

Carl v.
Ossietsky
**UNIVERSITÄT
OLDENBURG**

Studiengang Diplom-Chemie

Diplomarbeit

Heterogen - katalysierte Dehydratisierung von Diolen

vorgelegt von Jörg Heemsoth

Betreuender Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 20. Oktober 1997

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Januar bis Oktober 1997 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Herrn Professor Dr. Rößner für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung Unterstützung bei der Arbeit bedanken.

Herrn Privatdozent Dr. Brehm danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Gmehling danke ich für das zur Verfügung stellen der Stoffdaten. Ich danke den Mitarbeitern der Abteilung Anorganische Chemie für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse des Katalysators sowie den Mitarbeitern des Instituts für Chemie und Biologie des Meeres ICBM für die massenspektrometrische Analyse des Reaktionsgemischs.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Die Untersuchungen wurden von der Firma Chemtech Leuna unterstützt.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jörg Heemsoth

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iii
Einleitung	1
1. Bildung basischer Zentren	2
2. Charakterisierung basischer Oberflächen	2
2.1. Benzoessäuretitration	2
2.2. Spektroskopische Methoden	3
2.3. Temperaturprogrammierte Desorption	5
2.4. Testreaktionen	6
3. Dehydratisierung	7
3.1. Homogen sauer katalysiert	7
3.2. Radikalisch katalysiert	9
3.3. Heterogen katalysiert	9
4. Katalysatoren für Dehydratisierungsreaktionen	16
4.1. Aluminiumoxid	16
4.2. Erdalkalimetalloxide	18
4.3. Zirkoniumdioxid	18
4.3. Oxide seltener Erden	19
4.4. Alumosilicate	20
4.5. Mischoxide	20

4.6. Alkalimodifizierte Zeolithe	21
4.7. Aktivkohle	22
4.8. Superbasische Katalysatoren	22
1. Materialien und Apparaturen	24
1.1. Katalysatoren	24
1.2. Edukt	24
1.3. Versuchsapparaturen	25
2. Durchführung	27
2.1. Analytik	27
2.2. Reaktionen in der Flüssigphase	29
2.3. Reaktionen in der Gasphase	29
2.3.1. Vorversuche	29
2.3.2. Katalysatorpräparation	31
2.3.3. Aktivierung und Formierung	32
2.3.4. Blindversuche	32
2.3.5. Aktivitätsmessungen	32
3. Ergebnisse und Diskussion	33
3.1. Flüssigphasenreaktionen	33
3.2. Gasphasenreaktionen	34
3.2.1. Reaktionen und gebildete Produkte	34
3.2.2. Blindversuch	35
3.2.3. Leuna-Katalysator Y34813	37
3.2.4. Hüls-Katalysator H4014	46
3.2.3. CaO - BaO - Mischoxid auf AlPO ₄	51
4. Zusammenfassung und Ausblick	53

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Adsorptionsformen von CO ₂ an basischen Oberflächen von Metalloxiden (nach Hattori[1])	4
Abb. 2: Mechanismen der Dehydratisierung von Hexan-1,6-diol an Metalloxidoberflächen	11
Abb. 3 : Dehydratisierung eines Alkohols an einem Al-Zentrum (nach Langhammer [12])	14
Abb. 4: Alkoxid-Zerlegung an ZnO	15
Abb. 5: Schema für saure und basische Zentren an γ -Al ₂ O ₃	17
Abb. 6 : Fließschema der Strömungsapparatur	25
Abb. 7: Eichreihen - manuelle Injektion von jeweils 0,5 μ l der Referenzsubstanzen	28
Abb. 8: Dampfdruck von Hexan-1,6-diol bei p = 100 kPa	30
Abb. 9: Formierungsphase - T _{sättiger} = 153 °C ; v = 30 ml min ⁻¹ (a) leeres Reaktorrohr ; (b) mit 400 mg Y34813	31
Abb. 10: Reaktionen und gebildete Produkte bei der Gasphasendehydratisierung von Hexan-1,6-diol	34
Abb. 11: Blindversuch T = 500°C ; τ_{Reaktor} = 12 s (a) mit leerem Reaktorrohr ; (b) mit einer Schüttung von 400 mg Quarzsand ; τ_{Kat} = 0,4 s	36
Abb. 12: Umsatz-Zeit-Diagramm zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen von Y34813 m _{Kat} = 400 mg ; T = 500 °C ; τ = 0,4 s	37
Abb. 13: Y34813 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten	38
Abb. 14: Y34813 - Regenerierbarkeit; Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von frischem und regeneriertem Katalysator	39
Abb. 15: Y34813 - Temperaturverhalten	40
Abb. 16: Y34813 - Verweilzeitverhalten	41
Abb. 17: Y34813 - Arrhenius-Diagramm	43
Abb. 18: Y34813 + 5 % NaOH	44
Abb. 19: Röntgenstrukturanalyse von Y34813	45
Abb. 20 : H4014 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten ; m _{Kat} = 400 mg ; T = 460 °C ; τ = 0,4 s	46
Abb. 21: H4014 - Temperaturverhalten ; m _{Kat} = 400 mg ; t = 1h ; τ = 0,4 s	48

Abb. 22: H4014 - Verweilzeitverhalten ; $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $T = 460 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 60$ min	49
Abb. 23: H4014 - Arrhenius-Diagramm	51
Abb. 24: CaO,BaO/AlPO ₄ - Produktverteilung bei der Umsetzung von Hexan- 1,6-Diol ; $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 0,4 \text{ s}$; $T = 60 \text{ min}$	52

Einleitung

Hex-5-en-1-ol wird von der Firma Chemtech Leuna industriell durch Gasphasendehydratisierung von Hexan-1,6-diol produziert.

Die endständige Doppelbindung ist thermodynamisch nicht begünstigt, und ein bei saurer Katalyse bei der Dehydratisierung als Zwischenstufe auftretendes Carbeniumion würde sofort umlagern. Durch basische Katalyse kann diese Isomerisierung vermieden werden, und das gewünschte Produkt wird mit hoher Selektivität gebildet. Die selektive Abspaltung nur einer der beiden Hydroxylgruppen stellt hierbei einen interessanten Aspekt des Prozesses dar.

Inhalt dieser Arbeit ist die Durchführung der Reaktion im Labormaßstab und die Untersuchung der Einflüsse von Temperatur und Verweilzeit des Reaktanden in der Reaktionszone. Neben dem von Chemtech Leuna verwendeten Katalysator werden außerdem ein kommerzieller Katalysator der Hüls AG und einige selbst im Labor synthetisierte Materialien hinsichtlich ihrer Aktivität für die Dehydratisierungsreaktion untersucht.

Literaturabschnitt

1. Bildung basischer Zentren

Einer der Gründe, warum die Untersuchungen der heterogenen Basenkatalyse nicht so ausgedehnt sind wie die der heterogenen Säurenkatalyse, ist die Anforderung energischer Vorbehandlungsbedingungen zur Bildung aktiver basischer Katalysatoren. Die aktiven Zentren sind in der Regel Oberflächensauerstoffatome. Die Oberflächen sind ursprünglich mit Kohlendioxid, Wasser, Sauerstoff etc. bedeckt und zeigen keine Aktivitäten für basenkatalysierte Reaktionen. Das Entfernen der adsorbierten Spezies ist wichtig, um die Sauerstoffoberflächen freizulegen.

Die Natur der gebildeten basischen Zentren hängt stark von der Vorbehandlungstemperatur ab und bestimmt ihrerseits die katalytische Aktivität für verschiedene Reaktionstypen. [1]

2. Charakterisierung basischer Oberflächen

Die Basenstärke einer Festkörperoberfläche ist definiert als die Fähigkeit der Oberfläche, eine adsorbierte elektrisch neutrale Säure in ihre konjugierte Base zu überführen, das heißt ein Elektronenpaar auf eine adsorbierte Säure zu übertragen. Die Menge der Base (Anzahl basischer Zentren) auf einem Festkörper wird gewöhnlich als die Zahl der basischen Zentren pro Einheitsgewicht (mmol/g) oder Einheitsoberfläche (mmol/m²) des Festkörpers definiert.

2.1. Benzoessäuretitration

Wenn ein elektrisch neutraler Säureindikator aus einer unpolaren Lösung an einer festen Base adsorbiert wird, wechselt die Farbe des Indikators zu der seiner konjugierten Base, vorausgesetzt, der Festkörper hat die notwendige Basenstärke, um Elektronenpaare an die Säure abzugeben. Es ist grundsätzlich möglich, die Basenstärke zu bestimmen, indem man die Farbänderungen über einen Bereich von pK_A-Werten beobachtet.

Die Menge basischer Zentren kann gemessen werden, indem man eine Suspension eines Feststoffes, an dem ein Indikator in seiner konjugierten basischen Form adsorbiert worden ist, in Benzol mit einer Lösung von Benzoessäure in Benzol titriert. Die Benzoessäuretiter sind ein Maß für die Anzahl der basischen Zentren (in mmol/g oder mmol/m²) mit einer Basenstärke, die dem pK_A-Wert des benutzten Indikators entspricht.

Die Methode hat allerdings einige Nachteile. Die Benzoessäure braucht lange, um in der Lösung ein Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen. Auch kann der Indikator durch andere Reaktionen als eine Säure-Base-Reaktion seine Farbe ändern. In einigen Fällen kann sich die Oberfläche des basischen Katalysators in die Titrationslösung auflösen, wodurch die Anzahl der basischen Zentren überschätzt wird. Daher sollte bei dieser Methode besondere Achtsamkeit betrieben werden.

2.2. Spektroskopische Methoden

UV-Absorption und Luminiszenzspektroskopie liefern Informationen über die Koordinationszustände der Oberflächenatome. Die Absorptionsbanden von Oberflächenionenpaaren liegen beträchtlich niedriger als die von Ionenpaaren in der Masse. Diese Methoden liefern jedoch keine Informationen darüber, wieviele Zentren eine bestimmte Koordination haben.

Die Infrarotspektroskopie liefert Informationen über den Adsorptionszustand von Sondenmolekülen an der Oberfläche. Chloroform scheint das geeignetste Probenmolekül zu sein, denn die C-H-Banden überlappen nicht mit den OH-Banden. Es ist aber nicht ideal, da an starken basischen Zentren, z.B. γ -Al₂O₃ eine Dissoziation möglich ist. Es kommt zu Bildung von Formiaten und einer Modifizierung der Festkörperoberfläche durch Chlorid.

CO₂ kann in verschiedenen Formen an basischen Oberflächen adsorbiert werden: monodentates Carbonat, bidentates Carbonat und Bicarbonat.

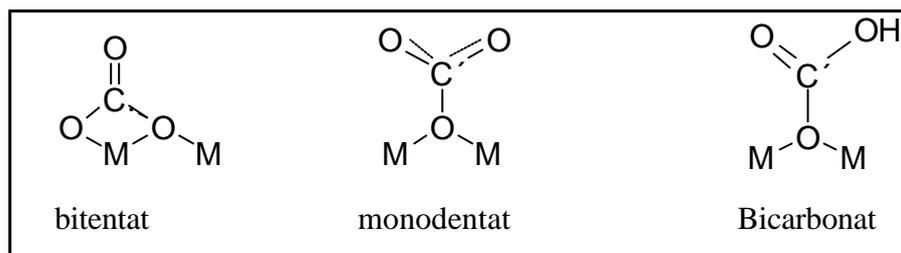


Abb. 1: Adsorptionsformen von CO₂ an basischen Oberflächen von Metalloxiden (nach Hattori[1])

Davydov et.al. [2] konnten durch IR-Spektroskopie von adsorbiertem Kohlendioxid an MgO mindestens 5 Typen basischer Zentren identifizieren. Sie fanden verschiedene Carbonate mit basischen Oberflächensauerstoffen und Bicarbonat unter Mitwirkung von Oberflächenhydroxylgruppen.

Tabelle 1: Charakteristische Absorptionsbanden von adsorbiertem CO₂ an MgO (nach Davydov et.al. [2])

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Oberflächenspezies
1705, 1405, 1220	Bicarbonat
1675(1650), 1305(1327)	bidentates Carbonat
1635, 1370	bidentates Carbonat
1620, 1270	bidentates Carbonat
1530	monodentates Carbonat
1450(1420)	symmetrisch

Am Adsorptionszustand des monodentaten Carbonat sind nur Oberflächen-sauerstoffe beteiligt, während für bidentates Carbonat zusätzlich ein Metallion notwendig ist.

Pyrrol ist ein gutes Sondenmolekül zur Messung der Stärke basischer Zentren. Die IR-Bande der N-H-Streckschwingung verschiebt sich bei Wechselwirkung des Wasserstoffatoms mit dem basischen Zentrum zu niedrigeren Wellenzahlen. Nakajima et. al. [3] adsorbierten Pyrrol am basischem Oxid TiO₂ und konnten nach Vergleich mit Spektren von Pyrrol in Lösung und auf MgO die Banden bei 3400 und 3390 cm⁻¹ den H-Brücken zwischen Pyrrol und

zwischen den basischen Zentren und Pyrrol zuordnen. Die Verschiebung deutet darauf hin, daß die Basenstärke von TiO_2 schwächer ist als die von MgO .

Scokard et. al. [4] untersuchten mit Natrium ausgetauschte Zolithe mit IR. Na-Y zeigte eine Bande bei 3410 cm^{-1} , adsorbiertes Pyrrol an schwach basischen Zentren. Das IR-Spektrum von Na-X zeigte zwei Typen basischer Zentren, mittlere und starke. Man beobachtete einen schwachen Anstieg der Intensität der OH-Bande bei 3700 cm^{-1} , was auf eine Protonenübertragung vom Pyrrol zu einem basischen Oberflächenzentrum hindeutet. Der mit Germanium ausgetauschte Zeolithe hatte noch eine andere Oberflächenbasizität. Er zeigte eine NH-Bande bei 3240 cm^{-1} , die starken basischen Zentren zugeordnet werden kann.

Huber und Knözinger [5] führten FTIR-Untersuchungen zur Charakterisierung der basischen Zentren von Magnesiumoxid durch. Als Sondenmoleküle setzten sie Methan, Kohlendioxid, Acetylen, Methylacetylen, Methylfluorid, Trifluormethan, Chloroform sowie deuterierte Verbindungen ein. Sie beobachteten Tieffeldverschiebungen der C-H-Schwingungen gegenüber den freien Molekülen und Aktivierung von im freien Molekül IR-inaktiven Schwingungen. Die chlorierten Verbindungen bildeten sich zwei unterschiedliche Adsorptionskomplexe. Für die fluorierten Verbindungen konnte die gewünschte Säure-Base-Wechselwirkung wegen Wechselwirkungen der Fluoratome mit Lewis-aciden Zentren nicht nachgewiesen werden.

2.3. Temperaturprogrammierte Desorption

Wenn gasförmige acide Substanzen an basischen Zentren adsorbiert werden, ist ein an einem stark basischen Zentrum adsorbiertes Molekül stabiler als ein an einem schwach basischen Zentrum und schwieriger zu desorbieren. Da erhöhte Temperaturen die Evakuierung der adsorbierten Moleküle von den basischen Zentren anregen, werden die an schwächeren Zentren bevorzugt desorbiert. So kann der Anteil der adsorbierten aciden Substanz, die bei unterschiedlichen Temperaturen desorbiert wird, ein Maß für die Anzahl und Stärke der basischen Zentren ergeben.

