acidität ist steuerbar durch den Aluminiumgehalt und durch Ionenaustausch. Verwendet man Protonen zum Kationenaustausch, so erhält man eine sehr starke Festkörpersäure mit einer großen Anzahl von Brönstedsäure-Zentren. Durch eine Dealuminierung mit Wasserdampf bei verschiedenen Partialdrücken und Temperaturen wird das Si/Al-Verhältnis erhöht. Dadurch verringert sich die Anzahl der Brönstedsäure-Zentren und die der Lewissäure-Zentren nimmt zu. Die Acidität ist aber in erster Linie von der Dichte, Natur und der Stärke der Säurezentren abhängig. Im Folgenden [16; 17; 18] zeigt sich, daß die Aktivität in Bezug auf die Acylierung aber von Reaktion zu Reaktion verschieden ist, so daß keine eindeutige Zuordnung möglich ist.

Jansen et al. [19] führen aus, daß die Säureeigenschaften des Beta-Zeolithen zum Teil auf Defektstrukturen zurückzuführen sind. Um 90° gedrehte tertiäre Baueinheiten (TBU) sind nicht mehr richtig mit benachbarten Schichten verbunden. Durch die nicht mehr korrekte Koordination der T-Atome zum Kristallgitter bilden sich starke Lewissäure-Zentren. Die Brönsted- und Lewissäure-Zentren befinden sich sowohl in den Kanälen als auch an der Oberfläche des Zeolithen.

2.2.4 Aktivierung des Acylierungsagens

Für eine Acylierungsreaktion ist die Aktivierung des Agens nötig. Dadurch bildet sich ein Elektrophil, das am Aromatenkern angreifen kann. Die Aktivierung kann an multivalenten Ionen (Lewissäure) oder an Protonenzentren (Brönstedsäure) erfolgen. An Protonenzentren sind z. B. für Essigsäure zwei symmetrische Übergangszustände möglich, die durch ein- oder zweizählige Wechselwirkungen entstehen. In Abbildung 2.4 sind zwei Beispiele für solche Adsorptionen beschrieben [20; 21]:

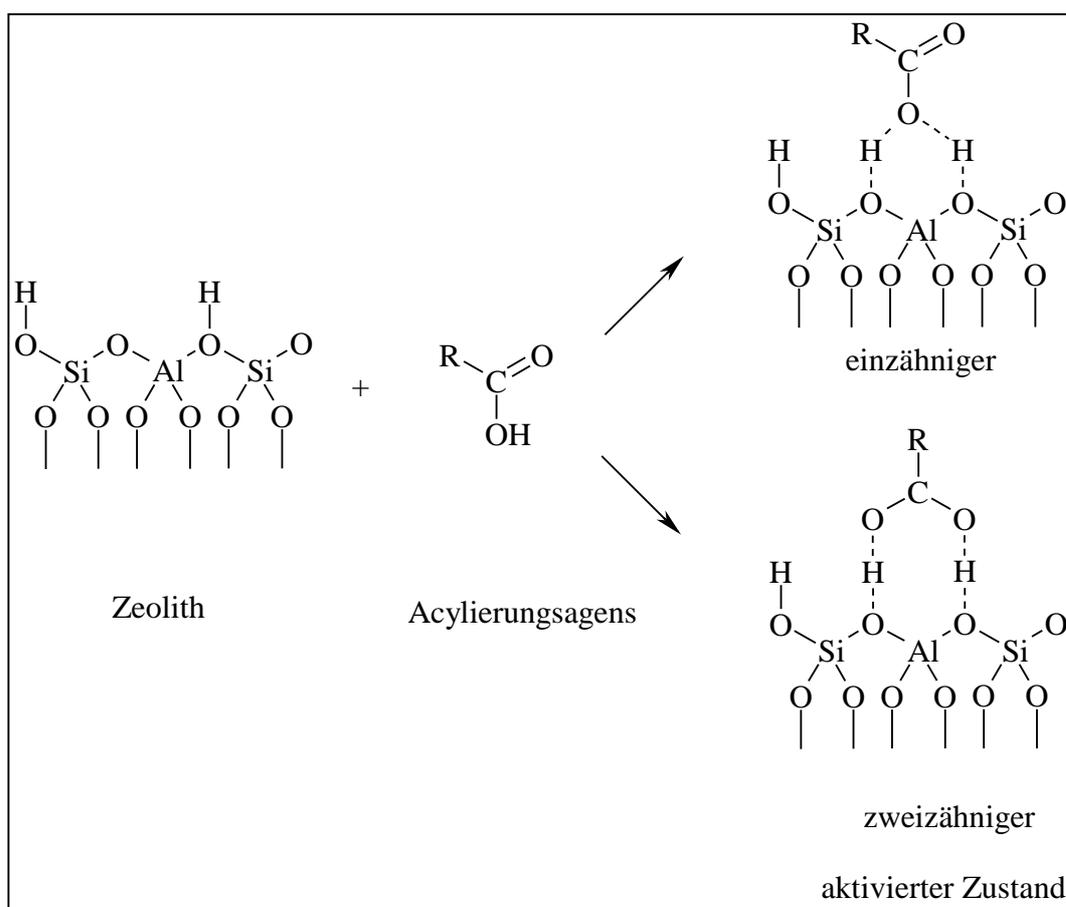


Abbildung 2.4: Aktivierung von Carbonsäuren an Brönstedsäure-Zentren; [20]

2.2.5 Acylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Arene)

Acylierungsreaktionen von Arenen mit Säurechloriden und Carbonsäuren an weitporigen Zeolithen sind vielfach beschrieben. Zeolithe, bei denen die Kationen gegen Seltene Erden ausgetauscht wurden, zeigten in Verbindung mit Carbonsäuren hohe Reaktivität bei hoher *para*-Selektivität.

Die Umsetzung von Arenen mit geradkettigen Carbonsäuren haben Chiche et al. [22] ausführlich beschrieben. Zum einen setzten sie *p*-Xylol und Toluol an CeNa-Y-Zeolithen in flüssiger Phase bei 423 K um. Dabei zeigte sich eine mit der Kettenlänge von C₂ bis C₂₀ fast linear ansteigende Ausbeute bei einer Selektivität von 94 % für das *para*-Isomer. Ab einer Kettenlänge von mehr als C₂₀ sank die Ausbeute wieder. Die Autoren schlossen daraus, daß die Fettsäuren offensichtlich zu groß seien, um die Porenöffnungen zu passieren. Doch muß hier angemerkt werden, daß der Durchmesser der Carbonsäuren ab C₃ in etwa den gleichen Durchmesser haben. Nur die Kettenlänge differiert. Daher ist eher anzunehmen, daß Effekte der Diffusion und Adsorption die Reaktionen limitieren. Desweiteren setzte die Gruppe um Chiche [23] Benzol, Xylol und Toluol an kationenaustauschtem Montmorillonit und Carbonsäuren (C₃ bis C₁₆) um. Auch hier hing der Umsatz vom Kation in den Schichten ab. Dieses Schichtsilikat zeigte mit Al³⁺ und H⁺ die größte Aktivität. Mit Ni²⁺, Ce³⁺, Cu²⁺ oder La³⁺ ausgetauschtem Montmorillonit zeigten sich deutlich geringere bis gar keine Ausbeuten. Der Montmorillonit ergab eine von der Kettenlänge unabhängige, schlechtere Selektivität als seine Pendanten des Y-Zeolithen.

Acylierungen von Toluol mit Säurechloriden an ausgetauschten Zeolithen sind von Akporiaye et al. [24] gemacht worden. Bei 374 K in der flüssigen Phase stieg die Aktivität der Acylierungsagenzien in folgender Weise: Benzoyl- < Acetyl- < Propionyl-Chlorid unabhängig von der Katalysatormodifikation. Der verwendete Y-Zeolith wurde mit Lanthan ausgetauscht. Die Aktivität stieg mit dem Austauschgrad. Auch erhielt man hohe Umsätze von über 60 % bei hoher *para*-Selektivität.

Einen anderen Weg beschritten Singh et al. [16] mit der Acylierung von Benzol mit Essigsäure in der Gasphase. Zum Einsatz kamen hier H-ZSM-5, H-Mordenit, H-Y und Selten Erden ausgetauschter Y-Zeolith. Der Y-Zeolith katalysierte in keiner hier verwendeten Modifikation die Reaktion. Im Gegensatz hierzu erreichte der H-ZSM-5 einen Umsatz von 42,6 % bezogen auf Essigsäure. Die Selektivität betrug dabei 91,1 % für das Acetophenon. Der H-Mordenit lieferte mit einem Umsatz von 7,2 % und einer Selektivität von 31,4 % schon deutlich schlechtere Werte. Untersuchungen mit einer temperaturprogrammierten Desorption (NH₃-TPD) von Ammoniak zeigten, daß für diese Reaktion starke Brönstedtsäure-

Zentren nötig sind. Sie sind wichtig für die Polarisation der Essigsäure zu einem Elektrophil (CH_3CO^+), das am Benzolring angreift. Die Variation des $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses führte zu keiner Veränderung der Produktverteilung. Dafür verringerte sich mit steigendem Modul von 41 zu 160 der Umsatz von 42,6 % auf 14,1 %, was auf eine Abnahme der Brönstedsäure-Zentren zurückgeführt wurde.

2.2.6 Acylierung von Anisol

Die Methoxygruppe wirkt am aromatischen Ring als Elektronendonator. Durch diese Aktivierung läuft die Acylierung besonders gut ab.

Corma et al. [17] untersuchten die Acylierung von Anisol mit Phenylacetyl- bzw. Phenylpropanoylchlorid und deren Säure-Analogen in flüssiger Phase bei 323 K bis 388 K. Es wurden H-Beta-, H-Y- und H-ZSM-5 Zeolithe verwendet. In jedem Fall ergab sich für die beiden 12-Ring-Zeolithe eine hohe *para*-Selektivität. Der H-ZSM-5 hingegen zeigte keine Aktivität. Es wurden nur geringe Mengen an nicht identifizierten Produkten gebildet. Selbst die entsprechenden *ortho*-Isomere finden sich nur in Spuren. Für den Y-Zeolith wurde durch Dealuminierung das Si/Al-Verhältnis von 9 bis 24 variiert. Die Aktivität nahm zu, was auf die zunehmende Hydrophobie des Zeolithen zurückgeführt wurde.

Ohne Lösungsmittel setzten Harvey et al. [18] Anisol mit Acetanhydrid bzw. Phenylacetylchlorid in flüssiger Phase bei 363 K bzw. 393 K um. Die Reaktionen verliefen mit einer Selektivität von bis zu 99 % für das *para*-Isomer unabhängig vom verwendeten Zeolith. Unterschiede gab es aber bei den Umsätzen. So erreichte der Beta-Zeolith mit Werten von 83 % bis 97 % bessere Werte als der USY-Zeolith mit 59 % bzw. 64 %. Der ZSM-5 zeigte bei der Verwendung von Phenylacetylchlorid keine Reaktion und bei der Umsetzung mit Acetanhydrid nur einen Umsatz von 35 %. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß er im Vergleich zu den beiden anderen Zeolithen nur über kleinere 10-Ring-Poren verfügt. Eine Variation des Si/Al-Verhältnisses beim Beta-Zeolith zeigte keine wesentlichen Auswirkungen auf die Aktivität. Somit eignet sich dieser Parameter nicht um die Zusammenhänge der Reaktion zu erklären. Andere Bedingungen wie z. B. die Verteilung des Aluminiums im Gitter und die Stärke der Säurezentren müssen ebenfalls bedacht werden.

Auch Wang et al. [25] führten wie Chiche et al. [22; 23] Acylierungsreaktionen mit Carbonsäuren unterschiedlicher Länge (C₂ bis C₁₈) durch. In der flüssigen Phase bei 423 K wurden sie mit Anisol am H-ZSM-5-Zeolith umgesetzt. Als Reaktionsprodukte wurden Acylanisole und Phenylester erhalten. Die Selektivität für die *para*-Acylanisole lag zwischen 60 % und 84 %. Die Umsätze fielen mit steigender Kettenlänge von 92 % für die Propansäure auf 0 % für die Benzoesäure bzw. Stearinsäure. Die Autoren sehen darin den Einfluß der geringen Porenweite des Zeolithen auf die Aktivität. Die Bildung von großen Molekülen wird dadurch behindert. Doch wie bereits bei Chiche et al. [22; 23] angeführt, werden auch die erschwerte Diffusion und Adsorption der in der Kettenlänge wachsenden Reaktanden einen bedeutenden Einfluß haben.

Von Spagnol et al. [26] wurden in flüssiger Phase bei 393 K Anisol mit Acetanhydrid, Benzoesäureanhydrid und verschiedene Acylchloride an bis zu sechs verschiedenen Katalysatoren umgesetzt. Bei allen Reaktionen lag die Selektivität bei 98 % für das *para*-Isomer. Deutliche Unterschiede gab es aber bei den Umsätzen. Bei der Acylierung mit Acetanhydrid erreichten H-Beta und H-Y mit 70 % die gleichen Werte. Der H-Mordenit kam auf 29 % und der H-ZSM-5 auf 12 % Umsatz. Bei der Benzoylierung ergaben die vier genannten Zeolithe mit 13 % bis 16 % fast identische Umsätze. Keinen Umsatz erhielt man bei der Verwendung von H-Beta und Acetylchlorid. Beim Mordenit und H-Y wurden auch nur 6 % bzw. 7 % Umsatz erreicht. Durch Untersuchungen mit dem NMR konnten Spagnol et al. zeigen, daß das Acetanhydrid durch Brönstedsäure-Zentren aktiviert wird. Während die Acylchloride eine höhere Neigung zu Lewisäure-Zentren haben. Spagnol et al. beschrieben die Reaktion mit Übergangszuständen vom Wheland-Typ und bestimmten deren Größe. Im Vergleich der Zeolithe stellte sich heraus, daß das Volumen der Hohlräume des H-ZSM-5 nicht ausreichend groß ist und somit die Reaktion an der Oberfläche des Katalysators ablaufen muß. Die durchschnittlichen Volumina der Kanäle und Hohlräume vom Beta- und Y-Zeolithen sind groß genug.

2.2.7 Acylierung von Heterocyclen

Auch Heterocyclen lassen sich mit Hilfe von Acetanhydrid und Y-Zeolithen acylieren. Richard et al. [27] setzten Benzofuran und 2-Methylbenzofuran im Festbettreaktor mit Acetanhydrid bei 333 K um. Beide Reaktionen gelangen,

wobei das 2-Methylbenzofuran an der *meta*-Stellung besonders aktiv war. Das Hauptprodukt resultierte daraus mit einer Ausbeute von 95 %. Das Benzofuran war weniger aktiv. Bei beiden Reaktionen kam es zu einer merklichen Desaktivierung des Katalysators. Beim Benzofuran geschah dies schneller und drastischer. Im Verlauf von ca. 2 Stunden ging der Umsatz fast auf 0 % zurück. Nach der Reaktion wurde der Zeolith in Flußsäure aufgelöst und die Verkokungsprodukte untersucht. Neben den Edukten fand sich das Acylierungsprodukt. Im Falle des Benzofurans waren auch größere Moleküle unter dem nicht desorbierbaren Material, das für die besonders schnelle Desaktivierung verantwortlich war.

2.2.8 Acylierung von Phenolen

Neves et al. [28] haben Phenol mit Essigsäure am H-ZSM-5 bei 533 K zu den Hauptprodukten Phenylacetat und *o*-Hydroxyacetophenonen umgesetzt. Sie konnten zeigen, daß die Passivierung der äußeren Säurezentren durch Dealuminierung das *ortho/para*-Verhältnis für die Hydroxyacetophenone erhöht, ohne die Aktivität des Zeolithen zu beeinflussen. Es wurde daraus der Schluß gezogen, daß das *ortho*-Isomer und das *para*-Isomer auf verschiedene Weise gebildet werden. Man postulierte, daß das *ortho*-Isomer hauptsächlich in den Poren gebildet wird. Das *para*-Isomer dagegen entsteht über verschiedene Zwischenschritte, wobei einer dieser Schritte einen sperrigen Übergangszustand darstellt, der an den äußeren Säurezentren abläuft. Dieses unerwartete Ergebnis steht im Gegensatz zu den bisherigen Erkenntnissen, wonach erst durch die Formselektivität der Kanäle und Hohlräume eine ausgeprägte *para*-Selektivität möglich ist.