Als Adsorbate sind acide Moleküle wie Kohlendioxid, Stickoxid und Phenoldampf benutzt worden. Die Adsorption von Phenol ist nicht ideal für die Messung basischer Eigenschaften, weil Phenol leicht dissoziiert und an basischen und sauren Zentren adsorbiert, und so saure Eigenschaften der Festkörperoberfläche die Adsorption beeinflussen. Stickoxid wird zur Messung ungewöhnlich stark basischer Zentren benutzt. Die Menge irreversibel adsorbierten Kohlendioxids ist ein gutes Maß für die Anzahl basischer Zentren an Festkörperoberflächen. [6]

2.4. Testreaktionen

Die Säure-Base-Eigenschaften gehören zu den wichtigsten oberflächenchemischen Eigenschaften von Metalloxidkatalysatoren.

Sie werden üblicherweise durch Messung der Aktivität und Selektivität für eine Testreaktion charakterisiert. Die Umsetzung von Propan-2-ol ist hierbei die am häufigsten angewandte Methode.

Die Dehydratisierungsprodukte, Olefine und Ether, werden bevorzugt an sauren Katalysatoren gebildet, während Dehydrierungsprodukte bevorzugt an basischen Katalysatoren entstehen. Die Dehydratisierungsgeschwindigkeit nimmt in der Reihe tertiäre, sekundäre, primäre Alkohole ab, parallel mit der Abnahme der Stabilität des bei der Abspaltung der Hydroxylgruppe gebildeten Carbeniumions.

Das Verhältnis von Dehydrierung zu Dehydratisierung hängt nicht nur von der Natur des Katalysators ab, sondern auch von der Reaktionstemperatur. So läuft eine Dehydrierung als Folge der höheren Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen ab als eine Dehydratisierung.

Die Reaktionsprodukte Propen und Aceton sind stabil und erfahren keine Folgereaktionen, also können sie zur exakten Bestimmung des katalytischen Verhaltens benutzt werden.

Es ist bekannt, daß Brönsted-Säurezentren die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen katalysieren, das Problem ist allerdings die mögliche Fehlinterpretation, daß Olefin-Aktivität allein eine Folge von Brönsted-Acidität ist. So können Alkohole dissoziativ an zahlreichen Metalloxiden adsorbieren und Alkoxid-Zwischenstufen bilden, von denen aus Dehydratisierung und/oder

Dehydrierung ablaufen kann. Außerdem haben Lahousse et.al. [7] darauf hingewiesen, daß Propan-2-ol-Dehydratisierung zusätzliche Redoxzentren erfordert, da die Propan-2-ol-Umsetzung an bekannten basischen Oxiden wie MgO und Magnesiumaluminaten keine Dehydrierungsprodukte liefert.

Auch die Umsetzung von 2-Methyl-3-butyn-2-ol (MBOH) zu Aceton und Acetylen wurde vorgeschlagen. Lahousse et.al. [7] untersuchten die Gültigkeit dieser Tests an typischen basischen Oxiden MgO und ZnO und Mischoxiden mit Al_2O_3 . MgO und ZnO zeigten die höchste Aktivität für MBOH, Al_2O_3 war fast inaktiv, und die Aktivität der Mischoxide sank mit dem Gehalt an Al_2O_3 . Die Selektivität war in allen Fällen hoch.

Im Gegensatz dazu lief die Propan-2-ol-Umsetzung unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen nur an zinkhaltigen Materialien und reinem Al_2O_3 ab. Überraschenderweise wurde keine Reaktion an MgO und Magnesiumaluminaten beobachtet. Zinkreiche Materialien führten ausschließlich zu Aceton, während Propen mit steigendem Aluminiumgehalt auftrat, und Al_2O_3 nur Propen lieferte. Es wird angenommen, daß Redox Eigenschaften des Oxids eine entscheidende Rolle spielen. Die beiden Testreaktionen zeigen also nicht die selben Oberflächeneigenschaften. Die MBOH-Umsetzung zeigt die tatsächliche Basizität des Katalysators, die Propan-2-ol-Dehydrierung erfordert zusätzlich Redox Eigenschaften.

3. Dehydratisierung

3.1. Homogen sauer katalysiert

Die zur Überführung von Alkoholen in Olefine zur Anwendung kommenden Reagenzien lassen sich unterteilen in saure und alkalische Dehydratisierungsmittel. Daneben finden noch Substanzen Verwendung, die sich nicht streng einer dieser Gruppen zuordnen lassen.

Die Wasserabspaltung aus Alkoholen zur Darstellung von Olefinen wird präparativ gewöhnlich mit mittelstarken Protonensäuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure), Lewis-Säuren (Bortrifluorid, Zinkchlorid, Iod), saure Salze (Kaliumhydrogensulfat), Säureanhydride (Phosphor(V)oxid, Phthalsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid) sowie Säurechloride (Phosphoroxchlorid,

Phosphor(III)bromid, Thionylchlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid, Acetylchlorid) durchgeführt. Um Sekundärreaktionen zu vermeiden und das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung zu verschieben müssen das Wasser und die gebildeten Ether und Olefine aus dem Kondensat in geeigneter Weise abgetrennt werden, gewöhnlich legt man das Gemisch Dehydratisierungsmittel/Alkohol vor und destilliert die Reaktionsprodukte direkt ab.[8]

Die durch schwache Säuren bewirkte Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen verläuft in der Weise, daß das aus dem Onium-Kation entstehende Alkyl-Kation α -ständig ein Proton abspaltet und dadurch ein Elektronendublett zur Ausbildung einer Doppelbindung bereitstellt.

Die Reaktion ist umkehrbar; olefinische Doppelbindungen sind sauer katalysiert zu Alkoholen hydratisierbar.

Die Dehydratisierbarkeit ist weitgehend von den Reaktionsbedingungen und insbesondere der Konstitution des Alkohols abhängig. Primäre Alkohole sind in der flüssigen Phase unter Säurenkatalyse nur schwierig und erst unter besonderen Bedingungen, vorzugsweise höherer Temperatur um 200°C, dehydratisierbar, und man erhält im allgemeinen Gemische von Olefinen mit nur geringen Anteilen an endständigen Olefinen. Daher geschieht die Gewinnung von Olefinen aus primären Alkoholen bevorzugt durch heterogene Katalyse. [9]

Aus sekundären und tertiären Alkoholen entstehen im allgemeinen uneinheitliche Olefine, da die Wasserabspaltung in verschiedene Richtungen erfolgen kann. Bei der Wasserabspaltung ist die Eliminierung eines Protons von einer Ethyl- oder einer Isopropylgruppe gegenüber der von einer Methylgruppe bevorzugt.

Voraussetzung für die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen mittels basischer Reagenzien ist das Vorhandensein relativ acider Wasserstoffe in β -Stellung zur Hydroxylgruppe. So lassen sich β -Arylalkohole, β -Hydroxyketone sowie α,β - und β,γ -ungesättigte Alkohole dehydratisieren. [10]

3.2. Radikalisch katalysiert

Alkohole spielen eine zunehmende Rolle beim Einsatz in sauber brennenden oxigenierten Treibstoffen. Hess und Tully [11] untersuchten den Mechanismus und die Kinetik der Dehydratisierung von Alkoholen durch Hydroxylradikale. Das OH-Radikal spaltet in β -Stellung des Alkohols ein Wasserstoffatom unter Bildung von Wasser und einer HO-Alken-Zwischenstufe ab, die bei erhöhten Temperaturen zu OH und Alken zerfällt. Der Mechanismus gilt allgemein für Alkohole mit β -Wasserstoffen und bildet einen effizienten katalytischen Pfad für die Umsetzung von Alkoholen in Brennersystemen.

3.3. Heterogen katalysiert

Die Herstellung von Olefinen mittels katalytischer Gasphasendehydratisierung von Alkoholen ist schon lange bekannt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit schon frühzeitig systematisch untersucht worden.

Im allgemeinen erfahren Alkohole eine Dehydratisierung zu Olefinen und Ethern an sauren Katalysatoren und eine Dehydrierung zu Aldehyden und Ketonen an basischen Katalysatoren. In einigen Fällen allerdings unterstützen heterogene basische Katalysatoren Dehydratisierungen von Alkoholen, bei denen sich die Mechanismen und Produktverteilungen von denen für sauer katalysierte Dehydratisierung unterscheiden.

Die zur Wasserabspaltung notwendigen Temperaturen liegen je nach Alkohol zwischen 250 und 500°C. Führt man bei niedermolekularen Alkoholen die Reaktion bei zu tiefen Temperaturen durch, bilden sich unter intermolekularer Wasserabspaltung überwiegend die entsprechenden Ether. Die Tendenz zur Etherbildung nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab.

Da Olefine unter den anzuwendenden Bedingungen unter Doppelbindungsverschiebung und Gerüstumlagerung isomerisieren können, findet man bei zunehmender Verweilzeit am Katalysator immer mehr die thermodynamisch stabileren Isomeren im Reaktionsprodukt. Falls daher die Möglichkeit zu sekundären Umlagerungen besteht, verzichtet man vorteilhaft auf vollständige Umsetzung des eingesetzten Alkohols durch höhere Raumgeschwindigkeit und geringere Temperatur.

Die katalytische Dehydratisierung kann über die folgenden Mechanismen erfolgen.

- E1cB Der schnelle erste Schritt ist die Bildung eines Carbanions, das heißt, daß eine C-H-Bindung gelockert oder gebrochen wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die anschließende Abspaltung der Hydroxylgruppe. Dieser Mechanismus läuft bei stark basischen Katalysatoren wie La_2O_3 , ThO_2 und Erdalkalioxiden ab.
- E1 Der erste Schritt ist die Bildung eines Carbeniumions durch Abspaltung einer OH-Gruppe. Dieser Mechanismus läuft mit sauren Katalysatoren wie Alumosilikaten ab. Die sauren Zentren A können entweder vom Brönsted- oder Lewis-Typ sein. Im ersteren Fall können die Carbeniumionen über die Zwischenstufe eines Oxoniumions gebildet werden.
- E2 Bei diesem Mechanismus sind die Eliminierungen eines Protons und einer Hydroxylgruppe konzertiert ohne die Bildung ionischer Zwischenstufen.

Die drei Mechanismen können unter anderem anhand der Produktverteilung unterschieden werden. Beim E1-Mechanismus findet eine Isomerisierung auf der Stufe des Carbeniumions statt. So deutet die Bildung von 2-Alken aus einem 1-Alkohol auf einen E1-Mechanismus hin. Eine hohe Selektivität für 1-Alken (Hofmann-Orientierung) aus 2-Alkohol ist ein Anzeichen für den E1cB-Mechanismus, während E1 und E2 hauptsächlich 2-Alken ergeben (Saytzeff-Orientierung).

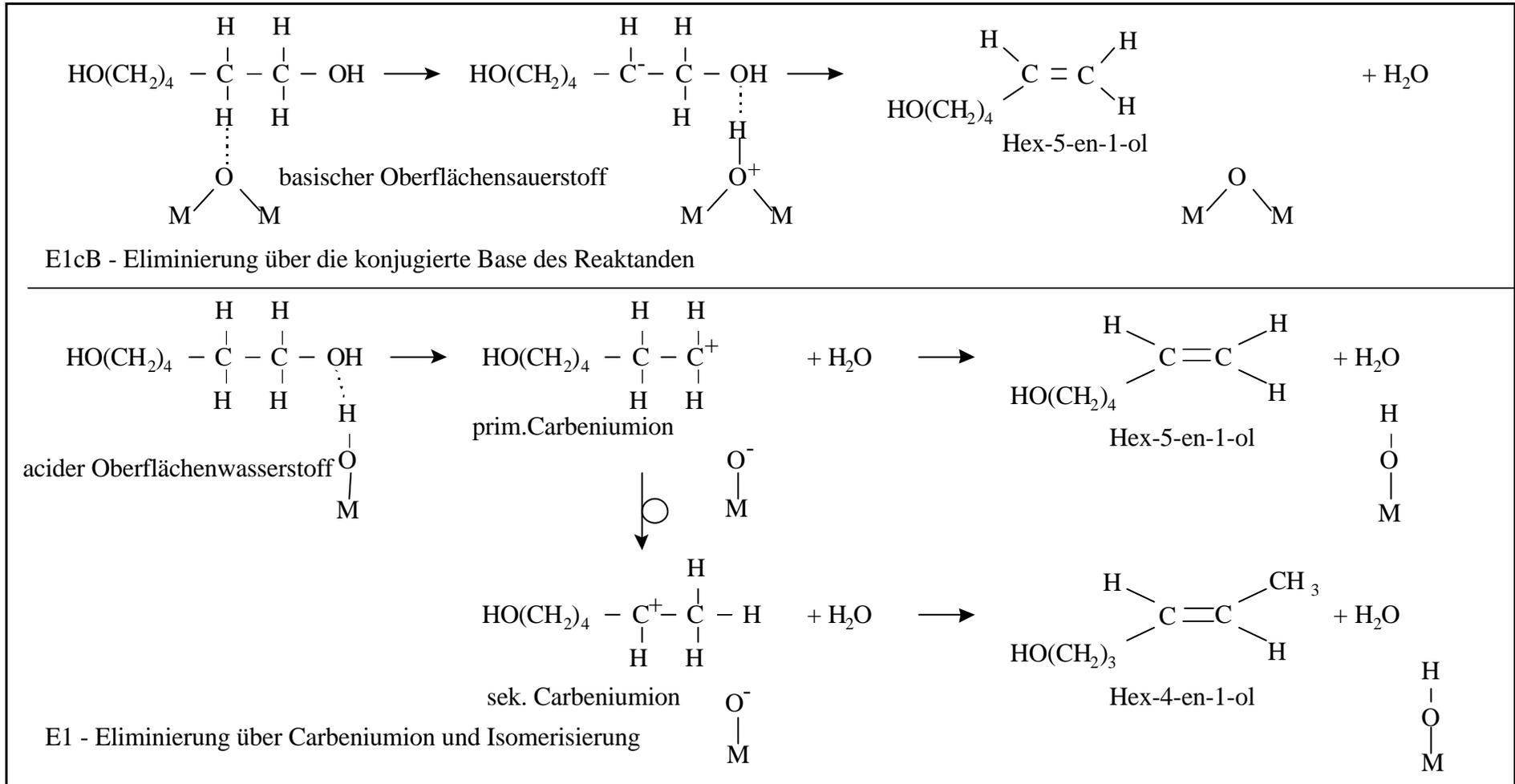


Abb. 2: Mechanismen der Dehydratisierung von Hexan-1,6-diol an Metalloxidoberflächen

Die Mechanismen der Dehydratisierung können von Alkohol zu Alkohol differieren, auch wenn der selbe Katalysator benutzt wird. [6]

Die charakteristischen Merkmale der basisch katalysierten Dehydratisierung wurden beispielsweise für die Dehydratisierung von 2-Butanol beobachtet. Über die Seltenerdoxide, ThO_2 und ZrO_2 entsteht hauptsächlich 1-Buten. Dies steht im Gegensatz zu der bevorzugten Bildung von 2-Butenen über saure Katalysatoren. Der Anfangsschritt bei der basisch katalysierten Dehydratisierung ist die Abspaltung eines Protons an C1 zum 2-Butanol-Anion.

Die Dehydratisierung von 1-Cyclohexylethanol zu Vinylcyclohexan wird industriell mit ZrO_2 als Katalysator durchgeführt. Bei der Dehydratisierung von 2-Alkoholen zu den entsprechenden 1-Olefinen über ZrO_2 hängt die Selektivität für 1-Olefine von der Menge an Silicium im ZrO_2 als Verunreinigung ab. Silicium-Gehalte in ZrO_2 bilden saure Zentren. Durch Behandlung von ZrO_2 mit NaOH zur Eliminierung der sauren Zentren werden die Nebenprodukte merklich reduziert, und die Selektivität für 1-Olefine wird erhöht. Mit NaOH behandeltes ZrO_2 wird im industriellen Prozeß zur Produktion von Vinylcyclohexan verwendet.

Die intramolekulare Dehydratisierung von Monoethanolamin zu Ethylenimin wird industriell durchgeführt mit einem Mischoxidkatalysator aus Silicium, Alkalimetall und Phosphor. Der Katalysator besitzt sowohl schwache saure als auch basische Zentren. Weil Monoethanolamin zwei starke funktionelle Gruppen besitzt, sind schwache Zentren ausreichend, um mit dem Reaktand zu wechselwirken. Wenn entweder saure oder basische Zentren stark sind, tritt der Reaktand zu stark mit den Zentren in Wechselwirkung und bildet unerwünschte Nebenprodukte. Es wird vermutet, daß die aciden und basischen Zentren kooperativ wirken. Die Zusammensetzung des Katalysators wird eingestellt, um die sauren und basischen Oberflächeneigenschaften zu kontrollieren. Eine Selektivität von 78 % für Ethylenimin wurde erreicht für einen Katalysator aus Si/Cs/P/O mit einem Atomverhältnis von 1 / 0,1 / 0,08 / 2,25. [1]

Die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen oder Ethern kann sowohl mit den meisten festen sauren Katalysatoren als auch mit festen basischen Katalysatoren beeinflußt werden. Feste Säuren sind gewöhnlich aktiver als

Basen. Unter den Säurekatalysatoren ist Aluminiumoxid am vielseitigsten. Metallphosphate, Metalloxide und Ionenaustauscherharze werden auch für industrielle Dehydratisierung eingesetzt.

Dehydratisierung über Säurekatalysatoren liefert im allgemeinen Saytzeff-Produkte, während die Dehydratisierung über basische Oxide wie ThO_2 und ZrO_2 Hofmann-Eliminierungsprodukte liefert.

Die Dehydratisierung über stark basische Katalysatoren wie MgO und CaO wird immer von beträchtlicher Dehydrierung begleitet. [6]

Für die Umsetzung von Alkoholen haben sich die Metalloxide Al_2O_3 , ThO_2 , SiO_2 und WO_2 sowie Zeolithe und weiterhin Sulfide wie MoS_2 oder WS_2 im Temperaturbereich zwischen 100 und 500 °C als aktiv erwiesen.

In der Reihe der Katalysatoren Thoriumoxid - Aluminiumoxid - Chrom(III)-oxid - Siliciumoxid - Titan(IV)oxid sinkt die Aktivität leicht hinsichtlich der Dehydratisierung und nimmt hinsichtlich der Dehydrierung zu.

Für den Reaktionsverlauf ist neben der chemischen Natur des Katalysators auch seine Herstellungsweise mitbestimmend. So besitzt Aluminiumoxid sowohl saure als auch basische Zentren, die in gleicher Weise an der Dehydratisierung beteiligt sind. Die sauren Zentren unterscheiden sich zusätzlich hinsichtlich ihrer Säurenstärke. Die stärksten sauren Zentren lassen sich durch Einlagerung von etwa 0,1 % Natrium- oder Kaliumionen bzw. durch Behandeln mit Ammoniak, Trimethylamin, Piperidin, Pyridin bzw. Chinolin partiell neutralisieren.

Die genauen Zusammenhänge zwischen Katalysatoreigenschaften und Selektivität sind bisher noch nicht klar; vielfach wird aber angenommen, daß verschiedenartige Katalysatorzentren involviert sind. Nach Pines und Pillai ist für die Dehydratisierung von Alkoholen die Nachbarschaft von sauren und basischen Zentren erforderlich.: An einer sauren Oberflächenhydroxylgruppe, d.h. an einem Brönsted-Säurezentrum, wird die Hydroxylgruppe des Alkohols protoniert, und ein basisches Katalysatorzentrum nimmt ein Proton aus dem Alkohol auf. Ob die Reaktion dabei eher nach einem konzertierten, E2-ähnlichen Mechanismus abläuft, d.h. ob die C-O-Bindung und die C-H-Bindung im Alkohol sich gleichzeitig lösen, oder ob zunächst ein Carbeniumion als Zwischenstufe entsteht, welches dann in einem zweiten Reaktionsschritt deprotoniert wird, hängt von der Stabilität des Carbeniumions

ab. Auch bestimmt die Art des Katalysators und des Substrats, ob das Proton in einer β - oder einer γ -Eliminierung abgespalten wird. So konnte für Al_2O_3 eine Begünstigung der γ -Eliminierung mit zunehmender Basizität des Katalysators (durch Aufdampfen von Na) beobachtet werden, während bei ThO_2 ausschließlich eine β -Eliminierung stattfindet. Abb. 3 zeigt eine solche β -Eliminierung bei der Dehydratisierung von 2-Propanol.[12]

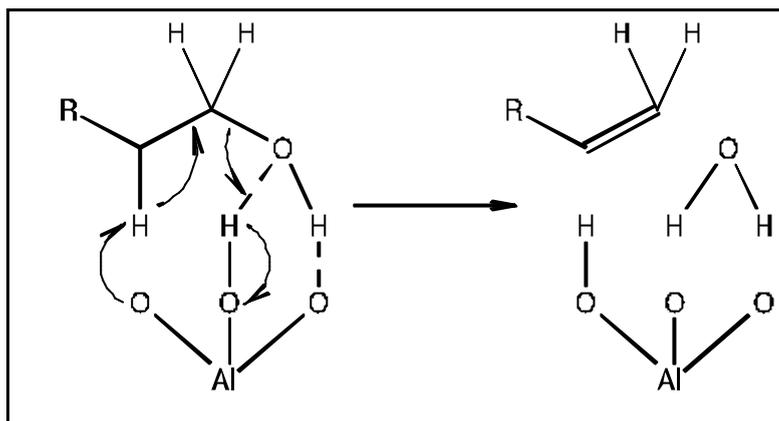


Abb. 3 : Dehydratisierung eines Alkohols an einem Al-Zentrum (nach Langhammer [12])

Im Gegensatz zu nicht-sauren Katalysatoren können saure Katalysatoren die weniger basischen Olefine adsorbieren, was in Sekundärreaktionen zu Isomerisierungen führen kann.

Die Vergiftung dieser stark sauren Zentren kann durch Vorbehandeln des Katalysators mit der Base oder gleichzeitiges Hinzufügen von Base und des zu dehydratisierenden Alkohols durchgeführt werden. Vorteilhafter ist der zweite Weg, da ein vorbehandelter Kontakt ohne Addition weiterer Base seine ursprüngliche Aktivität zurückerlangt.

Durch die Basenbehandlung tritt jedoch wegen des Verlustes der auch für die Wasserabspaltung aktiven stärker sauren Zentren eine Aktivitätsabnahme hinsichtlich der Dehydratisierung ein, die mit der Wirksamkeit zur Unterdrückung der Isomerisierung einhergeht. [13]

Nakajima et. al. [3] fanden bei der Umsetzung von Butan-2-ol an TiO_2 , daß die Selektivität für Buten gegenüber Butanon überwiegt und führen es auf die Säure-Base-Eigenschaften zurück. Sie schlagen einen konzertierten E2-Mechanismus vor, bei dem die C-O-Bindung durch ein saures Zentrum

geschwächt und ein β -Proton durch ein basisches Zentrum abgespalten wird. Vergiften der starken Lewis-Säurezentren mit Pyridin führte zu einer verringerten Effizienz der C-O-Spaltung und verstärkter Bildung von Butanon, was die Annahme des Mechanismus unterstützt.

Bowker, Petts und Waugh [14] untersuchten die Umsetzung von Propan-1-ol, Butan-1-ol und Butan-2-ol an ZnO mit Hilfe von TPD und schlugen einen mehrstufigen Mechanismus über zwei unterschiedliche Alkoxid-Spezies vor, eine an einem ungestörten Zentrum und eine an einer Anionenlücke V_o^{2-} . Je nach Typ verläuft die Reaktion zum Carbonyl oder unter „Heilung“ des Defekts zum Alken.

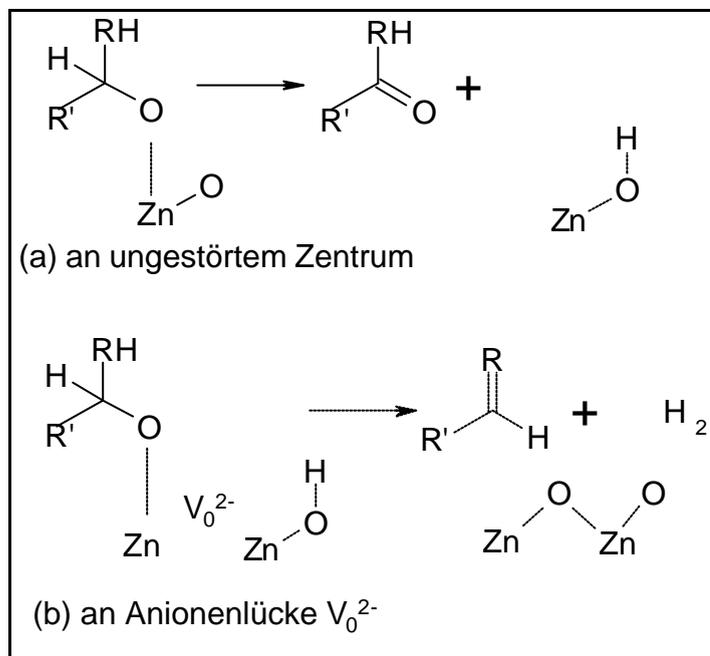


Abb. 4: Alkoxid-Zerlegung an ZnO

(nach Bowker, Petts und Waugh [14])

Für die Alkoholdehydratisierung an Zeolithen liegen - anders als an Metalloxiden - keine Hinweise auf eine Beteiligung basischer Zentren vor. So wird nach Jacobs und Uytterhoeven die Bildung von Propen und Diisopropylether auch an Alkalifaujasiten allein von Hydroxylgruppen katalysiert: Der Alkohol wird protoniert, das Oxoniumion spaltet ein Molekül Wasser ab, und das gebildete Carbeniumion überträgt ein Proton zunächst wieder auf ein Molekül Wasser unter Bildung eines Hydroniumions. [12]

Die Dehydratisierung an Metalloxiden erfolgt an Kristallflächen mit hochliegenden Sauerstoffionen. Bei Metalloxiden mit kleinem Kationenradius (vor allem Al_2O_3) bestimmt dieser Oberflächentyp die Wirkung ausschließlich. Meist sind an der Oberfläche solcher dehydratisierender Oxide Wasserstoffatome bzw. Protonen adsorbiert, und die katalytische Wirkung kommt dadurch zustande, daß die Hydroxylgruppe des Alkohols unter Abspaltung mit einem solchen in Reaktion tritt, wobei sich Wasser bildet, während der Rest des Moleküls ein Wasserstoffatom oder Proton an den Katalysator abtritt, wodurch ein Olefin entsteht und zugleich der vorherige Zustand an der Katalysatoroberfläche wiederhergestellt wird. Die besonders günstige Wirkung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ erklärt sich dadurch, daß es in einem Lückengitter kristallisiert, in welchem die freien Gitterplätze Raum für zahlreiche solcher Wasserstoffatome oder Protonen bieten. [15]

4. Katalysatoren für Dehydratisierungsreaktionen

- Säure-Base-Eigenschaften und katalytische Aktivität

In groben Zügen können die Katalysatoren für Wasserabspaltungen eingeteilt werden in neutral reagierende und saure Katalysatoren. Zu den ersten zählen die Oxide von Aluminium, Thorium, Wolfram (blaues Wolframoxid), Titan. Besonders Aluminiumoxid hat als sehr wirksamer Wasserabspaltungskatalysator vielseitige Anwendung gefunden. Saure Katalysatoren sind Kieselsäure als Kieselgel, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder deren Salze. Auch natürlich vorkommende Oxide und Silicate wie Bauxit, Ton, Kaolin oder Betonite finden Verwendung als Wasserabspaltungskatalysatoren. [12]

4.1. Aluminiumoxid

Im allgemeinen zeigt Aluminiumoxid eine starke Oberflächenacidität, wenn es im Vakuum auf Temperaturen über 450°C erhitzt wird. Verschiedene Untersuchungen lassen folgern, daß diese sauren Zentren vom Lewis-Typ sind.

Vergleichsweise wenig Arbeit wurde bezüglich der basischen Eigenschaften von Aluminiumoxid getan. Schwab wies auf die Existenz basischer Zentren an

Aluminiumoxid hin. Yamadaya et.al. haben mit Benzoessäuretitration gezeigt, daß basische Zentren entstehen, wenn ausreichend Wasser zur Bedeckung aller sauren Zentren adsorbiert ist. Basizitäten bis zu 0,4 mmol/g sind gefunden worden. Pines et.al. haben eine Reihe interessanter stereochemischer Studien durchgeführt, die stark darauf hinweisen, daß Aluminiumoxid sowohl Basezentren als auch Säurezentren enthält und als bifunktionaler Säure-Base-Katalysator wirkt.

Peri [23] hat ein detailliertes Schema für die Oberfläche von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorgeschlagen, das aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ dargestellt wurde. Anhand der Absorptionsmaxima im Infrarotspektrum ($3800, 3780, 3744, 3733$ und 3700 cm^{-1}) sind fünf verschiedene Typen isolierter Hydroxylgruppen identifizierbar, jede mit einer anderen Konfiguration nächster Nachbarn und lokalen Ladungsdichte, und die Gruppen bedecken 10 % der Oberfläche.

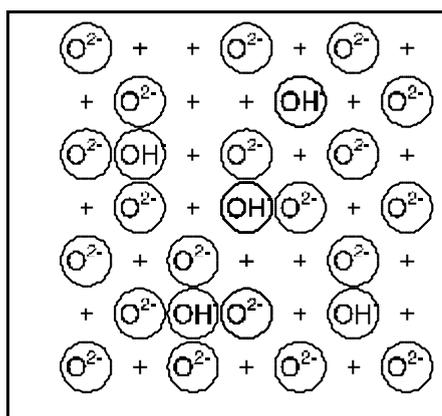


Abb. 5: Schema für saure und basische Zentren an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

(nach Peri [23])

Der Typ mit 4 O^{2-} -Ionen als Nachbarn ist das negativste (ein basisches Zentrum) und der Typ ohne Nachbar der positivste (ein saures Zentrum). Peri nimmt auch die Existenz von Säure-Base-Zentren oder Ionenpaarzentren an trockenem γ -Aluminiumoxid an. Yamada et.al. schreiben die basische Eigenschaft von Al_2O_3 eher schwach adsorbierten freien OH-Gruppen zu als den OH-Gruppen, die bei der Dehydratisierung zurückbleiben, denn sie bemerkten, daß die basische Eigenschaft erstmals auftritt, wenn genügend Wassermoleküle adsorbiert sind, um eine monomolekulare Schicht zu bilden, und nicht weiter

steigt, nachdem die Menge Wasser einer drei Moleküle dicken Schicht entspricht.