In weiteren Untersuchungen beschäftigten sich Neves et al. [29; 30] mit der Kinetik und dem Reaktionsschema der Acylierung von Phenol mit Essigsäure am H-ZSM-5 in der Gasphase. Unter allen Bedingungen lagen Phenylacetat, *o*-Hydroxyacetophenon und Aceton als Hauptprodukte vor. *P*-Hydroxyacetophenon wurde nur zu 1 % und *p*-Acetoxyacetophenon nur in Spuren gebildet. Durch die um bis zu 20 mal schnellere O-Acylierung (Veresterung) von Phenol durch Essigsäure erhält man Phenylacetat, während die langsamere C-Acylierung von Phenol durch Phenylacetat zum *o*-Hydroxyacetophenon führt. Die C-Acylierung des Phenols mit der Essigsäure verläuft noch langsamer. Die hohe Selektivität für

das *ortho*-Isomer folgt aus der besonderen Stabilität des Übergangszustandes und der Formselektivität des Zeolithen. *P*-Acetoxyacetophenon entsteht durch Autoacylierung des Phenylacetats und hydrolysiert zum *p*-Hydroxyacetophenon. Das für die Hydrolyse benötigte Wasser entsteht durch die Veresterung des Phenols mit Essigsäure und durch die Decarboxylierung der Essigsäure zu Aceton. Die Reaktionsordnung für Phenol lag nahe bei null und war negativ bezogen auf Essigsäure. Die Bildung von *o*-Hydroxyacetophenon durchlief bei 550 K ein Maximum, während die vom *para*-Isomer mit der Reaktionstemperatur anstieg.

Hoefnagel et al. [3] setzten Resorcinol mit Benzoesäuren zu Benzophenonen in der flüssigen Phase unter Rückfluß um. Als Katalysatoren verwendeten sie u. a. protonierte Ionentauscher-Harze (Amberlyst-15, Nafion-117) und den H-Beta-Zeolithen, die alle eine gute Aktivität zeigten. Die Acylierungsreaktion steht mit einer folgenden Fries-Umlagerung im Gleichgewicht. Hierzu wurden mit Chlor oder Alkylgruppen substituierte Benzoesäuren und Phenole untersucht. Elektronendonatoren (+I-Effekt) am Kern der Benzoesäuren beschleunigen die Fries-Reaktion. Elektronenakzeptoren (-I-Effekt) an den Phenolen behindern sowohl die Veresterung als auch die Fries-Umlagerung. Im Vergleich zu den Harzen zeigte der H-Beta-Zeolith eine ausgeprägte Formselektivität.

2.2.9 Fries-Umlagerung von Phenylacetat

Bei dieser Reaktion kommt man zu vergleichbaren Produkten wie bei der zuvor beschriebenen Acylierung von Phenolen. Die erwünschten Hydroxyacetophenone entstanden im allgemeinen nur in geringen Mengen. Ob die Umlagerung inter- oder intramolekular ist noch nicht einheitlich geklärt. Das Hauptprodukt war Phenol. Auch das Problem der Desaktivierung durch Verkokung wurde wiederholt beschrieben.

Schon sehr früh haben Pouilloux et al. [31] die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolithen bei 673 K in der Gasphase durchgeführt. Verwendet wurden H-ZSM-5, fluoriertes Aluminiumoxid und H-Y, deren Aktivität in der gleichen Reihenfolge anstieg. In allen Fällen bildete sich hauptsächlich Phenol. Daneben entstand bei dem fluorierten Aluminiumoxid und dem H-Y *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon, die analogen Acetoxyacetophenone sowie Diphenylether.

Die letzten beiden Verbindungen traten bei der Verwendung von H-ZSM-5 nicht auf. Dafür einige nicht identifizierte Substanzen. Der H-ZSM-5 zeigte ein zehnfach höheres *para/ortho*-Verhältnis als die beiden anderen Katalysatoren.

Cundy et al. [32] haben die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in flüssiger Phase ohne Lösungsmittel bei 443 K bzw. 483 K durchgeführt. Als Katalysatoren wurden 1,5 g siliciumreiche Zeolithe, wie z. B. H-Nu, H-ZSM-5 oder NaY, auf 55 mmol Phenylacetat verwendet. Der H-Nu-2 zeigte eine vergleichsweise hohe *para*-Selektivität für Hydroxyacetophenon und Acetoxyacetophenon bei einem Umsatz von 70 % nach 24 Stunden Reaktionszeit. Dabei entstand 20 % Phenol, was auf vorhandenes Wasser zurückgeführt wurde. Bei getrocknetem Zeolithen ging der Umsatz sowie der Anteil des Phenols zurück. Die hohe *para*-Selektivität fand sich auch beim weniger aktivem H-ZSM-5, der nur einen Umsatz von 22 % erzielte. Der H-Nu-10 erreichte aufgrund seiner zu kleinen Porenöffnungen einen deutlich geringeren Umsatz und Selektivität, da nur die Oberfläche des Katalysators zur Verfügung stand. Bei der Verwendung der Natrium-Form des Y-Zeolithen kam es zu keiner Umlagerung, sondern in geringen Maßen zur Hydrolyse.

Auch van Bekkum et al. [2] führten die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der flüssigen Phase bei 453 K durch. Es wurden sechs verschiedene Zeolithe untersucht, von denen jeweils 1, 5 g auf 55 mmol Phenylacetat eingesetzt wurden. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden. Der ZSM-5 erreichte mit 68 % den höchsten Umsatz gefolgt vom Beta-Zeolith mit 58 %. Der Nu-10-Zeolith erreichte mit 7,6 % den geringsten Umsatz. Das niedrige *para/ortho*-Verhältnis weist darauf hin, daß die Reaktion hauptsächlich an der äußeren Oberfläche des Zeolithen abläuft. Van Bekkum et al. stellten fest, daß mit steigendem Porendurchmesser das *para/ortho*-Verhältnis fällt. Die an der äußeren Oberfläche ablaufenden Reaktionen führten zu polymeren Spezies, die den Zugang zu den Poren behinderten. Die äußere Oberfläche wurde daher mit Triphenylchlorsilan passiviert. Durch N₂-Adsorption wurde die Oberfläche nach BET bestimmt, um so die Strukturveränderung zu kontrollieren. Beim ZSM-5 und ZSM-12 führte dies zu einer deutlichen Erhöhung des *para/ortho*-Verhältnisses. Der Beta-Zeolith konnte davon nicht profitieren, da offensichtlich auch Porenöffnungen verstopft wurden, wodurch sich das zur Verfügung stehende Volumen verringerte. Van

Bekkum et al. führen aus, daß die Anzahl der Säurezentren einen starken Einfluß auf die Aktivität des Zeolithen habe, die Selektivität einer Reaktion sei aber davon unabhängig. Die Variation des Si/Al-Verhältnisses von 20 bis 414 bei MFI-Strukturen zeigte aber keinen Einfluß auf die Bildung von *o*- und *p*-Hydroxyacetophenone und das *p*-Acetoxyacetophenon. Die Verwendung von polaren Lösungsmitteln führte zu einer Erhöhung von Umsatz, *para*-Selektivität und der Bildung von Phenol. Dies deutet auf ein ionisches Reaktionsschema hin. In kontinuierlicher Flüssigphase erhielt man bei höheren Temperaturen deutlich bessere Umsätze. Die Reaktion lief dabei in erster Linie an der äußeren Oberfläche ab, da der Austausch der flüssigen Phase in den Kanälen zu langsam erfolgte.

Ergänzend zu der Acylierung von Anisol haben Harvey et al. [18] auch die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Beta-, USY- und ZSM-5-Zeolithen in flüssiger Phase bei 453 K untersucht. Es wurden ebenfalls 1,5 g Katalysator auf 55 mmol Phenylacetat eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug auch hier 24 Stunden. Dabei zeichneten sich der Beta- und der USY-Zeolith durch ein vergleichbares Reaktionsverhalten aus. Nach einem schnellen Start nahm die Reaktion stark ab. Im Falle des USY-Zeolithen bereits nach einer Stunde. Die geringe Selektivität kam durch die erhöhte Bildung von Phenol und Nebenprodukten zustande. Der ZSM-5 zeichnete sich im Gegensatz zu den 12-Ring-Zeolithen durch eine hohe Selektivität von 92,9 % und ein *para/ortho*-Verhältnis von 1,5 aus. Der Umsatz stieg zwar langsamer dafür aber kontinuierlicher, da die Diffusion in die kleineren 10-Ring-Poren erschwert ist. Erst bei größeren Molekülen, wie z. B. dem Phenylbenzoat, stieg die Selektivität und das *para/ortho*-Verhältnis beim Beta-Zeolith. Der ZSM-5 zeigte hier keine Reaktion. In einer kontinuierlichen Flüssigphasenreaktion hatte der Beta-Zeolith die stabilste Aktivität. Das Si/Al-Verhältnis hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Aktivität des Beta-Zeolithen. Beim ZSM-5-Zeolith zeigte sich hingegen eine steigende Aktivität mit steigendem Aluminiumgehalt.

Vogt et al. [33] haben die Fries-Umlagerung von Phenylacetat und verwandten Estern unter Verwendung von Zeolithen in der H-Form durchgeführt. Die Gasphasenreaktion erfolgte bei 693 K. Die Ergebnisse entsprachen denen von Pouilloux et al. [31; 34], die ebenfalls eine schnelle Desaktivierung des

Katalysators und Phenol als Hauptprodukt feststellten. Die schnelle Desaktivierung wurde auf die zu scharfen Reaktionsbedingungen zurückgeführt. Es bildete sich Koks, der sich auf den stark sauren Zeolithen ablagerte. In der flüssigen Phase wurde die Fries-Umlagerung bei 453 K gemacht. Der Umsatz und die Selektivität hing hier sehr stark von dem verwendeten Zeolithen ab. Das *para/ortho*-Verhältnis war hier jedenfalls höher als in der Gasphase, und fiel mit wachsender Porenöffnung. Die besten Ergebnisse lieferte der ZSM-5. Bei einem Umsatz von 69 % nach 24 Stunden bildete sich am wenigsten Phenol und Nebenprodukte, was auf seine Formselektivität zurückgeht. Die schlechtesten Werte ergaben sich beim Nu-10 mit einem Umsatz von 8 % bei einer Selektivität von 84 % für Phenol. Der Beta-Zeolith begann mit einer hohen Aktivität, die aufgrund von Verkokung schnell wieder nachließ. Untersuchungen zur Desaktivierung ergaben, daß der Koks sich an der äußeren, sauren Oberfläche anlagert und so den Zugang in die Hohlräume verhindert. Hierzu haben Vogt et al. ebenso wie van Bekkum et al. [2] die Oberfläche passiviert. Die Ergebnisse entsprachen einander. Mit der Variation der Si/Al-Verhältnisse beim Beta-Zeolithen konnten die Ergebnisse von Harvey et al. [18] bestätigt werden. Einen Einfluß der Deluminierung auf den ZSM-5-Zeolith bei der Fries-Umlagerung konnte im Gegensatz zu Harvey et al. von Vogt et al. und von van Bekkum et al. nicht festgestellt werden. Weitere Untersuchungen ergaben dann, daß die Reaktion am Beta-Zeolith einer starken Diffusionslimitierung unterlag.

Neves et al. [35] konnten durch die Zugabe von Wasser die Umsetzung von Phenylacetat verbessern. Die Reaktion wurde bei 673 K in der Gasphase an H-Y- und H-ZSM-5-Zeolithen durchgeführt. Bei der alleinigen Umsetzung von Phenylacetat kam es schnell zur Desaktivierung des Katalysators. Durch die Zugabe von Wasser wurde die Aktivität erhöht, da wahrscheinlich die Bildung von Keten und seiner Kondensationsprodukte behindert wurde. Die Bildung von Phenol nahm deutlich zu. Die Ausbeute der eigentlich erwünschten Hydroxyacetophenone oder des *p*-Acetoxyacetophenons nahm noch weiter ab. Dieses Verhalten zeigten beide Zeolithe.

Pouillioux et al. [34] haben weitere Versuche zur Untersuchung des Mechanismus der Fries-Umlagerung von Phenylacetat durchgeführt. Dabei setzten sie wieder H-Y und H-ZSM-5 in der Gasphase bei 673 K ein. Sie erhielten wiederum Phenol

und Keten als Hauptprodukt. Am H-Y entstand außerdem *o*-Hydroxyacetophenon, während am H-ZSM-5 *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon im Verhältnis eins zu eins entstanden. Beide Zeolithe bildeten *p*-Acetoxyacetophenon. Die Zugabe von Wasser hatte beim H-Y keinen Einfluß. Beim H-ZSM-5 führte die Wasserzugabe zu einer höheren Katalysatorstabilität, so daß der Umsatz länger erhalten blieb. Denn auch Pouilloux et al. berichteten über eine schnelle Verkokung, die bereits während der ersten zwei Stunden auftrat. Durch Extraktion mit Dichlormethan nach dem Auflösen des Zeolithen, waren 20 % des Koks zu entfernen. Der Koks hatte polyaromatischen Charakter. Aus den Produktverteilungen schlossen Pouilloux auf folgenden Mechanismus. Da Phenol immer als Hauptprodukt auftrat, kommt eine alleinige Autoacylierung von Phenylacetat nicht in Frage. Daher ist es wahrscheinlich, daß Phenylacetat auch in Phenol und Keten zerlegt wird. Das *o*-Hydroxyacetophenon wird durch intramolekulare Wanderung des Acylium-Ions gebildet. Durch intermolekulare Transacylierung von Phenylacetat auf Phenol erhält man *p*-Hydroxyacetophenon. Eine weitere Reaktion stellt die Disproportionierung von Phenylacetat zu *p*-Acetoxyacetophenon und Phenol dar.

Subba Rao et al. [36] setzten mit Übergangsmetallen modifizierte ZSM-5-Zeolithe in der Gasphase mit Phenylacetat ein. Der Ga-ZSM-5 erreichte bei einem Umsatz von 71 % eine hohe Selektivität von 46 % für das *o*-Hydroxyacetophenon, das in diesem Fall das Hauptprodukt war. Phenol bildete sich nur mit einer Selektivität von 20 %. Die ungewöhnlich hohe Ausbeute an *o*-Hydroxyacetophenon wurde auf den relativ stabilen Übergangszustand zurückgeführt. Durch die Zugabe von Acetanhydrid gelang es die Bildung von Phenol zu mindern. Das Steigern des Si/Al-Verhältnisses von 30 auf 280 ließ den Umsatz und die Ausbeute an *o*-Hydroxyacetophenon sinken. Den Grund sahen die Autoren in der geringeren Zahl der Brönstedsäure-Zentren des H-ZSM-5-Zeolithen, was wiederum zu geringeren Umsätzen führte.

Unter Verwendung des neuen, siliciumreichen und weitporigen NCL-1-Zeolithen führten Sasidharan et al. [37] die Fries-Umlagerung von Phenylacetat durch. In der Gasphase stieg der Umsatz mit der Temperatur und sank bei höheren Durchflußraten. Die Steigerung des Si/Al-Verhältnisses von 83 auf 255 ließ den Umsatz von 21 % auf 9 % fallen und die Selektivität der Hydroxyacetophenone auf bis zu 81 % steigen. Auch dieser neue Zeolith unterlag bei 673 K in der

Gasphase einer raschen Desaktivierung. In der flüssigen Phase ohne Lösungsmittel ergaben sich bei 413 K und 453 K mit 5 % bzw. 8 % geringere Umsätze als in der Gasphase.