4.2. Erdalkalimetalloxide

Erdalkalimetalloxide besitzen Oberflächenbasizität. Etwas Acidität wird im Fall von Magnesiumoxid beobachtet, das bei hohen Temperaturen calciniert wurde. Die Basenstärken von Berylliumoxid und Magnesiumoxid können als mittelstark eingestuft werden, die von Calciumoxid als stark.

Zur Aktivierung bedarf es hoher Temperaturen, um die an der Oberfläche adsorbierten Wasser- und Kohlendioxidmoleküle zu entfernen. Außerdem werden die aktiven Zentren leicht schon von geringen Mengen Verunreinigungen wie H_2O und CO_2 in den Reaktanden vergiftet. Dies macht den industriellen Einsatz schwierig, besonders bei niedrigen Temperaturen. Bei hohen Reaktionstemperaturen reduzieren sich die Vergiftungseffekte, und die Erdalkalioxide zeigen katalytische Aktivität. [1]

Aramendía et.al. [16] untersuchten verschiedene Magnesiumoxide durch Propan-2-ol-Umsetzung in isothermen und temperaturprogrammierten Reaktionen. Die Dehydrierung war gegenüber der Dehydratisierung bevorzugt. Die im Vakuum calcinierte Probe zeigte eine deutlich höhere Dichte und Stärke der basischen Zentren als die an Luft calcinierte. Die Dichte der aciden Zentren war bei beiden Katalysatoren etwa gleich. Eine Dotierung mit B_2O_3 resultierte in einer erhöhten Aktivität für Dehydratisierung, da sie die Dichte der aciden Zentren erhöht, hatte aber kaum einen Effekt auf die Dehydrierung.

4.3. Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid besitzt sowohl acide wie basische Eigenschaften. Dieser amphotere Charakter und seine hohe thermische Stabilität macht ZrO_2 zu einem vielversprechenden katalytischen Material. Aramendía et.al. [17] haben ZrO_2 bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert und die Oberflächeneigenschaften durch Röntgenstrukturanalyse und FT-Raman-Spektroskopie charakterisiert. Zur Bestimmung der sauren und basischen Eigenschaften führten sie TPD-MS-Experimente mit Pyridin und 2,6-Dimethylpyridin beziehungsweise Kohlendioxid durch.

Hohe Temperatur führte zu einem starken Verlust an Oberfläche. Die bei 300°C calcinierte Probe ZrO₂-300VAC war amorph, zeigte eine große Oberfläche und gute Acidität und Basizität. Die bei 600°C calcinierte ZrO₂-600VAC war monoklin und zeigte geringe Oberfläche, Acidität und Basizität. Der Einfluß der Calciniertemperatur ist viel stärker für die Oberflächenbasizität als für die Acidität. ZrO₂-300VAC zeigte nicht nur eine höhere Zahl basischer Zentren, sondern auch eine andere Verteilung der Stärken als ZrO₂-600VAC.

4.3. Oxide seltener Erden

Bestimmte Seltenerdoxide zeigen charakteristische Selektivitäten für die Dehydratisierung von Alkoholen. 2-Alkohole erfahren eine Dehydratisierung zu 1-Alkenen. Die Bildung thermodynamisch instabiler 1-Alkene steht im Gegensatz zur Bildung stabiler 2-Alkene, die bei der Dehydratisierung über saure Katalysatoren verläuft. Der Anteil von 1-Alkenen an den olefinischen Produkten der Dehydratisierung von 4-Methyl-2-Pentanol übersteigt für alle Katalysatoren 81%. Die selektive Bildung von 1-Alkenen ist eine Folge des anionischen Charakters der Zwischenstufen. [6]

4.4. Alumosilicate

Die basischen Eigenschaften von Alumosilicaten sind mittels kalorimetrischer Titration mit Trichloressigsäure studiert worden. Da Trichloressigsäure relativ stark sauer ist, muß die beobachtete Basizität auch relativ schwache Basenzentren beinhalten. Trotzdem ist die Tatsache, daß Basenzentren und Säurezentren existieren, von großer Bedeutung vom Blickpunkt einer bifunktionellen Säure-Base-Katalyse. Allgemein glaubt man, daß die Säurezentren ihre Existenz einem isomorphen Austausch von vierbindigem Silicium durch dreibindiges Aluminium im SiO_2 -Gitter verdanken.

Weil das normalerweise sechsfach koordinierte Aluminium gezwungen ist, eine vierfache Koordination einzunehmen, wird an dieser Stelle der Festkörperoberfläche eine negative Ladung erzeugt, die durch ein Kation, etwa ein Proton, neutralisiert werden muß.

4.5. Mischoxide

Lahousse et.al. [18] stellten TiO_2 - Al_2O_3 -Mischoxide durch Cohydrolyse von Ti^{4+} - und Al^{3+} -Isopropoxyden dar und untersuchten die strukturellen und Säure-Base-Eigenschaften mit Stickstoff-Physisorption, Adsorption von Sondenmolekülen gefolgt von FTIR-Spektroskopie und mit Testreaktionen. Die Katalysatoren zeigten große Oberflächen und Porenvolumen. Die Ergebnisse der CO_2 -Adsorption und der COS-Hydrolyseaktivität stimmten gut überein und zeigten, daß die Hydroxy-Basizität der Mischoxide geringer war als die der beiden Oxidkomponenten.

Vinek [19] untersuchte die Basizität von MgO-SiO_2 , $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit verschiedenen Zusammensetzungen mit Deuteriumaustausch zwischen $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ und H_2O . Die Basizität der $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ - und MgO-SiO_2 -Katalysatoren steigt mit zunehmendem MgO -Gehalt. Die basischen Eigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sind gering. Das Auftreten eines Maximums in der Acidität von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und MgO-SiO_2 hängt mit dem Auftreten von Si-Atomen an der Oberfläche zusammen. Die basischen und aciden Eigenschaften beeinflussen die Selektivität der Dehydratisierung und Dehydrierung von Alkoholen.

Youssef et.al. [20] untersuchten die Oberflächen- und Säure-Base-Eigenschaften von unterschiedlich synthetisierten MgO-SiO₂-Mischoxiden. Allgemein zeigten die gemeinsam gefällten Festkörper eine größere Oberfläche als die mechanisch gemischten. Es wurde jedoch keine regelmäßige Beziehung zwischen dem Ausmaß der Alkoholdehydratisierung und der spezifischen Oberfläche festgestellt. Bei einem MgO-Gehalt von unter 50 % läuft im Grund eine selektive Dehydratisierung ab, darüber wird die Dehydrierung wirksam und trägt in zunehmendem Maß zum Gesamtumsatz bei.

4.6. Alkalimodifizierte Zeolithe

Der Einsatz alkaliausgetauschter Zeolithe für die Basenkatalyse erfährt wenig Aufmerksamkeit, und noch weniger Aufmerksamkeit wird der Entwicklung und Charakterisierung dieser Molsiebe als feste Basen gewidmet. Hathaway und Davis [21] haben Zeolith X und Y mit Alkalimetallionen ausgetauscht und hieran Propan-2-ol umgesetzt. Na-X zeigte mit 96,6 % eine hohe Selektivität für Propen, alle anderen Proben zeigten eine hohe Selektivität für Aceton, wobei die Aktivität für Propen bei den ausgetauschten X-Katalysatoren etwa doppelt so hoch war wie bei den Y-Zeolithen. Der Ursprung von Propen ist noch ungeklärt. Aus IR-Analysen von adsorbiertem Pyridin ging hervor, daß keine Brönsted- oder Lewis-Säurezentren vorhanden waren. Auch Zugabe von Ca²⁺-Ionen, die mit Wasser acide Zentren bilden können, zeigte keinen Einfluß. Verunreinigungen mit Erdalkaliionen konnten also als Quelle ausgeschlossen werden. Man vermutet eine Propoxid-Zwischenstufe als wahrscheinliche Quelle.

Interessanterweise spielte die Aufheizrate bei der Calcinierung eine entscheidende Rolle für die Stabilität der Aktivitäten für Propen und Aceton. Für die beiden untersuchten Aufheizraten von 2 K/min und 20 K/min waren die Anfangsaktivitäten gleich. Für 20 K/min erreichten die Aktivitäten einen stationären Wert. Für 2 K/min fiel die Aceton-Aktivität schnell auf Null, während die Propen-Aktivität stark anstieg. Versuche, den Katalysator in Helium und Luft zu regenerieren, schlugen fehl.

Murphy et.al. [22] konnten die relativen Stärken und verschiedenen Stellen der basischen Zentren an alkaliausgetauschten Zeolithen mit Pyrrol-Adsorption

charakterisieren und erstmals auch lokalisieren. Es zeigte sich, daß die eigene Heterogenität basischer Zentren signifikant von Zentrum zu Zentrum für ein gegebenes Kation variiert. Es wurde bestätigt, daß die Basizität in Alkali-EMT (einem hexagonalen Faujasit) tatsächlich durch die lokale Umgebung bestimmt wird, und daß die basischen Gittersauerstoffe diejenigen in Nachbarschaft zu den Alkalikationen an spezifischen Zwischengitterplätzen sind. In anderen Worten, Pyrrol wurde nicht nur benutzt, um die lokale Basizität zu sondieren, sondern erlaubte weiterhin die Identifizierung basischer Zentren mit unterschiedlichen Stärken und ihre spezifischen Positionen im Zeolithgitter.

4.7. Aktivkohle

Zuckerholzkohle besitzt saure und basische Eigenschaften. Die Basenmenge erreicht ein Maximum, wenn die Holzkohle bei 800 - 900°C vorbehandelt wird, während die Säuremenge um 400°C ein Maximum erreicht. Die Mengen an Base und Säure sind extrem hoch. Die basischen und sauren Eigenschaften von Aktivkohle werden der Gegenwart von chemisorbiertem Sauerstoff oder einem Sauerstoffkomplex zugeschrieben. [23]

4.8. Superbasische Katalysatoren

Um einen Reaktanden unter milden Bedingungen zu aktivieren, ist ein Katalysator mit sehr starken basischen Zentren erwünscht. Wenn die Base eine Stärke von $pK_A > 14$ aufweist, liegt sie in Wasser nur in protonierter Form vor. Die Acidität läßt sich dann nicht mehr nach dem klassischen System über die Aktivität der teilweise hydratisierten Hydroxidionen beschreiben. Es gab einige Bemühungen, solche Superbasen darzustellen.

Suzukamo et al. [1] stellten einen superbasischen Katalysator durch Addition von Alkalihydroxiden an Aluminiumoxid und danach weitere Addition von Alkalimetallen dar. Der erhaltene Katalysator besitzt basische Zentren stärker als $H_- = 37$ und katalysiert verschiedene basenkatalysierte Reaktionen.

Ushikubo et al. [1] stellten einen superbasischen Katalysator durch Addition von metallischem Natrium an Magnesiumoxid dar. Der Katalysator wirkte als

wirkungsvoller Katalysator zur Zersetzung von Methylformiat zu CO und Methanol, und die Aktivität war viel größer als die von MgO. [1].

Kijenski und Hombek [24] synthetisierten superbasische Katalysatoren durch Bedampfen von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit metallischem Kalium und Tränken des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ mit Kaliumnaphthenid. Es wurden alle Oberflächenprotonen durch Kalium ausgetauscht. Je nach Verhältnis des adsorbierten Salzes zu den Oberflächenhydroxylgruppen resultierten unterschiedliche Spezies des Aromaten. Diese Systeme sind sehr aktiv für die Isomerisierung und Hydrierung von Alkenen, wobei die imprägnierten Katalysatoren eine höhere Selektivität für Z-Isomere aufweisen als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$, was die Autoren auf den unterschiedlichen Charakter der aktiven Zentren zurückführen.

Gorzawski [25] setzte γ -Aluminiumoxid und andere Trägermaterialien mit Alkalihydroxiden und Alkalimetall um. Bei der Isomerisierung von β -Pinen zu α -Pinen zeigten sich Selektivitäten über 96 %, bei der Isomerisierung von 3-Caren zu 2-Caren zeigte sich keine Aktivität der Katalysatoren.

Experimenteller Abschnitt

1. Materialien und Apparaturen

1.1. Katalysatoren

Im Verlauf der Arbeit wurden Experimente mit folgenden Katalysatoren durchgeführt:

1. in flüssiger Phase:

- Schwefelsäure
- Merck Ionenaustauscher III (stark basisch)
- Bayer Ionenaustauscher Lewatit S 100 (stark sauer)

2. in der Gasphase:

- Calcium-Barium-Pyrophosphat-Katalysator (Chemtech Leuna)
- Mischoxid-Katalysator (Hüls AG)
- Calciumoxid - Bariumoxid auf einem Aluminiumphosphat-Träger mit den in Tabelle 2 aufgeführten Massenverhältnissen:

Tabelle 2: Zusammensetzungen der CaO, BaO / AlPO₄-Katalysatoren

Nr.	CaO	BaO	AlPO ₄
H-001	0,00	0,00	1,00
H-101	0,50	0,00	0,50
H-213	0,33	0,17	0,50
H-112	0,25	0,25	0,50
H-123	0,17	0,33	0,50
H-011	0,00	0,50	0,50
H-216	0,22	0,11	0,67
H-114	0,17	0,17	0,67
H-126	0,11	0,22	0,67

1.2. Edukt

Als Ausgangsverbindung wurde Hexan-1,6-diol benutzt.

Summenformel: C₆H₁₄O₂

Molekulargewicht: M = 118 g mol⁻¹

Dichte: ρ = 0,9558 g cm⁻³

Schmelzpunkt : $F = 41 \text{ }^\circ\text{C}$

Siedepunkt: $Kp = 260 \text{ }^\circ\text{C}$

1.3. Versuchsanordnungen

Die Experimente in flüssiger Phase wurden bei einem Druck von $p = 3 \text{ kPa}$ in einem Rundkolben mit Destillationsbrücke durchgeführt, um die entstehenden leichter siedenden Produkte aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen.

Die katalytischen Experimente in der Gasphase wurden bei Atmosphärendruck in einer Strömungsapparatur mit Festbettreaktor durchgeführt. Ihr Fließschema ist in Abb. 6 dargestellt.