3. Experimentelles

Die Untersuchung des Verhaltens von zeolithischen Katalysatoren bei der Friedel-Crafts-Acylierung und der Fries-Umlagerung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt.

3.1 Friedel-Crafts-Acylierung

Die Reaktion von Anisol mit Acetanhydrid zu Methoxyacetophenon (MAP) erfolgte durch heterogene Katalyse am Zeolithen im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor.

3.1.1 Chemikalien und Katalysatoren

Tabelle 3.1: Substanzen und deren Herkunft

Anisol, p. A.	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Acetanhydrid, p. A.	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Toluol, 99,5 %	Scharlan, La Jota
Dichlormethan, p. A.	Merck, Darmstadt
Ammoniumchlorid	Merck, Darmstadt

Tabelle 3.2: Zeolithe und deren Herkunft

H-Beta, Si/Al = 12, Pulver	Süd Chemie AG, München
H-Beta, dealuminiert, Si/Al = 90	Süd Chemie AG, München
H-Pentasil (ZSM-5), Pulver	Süd Chemie AG, München
NH ₄ -Y, Pulver	Süd Chemie AG, München
MCM-41, Si/Al = 15, Pulver	Anke Hagen

3.1.2 Ionenaustausch am Y-Zeolith

Bis auf den Y-Zeolith wurden alle Katalysatoren unverändert eingesetzt. Beim Y-Zeolith wurde ein Ionenaustausch durchgeführt, um eventuell vorhandenes Natrium durch Ammonium zu tauschen.

Der Y-Zeolith enthält etwa 2 mmol aktiver Zentren pro Gramm. Für den Ionenaustausch wurden zwanzigmal soviel in Wasser gelöste Ammonium-Ionen angeboten wie Natrium-Ionen an den aktiven Zentren zu erwarten waren. Dabei

sollte ein Feststoff-Flüssigkeits-Verhältnis von über 1 zu 100 erreicht werden. Somit wurden in einem 2-l-Kolben 0,4 mol Ammoniumchlorid in 1,25 l destilliertem Wasser gelöst. Dazu kamen 10 g Y-Zeolith. Mit Hilfe eines Heizrührers wurde die Suspension fünf Stunden bei ca. 353 K gerührt. Nach dem Abkühlen wurde der Zeolith über einer Nutsche abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen. Mit einer Silberchlorid-Lösung wurde getestet, ob das Waschwasser chloridfrei war. Der Ionenaustausch wurde ein weiteres Mal wiederholt. Danach folgte das Calcinieren bei 723 K drei Stunden im Muffelofen. Durch das Glühen erhält man aus der Ammonium-Form die saure H-Form des Zeolithen, der dadurch auch über Brönstedtsäure-Zentren verfügt.

3.1.3 Aktivierung der Zeolithe

Auf eine Aktivierung des Zeolithen zur Entfernung von physisorbiertem Wasser wurde verzichtet. Durch die Anwesenheit von Acetanhydrid wurde das Wasser *in situ* chemisch durch Bildung von Essigsäure entfernt [vgl. Abb. 3.1]. Der Vergleich mit Reaktionen, die zuvor in der Arbeitsgruppe mit aktivierten Zeolithen gemacht wurden, bestätigte diese Annahme [38].

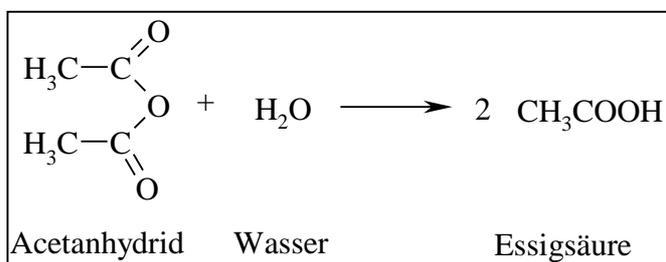


Abbildung 3.1: Reaktion von Wasser mit Acetanhydrid

3.1.4 Versuchsaufbau

Alle Reaktionen der Friedel-Crafts-Acylierung fanden in der flüssigen Phase statt. Die Edukte sowie der Katalysator wurden in einem 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem Kühler, Magnetrührer und einem Thermometer bestückt war (vgl. Abb. 3.2 B). Auf dem Rückflußkühler befand sich ein Trockenrohr. Der Dreihalskolben wurde mittels eines Siliconöl-Bades beheizt.

Für die Versuche zur Kinetik der Friedel-Crafts-Acylierung kam statt des Dreihalskolbens ein doppelwandiges Gefäß mit zwei Rückflußkühlern, Magnetrührer und Thermometer zum Einsatz (vgl. Abb. 3.2 A). In dem äußeren

Mantel befand sich ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch (Azeotrop), das durch einen Heizrührer zum Sieden gebracht wurde. In dem inneren Gefäß, das durch das siedende Lösungsmittel im äußeren Mantel auf eine konstante und definierte Reaktionstemperatur gebracht wurde, fand die Reaktion statt.

Tabelle 3.3: Heizmedien und deren Siedepunkte

Toluol	384 K
i-Butanol	379 K
Wasser	373 K
i-Propanol (88 Mol-%)/Wasser (12 Mol-%)	353 K
Aceton	329 K
n-Hexan(37,7 Mol-%)/Methanol (29,5 Mol-%)/Aceton (32,8 Mol-%)	320 K

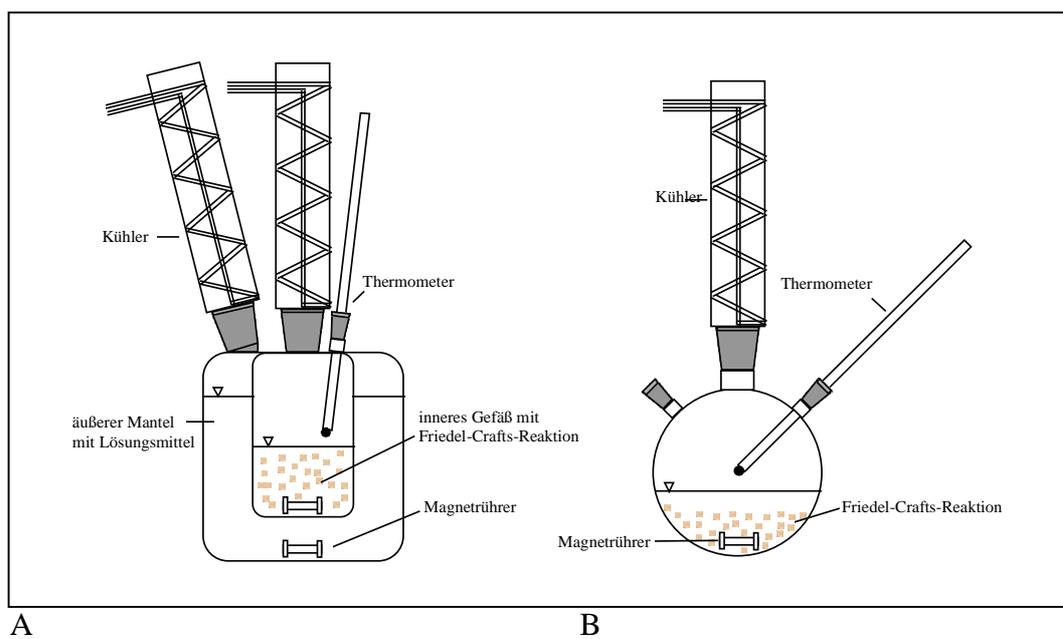


Abbildung 3.2: Reaktionsapparaturen für Friedel-Crafts-Acylierungen;

A: Untersuchungen zur Kinetik; B: Standardaufbau

3.1.5 Reaktionsbedingungen und Durchführung

Unter Standardbedingungen wurden 0,1 mol Anisol, 0,1 mol Acetanhydrid und 1,5 g zeolithischer Katalysator in das Reaktionsgefäß gefüllt. Mit einem Siliconölbad bzw. einem Heizrührer wurde dann das Reaktionsgemisch unter Rückfluß erhitzt. Ein Zirkulus sorgte für eine intensive Durchmischung. Bei der Verwendung von 30 ml Toluol als Lösungsmittel lag die Reaktionstemperatur bei 388 K. Ohne Toluol erfolgte die Reaktion bei 393 K. Bei den Reaktionen zur

Untersuchung der Kinetik war die Temperatur durch die Wahl des Lösungsmittels bestimmt, das in die äußere Ummantelung des Reaktionsgefäßes gefüllt wurde. Die Reaktionstemperaturen lagen dann jeweils zwischen 320 K und 384 K (vgl. Tab. 3.3). Nach dem Kontakt des Zeolithen mit dem kalten Reaktionsgemisch verfärbten sich Katalysator und Reaktionsgemisch von weiß bzw. klar zu beige. Beim Aufheizen und im Laufe der Reaktion verdunkelte sich das Gemisch zu dunkelbraun. In regelmäßigen Abständen von zunächst 15 min und später 30 min wurden Proben mit einer Pasteurpipette aus dem Reaktionsgefäß entnommen. Die gesamte Reaktionszeit betrug jeweils 240 min.

3.2 Fries-Umlagerung

Im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor und im Rieselbettreaktor wurde Phenylacetat (PhAc) durch heterogene Katalyse am Zeolithen zu Hydroxyacetophenon (HAP) umgesetzt.

3.2.1 Chemikalien und Katalysatoren

Tabelle 3.4: Substanzen und deren Herkunft

Phenylacetat, 99 %	Aldrich, Milwaukee, USA
Acetanhydrid, p. A.	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Phenol, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Essigsäure, 99,8 %	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Anisol, p. A.	Riedel-de-Haën AG, Seelze
Sulfolan, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim
Chlorbenzol	Merck, Darmstadt
Decan, > 95 %	Fluka, CH-Buchs

Tabelle 3.5: Zeolithe und deren Herkunft

H-Beta, Si/Al = 12, Pulver	Süd Chemie AG, München
H-Beta, Si/Al = 12, Extrudat (20 % Bindemittel)	Süd Chemie AG, München
H-Beta, dealuminiert, Si/Al = 90, Agglomerate	Süd Chemie AG, München
H-Pentasil (ZSM-5), Pulver	Süd Chemie AG, München
NH ₄ -Y, Pulver	Süd Chemie AG, München
Valfor CBV (ZSM-5), Si/Al = 87, Pulver	The PQ Corporation, USA

Zum Einsatz im Rieselbettreaktor wurden die Zeolithe, die als Pulver vorlagen, mit einer hydraulischen Presse mit ca. 100 MPa verpreßt. Nach dem Zerkleinern im Mörser wurde der Zeolith mit einem Prüfsieb von 315 µm Maschenweite gesiebt. Dieses Verfahren war notwendig, um ein Verstopfen der Fritte im Glastiegel zu vermeiden.

3.2.2 Aktivierung der Zeolithe

Zur Entfernung von physisorbiertem Wasser wurden die Zeolithe abgewogen und in einem Porzellantiegel bei 623 K für zwei Stunden im Muffelofen ohne Schutzgas aktiviert. Für die Reaktion wurde der heiße Zeolith verwendet.

3.2.3 Bestimmung von Wassergehalt und Glühverlust

Es war nicht bekannt, ob der Valfor CBV noch Templat enthielt. Daher wurde der Gehalt an physisorbiertem Wasser und der Glühverlust durch Verwendung zweier verschiedener Temperaturen festgestellt. Bei der niedrigeren Temperatur wird nur das leicht gebundene, physisorbierte Wasser entfernt. Bei der höheren Temperatur desorbiert fester gebundenes Wasser und eventuell vorhandene organische Bestandteile pyrolysieren. Aus dem jeweiligen Gewichtsverlust läßt sich dann der Ursprung der desorbierten Stoffe ableiten. Für eine ausreichende Genauigkeit ist es wichtig zügig zu arbeiten und einen Exsikkator zu verwenden, da die getrockneten Zeolithe außerordentlich hygroscopisch sind und schnell Luftfeuchtigkeit adsorbieren.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden genau abgewogene Mengen des Valfor CBV in Wägeschälchen für vier Stunden bei 423 K in den Trockenschrank gelegt. Danach kühlten die Proben im Exsikkator ab und wurden dann erneut gewogen. Aus der Differenz der Wägungen vor und nach dem Trocknen ergab sich ein Gewichtsverlust, der durch desorbiertes Wasser entstand. Aus Messungen verschiedener Proben wurde im arithmetischen Mittel ein Wasseranteil von 1,6 Gew.-% ermittelt.

Der Glühverlust wurde bestimmt, indem der Valfor CBV in verschiedene Tiegel eingewogen und im Muffelofen bei 773 K für drei Stunden geglüht wurde. Anschließend kamen die Proben zum Abkühlen in den Exsikkator. Auch hier

bestimmte die Differenz der Wägungen vor und nach dem Glühen den Gewichtsverlust. Er betrug im Mittel 2,0 Gew.-%.

Daraus ließ sich nun folgern, daß der Valfor CBV ohne Templat vorlag und bei der höheren Temperatur zusätzlich fester gebundenes Wasser desorbiert. Das Templat, das in der Regel aus Alkylammonium-Kationen besteht, hätte einen höheren Gewichtsverlust beim Glühen verursachen müssen.

3.2.4 Versuchsaufbau

Bei der Fries-Umlagerung wurden zwei verschiedene Konzepte zur Reaktion in der flüssigen Phase umgesetzt.

Der Aufbau des herkömmlichen Rührkesselreaktors entspricht dem bei der Friedel-Crafts-Acylierung (vgl. Abb. 3.2 B). Die Edukte und der Katalysator wurden unter Schutzgasatmosphäre in einem mit Rückflußkühler, Magnetrührer und Thermometer bestückten 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt.

Daneben kam eine Apparatur zum Einsatz, die aus der Überlegung entstand eine kontinuierliche Extraktion mit der Reaktion zu kombinieren, um die Aktivität des Zeolithen über einen längeren Zeitraum zu erhalten. Das Reaktionsgemisch und der Katalysator sind dabei räumlich getrennt. Der Rieselbettreaktor (vgl. Abb. 3.3) besteht aus einem Glasrohr, das am unteren Ende über Einkerbungen im Glas verfügt, auf denen ein herausnehmbarer Glastiegel mit eingeschmolzener Glasfritte POR 1 steht. Zwischen Reaktorwand und Glastiegel bleibt rundherum ein Spalt von ca. 1 cm. Der Reaktor ist mit einem Heizdraht umwickelt, der mit einem Trafo geregelt wurde. Mit einem Normalschliff wurde der Reaktor auf einen 250-ml-Dreihalskolben gesetzt, der über einen Magnetrührer und ein Thermometer verfügte. Auf dem Reaktor wurde ein Rückflußkühler angebracht. Die gesamte Anlage stand unter Stickstoffatmosphäre.

Da für diese Reaktion höhere Temperaturen nötig waren, kam für beide Apparaturen ein Heizpilz statt des Siliconöl-Bades zum Einsatz.

Der Rieselbettreaktor kam bei der Friedel-Crafts-Acylierung nicht zum Einsatz, weil zwei Substrate an der Reaktion beteiligt sind. Die Dampfphase hat aufgrund

der unterschiedlichen Siedepunkte eine andere Zusammensetzung der Edukte als das benötigte stöchiometrische Verhältnis von eins zu eins [38].

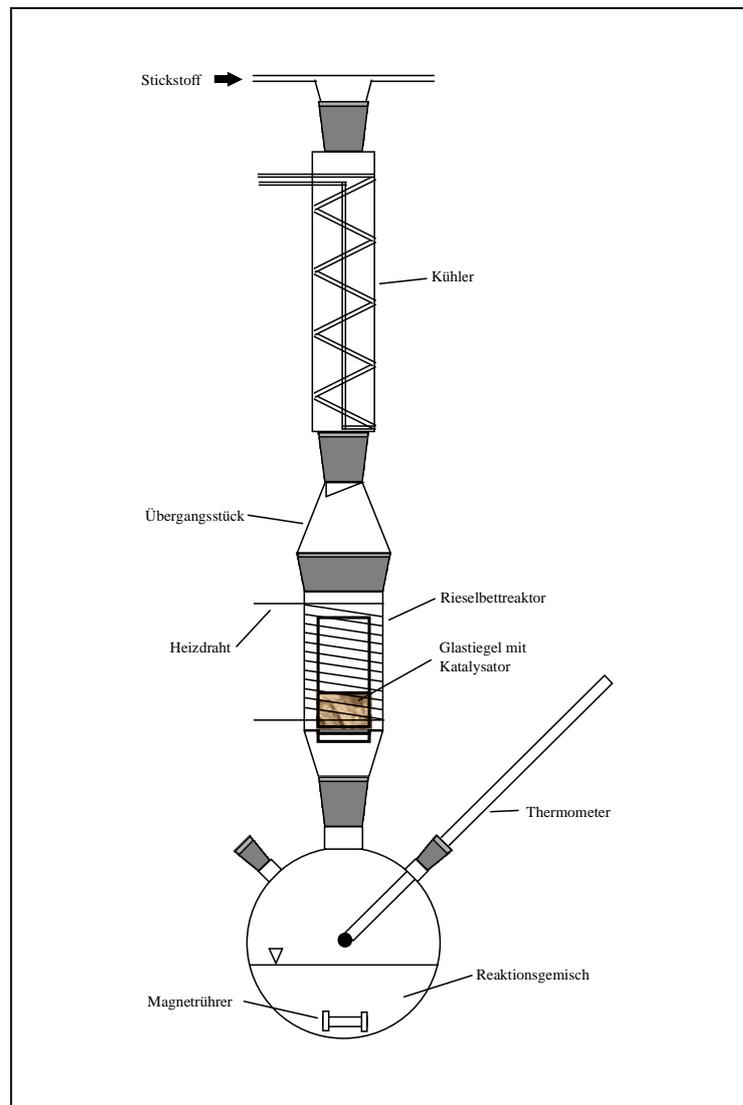


Abbildung 3.3: Der Riesebettreaktor

3.2.5 Reaktionsbedingungen und Durchführung

In den Rührkesselreaktor wurden 2 g Katalysator und 0,35 mol Phenylacetat unter Stickstoffatmosphäre ohne Lösungsmittel in den Dreihalskolben gegeben. Mit einem Heizpilz wurde das Reaktionsgemisch bei 469 K unter Rückfluß erhitzt. Ein Zirkulus sorgte während der 300 min Reaktionszeit für Durchmischung.

Bei der Verwendung des Riesebettreaktors wurde 0,35 mol Phenylacetat und je nach Versuchsvariation weitere Edukte in den Dreihalskolben unter Stickstoffatmosphäre gegeben. Der aktivierte, heiße Zeolith wurde in den

Glastiegel gefüllt mit Quarzwolle bedeckt und mit Hilfe einer Angel in den Reaktor gelassen. Der Heizpilz brachte das Phenylacetat bei 469 K zum Sieden. Der aufsteigende Dampf der Edukte strömte an dem elektrisch beheizten Rieselbettreaktor vorbei um im Rückflußkühler zu kondensieren. Das Kondensat tropfte nun in den Glastiegel auf die Quarzwolle, die gewährleisten sollte, daß die Katalysatorschüttung gleichmäßig durchlaufen wird. Das Reaktionsgemisch trat durch die Glasfritte POR 1 wieder aus und tropfte zurück in den Dreihalskolben. Dieser stationärer Zustand stellte sich nach ungefähr 15 min. ein. Die Reaktionszeit betrug 300 min.

Im Laufe der Reaktion kam es bei beiden Aufbauten zu einer beigen bis braunen Verfärbung von Reaktionsgemisch und Katalysator. Mit einer Pasteurpipette wurde innerhalb der ersten Stunde alle 15 min, danach alle 30 min eine Probe zur gaschromatographischen Analyse entnommen.

3.3 Analyse und Auswertung

Die Probennahme und die anschließende gaschromatographische Analyse sowie die Auswertung erfolgte für beide Modellreaktionen auf dem gleichen Wege.

3.3.1 Probennahme

Die Probennahme von nur wenigen Tropfen erfolgte direkt aus dem Reaktionsgefäß mit Hilfe einer Pasteurpipette. Zur gaschromatographischen Analyse mußte sichergestellt werden, daß sich in der Probe keine Feststoffteilchen mehr befanden, die die Säule des Gaschromatographen verstopfen könnten. Dazu wurde die Probe zur Filterung auf eine speziell präparierte Pasteurpipette gegeben. Diese Pipette war mit Quarzwolle und einer sich darauf befindlichen Schüttung von ca. 1,5 cm Kieselgel gefüllt. Mit ca. 1 ml Dichlormethan wurde dann die Probe durch die Schüttung gespült und in einem verschließbaren Probengläschen aufgefangen.

3.3.2 Der Gaschromatograph

Mit Hilfe einer Mikroliterspritze wurde ungefähr 1 µl der zu analysierenden Probe in die Flüssigdosierung des Gaschromatographen eingespritzt. Von dort aus gelangte die Probe auf die Säule, wo sie temperaturprogrammiert (vgl. Tab. 3.7) aufgetrennt wurde. Am Ende der Säule wurden die Substanzen mit einem

Flammenionisationsdetektor bzw. einem Massenspektrometer erfaßt. Die Identifikation der Bestandteile der Probe erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten von Referenzsubstanzen oder durch die Analyse der Massenspektren. Die quantitative Analyse ergab sich aus den Integralen der Peakflächen des Chromatogramms unter Berücksichtigung des Responsefaktors.

Tabelle 3.6: Einstellungen des Gaschromatographen

<i>Hewlett-Packard 6890 Gaschromatograph mit HP-Chemstation, MS Windows</i>	
Detektor	Flammenionisationsdetektor
	Massenspektrometer
Detektortemperatur	573 K
Gase	Luft: $v = 400$ ml/min
	Wasserstoff: $v = 30$ ml/min
Inlettemperatur	523 K
Trärgase	Stickstoff: $p_{\text{vor}} = 74$ kPa
	Gesamtstrom: $v = 200$ ml/min
	Split 98:1
Trennsäule	Kapillarsäule HP-5, Länge: 30 m
Stationäre Phase	5 % Phenylmethylsiloxan, Filmdicke: 0,25 μ m

Die Temperaturprogramme (vgl. Tab. 3.7) gewährleisteten die optimale Trennung der Bestandteile der Proben.

Tabelle 3.7: Temperaturprogramme

<i>Friedel-Crafts-Acylierung:</i>	<i>Fries-Umlagerung:</i>
T = 373 K für t = 5 min halten	373 K für 1 min halten
Aufheizen bis T = 448 K mit $\Delta T/\Delta t = 20$ K/min	Aufheizen bis T = 473 K mit $\Delta T/\Delta t = 5$ K/min
Aufheizen bis T = 533 K mit $\Delta T/\Delta t = 40$ K/min	Aufheizen bis T = 533 K mit $\Delta T/\Delta t = 40$ K/min
T = 533 K für t = 1 min halten	T = 533 K für t = 3 min halten

3.3.3 Bestimmung der Responsefaktoren

Um die Integrale der Peakflächen des Chromatogramms für die quantitative Analyse verwenden zu können, ist eine Normierung mit Hilfe von Korrekturfaktoren nötig. Denn die Signale, die der Flammenionisationsdetektor liefert, sind von der Art und Masse der gemessenen Substanz abhängig.

Man stellt von den Referenzsubstanzen Lösungen unterschiedlicher Konzentration her und mißt sie im Gaschromatographen. In einer Eichkurve wird dann das Integral des Signals (pA•s) gegen die Konzentration aufgetragen. Die Steigung entspricht dann dem Responsefaktor. Diese Faktoren werden nun zueinander in Beziehung gestellt. Für die Normierung wurde der Korrekturfaktor der Schlüsselkomponente (hier Anisol bzw. Phenylacetat) gleich eins gesetzt.

Für diese Arbeit wurden Lösungen unterschiedlicher molarer Konzentration zur Aufnahme der Eichkurven verwendet. Die Auswertung nach Kapitel 3.3.6 führt daher zu Mol-Prozenten in Umsatz, Ausbeute und Selektivität.

Die Responsefaktoren sind in den Tabellen 3.8 und 3.9 zusammengefaßt.

3.3.4 Referenzsubstanzen

Die Substanzen wurden in Dichlormethan gelöst und in den Gaschromatographen eingespritzt.

Tabelle 3.8: Referenzen der Friedel-Crafts-Acylierung

Substanz	Anisol	Acetanhydrid	<i>o</i> -MAP	<i>m</i> -MAP	<i>p</i> -MAP
Herkunft	Riedel-de-Haën		Fluka	Aldrich	
Retentionszeit in min	2:40	1:53	7:54	8:01	8:29
Responsefaktor	1	-	1,2	1,2	1,2

Tabelle 3.9: Referenzen der Fries-Umlagerung

Substanz	PhAc	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP
Herkunft	Aldrich	Aldrich	Aldrich			Lancaster
Retentionszeit in min	3:19	2:40	4:04	5:45	6:16	6:27
Responsefaktor	1	1,19	0,96	0,97	0,98	0,84

3.3.5 Auswertung

Bei der Auswertung gingen nur die identifizierten und aus der umsatzbegrenzenden Schlüsselkomponente hervorgegangenen Produkte in die Berechnung ein. Die nicht berücksichtigten Reaktionsprodukte verursachten einen vertretbaren Fehler von unter einem Prozent. Eventuell vorhandene Lösungsmittel und weitere Edukte wurden ebenfalls nicht berücksichtigt. Die Berechnung erfolgte nach den unten angegebenen Gleichungen 3.1 bis 3.3.

Gleichung 3.1: Umsatz X_S der Schlüsselkomponente

$$X_S = 1 - \frac{(pA \cdot s)_S \cdot R_S}{\sum (pA \cdot s)_B \cdot R_B} \cdot 100$$

Gleichung 3.2: Ausbeute Y_P der Produkte

$$Y_P = \frac{(pA \cdot s)_P \cdot R_P}{\sum (pA \cdot s)_B \cdot R_B} \cdot 100$$

mit X_S : Umsatz der Schlüsselkomponente

Y_P : Ausbeute der Produkte

$(pA \cdot s)$: Integral des Signals

R: Responsefaktor

P: Index für das jeweilige Produkt

B: Index für die Summe der Schlüsselkomponente und Produkte

S: Index für die Schlüsselkomponente

Das Produkt aus Peakfläche und Responsefaktor der Schlüsselkomponente S (vgl. Gl. 3.1) bzw. des Produktes P (vgl. Gl. 3.2) steht im Zähler. Im Nenner finden sich jeweils die Summe der mit dem Responsefaktor korrigierten Peakflächen aller berücksichtigten Produkte und der Schlüsselkomponente.

Gleichung 3.3: Selektivität S_P der Produkte

$$S_P = \frac{Y_P}{X_S} \cdot 100$$

mit S_P : Selektivität des Produktes

Y_P : Ausbeute des Produktes

X_S : Umsatz der Schlüsselkomponente

Aus dem Quotient der Ausbeute Y_P eines Produktes und dem Umsatz X_S der Schlüsselkomponente erhält man dessen Selektivität S_P (vgl. Gl. 3.3).

Durch Multiplikation mit 100 % erhält man Umsatz, Ausbeute und Selektivität in Prozent.

4. Ergebnisse und Diskussion

Abweichungen von den Standardreaktionsbedingungen sind in den einzelnen Abschnitten beschrieben. Die Meßwerte sind im Anhang zusammengefaßt.

4.1 Friedel-Crafts-Acylierung

Alle Umsetzungen von Anisol mit Acetanhydrid an den verwendeten Zeolithen führten zu vergleichbaren Produktverteilungen. Auffällig war eine ausgeprägte *para*-Selektivität. Das Hauptprodukt war mit über 96 % Selektivität in allen Fällen *p*-Methoxyacetophenon. Das *ortho*- und das meta-Isomer entstanden jeweils nur zu wenigen Prozenten. Andere nicht identifizierte Nebenprodukte wurden nicht oder nur in Spuren beobachtet.

Die Reaktion zeigte immer einen typischen Verlauf. Nach einem starken Anstieg des Umsatzes in den ersten 60 Minuten bildete sich ein Plateau aus. Der Umsatz blieb danach annähernd konstant. Dieses Verhalten könnte neben der Desaktivierung durch Verkokung auch durch Diffusionshemmung oder konkurrierende Adsorption des Lösungsmittels an die aktiven Zentren des Zeolithen zurückzuführen sein. Das Reaktionsgemisch und der Katalysator verfärbten sich dunkelbraun.

4.1.1 Vergleich der Reaktionen mit und ohne Lösungsmittel

Standardmäßig wurde die Friedel-Crafts-Acylierung mit Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Damit war ein Umsatz von ca. 70 % nach 240 min Reaktionszeit möglich. Somit war genügend Raum, um Veränderungen des Umsatzes nach oben oder unten zu erkennen.

Von Harvey et al. [18] wurde berichtet, daß Umsetzungen von Anisol mit Acetanhydrid ohne Lösungsmittel am H-Beta-Zeolith nahezu quantitativ verlaufen. Daher sollte untersucht werden, ob durch den Verzicht des Lösungsmittels auch für andere Zeolithe eine Steigerung der Aktivität möglich wäre. Dazu boten sich der Y-Zeolith und der MCM-41 aufgrund ihrer niedrigen Umsätze mit Toluol als Lösungsmittel an.

Tabelle 4.1: Vergleich Acylierung von 0,1 mol Anisol mit 0,1 mol Acetanhydrid an 1,5 g Katalysator bei 388 K im Rührkesselreaktor mit 30 ml bzw. ohne Toluol als Lösungsmittel (LM); Reaktionszeit: 240 min

Zeolith	Umsatz Anisol in Mol-%	
	mit LM	ohne LM
H-Y	16,4	22,1
NH ₄ -Y	3,6	13,9
MCM-41	2,3	5
H-Beta, Si/Al = 12	67,9	99 [38]

Aus der Tabelle 4.1 ist zu ersehen, daß auch bei den hier verwendeten Katalysatoren eine Umsatzsteigerung durch Verzicht auf ein Lösungsmittel möglich war. Da man bei der Friedel-Crafts-Acylierung von einem ionischen Mechanismus ausgehen muß (vgl. Abb 4.4), ist leicht einzusehen, daß das unpolare Toluol die Reaktion behindert. Die Verwendung polarer Lösungsmittel ließen sicher ein noch besseres Ergebnis erwarten. Nitrobenzol oder Sulfolan wären sicherlich besser in der Lage die Intermediate zu stabilisieren, was zu höheren Umsätzen führen müßte. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß bei den Reaktionen ohne Lösungsmittel die Temperatur mit 403 K um ca. 10 K höher lag als bei den Versuchen mit Lösungsmittel, was ebenfalls die Aktivität steigert. Die *para*-Selektivität lag in allen Fällen mit ca. 96 % ebenfalls sehr hoch und wurde durch den Verzicht auf das Lösungsmittel nicht nennenswert verändert.

4.1.2 Variation des Katalysators

Der Einsatz unterschiedlicher Zeolithe sollte klären, ob die Struktur und die Acidität einen Einfluß auf die Reaktion haben. In der Abbildung 4.1 sind die Umsätze und Selektivitäten an *p*-Methoxyacetophenon bei Verwendung einer Auswahl von sechs Katalysatoren zusammengefaßt.

Das mesoporöse Material MCM-41 erreichte mit 2,3 % den geringsten Umsatz. Dieses Alumosilikat zeichnete sich trotzdem durch eine hohe Formselektivität von 96 % für das *para*-Isomer aus. Die Stärken des MCM liegen eher bei der oxidativen Katalyse [1].