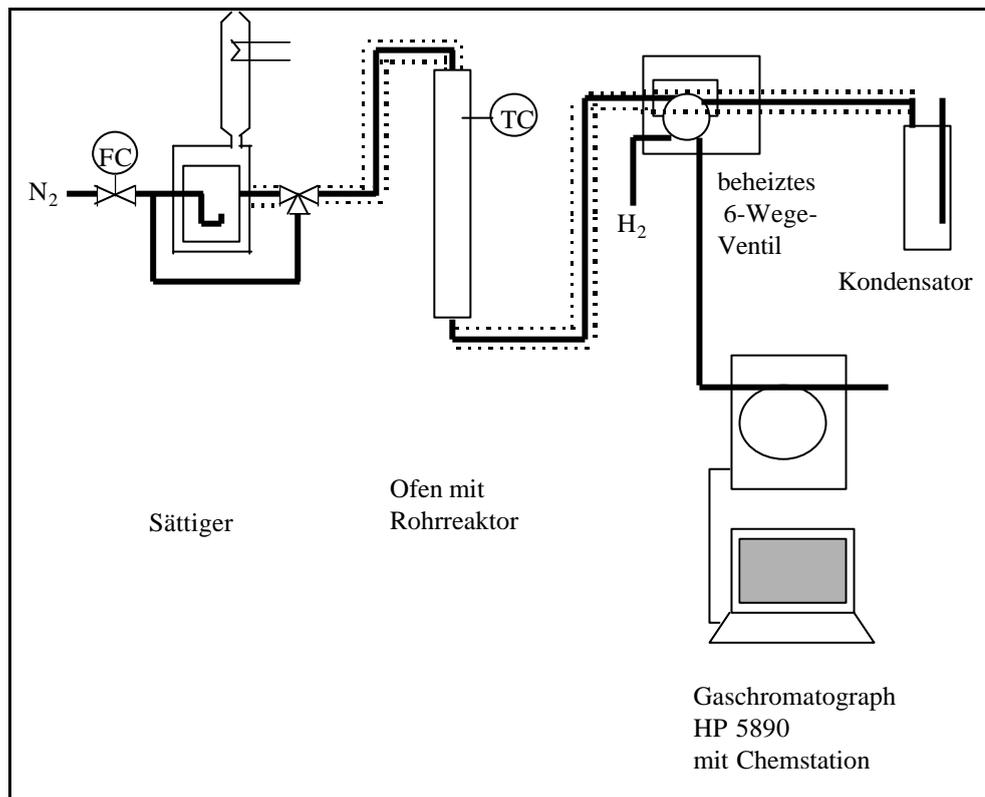


Abb. 6 : Fließschema der Strömungsapparatur

Die wesentlichen Teile der Apparatur sind

- ein Mass Flow Controller der Firma Bronkhorst zur Steuerung eines konstanten Volumenstroms des Trägergases,
- ein Sättiger, in dem ein Inertgasstrom mit Dämpfen des Reaktanden in definierter, zeitlich konstanter Konzentration beladen wird,
- ein Festbettreaktor, bestehend aus einem in der Mitte mit Katalysator befüllten Quarzrohr,
- ein Rohrofen mit elektronischer Temperaturmeß- und -regelung,
- ein Kapillargaschromatograph HP 5890 II mit Chemstation und einer elektrisch beheizten, automatisch betriebenen Gasdosierschleife,
- ein Kondensator zum Auffangen der Reaktionsprodukte

Der Sättiger: Der Sättiger besteht aus einem elektrisch beheizten doppelwandigen Glasgefäß mit Fritte. Im Mantelteil befindet sich ein Heizmedium mit definierter Siedetemperatur, im inneren Gefäß der flüssige Reaktand. Als Heizmedien wurden unter anderem Toluol ($K_p = 110 \text{ °C}$), n-Decan ($K_p = 173 \text{ °C}$), Furfurylalkohol ($K_p = 171 \text{ °C}$) und Anisol ($K_p = 153 \text{ °C}$) verwendet. Es stellt sich entsprechend der durch das Heizmedium vorgegebenen Temperatur der Dampfdruck des Reaktanden ein. Die Fritte sorgt für einen intensiven Stoffübergang zwischen Gasstrom und Flüssigkeit, so daß der den Sättiger verlassende Gasstrom eine zeitlich konstante Zusammensetzung hat. In späteren Experimenten konnte nachgewiesen werden, daß sich im Sättiger eine Trennstufe ausbildet.

Sämtliche Rohrleitungen zwischen dem Sättiger und dem Gaschromatographen sind elektrisch auf etwa $T = 180 \text{ °C}$ beheizt, um ein unerwünschtes Auskondensieren des Reaktanden und der Produkte zu vermeiden.

2. Durchführung

2.1. Analytik

Die Analyse des Prozeßstroms erfolgte on line, die Analyse der aufgefundenen flüssigen Produkte durch manuelle Injektion, mittels Kapillargaschromatographie unter folgenden Bedingungen.

HP 5890 Gaschromatograph mit HP Chemstation

Dosierschleife	0,25 ml
Kapillarsäule	CP-Sil 5CP, 15 m lang
Trägergas	Wasserstoff, 30 kPa Säulenvordruck
Temperaturprogramm	40 °C, 8 K/min bis 200 °C
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	230 °C

Die Zuordnung der Peaks der Hauptkomponenten erfolgte durch Referenzsubstanzen. Die leichtflüchtigen Komponenten wurden außerdem in einer Gasmaus in einer Kühlfalle (Aceton und Trockeneis) aufgefangen und mit Hilfe von Gaschromatographie-Massenspektroskopie im Institut für Chemie und Biologie des Meeres (ICBM) der Universität Oldenburg analysiert.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der integrierten Peakfläche von der Komponentenmenge wurden Standardlösungen der Referenzsubstanzen mit Konzentrationen von 8 mg l⁻¹, 3,2 mg l⁻¹, 1,28 mg l⁻¹, und 512 mg l⁻¹ hergestellt und gaschromatographisch analysiert. Das Verhältnis zwischen der injizierten Menge und der gemessenen Peakfläche stellt den Responsefaktor R_i dar. Die Ergebnisse sind in Abb. 7 graphisch dargestellt.

Normiert auf den Responsefaktor des Edukts Hexan-1,6-diol ergeben sich folgende Korrekturfaktoren K_i für die Hauptkomponenten.

Tabelle 3: Responsefaktoren und Korrekturfaktoren

	Hexan-1,6-diol	Oxepan	5-Hexen-1-ol	2-Hexen-1-ol
R_i	79,43	55,00	66,19	60,63
K_i	1,00	1,44	1,20	1,13

Für die unbekannten Komponenten wurde ein Korrekturfaktor von 1 angenommen.

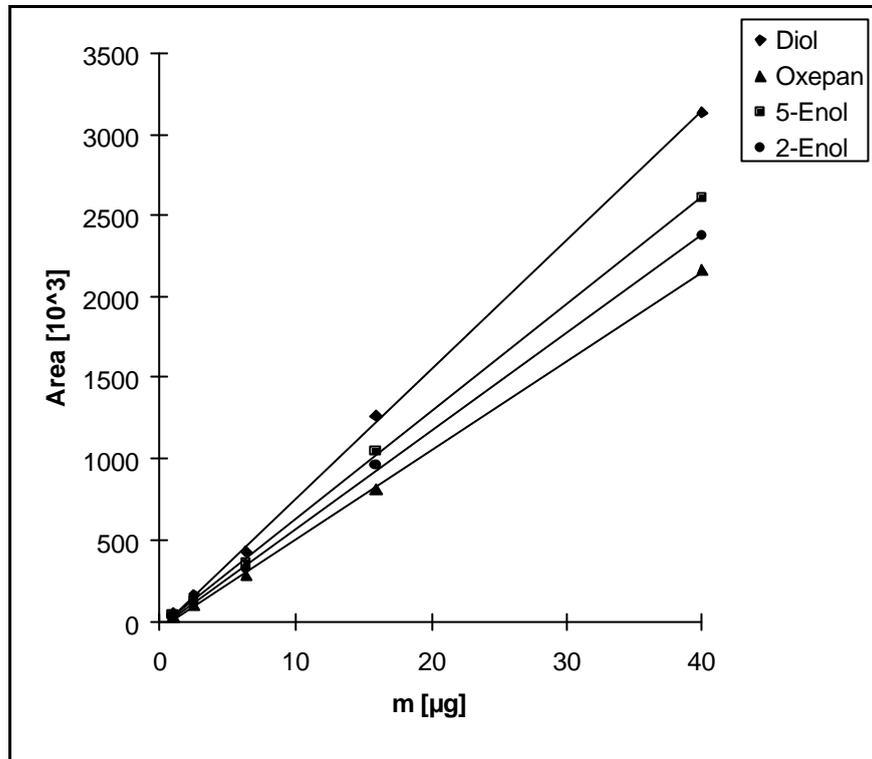


Abb. 7: Eichreihen - manuelle Injektion von jeweils 0,5 µl der Referenzsubstanzen

Für die unbekannten Komponenten wurde ein Korrekturfaktor von 1 angenommen.

Die Werte für den Umsatz von Hexan-1,6-diol und die Ausbeuten und Selektivitäten der gebildeten Verbindungen ergeben sich nach folgenden Formeln aus den Chromatogrammen:

$$X_i = 1 - \frac{A_i \cdot K_i}{\sum_k A_k \cdot K_k}$$

$$Y_j = \frac{A_j \cdot K_j}{\sum_k A_k \cdot K_k}$$

$$S_{ij} = \frac{Y_j}{X_i}$$

mit A_i : Peakfläche

K_i : Korrekturfaktor

2.2. Reaktionen in der Flüssigphase

1. Homogen: 20 g Hexan-1,6-diol wurden in der Destillationsapparatur mit 20 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei einem Druck von 3 kPa und einer Temperatur von 200°C umgesetzt. Das Destillat wurde gaschromatographisch analysiert.

2. Heterogen: Es wurden zwei heterogen katalysierte Flüssigphasenreaktionen durchgeführt, eine mit einem basischen (Merck III) und eine mit einem sauren (Bayer Lewatit S100) Ionenaustauscher.

20 g Hexan-1,6-diol wurden in der Destillationsapparatur mit 2 g des Ionenaustauschers versetzt und bei einem Druck von 3 kPa auf 80°C erhitzt. Die Vorlage und das Destillat wurden gaschromatographisch analysiert.

2.3. Reaktionen in der Gasphase

2.3.1. Vorversuche

Die Konzentration des Edukts im Trägergasstrom ist über die Dampfdruckkurve von der Sättigertemperatur abhängig. Sie bestimmt bei gegebener Belastung maßgeblich die Verweilzeit am Katalysator.

Der Dampfdruck von Hexan-1,6-diol wurde mit Hilfe der Antoine-Gleichung bestimmt.

$$\lg(P^s) = A - \frac{B}{C + T}$$

$$\begin{array}{l} \text{mit } A = 10,70693 \\ B = 4085,07 \\ C = 273,15 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} A \\ B \\ C \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{Antoine-Parameter} \\ \text{[Quelle: Dortmunder Datenbank DDBST]} \end{array}$$

P^s = Sättigungsdampfdruck in mm Hg

T = Temperatur in °C

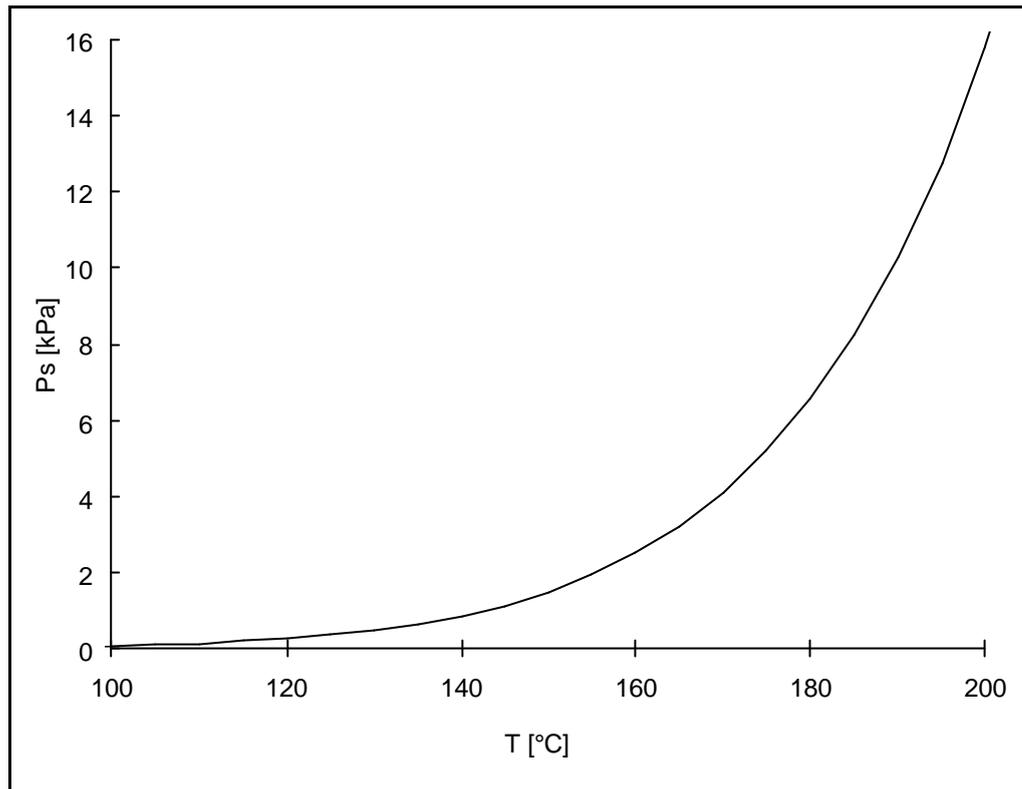


Abb. 8: Dampfdruck von Hexan-1,6-diol bei $p = 100$ kPa

Um zu bestimmen, in wieweit sich im Sättiger das Phasengleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf einstellt und nach welcher Zeit die Eduktkonzentration in der Strömungsapparatur einen stationären Zustand erreicht, wurde der N_2 -Trägergasstrom bei unterschiedlichen Flußraten und Temperaturen mit dem Edukt beladen. Die quantitative gaschromatographische Analyse des Gasstroms zeigte, daß durch den Sättiger eine konstante Eduktkonzentration gewährleistet wird. Die bei Einbringen einer Katalysatorschicht in den Reaktor bis zur Einstellung des stationären Zustands notwendige Zeit war allerdings länger, als angesichts des Volumens der Apparatur zu erwarten gewesen wäre. Offenbar kommt es am Katalysator nur langsam zur Ausbildung eines Ad-sorptionsgleichgewichts. Diese Formierungsphase mußte bei späteren Versuchen berücksichtigt werden. In Abb. 9 ist die Gesamtpeakfläche als Funktion der Zeit nach Einschalten des Prozeßstroms aufgetragen.