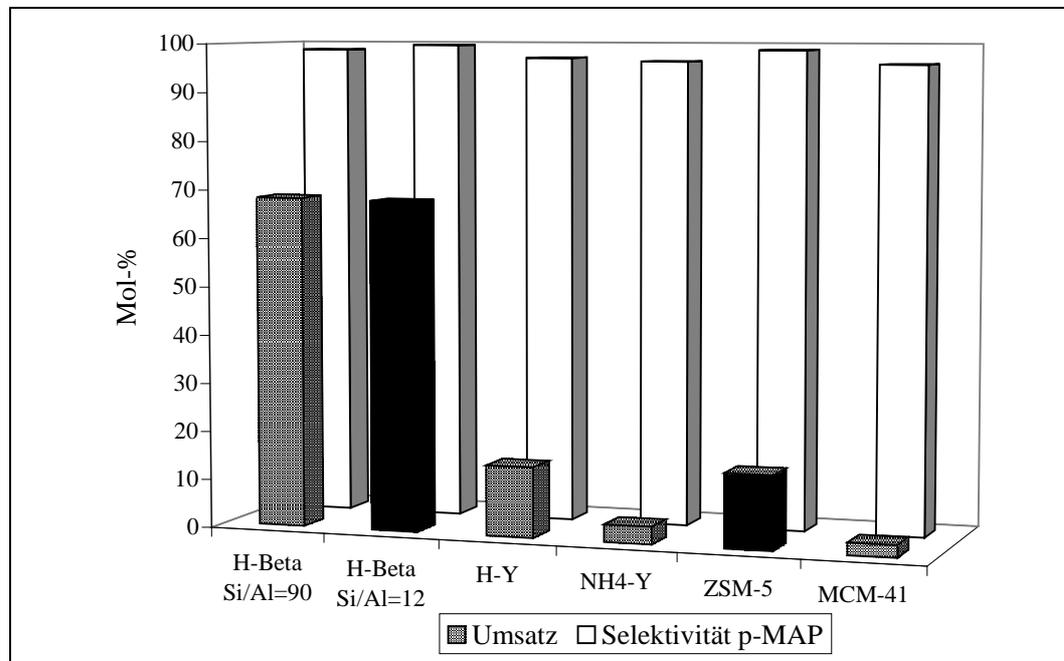


Abbildung 4.1: Umsätze und Selektivitäten der Acylierung von 0,1 mol Anisol mit 0,1 mol Acetanhydrid in 30 ml Toluol an 1,5 g Katalysator bei 388 K im Rührkesselreaktor; Reaktionszeit: 240 min

Eine höhere Aktivität zeigte der H-Pentasil (H-ZSM-5). Dieser Katalysator kam auf einen Umsatz von 14,2 % und einer Selektivität von 98,7 % für *p*-Methoxyacetophenon. Eine mögliche Erklärung für den eher geringen Umsatz ist die kleine Porenweite des 10-Ring-Zeolithen, die die Migration der Reaktanden in die Struktur behindert. Daher müßte der Wechsel zu einem 12-Ring-Zeolithen wie dem Y-Zeolith den Umsatz erhöhen.

Der Y-Zeolith wurde in der H- und Ammonium-Form verwendet. Und tatsächlich konnte mit dem H-Y ein leicht höherer Umsatz von 16,4 % gegenüber dem H-ZSM-5 erreicht werden. Dagegen enttäuschte der NH₄-Y mit einem Umsatz von lediglich 3,6 %. Hier zeigte sich deutlich, daß die Brönstedsäure-Zentren die Acylierungs-Reaktion katalysieren. Auf die Selektivität hatte dieser Umstand aber keinen Einfluß. Sie lag bei 96,7 % bzw. 96,3 % für das *para*-Isomer.

Ein weiterer 12-Ring-Zeolith stellt der Beta dar. Er wurde mit zwei verschiedenen Si/Al-Verhältnissen eingesetzt. Der H-Beta-Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 12 erreichte einen Umsatz von 67,9 % bei einer Selektivität von 99,5 %. Mit einem Si/Al-Verhältnis von 90 lag der Umsatz bei 68,3 % und die Selektivität bei 98,5 %. Damit zeigte der Beta-Zeolith die höchste Aktivität der hier verwendeten

Katalysatoren. Das bessere Ergebnis gegenüber dem Y-Zeolith trotz ähnlich großer Porenöffnungen mag auf die unterschiedliche Kristallstruktur zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu dem Beta-Zeolith verfügt der Y-Zeolith nicht über Kanäle sondern über Hohlräume.

Das Si/Al-Verhältnis des H-Beta schien auf die Friedel-Crafts-Acylierung nur zu Beginn einen Einfluß in Form eines steileren Anstiegs des Umsatzes zu haben (vgl. Abb. 4.2). Danach glichen sich die Werte immer mehr an. Durch die Dealuminierung verringert sich die Anzahl der Brönstedsäure-Zentren und steigt die der Lewissäure-Zentren, was eine erhöhte Aktivität zur Folge haben könnte. Ferner wäre es aber denkbar, daß eine gesteigerte Aktivität nach kurzer Zeit durch die verstärkte Bildung von nicht desorbierbaren Ablagerungen (Koks) kompensiert wird. Außerdem darf die Änderung in der Aluminiumverteilung und der Kristallstruktur nicht außer acht gelassen werden, da sich dadurch die Transportbedingungen ändern könnten. Durch die Dealuminierung wird Aluminium aus dem Gitter entfernt. Die Bildung von Mesoporen und eine Umlagerung von Silicium wäre denkbar.

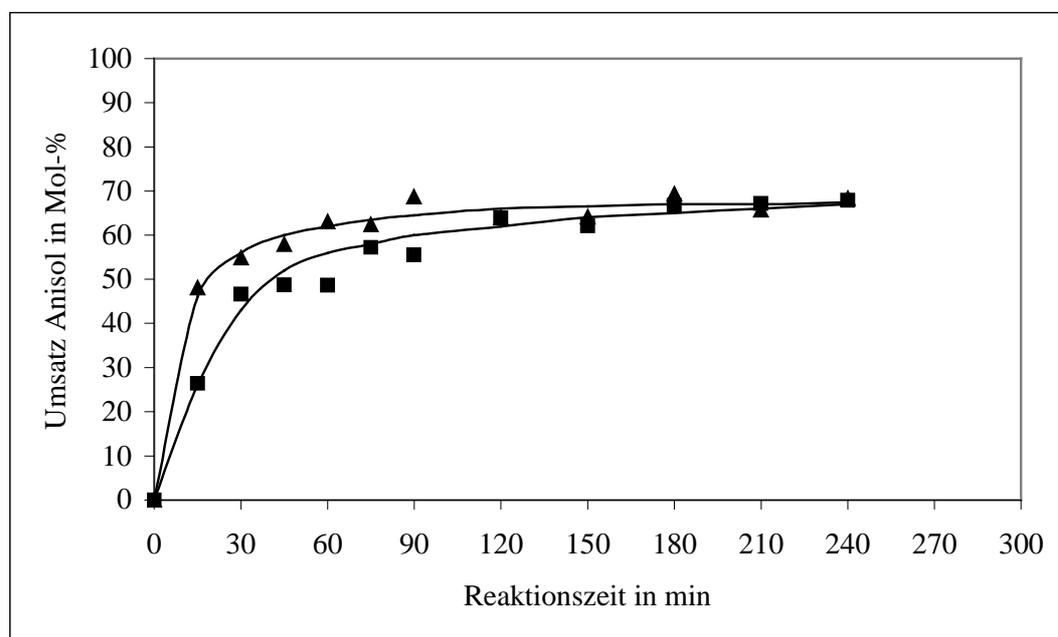


Abbildung 4.2: Umsatz-Zeit-Kurven der Acylierung von 0,1 mol Anisol mit 0,1 mol Acetanhydrid in 30 ml Toluol an 1,5 g Katalysator bei 388 K im Rührkesselreaktor; ■: H-Beta, Si/Al = 12; ▲: H-Beta, Si/Al = 90

Ähnliche Beobachtungen von unverändertem Aktivitätsverhalten der Beta-Zeolithen mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen wurden von Harvey et al. [18] beschrieben. Corma et al. [17] hingegen stellten beim Y-Zeolith mit steigendem Si/Al-Verhältnis auch steigende Aktivität fest.

4.1.3 Untersuchungen zur Kinetik

Die Kinetik der Friedel-Crafts-Acylierung wurde untersucht, indem die Reaktion in einer speziellen Apparatur (vgl. Abb. 3.2 A) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde. Nach der Aufnahme von Umsatz-Zeit-Kurven bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (vgl. Abb. 4.3) sollte die Integralmethode angewandt werden, um dann durch einen Arrhenius-Plot die scheinbare Aktivierungsenergie zu ermitteln.

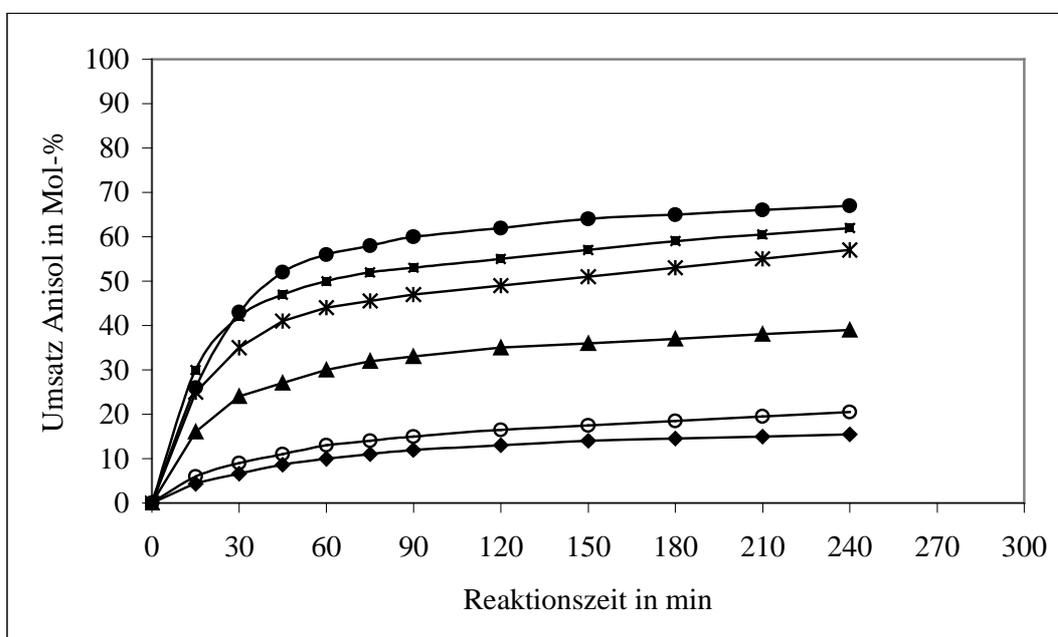


Abbildung 4.3: Umsatz-Zeit-Kurven der Acylierung von 0,1 mol Anisol mit 0,1 mol Acetanhydrid in Toluol an 1,5 g H-Beta im Rührkesselreaktor bei folgenden Temperaturen: ●: 388 K; ■: 379 K; *: 373 K; ▲: 353 K; ○: 329 K; ◆: 320 K

Zunächst einmal wurde eine bimolekulare Reaktion von Anisol mit Acetanhydrid zu Methoxyacetophenon angenommen. Der genaue Reaktionsmechanismus (vgl. Abb. 4.4) beinhaltet aber aufgrund der heterogenen Katalyse zusätzliche Schritte. Eine vergleichbare Darstellung der Mechanismen und Adsorptionsisotherme findet man bei Corma et al [17].

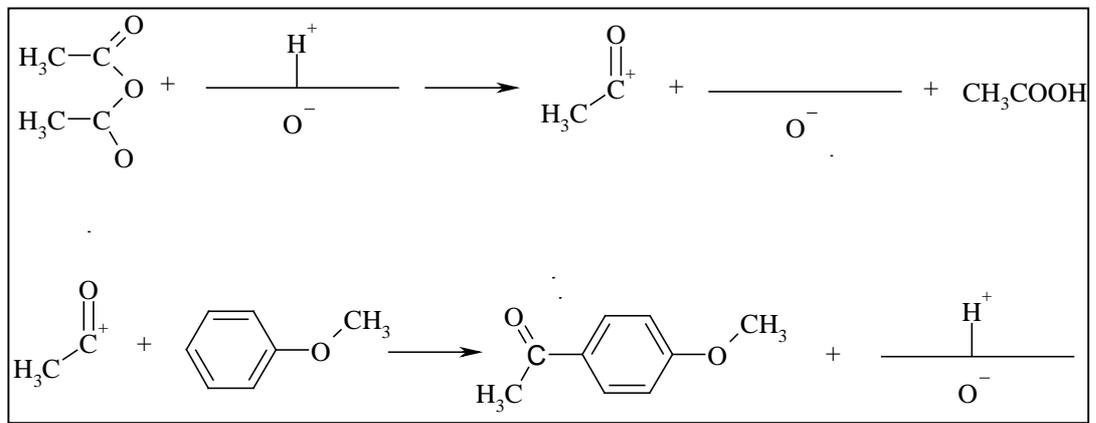


Abbildung 4.4: Reaktionsmechanismus der Friedel-Crafts-Acylierung

Oft ist bei heterogenen Katalysen die Adsorption eines Substrates an den Katalysator der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Damit ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration der Edukte, was eine Reaktionsordnung von eins bedeutet. Weiterhin muß bei einem porösem Katalysator mit Kanälen und Hohlräumen besonders bei höheren Temperaturen und Umsätzen mit einer Transportlimitierung durch Film- und Porendiffusion gerechnet werden. Der Verlauf der Umsatzkurven mag zwar eine Gleichgewichtsreaktion nahe legen. Doch es ist eher davon auszugehen, daß keine Rückreaktion einsetzt, sondern daß das Plateau durch eine früh einsetzende, merkliche Desaktivierung des Katalysators verursacht wird und somit die Reaktion limitiert. Demnach sind die Verhältnisse überaus kompliziert und verhindern durch fehlende Parameter eine genaue Bestimmung der Kinetik.

Im Anhang dieser Arbeit befindet sich die Berechnungen nach der Integralmethode und der Arrhenius-Plot. Die Werte, die sich daraus ergeben, können aus den oben genannten Gründen nicht den wahren Wert der Aktivierungsenergie wiedergeben.

4.2 Fries-Umlagerung

Die Fries-Umlagerung des Phenylacetats am zeolithischen Katalysator führte zu mehreren Produkten. Neben Phenol entstand *p*-Acetoxyacetophenon als Hauptprodukt. Ferner bildeten sich *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon. Das *meta*-Isomer entstand nur zu ein bis drei Prozent, während nicht identifizierte Nebenprodukte nur in Spuren zu finden waren. Die Umsatz-Zeit-Kurven verliefen deutlich flacher als bei der Friedel-Crafts-Acylierung. Auch bei der Fries-Umlagerung blieb der Umsatz im Laufe der Reaktionszeit aufgrund von

Desaktivierung durch Verkokung konstant. Die braune Verfärbung von Reaktionsgemisch und Katalysator trat hier ebenfalls auf.

4.2.1 Vergleich Rührkessel-/Rieselbettreaktor

Bei der Verwendung von zeolithischen Katalysatoren im Rührkesselreaktor stellt die Desaktivierung ein großes Problem dar. Die Desaktivierung wird durch nicht desorbierbare Substanzen (Koks) verursacht, die sich an den Zeolithen lagern und verhindern, daß die Edukte an die reaktiven Zentren gelangen. Es zeigte sich jedoch, daß ein Teil dieses Koks durch Extraktion mit z. B. Dichlormethan entfernt werden kann [34; 38].