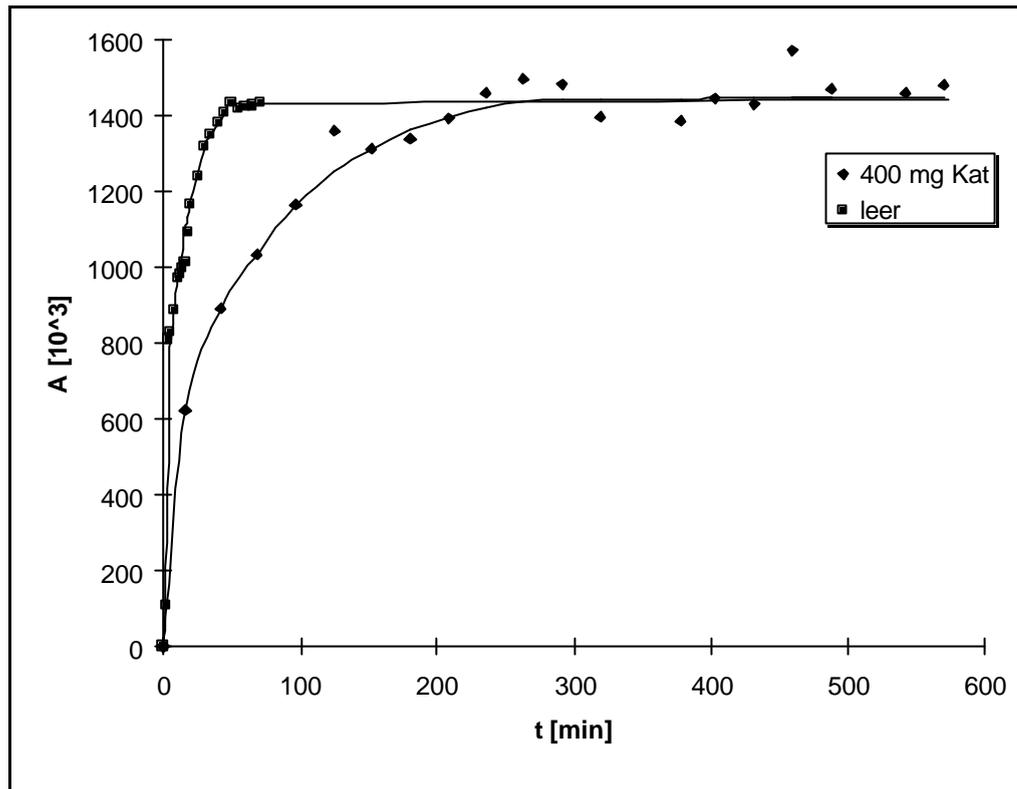


Abb. 9: Formierungsphase - $T_{\text{sättiger}} = 153\text{ °C}$; $v \cdot = 30\text{ ml min}^{-1}$

(a) leeres Reaktorrohr ; (b) mit 400 mg Y34813

Anisol ($K_p = 153\text{ °C}$) erwies sich aufgrund der thermischen Stabilität und des günstigen Siedepunktes, was die Beladung des Trägergases mit dem Reaktanden und die thermische Belastung der Apparatur betrifft, als geeignetstes Heizmedium. Dadurch ergeben sich für den Gasstrom folgende Bedingungen:

Dampfdruck Hexan-1,6-diol : $P^S = 1,76\text{ kPa}$

Konzentration im Trägergasstrom: $c = 55,9\text{ mg l}^{-1}$

2.3.2. Katalysatorpräparation

Das Ausgangsmaterial zur Herstellung des Aluminiumphosphat-Trägers war Aluminiumtriisopropylat, $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

Zur Hydrolyse wurden 5g Aluminiumtriisopropylat in 50 ml destilliertem Wasser suspendiert, durch Zugabe einiger Tropfen Essigsäure angesäuert und über Nacht gerührt. Die resultierende klare Lösung wurde tropfenweise mit 3 ml 85%iger Phosphorsäure versetzt, wobei Aluminiumphosphat als weißer

Niederschlag ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge und Wasser bis zur Neutralität gewaschen und getrocknet.

Das Trägermaterial wurde anschließend mit den entsprechenden Mengen wäßriger Calcium- und Bariumnitratlösungen getränkt und anschließend getrocknet. Die Nitrate wurden 2h bei 550°C im Stickstoffstrom zersetzt.

2.3.3. Aktivierung und Formierung

Die Katalysatormaterialien wurden im Mörser zerkleinert und gesiebt. Die Kornfraktion mit Durchmessern zwischen 200 µm und 315 µm wurde für die Untersuchungen verwendet.

Jede Reaktion wurde mit einem frischen Katalysatorbett, gewöhnlich 400 mg des Katalysators, durchgeführt. Vor jeder Reaktion wurde das Katalysatormaterial in situ im Luftstrom 2h bei 550°C aktiviert. Dann wurde auf Stickstoffstrom gewechselt, die Temperatur im Reaktor auf 200°C gesenkt und der Sättiger in den Gasstrom eingeschaltet. Nach 1h Formierung wurde die Temperatur auf die jeweiligen Reaktionsbedingungen erhöht.

2.3.4. Blindversuche

Zur Bestimmung der thermischen unkatalysierten Reaktion wurde die Anlage einmal ohne Katalysatorfüllung und einmal mit einer Schüttung von 400 mg Quarzsand, von dem angenommen wurde, daß er keine aktiven Zentren enthält, bei einer Temperatur von 500°C und einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml min⁻¹ betrieben.

2.3.5. Aktivitätsmessungen

Bei den Experimenten mit den industriellen Katalysatoren (Chemtech Y34813, Hüls H4014) wurden die Reaktionstemperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten über einen weiten Bereich variiert, und es wurde versucht, durch Zumischen von 5 % NaOH die Selektivität der Reaktion zu beeinflussen.

Bei den Experimenten mit den selbst synthetisierten CaO-BaO/AlPO₄-Katalysatoren wurde untersucht, ob und wie weit diese Materialien für die Dehydratisierung von Hexandiol geeignet sind.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Flüssigphasenreaktionen

Homogen: Die Umsetzung von Hexan-1,6-diol mit Schwefelsäure führte zu Bildung eines schwerflüchtigen hochmolekularen Rückstands und nur einer geringen Ausbeute an leichter flüchtigen Komponenten. Das Destillat enthielt folgende drei Hauptkomponenten:

45,66 % Cyclohexen,

28,80 % einer nicht identifizierten Substanz,

13,19 % Oxepan,

außerdem etwa 160 Komponenten mit Gehalten unter 0,5 %.

Die Bildung der großen Menge hochmolekularer Verbindungen zeigt, daß intermolekulare Kondensationsreaktionen unter den homogenen Bedingungen und der hohen Konzentration des Reaktanden in der flüssigen Phase gegenüber intramolekularen Reaktionen bevorzugt sind.

Heterogen: Bei der relativ niedrigen Reaktionstemperatur von $T = 80\text{ °C}$ resultierten bei beiden Reaktionen nur minimale Umsätze. Die Destillate hatten folgende Zusammensetzungen.

Tabelle 4: Flüssigphasenreaktion - Produktverteilung

Substanz	Merck III (sauer)	Bayer (basisch)
$t_R^* = 0,76\text{ min}$	2,70	3,40
$t_R = 0,87\text{ min}$	60,95	62,41
Hexenal	1,56	0,00
Summe aller Hexenole	0,38	0,00
Hexan-1,6-diol	33,79	34,19

* t_R = Retentionszeit im Gaschromatogramm

3.2. Gasphasenreaktionen

3.2.1. Reaktionen und gebildete Produkte

Anhand von Referenzsubstanzen und mit Hilfe der Massenspektrometrie konnten neben den erwarteten Hauptprodukten eine Reihe von Nebenprodukten identifiziert werden, die bei den verschiedenen Katalysatoren und Reaktionsbedingungen durch Sekundärreaktionen entstanden sind.

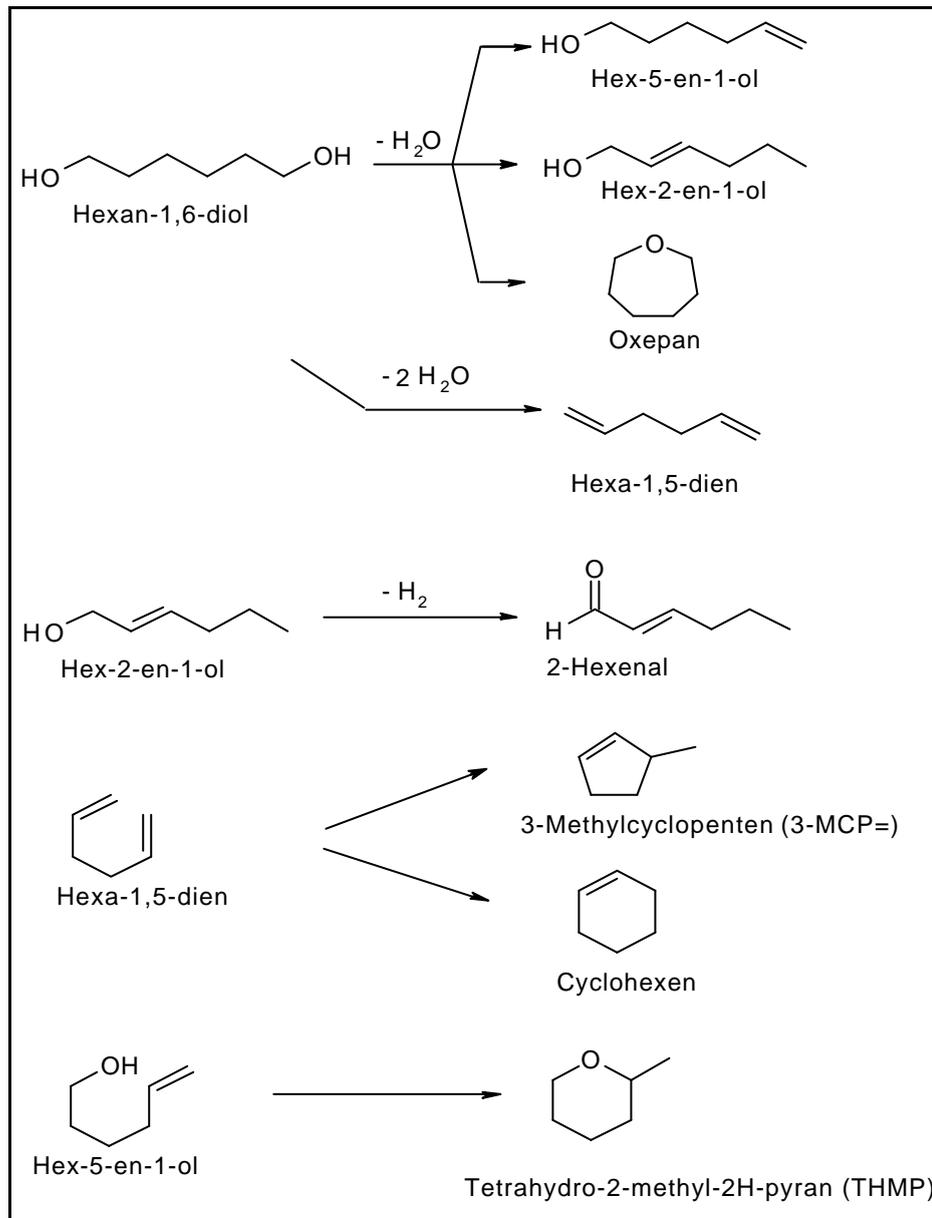


Abb. 10: Reaktionen und gebildete Produkte bei der Gasphasendehydratisierung von Hexan-1,6-diol

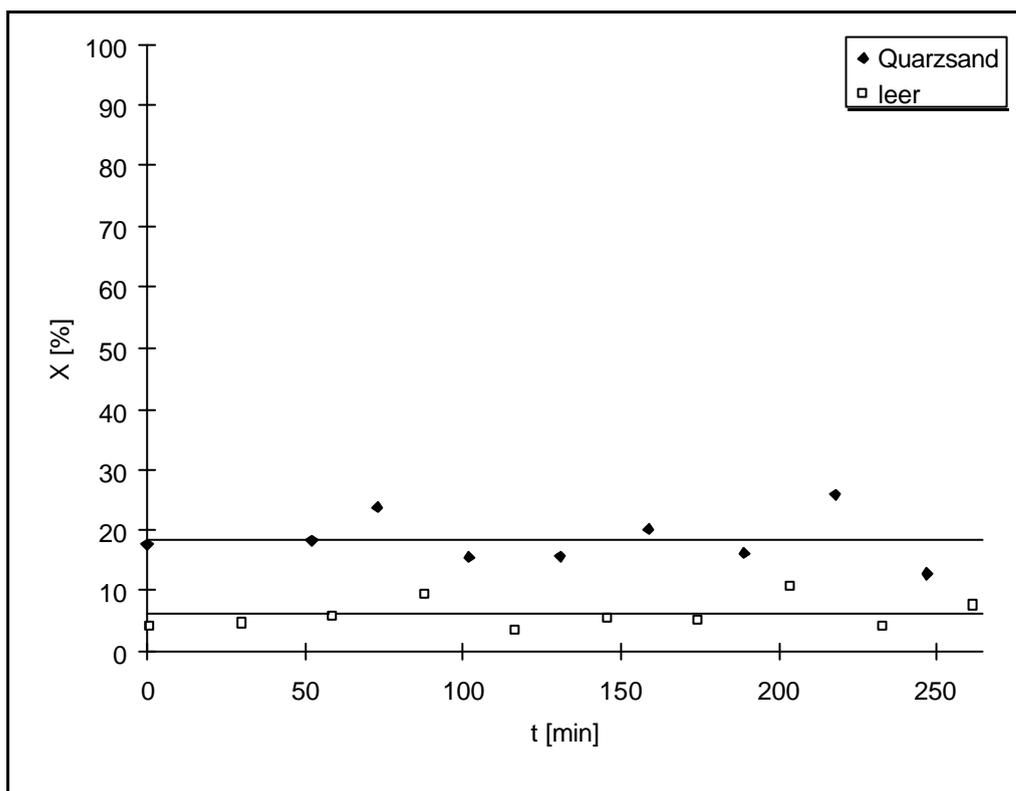
Hex-5-en-1-ol ist das Produkt der β -Eliminierung, die anderen Hexenol-isomere sind wahrscheinlich durch Umlagerung eines intermediär gebildeten Carbeniumions entstanden. Oxepan ist das Produkt einer intramolekularen Etherbildung. Hexa-1,5-dien ist durch β -Eliminierung beider Hydroxylgruppen entstanden. Hexenal ist das Produkt einer Dehydratisierung und einer Dehydrierung. 3-Methylcyclopenten (MCP=) und Tetrahydro-2-methyl-2H-pyran (THMP) sind Produkte der Cyclisierung von Hexa-1,5-dien. Die Cyclisierungen könnten über kationische Zwischenstufen an Lewis-Säurezentren oder über anionische Zwischenstufen an basischen Zentren verlaufen sein. Als eine weitere Möglichkeit könnte auch ein radikalischer Mechanismus angenommen werden.

3.2.2. Blindversuch

Der Blindversuch zeigte, daß bei den Reaktionsbedingungen eine gewisse thermische Reaktivität besteht. Der Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C und einem Volumenstrom von 30 ml min⁻¹, woraus sich eine Verweilzeit des Reaktanden im Reaktor von $\tau = 12$ s ergibt, beträgt 6 %. Unter den selben Bedingungen ergab die Reaktion über 400 mg Quarzsand bei einer Verweilzeit in der Schüttung von $\tau = 0,4$ s einen Umsatz von 18,45 %. Der Quarzsand besitzt offenbar doch eine gewisse Menge aktiver Zentren.

Tabelle 5: Blindversuch - Umsatz-Zeit-Verhalten

leerer Reaktor		400 mg Quarzsand	
t [min]	X [%]	t [min]	X [%]
1	4,10	0	17,66
30	4,70	52	18,20
59	5,70	73	23,72
88	9,30	102	15,57
117	3,66	131	15,83
146	5,50	159	20,08
175	5,00	189	16,28
204	10,80	218	25,85
233	4,10	247	12,89
262	7,56		
Mittelwert	6,04	Mittelwert	18,45

**Abb. 11: Blindversuch $T = 500^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{Reaktor}} = 12 \text{ s}$**

(a) mit leerem Reaktorrohr ; (b) mit einer Schüttung von 400 mg Quarzsand ; $t_{\text{Kat}} = 0,4 \text{ s}$

3.2.3. Leuna-Katalysator Y34813

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit wurden drei Messungen unter den selben Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. Die Umsatzkurven zeigen eine gute Übereinstimmung.

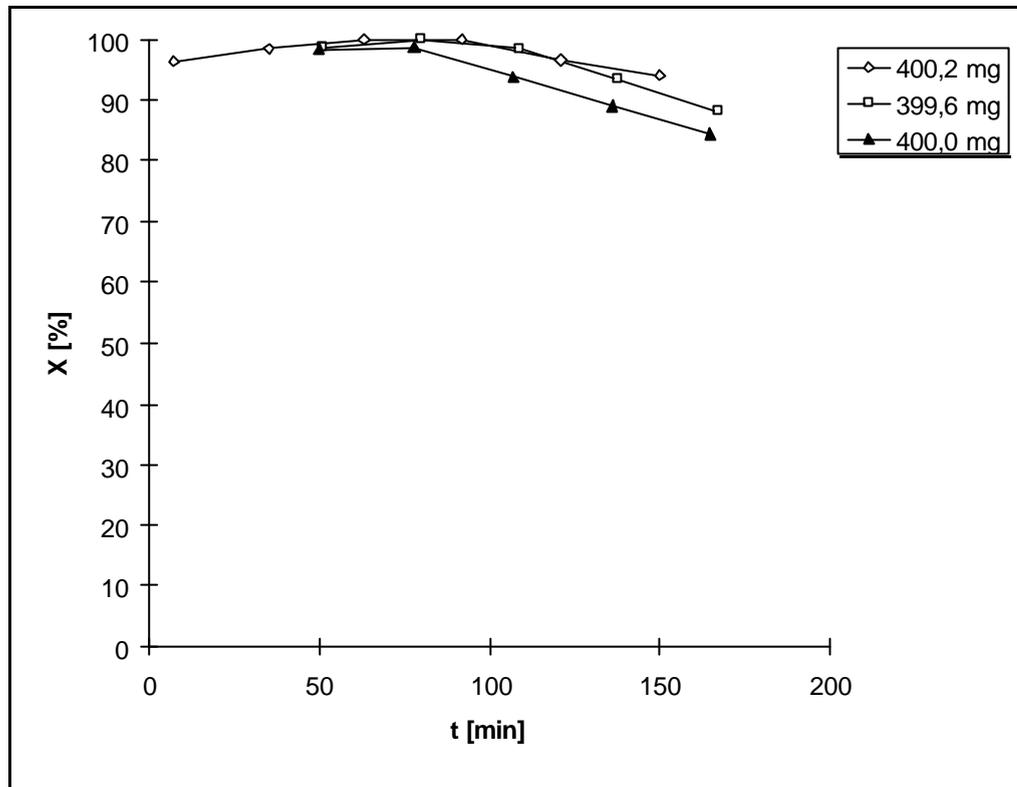


Abb. 12: Umsatz-Zeit-Diagramm zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen von Y34813

$$m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg} ; T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C} ; t = 0,4 \text{ s}$$

Aktivitäts-Zeit-Verhalten: Der Katalysator verliert nach einer anfangs konstant hohen Aktivität über 200 Minuten Reaktion danach im Laufe der Zeit stark an Aktivität. Die Selektivität für das Hauptprodukt bleibt allerdings über den gesamten Verlauf relativ konstant. In Abb. 13 ist der Aktivitätsverlauf graphisch dargestellt.

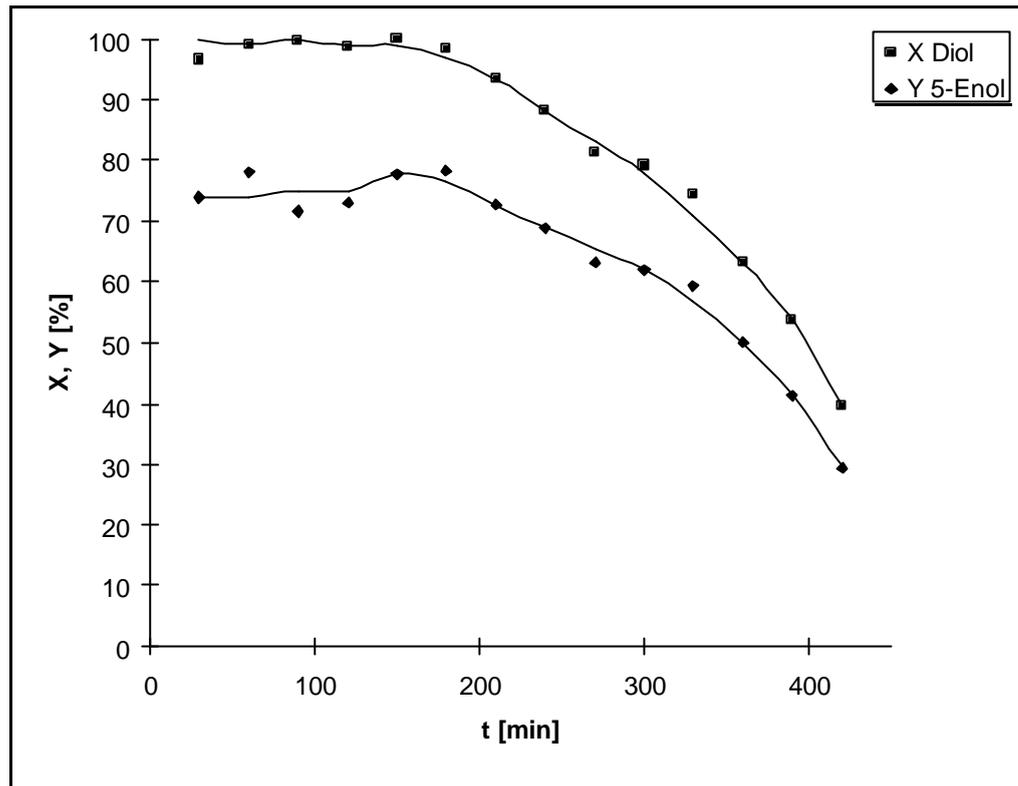


Abb. 13: Y34813 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten

$$m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg} ; T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 0,4 \text{ s}$$

Tabelle 6: Y34813 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten

t [min]	X Diol	Y Dien	Y Oxepan	Y Enol	S Dien	S Oxepan	S Enol
30	96,61	7,83	5,14	73,97	8,11	6,71	76,57
60	99,20	5,59	5,13	78,24	5,63	6,50	78,86
90	99,80	4,25	5,00	71,60	4,26	6,97	71,74
120	98,75	3,19	4,57	73,01	3,23	6,18	73,93
150	100,00	3,02	4,27	77,71	3,02	5,49	77,71
180	98,61	2,82	3,95	78,41	2,86	4,97	79,52
210	93,43	2,96	3,90	72,78	3,17	5,01	77,90
240	88,27	3,08	3,70	68,88	3,49	4,74	78,03
270	81,20	2,85	3,16	63,33	3,51	4,05	77,99
300	79,15	2,53	2,65	61,91	3,20	3,39	78,22
330	74,54	1,80	1,94	59,46	2,41	2,43	79,77
360	63,24	2,30	2,43	50,06	3,64	3,07	79,15
390	53,82			41,29			76,72
420	39,48			29,45			74,61

Regenerierbarkeit: Der Katalysator war nach der Reaktion durch Kohlenstoffablagerungen schwarz. Es wurde vermutet, daß dies ist ein Grund für den Verlust von Aktivität ist. Um zu bestimmen, in wieweit die ursprüngliche Aktivität des Katalysators durch oxidative thermische Behandlung wieder hergestellt werden kann, wurde er vier Stunden lang im Luftstrom auf 550 °C erhitzt. Es konnte nur eine anfängliche Aktivität von 80 % des frischen Katalysators erreicht werden, und die Aktivität fiel relativ schnell wieder ab. Neben der Ablagerung von Kohlenstoff fand also außerdem eine irreversible Veränderung des Katalysators statt. In Abb. 14 sind die Umsatz- und Ausbeutekurven für den frischen (offene Symbole) und den regenerierten Katalysator (gefüllte Symbole) aufgetragen.

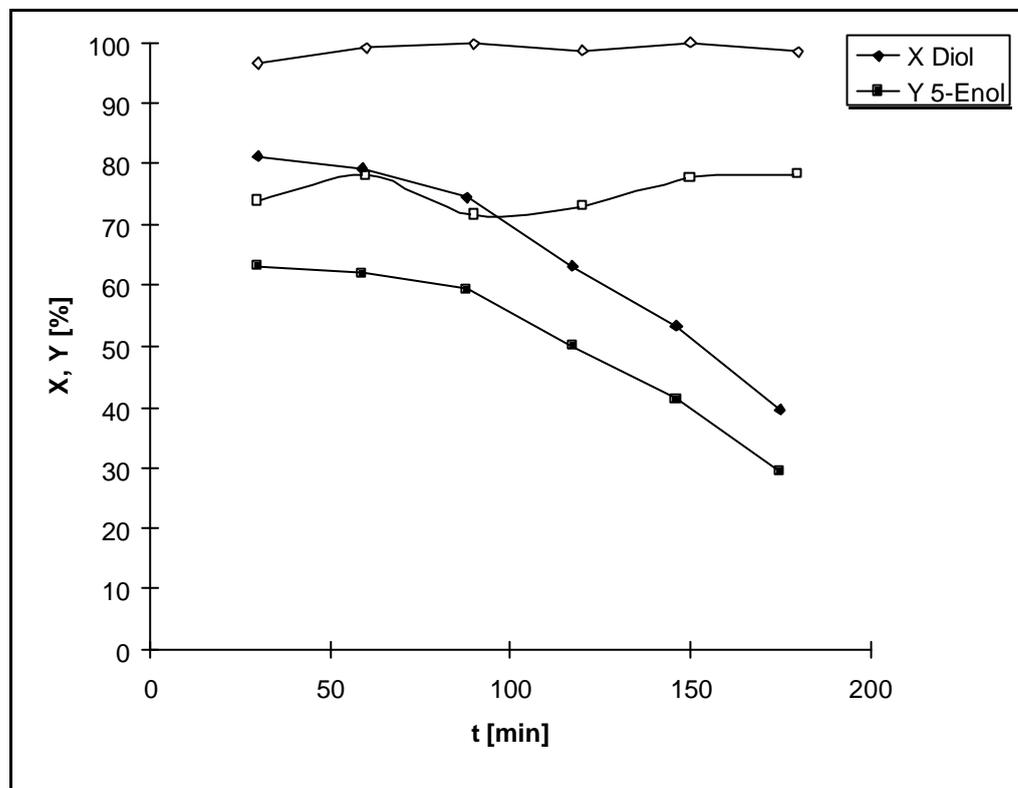


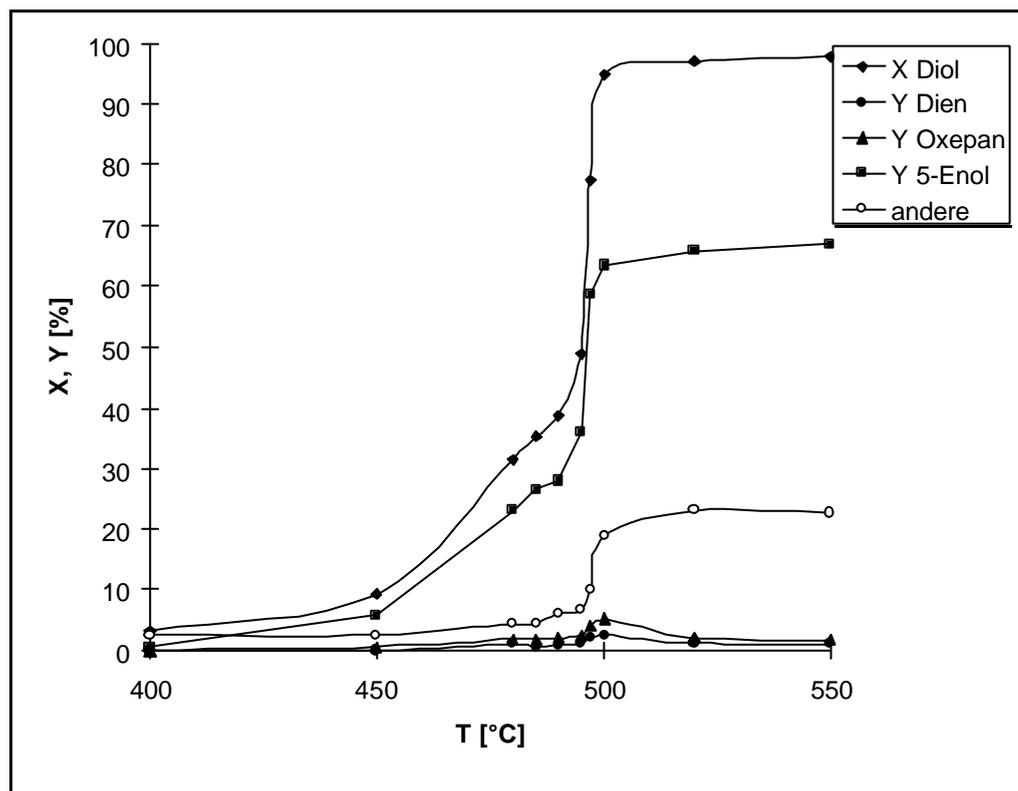
Abb. 14: Y34813 - Regenerierbarkeit; Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von frischem und regeneriertem Katalysator

$$m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg } T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}, \tau = 0,4 \text{ s}$$

Tabelle 7: Regenerierter Y34813

t [min]	X Diol	Y Dien	Y Oxepan	Y Enol	S Dien	S Oxepan	S Enol
30	81,20	2,82	3,95	63,33	3,47	4,86	77,99
59	79,15	2,96	3,90	61,91	3,74	4,93	78,22
88	74,54	3,08	3,70	59,46	4,13	4,96	79,77
117	63,24	2,85	3,16	50,06	4,51	5,00	79,16
146	53,28	2,53	2,65	41,29	4,75	4,97	77,50
175	39,48	1,80	1,94	29,45	4,56	4,91	74,59

Variation der Temperatur: Der Katalysator zeigte unterhalb von 450 °C kaum Aktivität. Nach einem anfangs langsamen Anstieg des Umsatzes ist bei etwa 500 °C ein steiler Sprung zu beobachten. In Abb. 15 sind der Umsatz und die Ausbeuten als Funktion der Reaktionstemperatur aufgetragen.

**Abb. 15: Y34813 - Temperaturverhalten**

$$m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg} ; \tau = 0,4 \text{ s} ; t = 60 \text{ min}$$

Variation der Verweilzeit: Durch Regulierung des Trägergasstroms wurde die Verweilzeit des Reaktanden in der Reaktionszone variiert. In Abb. 16 sind

der Umsatz von Hexan-1,6-diol und die Ausbeuten der Hauptprodukte als Funktion der Verweilzeit graphisch dargestellt.