Somit lag der Gedanke nahe eine Apparatur zu verwenden, die eine kontinuierliche Extraktion mit der Reaktion verband. Dies wurde durch die Verwendung des Rieselbettreaktors (vgl. Abb. 3.3) erreicht. Die Funktionsweise ist mit der einer Soxhlet-Apparatur vergleichbar. Es tropft das kondensierende Reaktionsgemisch auf den Katalysator. Zum einen kann nun die Reaktion des Eduktes am Zeolith ablaufen. Zum anderen soll das Reaktionsgemisch die Ablagerungen lösen und mit ihnen in den Sumpf der Apparatur tropfen. Eine erhöhte Aktivität des Zeolithen wäre die Folge.

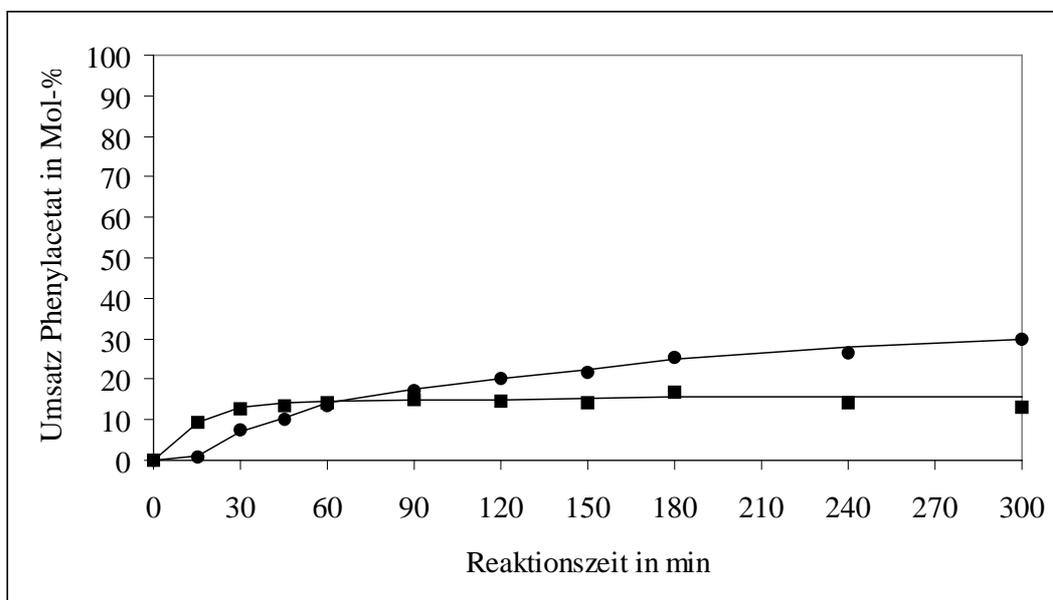


Abb. 4.5: Umsätze von jeweils 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90 bei 469 K; ohne LM; ■: Rührkesselreaktor; ●: Rieselbettreaktor

Die Umsatz-Zeit-Kurven in Abhängigkeit vom Reaktortyp sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Umsatz-Zeit-Kurve des Rieselbettreaktors ist zu Beginn der Reaktion flacher. Aufgrund des Aufbaus dauerte es länger, bis die Apparatur aufgeheizt war und sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Nach 60 Minuten stieg der Umsatz des Rieselbettreaktors über den des Rührkesselreaktors. Außerdem kam es im Rieselbettreaktor durch eine deutlich geringere Bildung des unerwünschten Phenols zu einer vorteilhafteren Produktverteilung (vgl Tab. 4.2). Denn gleichzeitig erhöhte sich die Selektivität für *p*-Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon. Der Anteil an *ortho*- und *meta*-Hydroxyacetophenone veränderte sich hingegen kaum.

Tabelle 4.2: Vergleich der Selektivitäten nach 300 min Reaktionszeit; Umsetzung von jeweils 0,35 mol Phenylacetat bei 469 K an 2 g aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90; ohne LM

Reaktortyp	Umsatz Phenylacetat in Mol-%	Selektivität in Mol-%				
		Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP
Rührkessel	14	49	20	1	4	25
Rieselbett	30	26	19	2	18	34

Der Rieselbettreaktor wurde aufgrund seiner besseren Eignung standardmäßig für die Fries-Umlagerung verwendet.

4.2.2 Variation des Katalysators

Zuvor sollte der Einfluß des Calciniereins auf die Aktivität des Zeolithen untersucht werden. Hierzu wurde der unbehandelte mit einem für zwei Stunden bei 623 K im Muffelofen calcinierten Zeolith verglichen (vgl. Abb. 4.6). In beiden Fällen wurde die dealuminierte Form des H-Beta mit einem Si/Al-Verhältnis von 90 verwendet. Wie aus der Abbildung 4.6 zu ersehen ist, stieg der Umsatz nach 300 min Reaktionszeit von 20 % für den nicht aktivierten auf 30 % für den aktivierten Zeolith. Neben der Umsatzsteigerung verringerte sich der Anteil des Phenols von 35 % auf 26 %. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß durch einen geringeren Wassergehalt die Möglichkeit einer sauren Esterspaltung des Phenylacetats vermindert wird. Dies bestätigen die Untersuchungen von Cundy et

al. [32]. Eine Aktivierung wurde daher standardmäßig für alle eingesetzten Zeolithe durchgeführt.

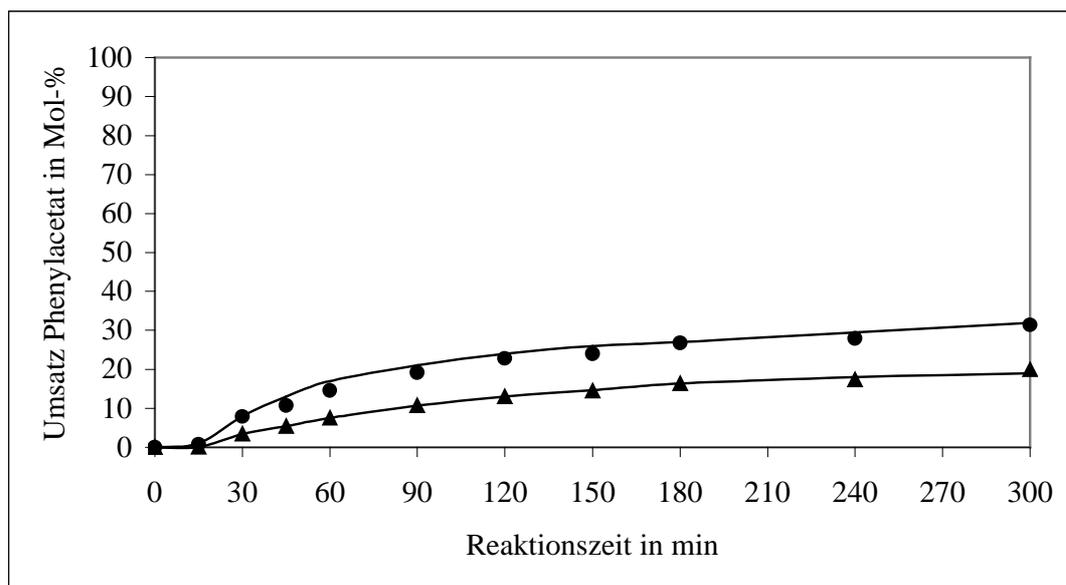


Abbildung 4.6: Umsätze von jeweils 0,35 mol Phenylacetat im Rieselbettreaktor an 2 g H-Beta, Si/Al = 90 bei 469 K; ohne LM; ●: aktiviert; ▲: nicht aktiviert

Durch Variation der Zeolith-Typen sollte deren Einfluß auf den Reaktionsverlauf untersucht werden. Vier Katalysatoren sind in Abbildung 4.7 zum Vergleich dargestellt. Wie bereits bei der Friedel-Crafts-Acylierung zeigten der H-ZSM-5 (Valfor CBV) mit 1,4 % und der H-Y mit 2,6 % Umsatz eine sehr geringe Aktivität. Der Grund mag in der für die Edukte, Übergangskomplexe oder Produkte zu kleinen Porenöffnung des H-ZSM-5-Zeolith liegen. Die Hohlraumstruktur des Y-Zeolithen scheint für die Reaktion trotz der großen 12-Ring-Poren nicht optimal zu sein. Bei der Fries-Umlagerung stellte sich der H-Beta ebenfalls als der aktivste Zeolith heraus. Die hohe Acidität und die großen 12-Ring-Poren des Zeolithen führten zu Umsätzen von 24 % bzw. 30 %.

Im Gegensatz zur Friedel-Crafts-Acylierung hatte das Si/Al-Verhältnis hier sehr wohl einen Einfluß auf die Aktivität des Zeolithen. Da die dealuminierte Form des H-Beta das bessere Ergebnis zeigte, kann davon ausgegangen werden, daß hier die Lewisäure-Zentren stärker an der Reaktion beteiligt sind als die Brönstedsäure-Zentren. Ferner fand sich bei der nicht dealuminierten Form des H-Betas ein größerer Anteil an Phenol, das besonders an Brönstedsäure-Zentren durch

Esterspaltung des Phenylacetats entstanden sein konnte. Diese Annahmen werden durch den vermuteten Reaktionsmechanismus verdeutlicht (vgl. Kap. 4.2.5).

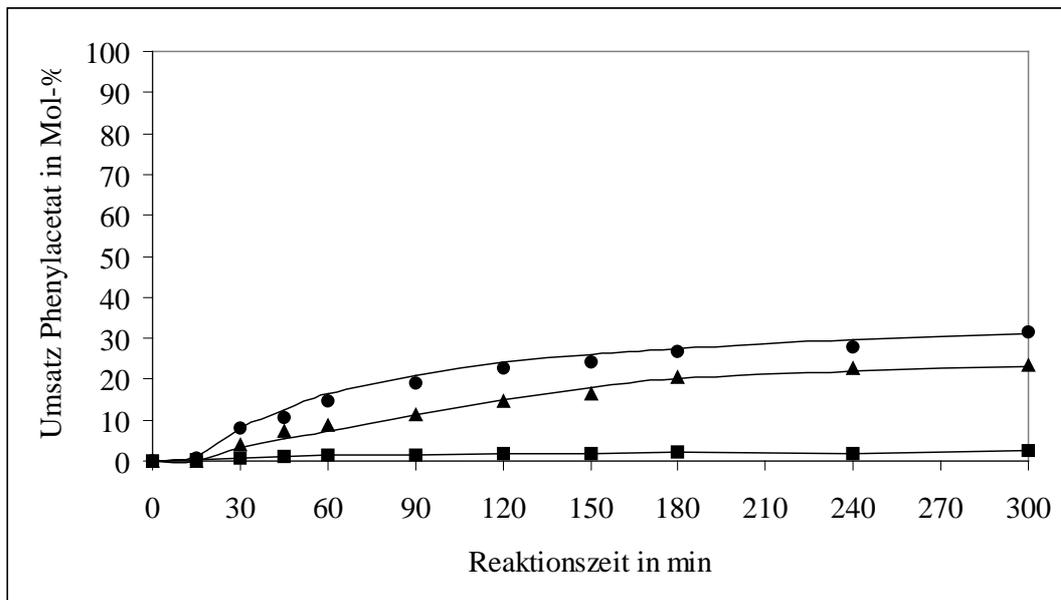


Abbildung 4.7: Umsätze von jeweils 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem Zeolith bei 469 K im Rieselbettreaktor; ohne LM; ▲: H-Beta, Si/Al = 12, Extrudat (2,5 g); ●: H-Beta, Si/Al = 90; ■: Valfor CBV (H-ZSM-5) und H-Y

In der Literatur wird der Einfluß der Dealuminierung von Zeolithen auf die Fries-Umlagerung kontrovers diskutiert. Ähnliche Beobachtungen wurden von Harvey et al. [18] und Vogt et al. [33] gemacht, die keine Veränderung im Aktivitätsverhalten des Beta-Zeolithen bei Reaktionen in der flüssigen Phase feststellten. Für den ZSM-5-Zeolith konnten Harvey et al aber eine mit dem Aluminiumgehalt steigende Aktivität feststellen. Van Bekkum et al. [2] und Vogt et al. [33] stimmen darin überein, daß beim ZSM-5-Zeolith die Bildung von *o*- und *p*- Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon unabhängig vom Si/Al-Verhältnis ist. Subba Rao et al. [36] und Sasidharan et al. [37] dagegen stellten bei der Fries-Umlagerung in der Gasphase fest, daß der Umsatz von Phenylacetat bei der Verwendung von ZSM-5- bzw. NCL-1-Zeolithen mit steigendem Si/Al-Verhältnis sinkt. Während bei Subba Rao et al. die Selektivität für das *o*-Hydroxyacetophenon sinkt, steigt die Selektivität für die Hydroxyacetophenone nach den Versuchen von Sasidharan et al. bei steigendem Si/Al-Verhältnis.

4.2.3 Variation des Katalysator-Reaktand-Verhältnisses

Aus der Abbildung 4.8 kann man ersehen, daß durch Erhöhung des Katalysator-Reaktand-Verhältnisses der Umsatz deutlich gesteigert werden konnte. Es muß auch berücksichtigt werden, daß nach 300 min die Reaktion noch nicht zum Stillstand gekommen ist. Eine längere Reaktionszeit dürfte den Umsatz noch weiter steigen lassen. Durch die Erhöhung der Katalysatormenge von 2 g auf 6 g standen bei gleicher Eduktmenge nun mehr aktive Zentren zur Verfügung, so daß der Umsatz nach 300 min von 30 % auf 50 % stieg. Daß der Umsatz nicht proportional mit der Katalysatormenge anstieg, lag sicherlich an der ebenso verstärkt einsetzenden Bildung von Koks. Die Produktverteilung veränderte sich mit steigendem Umsatz. Siehe hierzu Kap. 4.2.5.

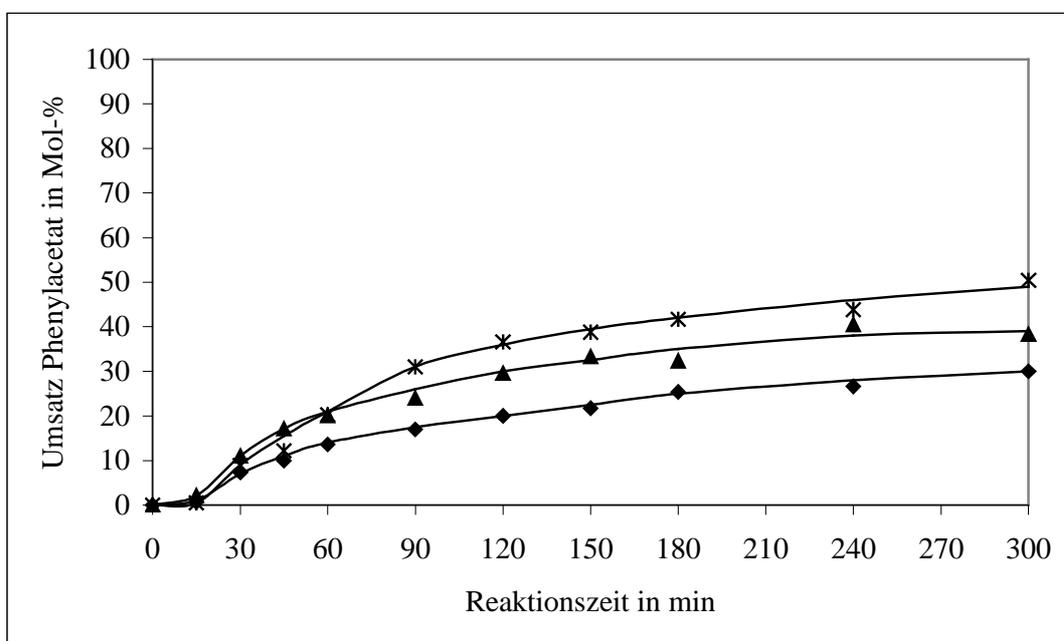


Abbildung 4.8: Umsätze von jeweils 0,35 mol Phenylacetat im Rieselbettreaktor an aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90 bei 469 K; ohne LM; ♦: 2 g; ▲: 4 g; *: 6 g

4.2.4 Einfluß des Lösungsmittels

Der Einfluß von Lösungsmitteln ist ein wichtiges Kriterium bei der Untersuchung von Reaktionen. Daher wurden verschiedene polare und unpolare Lösungsmittel verwendet. Es mußte in Kauf genommen werden, daß die Reaktionstemperaturen sich zum Teil deutlich unterschieden. Im Rieselbettreaktor kondensiert der aufsteigende Dampf des Reaktionsgemisches am Rückflußkühler um dann in den Glastiegel mit dem Katalysator zu tropfen. Das Reaktionsgemisch muß daher im

Sumpf der Apparatur siedend. Das Einstellen einer niedrigeren Temperatur ist somit nicht möglich. Man muß berücksichtigen, daß die Ergebnisse nicht nur auf die Polarität, sondern auch auf die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zurückzuführen sein könnten. Man muß auch beachten, daß der Zeolith als Polyanion selber hochpolar ist.

Aus Abbildung 4.9 geht im Vergleich zur Fries-Umlagerung ohne Lösungsmittel hervor, daß durch die Verwendung von Decan ein geringerer Umsatz von 16,6 % erzielt wurde. Dieses unpolare Lösungsmittel ist sicher nicht in der Lage die ionischen Übergangszustände (vgl. Abb. 4.13) zu stabilisieren, was zum Sinken der Aktivität führen könnte. Ein polares Lösungsmittel wie das Sulfolan sollte daher eine höhere Aktivität des Zeolithen erlauben. Und tatsächlich stieg der Umsatz auf 44 %. Es muß aber berücksichtigt werden, daß die Reaktionstemperatur mit 491 K deutlich höher lag. Durch die hohe Polarität wäre nicht nur der Ablauf des ionischen Reaktionsmechanismus bevorzugt, sondern auch eine verbesserte Extraktion der Verkokungsprodukte. Die Summe der genannten Umstände könnte für den gestiegenen Umsatz verantwortlich sein.

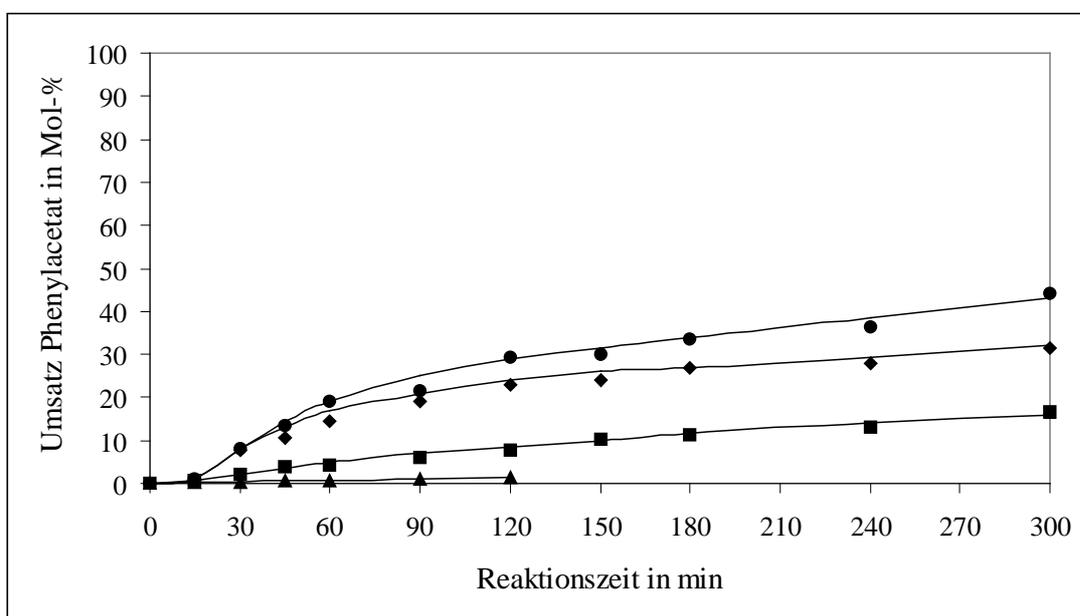


Abbildung 4.9: Umsetzung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90, im Rieselbettreaktor mit 40 ml verschiedener Lösungsmitteln;

●: Sulfolan, T = 491 K; ◆: ohne LM, T = 469 K; ■: Decan, T = 444 K;

▲: Chlorbenzol, T = 428 K und t = 120 min

Ein anderes Bild zeigte sich beim Einsatz des ebenfalls polaren Chlorbenzols. Die Reaktion wurde nahezu blockiert. Nach 120 min Reaktionszeit ergab sich ein Umsatz von nur 1,5 %. Der Grund könnte in der sehr niedrigen Reaktionstemperatur von 428 K liegen. Es wäre aber auch möglich, daß das Chlorbenzol durch eine feste Koordination die aktiven Zentren des Zeolithen blockiert. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit denen von van Bekkum et al. [2].

Neben dem Einfluß auf die Aktivität veränderte sich durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel auch die Produktverteilung (vgl. Tab. 4.3). Sulfolan als Lösungsmittel führte zu einer verringerten Bildung von *o*-Hydroxyacetophenon zugunsten des *p*-Hydroxyacetophenons und dem *p*-Acetoxyacetophenon. Bei der Verwendung von Decan nimmt die Selektivität des Phenols und des *o*-Hydroxyacetophenons deutlich zu. Wurde die Reaktion in Chlorbenzol durchgeführt, löste Phenol das *p*-Acetoxyacetophenon als Hauptprodukt ab. Aufgrund des sehr niedrigen Umsatzes von 1,5 % kann diesem Zusammenhang aber keine allzu große Bedeutung beigemessen werden.

Damit stellt Sulfolan das bisher beste Lösungsmittel dar. Ein gesteigerter Umsatz in Verbindung mit einer erhöhten Selektivität für die *para*-Produkte.

Tabelle 4.3: Selektivitäten nach 300 min Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Lösungsmittel; Umsetzung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90; im Rieselbettreaktor mit 40 ml verschiedener Lösungsmittel

Lösungsmittel	T in K	Selektivität in Mol-%				
		Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP
Sulfolan	491	29	10	1	22	37
ohne LM	469	26	19	2	18	34
Decan	444	35	25	1	5	33
Chlorbenzol, t= 120 min	428	52	14	0	0	33

Die Polarität eines Lösungsmittels und die dadurch veränderte Produktverteilung stehen im engen Zusammenhang mit dem Reaktionsmechanismus. Daher gehen die Ergebnisse in die Überlegungen zu dem Mechanismus der Fries-Umlagerung am Phenylacetat mit ein (vgl. Kap. 4.2.5).

4.2.5 Untersuchungen zum Mechanismus

Zuerst wurde festgestellt, daß es bei der Umsetzung von Phenylacetat am H-Beta-Zeolith bei 293 K für 24 Stunden zu keiner Reaktion kam. Ferner kam es zu keiner Reaktion bei der Umsetzung von 0,5 g *p*-Hydroxyacetophenon an 0,1 g H-Beta Si/Al = 90 bei 398 K für drei Stunden in einem Dreihalskolben mit Kühler und Magnetrührer. Damit sollte eine mögliche Rückreaktion zum Phenylacetat nachgewiesen werden. Demnach handelt es sich um keine Gleichgewichtsreaktion.

Die Zusammenfassung der Versuche aus Kapitel 4.2.3 führen zu der Abbildung 4.10. Aus ihr läßt sich die Produktverteilung in Abhängigkeit vom Umsatz ersehen. Nach einer kurzen Anfangsphase lagen Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon als primäre Produkte im Verhältnis von eins zu eins vor. Bei höheren Umsätzen nahm der Gehalt an Phenol ab und der des *p*-Acetoxyacetophenons blieb nahezu konstant.

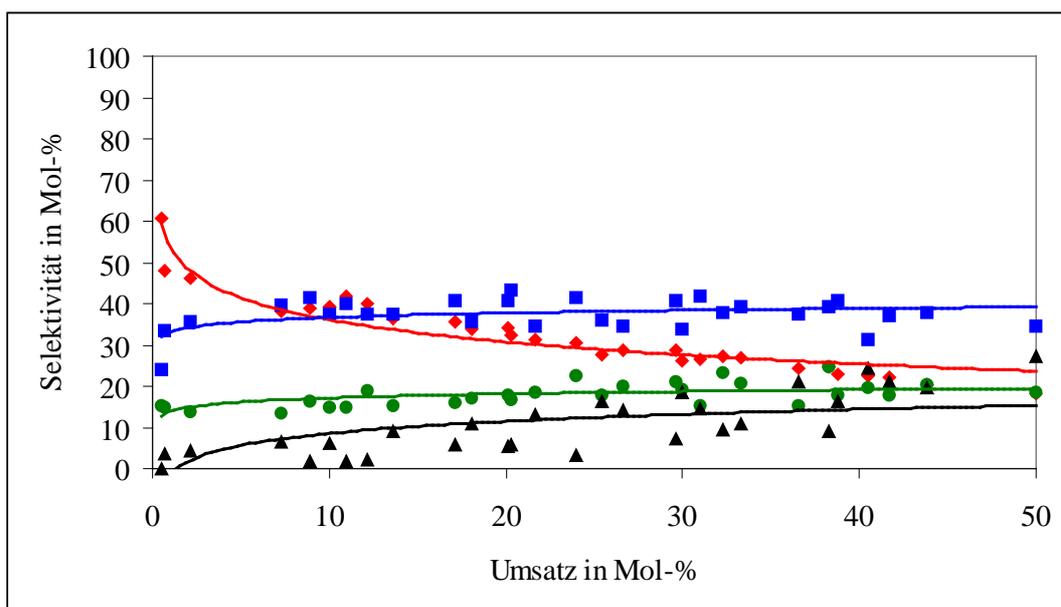


Abbildung 4.10: Selektivitäts-Umsatz-Kurve der Fries-Umlagerung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g, 4g und 6g H-Beta, Si/Al = 90; bei 469 K im Rieselbettreaktor; ohne LM; ♦: Phenol; ●: *o*-HAP; ▲: *p*-HAP; ■: *p*-AAP

Ebenfalls von Beginn an entstand *o*-Hydroxyacetophenon, das mit steigendem Umsatz nur noch leicht in der Selektivität zunahm. Das *p*-Hydroxyacetophenon entstand erst nach der Bildung des *p*-Acetoxyacetophenons und übertraf bei sehr

hohen Umsätzen die Selektivität von Phenol und *o*-Hydroxyacetophenon. Die Hydroxyacetophenone sind somit die sekundären Produkte.

Mit der Verwendung von Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität muß nicht zwangsläufig ein Wechsel des Mechanismus verbunden sein. Aus Kapitel 4.2.4 geht hervor, daß Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon die primären und die Hydroxyacetophenone die sekundären Produkte bleiben. Es verschieben sich nur die Verhältnisse zueinander, was darauf zurückzuführen sein kann, daß durch unterschiedlich polare Lösungsmittel verschiedene Reaktionswege des gleichen Mechanismus bevorzugt werden. Ein polares Lösungsmittel wie Sulfolan konnte den Umsatz und die Selektivität für das *p*-Hydroxyacetophenon steigern. Für das unpolare Lösungsmittel Decan fand sich hingegen neben einer erhöhten Selektivität für das Phenol auch ein gesteigerter Anteil des *o*-Hydroxyacetophenons. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich um einen ionischen Gesamtmechanismus handelt, bei dem die Bildung des *p*-Hydroxyacetophenons auf intermolekularem Weg abläuft, während das *o*-Hydroxyacetophenon auf intramolekularem Weg entsteht. Diese Betrachtung findet sich auch in der Literatur [9].

Weitere Untersuchungen wurden durch die Zugabe von zusätzlichen Substanzen unter Standardbedingungen gemacht. Im Rieselbettreaktor wurde jeweils 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem H-Beta, Si/Al = 90 bei 469 K ohne Lösungsmittel umgesetzt.

In Anwesenheit von zusätzlichem Wasser erhöhte sich der Anteil an Phenol, das durch saure Esterspaltung des Phenylacetats entstand. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Cundy et al. [32] gemacht. Keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktion hatte die Zugabe von Phenol. Acetanhydrid oder Essigsäure behinderten die Reaktion deutlich. So wurde ein Umsatz von 5,9 % nach 300 min Reaktionszeit erreicht, wenn dem Reaktionsgemisch 0,1 mol Essigsäure hinzugegeben wurde. Bei 0,1 mol Acetanhydrid im Reaktionsgemisch fand mit unter 0,5 % Umsatz praktisch keine Reaktion statt. Durch das Acetanhydrid wird das Gleichgewicht verschoben. Es kommt zu einer Rückreaktion des Phenols zu Phenylacetat. Dieser Zusammenhang kann bedeuten, daß die Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase eine Esterspaltung von Phenylacetat zu Phenol und einem

Acylium-Ion voraussetzt. Das entstandene Acylium-Ion könnte dann als eigentliches Acylierungs-Agens die Reaktion weitertragen. Setzt man hingegen nur 1 mmol Acetanhydrid ein, so kommt es zur Umsetzung von 21 % nach 150 min Reaktionszeit. Der Anteil des Acylierungsproduktes von Phenylacetat, das *p*-Acetoxyacetophenon, nimmt leicht zu. Kleinere Mengen an Acetanhydrid, die später hinzugegeben wurden, reagieren sofort ab und senken den Phenolgehalt und erhöhen den des *p*-Acetoxyacetophenons. Entsprechende Ergebnisse sind bei Subba Rao et al. [36] zu finden.

Nun galt es die Anwesenheit eines Acylium-Ions nachzuweisen. Dazu wurde dem Reaktionsgemisch 0,05 mol Anisol hinzugegeben. Die Acylierung von Anisol an zeolithischen Katalysatoren ist eine sehr gut ablaufende Reaktion (vgl. Kap. 4.1). Bei einem Umsatz von 36 % nach 240 min war eine hohe Selektivität von 53 % für Phenol vorhanden. Ferner konnte im Massenspektrum *p*-Methoxyacetophenon als Acylierungsprodukt des Anisols in annähernd quantitativer Menge nachgewiesen werden. Das bedeutet, daß im Reaktionsgemisch ein Acylium-Ion vorhanden war, das mit dem aktivierten Aromatenkern des Anisols in einem intermolekularem Mechanismus schneller reagiert als mit den anderen Aromaten. Das so abreagierte Acylium-Ion stand nun nicht mehr für den Mechanismus der Fries-Umlagerung zur Verfügung. Somit ergab sich eine geringere Selektivität für das *o*-Hydroxyacetophenon und das *p*-Acetoxyacetophenon.

In einem weiteren Versuch wurde das Schutzgas am Sumpf in die Apparatur geleitet. Der Stickstoff strömte mit den Reaktionsgasen hinauf durch den Kühler in nachgeschaltete Gaswaschflaschen. Darin befand sich zum einen Anilin und zum anderen Barytwasser. Mit dem Barytwasser sollte CO₂ nachgewiesen werden, das durch eine Abbaureaktion von Essigsäure zu Aceton gebildet werden könnte (vgl. Abb. 4.11).

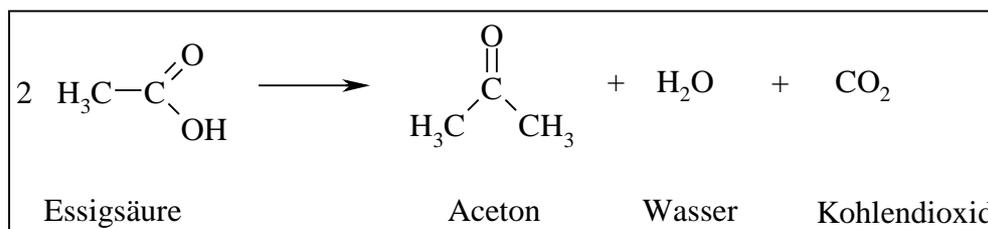


Abbildung 4.11: Decarboxylierung von Essigsäure

Diese Reaktion wurde von Neves et al. beschrieben [29]. Sie wäre eine Erklärung für den Umstand, daß bei der Transacylierung des Phenylacetats mehr Phenol als *p*-Acetoxyacetophenon entstehen könnte. Der Nachweis mit dem Barytwasser verlief negativ.

Mit Anilin konnten Spuren von Keten durch die Bildung von Acetanilid mit Hilfe des GC-Massenspektrometers nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4.12). Das Keten wurde neben Phenol von Pouilloux et al. [34] als Spaltungsprodukt des Phenylacetats angesehen. Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat ist von den Autoren in der Gasphase durchgeführt worden. Das Keten soll mit dem am Zeolithen adsorbierten Acylium-Ion im Gleichgewicht stehen.

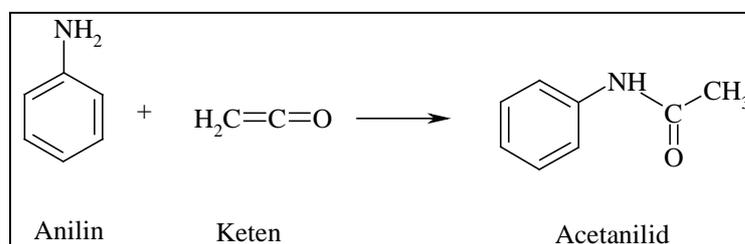


Abbildung 4.12: Bildung von Acetanilid

Die Zusammenfassung aller Erkenntnisse führen zu dem in Abbildung 4.13 dargestellten Reaktionsmechanismus. Das *o*-Hydroxyacetophenon entsteht durch eine sauer katalysierte, intramolekulare Umlagerung aus dem Phenylacetat (a). Durch eine saure Esterspaltung des Phenylacetats bildet sich Phenol und ein am Zeolithen adsorbiertes Acylium-Ion (b). Dieses Acylium-Ion nimmt eine zentrale Stellung ein. Die O-Acylierung (Veresterung) des Phenols mit dem Acylium-Ion führt zu Phenylacetat und entspricht einer Rückreaktion. Eine C-Acylierung des Phenols führt auf intermolekularem Weg zum *p*-Hydroxyacetophenon (c). Setzt sich das Acylium-Ion aber in einer C-Acylierung mit Phenylacetat um, so ergibt sich daraus das *p*-Acetoxyacetophenon (d). Das dabei frei werdende Brönstedsäure-Zentrum spaltet die Acetoxy-Gruppe des *p*-Acetoxyacetophenon unter Bildung eines *p*-Hydroxyacetophenons ab (e). Außerdem entsteht wieder ein Acylium-Ion, das wieder in den Mechanismus eingeht. Ferner steht das Acylium-Ion mit dem Keten im Gleichgewicht (f). Bei den niedrigen Temperaturen in der flüssigen Phase wird das Gleichgewicht wohl auf der Seite des Acylium-Ions liegen.

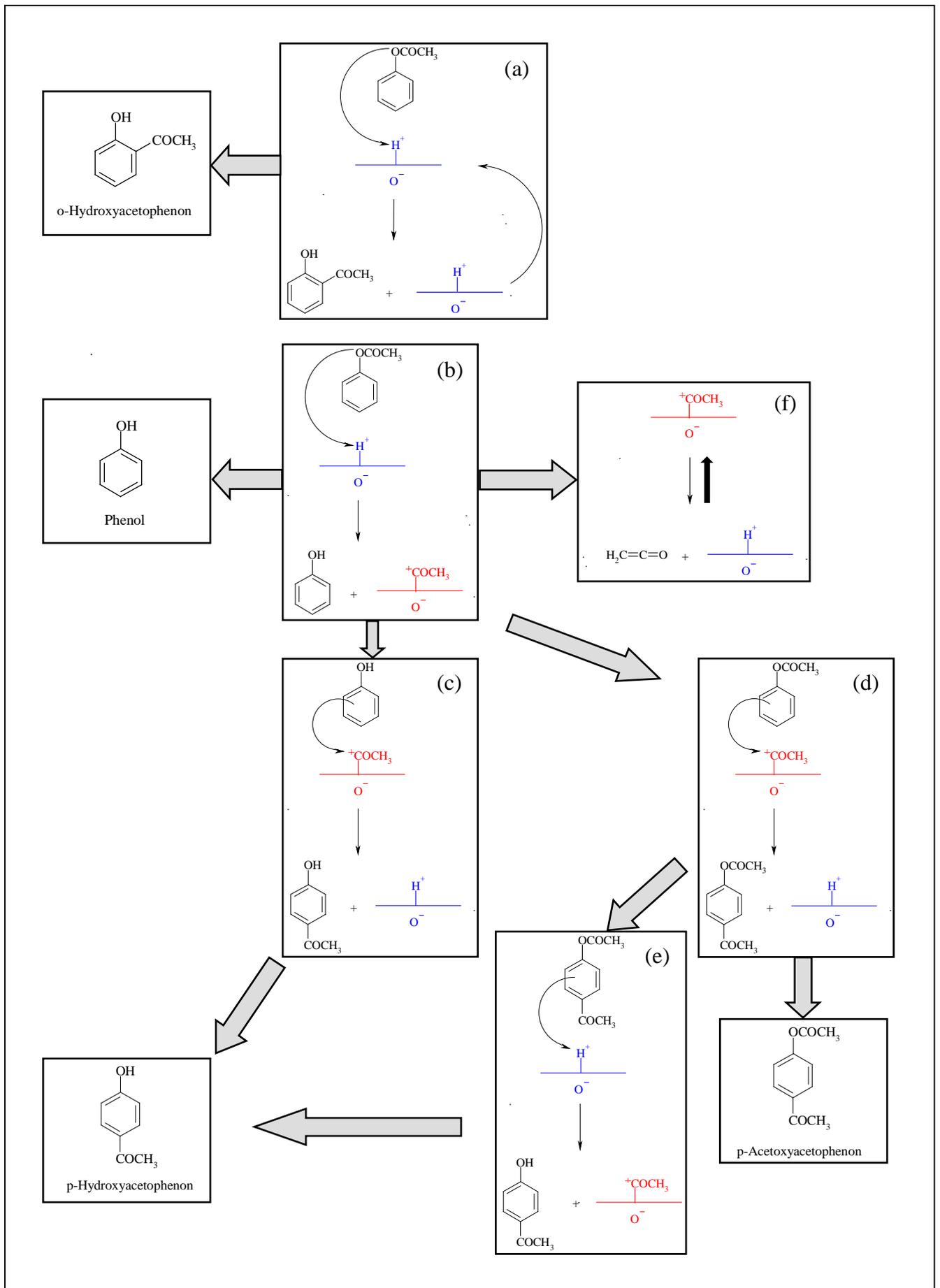


Abbildung 4.13: Vorschlag für den Mechanismus der Fries-Umlagerung am zeolithischen Katalysator in der flüssigen Phase; [39]

5. Zusammenfassung und Ausblick

Es war die Aufgabe dieser Arbeit Acylierungsreaktionen von aromatischen Verbindungen an zeolithischen Katalysatoren zu untersuchen. Das Ziel war dabei durch Optimierung der heterogenen Katalyse die Nachteile der herkömmlichen homogenen Katalyse an Lewissäuren zu vermeiden.

Als Modellreaktionen dienten die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid und die Fries-Umlagerung am Phenylacetat. Der Verlauf der Reaktionen wurde durch gaschromatographische Analysen kontrolliert. Aus dem Verlauf des Umsatzes und der Selektivität ließen sich die Aktivitäten der Katalysatoren in Abhängigkeit von der Zeit untersuchen.

Durch Verwendung verschiedener Zeolithe konnte nachgewiesen werden, daß der H-Beta nicht nur die für Zeolithe typisch hohe Formselektivität aufwies, sondern sich als der Katalysator mit der höchsten Aktivität auszeichnete. So gelang die Friedel-Crafts-Reaktion mit der hohen Selektivität von über 98 % für das *p*-Methoxyacetophenon bei einem Umsatz von ca. 70 %. Bemerkenswert ist ebenso die Tatsache, daß nicht identifizierte Nebenprodukte nur in Spuren auftraten. Ferner konnte gezeigt werden, daß durch den Verzicht auf ein unpolares Lösungsmittel wie Toluol der Umsatz weiter zu steigern war, ohne daß sich die Selektivität nennenswert verschlechterte. Untersuchungen zur Kinetik konnten zeigen, daß die Verhältnisse bei der heterogenen Katalyse durch Transportlimitierungen, Zwischenstufen und Desaktivierung des Katalysators sehr kompliziert sind. Die Ermittlung einer korrekten Aktivierungsenergie ist daher problematisch.

Auch bei der Fries-Umlagerung stellte sich der H-Beta aus einer Reihe von unterschiedlichen Zeolithen als der aktivste Katalysator heraus. Da bei dieser Reaktion, wie bei heterogenen Katalysen häufig, die Desaktivierung durch Verkokungsprodukte ein großes Problem darstellt, konnten die guten Werte der Friedel-Crafts-Acylierung nicht erreicht werden. Es gelang jedoch durch die Verwendung des Rieselbettreaktors die Umsetzung deutlich zu verbessern. Mit diesem Reaktor war es möglich die Reaktion mit einer kontinuierlichen Extraktion zu kombinieren um dadurch die Aktivität des Zeolithen zu erhöhen.

Der Vergleich mehrerer Lösungsmittel zeigte, daß mit dem polarem Sulfolan der Umsatz des Phenylacetats deutlich gesteigert werden konnte. Das unpolare Decan hingegen verringerte die Aktivität. Durch Erhöhung des Katalysator-Reaktand-Verhältnisses konnte ebenfalls der Umsatz gesteigert werden.

Bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat waren Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon die Hauptprodukte. Daneben entstanden *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon. In der Summe der Reaktionsprodukte *p*-Acetoxyacetophenon und *p*-Hydroxyacetophenon ergab sich auch hier eine ausgeprägte *para*-Selektivität.

Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit ist der Vorschlag für den Reaktionsmechanismus der Fries-Umlagerung am Phenylacetat. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und die Zugabe weiterer Substanzen war es möglich die Zusammenhänge des Mechanismus zu erkennen.

Für die Zukunft bleibt die Aufgabe einer weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen. Neben der Suche nach geeigneten Lösungsmitteln und Katalysatoren wäre die Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur sicherlich interessant. Auch die genaue Untersuchung des Desaktivierungsmechanismus, der Verkokungsprodukte und deren Vermeidung steht für die genannten Reaktionen noch aus. Ein fernes Ziel stellt die Ablösung homogener Katalysereaktionen durch entsprechende heterogene Verfahren dar.

6. Literatur

- [1] J. Falbe, M Regnitz, „Römpp Chemie Lexikon“
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995

- [2] H. van Bekkum, A. J. Hoefnagel, M. A. van Koten, E. A. Gunnewegh,
A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, in „Zeolites and Microporous Crystals“
(Stud. Surf. Sci. Catal. 83), ed. von T. Hattori, T. Yashima, Elsevier,
Amsterdam, 1994, S. 379

- [3] A. J. Hoefnagel, H. van Bekkum, Appl. Catal. A: Gen., 97 (1993) 87

- [4] S. M. Csicsery, Zeolites, 4 (1984) 202

- [5] H. Beyer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“,
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, S. 500, S. 541

- [6] C.-W. Schellhammer, in Houben-Weyl „Methoden der Organischen
Chemie“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd 7/2a (1973), S. 15

- [7] P. Sykes, „Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie“,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988, S. 165

- [8] Autorenkollektiv, „Organikum“, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin, 1990, S. 323

- [9] H. Henecka, in Houben-Weyl „Methoden der Organischen Chemie“,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Bd 7/2a (1973), S. 379

- [10] Y. Ogata, H. Tabuchi, Tetrahedron, 20 (1964) 1661

- [11] S. Kobayashi, M. Moriwaki, I. Hachiya,
Tetrahedron Lett., 37 (1996) 2053

- [12] L. Puppe, Chemie in unserer Zeit, 20 (1986) 117

- [13] W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher,
„Atlas of Zeolite Structure Types“, Zeolites, 17 (1996) 1
- [14] L. Puppe, Naturwissenschaften, 71 (1984) 192
- [15] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman,
J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, Zeolites, 8 (1988) 446
- [16] A. P. Singh, A. K. Pandey, J. Mol. Catal. A: Chem., 123 (1997) 141
- [17] A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo,
Appl. Catal., 49 (1989) 109
- [18] G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, in
„Proc. 9th Int. Zeolite Conf., Montreal 1992“, ed. von R. von Ballmoos,
J. B. Higgins, M. M. J. Treacy, Butterworth Heinemann, Boston, 1993,
Vol. 2, S. 363
- [19] J. C. Jansen, E. J. Creighton, S. Lan Njo, H. van Koningsveld,
H. van Bekkum, Catal. Today, 38 (1997) 205
- [20] H. W. Kouwenhoven, H. van Bekkum, in „Handbook of Heterogenous
Catalysis“, ed. von G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp,
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Vol. 5, S. 2358
- [21] J. M. Thomas, W. J. Thomas, „Principles and Practice of Heterogenous
Catalysis“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, S. 612
- [22] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste,
J. Org. Chem., 51 (1986) 2128
- [23] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch,
J. Mol. Cat., 42 (1987) 229

- [24] D. E. Akporiaye, K. Daasvatn, J. Solberg, M. Stöcker, in „Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III“ (Stud. Surf. Sci. Catal. 78), ed. von M. Guisnet et al., Elsevier, Amsterdam, 1993, S. 521
- [25] Q. L. Wang, Y. Ma, X. Ji, H. Yan, Q. Qiu, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1995) 2307
- [26] M. Spagnol, L. Gilbert, D. Alby, in „Routs of Organic Development“ (Ind. Chem. Libr. 8), 1996, S. 29
- [27] F. Richard, H. Carreyre, G. Pérot, J. Catal., 159 (1996) 427
- [28] I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1994) 717
- [29] I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, J. Mol. Catal., 93 (1994) 169
- [30] I. Neves, F. Jayat, D. B. Lukyanov, P. Magnoux, G. Pérot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, in „Catalysis of Organic Rections“ (Chem Ind. 62), 1995, S. 515
- [31] Y. Pouilloux, N. S. Gnep, P. Magnoux, G. Pérot, J. Mol. Catal., 40 (1987) 231
- [32] C. S. Cundy, R. Higgins, S. A. M. Kibby, B. M. Lowe, R. M. Paton, Tetrahedron Lett., 30 (1989) 2281
- [33] A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, Appl. Catal. A: Gen., 123 (1995) 37
- [34] Y. Pouilloux, J-P. Bodibo, I. Neves, M. Gubelmann, G. Pérot, M. Guisnet, in „Progress in Zeolite and Microporous Materials“ (Stud. Surf. Sci. Catal. 59), ed. von M. Guisnet et al., Elsevier, Amsterdam, 1990, S. 513

- [35] I. Neves, F. R. Ribeiro, J. P. Bodibo, Y. Pouilloux, M. Gubelmann, P. Magnoux, M. Guisnet, G. Pérot, in „Proc. 9th Int. Zeolite Conf., Montreal 1992“, ed. von R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy, Butterworth Heinemann, Boston, 1993, Vol. 2, S. 543
- [36] Y. V. Subba Rao, S. J. Kulkarni, M. Subrahmanyam, A. V. Rama Rao, Tetrahedron Lett., 34 (1993) 7799
- [37] M. Sasidharan, R. Kumar, in „Progress in Zeolite and Microporous Materials“ (Stud. Surf. Sci. Catal. 105 B), ed. von H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh, Elsevier, Amsterdam, 1997, S. 1197
- [38] U. Freese, Diplomarbeit, 1997, Universität Oldenburg
- [39] U. Freese, F. Heinrich, F. Rößner, Catal. Today, eingereicht zur Publikation