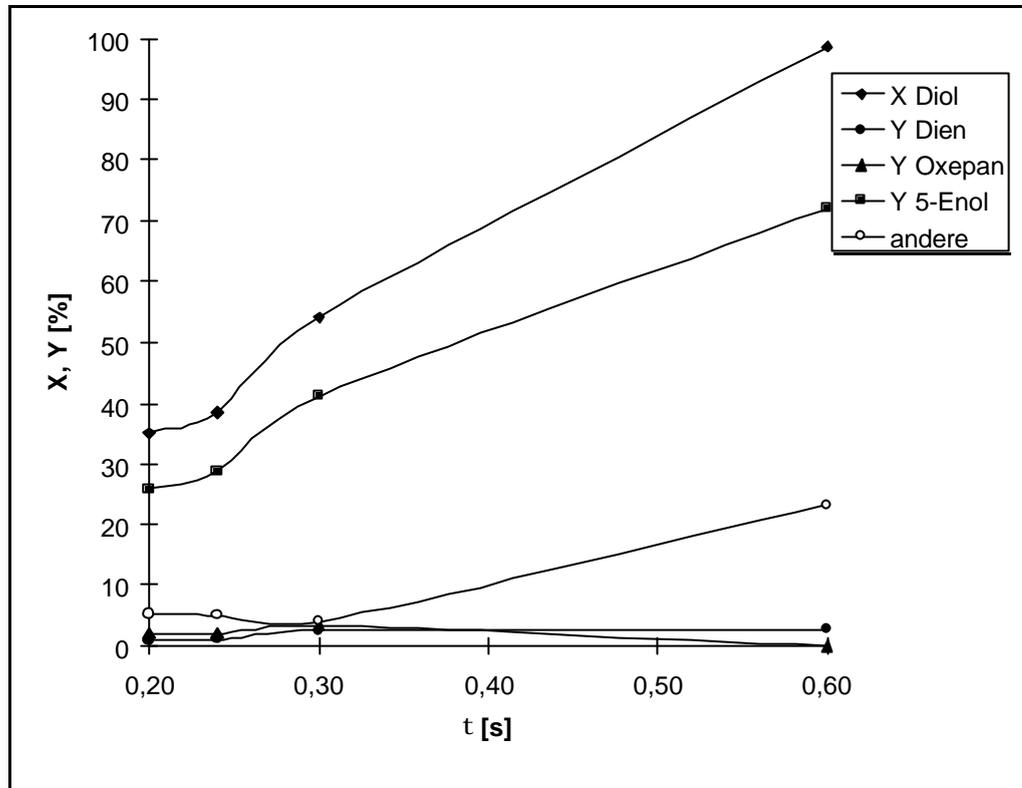


Abb. 16: Y34813 - Verweilzeitverhalten

$m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

In Tabelle 8 sind die Meßwerte der beiden experimentellen Reihen zusammengefaßt.

Tabelle 8: Y34813 - Produktverteilung

T[°C]	τ [s]	X	Dien	THMP	Oxepan	5-Enol	2-Enol	andere
400	0,40	3,05	0,00	0,00	0,00	0,63	0,00	2,42
450	0,40	9,26	0,00	0,00	0,63	5,86	0,25	2,52
480	0,40	31,48	1,00	0,00	1,88	23,10	1,03	4,47
485	0,40	35,20	0,68	0,16	1,92	26,50	1,25	4,49
490	0,40	38,60	0,87	0,14	2,03	27,90	1,29	6,12
495	0,40	48,90	1,36	0,00	2,59	36,20	1,71	6,64
497	0,40	77,50	2,03	0,00	3,94	58,70	2,22	10,19
500	0,60	98,75	2,76	0,00	0,00	72,00	0,00	23,35
500	0,40	95,00	2,44	0,81	5,31	63,52	2,72	18,81
500	0,30	54,10	2,49	0,20	3,38	41,18	2,33	4,08
500	0,24	38,48	1,11	0,16	2,20	28,73	1,01	5,05
500	0,20	35,09	0,92	0,18	2,10	25,77	0,81	5,31
520	0,40	97,10	1,25	0,52	2,16	65,80	3,00	23,05
550	0,40	98,00	0,98	0,33	1,61	67,10	3,85	22,72

Formalkinetik: Aus den Umsätzen bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten ergeben sich die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten r_A nach Gleichung (1). Für die Reaktion 1. Ordnung gilt das Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung (2). Daraus folgt nach Gleichung (3) die Geschwindigkeitskonstante k_r als negativer Quotient aus Umsatz und Verweilzeit. Durch Auftragung von $\ln k_r$ als Funktion von T^{-1} im Arrhenius-Diagramm (4) ergeben sich die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor k_0 .

$$r_A = \frac{X \cdot c_A}{t} \quad (1)$$

$$r_A = -k_r \cdot c_A \quad (2)$$

$$\Rightarrow k_r = -\frac{r_A}{c_A} = -\frac{X}{t} \quad (3)$$

$$\ln k_r = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4)$$

Die Werte sind in Tabelle 9 dargestellt. Es resultiert die in Abb. 17 graphisch dargestellte Kurve. Durch Linearregression ergibt sich eine Steigung von $-E_A/R = -15223 \text{ K}$ und ein Achsenabschnitt von $\ln k_0 = 20,06$ und somit eine Aktivierungsenergie von $E_A = 127 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor von $k_0 = 514 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$.

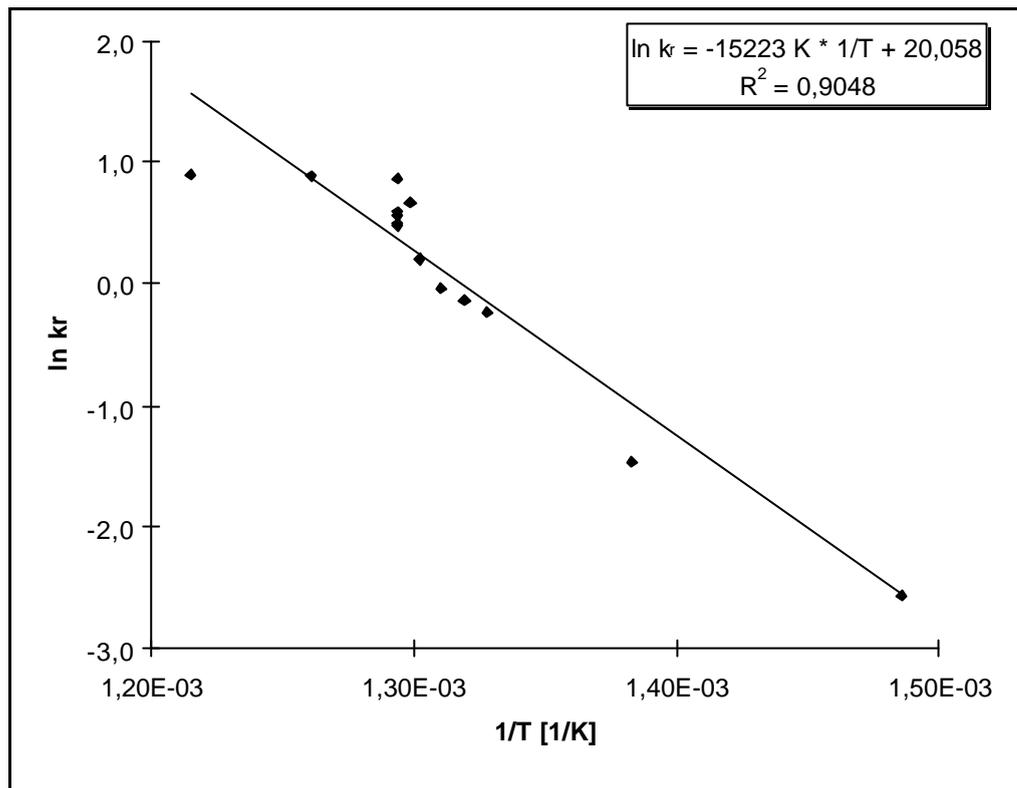


Abb. 17: Y34813 - Arrhenius-Diagramm

Tabelle 9: Y34813 - Formalkinetik

T [°C]	τ [s]	X [%]	1/T [K ⁻¹]	ln(kr)
400	0,40	3,05	1,49E-03	-2,57
450	0,40	9,26	1,38E-03	-1,46
480	0,40	31,48	1,33E-03	-0,24
485	0,40	35,20	1,32E-03	-0,13
490	0,40	38,60	1,31E-03	-0,04
495	0,40	48,90	1,30E-03	0,20
497	0,40	77,50	1,30E-03	0,66
500	0,40	95,00	1,29E-03	0,86
520	0,40	97,10	1,26E-03	0,89
550	0,40	98,00	1,21E-03	0,90
500	0,60	98,75	1,29E-03	0,50
500	0,30	54,10	1,29E-03	0,59
500	0,24	38,48	1,29E-03	0,47
500	0,20	35,09	1,29E-03	0,56

Zumischung von NaOH: Um zu bestimmen, ob sich die Selektivität für das erwünschte Hauptprodukt durch Zugabe von Base erhöhen läßt, wurde dem Y34813-Katalysator 5 % Natriumhydroxid mechanisch zugemischt. Überraschenderweise fiel die Aktivität des Katalysators stark ab, wie in Abb. 18 zu sehen.

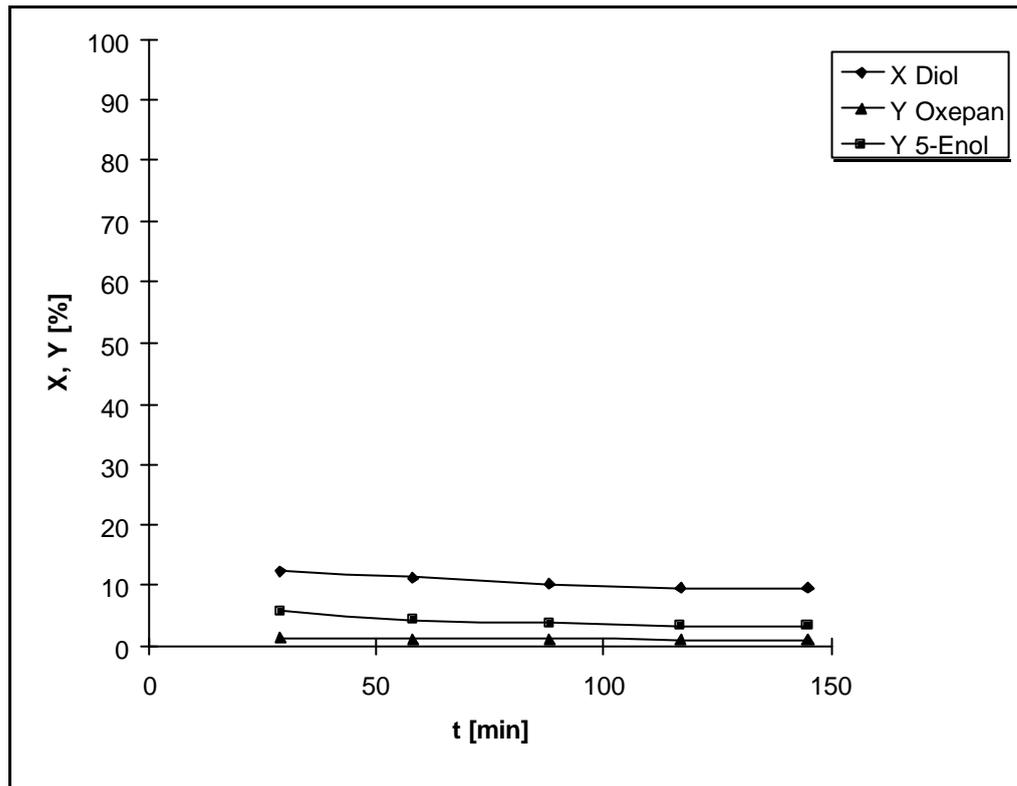


Abb. 18: Y34813 + 5 % NaOH

Tabelle 10: Aktivität von Y34813 + 5 % NaOH

T [min]	X Diol	Y Oxepan	Y Enol	S Oxepan	S Enol
29	12,44	1,45	5,87	0,12	0,47
58	11,36	1,32	4,39	0,12	0,39
88	10,27	1,20	3,73	0,12	0,36
117	9,73	1,10	3,33	0,11	0,34
145	9,69	1,07	3,26	0,11	0,34

Eine Röntgenstrukturanalyse des Katalysators ergab, daß viele intensive Peaks des Y34813 nach der Behandlung nicht mehr auftraten. In Abb. 19 sind die Spektren der beiden Analysen dargestellt. Während der Reaktion fand also

unter dem Einfluß des NaOH eine strukturelle Veränderung des Katalysators statt, die den Verlust von aktiven Zentren zur Folge hatte.

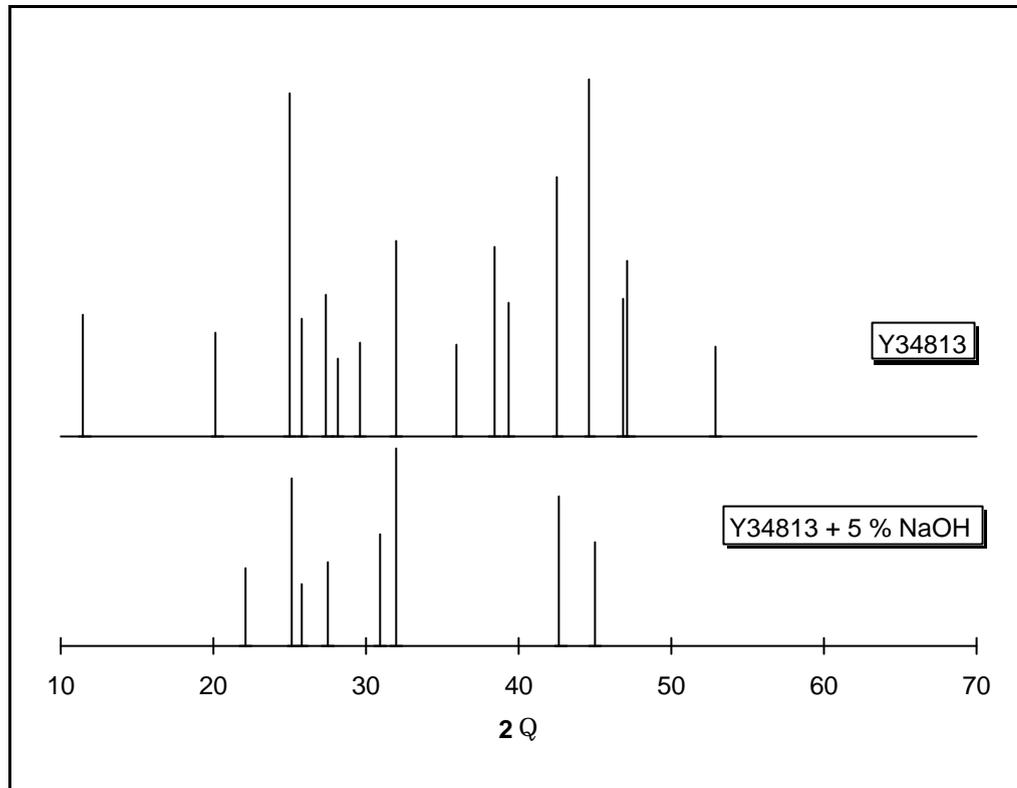


Abb. 19: Röntgenstrukturanalyse von Y34813

Zugabe von Pt-Erionit: Zur Charakterisierung der leichtflüchtigen Komponenten, von denen angenommen wurde, daß sie Olefine und niedrigere Alkohole enthalten, wurde eine Schicht Platin-Erionit-Katalysator hinter der Reaktionszone eingebracht. Vorhandene Doppelbindungen sollten hydriert werden, was zu einer Veränderung des Produktspektrums führt.

Die Zugabe eines hydrierenden Katalysators hinter dem dehydratisierenden Katalysator brachte allerdings keine Veränderung der Produktzusammensetzung und somit keine neuen Erkenntnisse. Unter den Reaktionsbedingungen fand offenbar keine Hydrierung statt.

3.2.4. Hüls-Katalysator H4014

Der von der Hüls AG zur Verfügung gestellte Katalysator ist ein Mischoxid aus BaO, Na₂O, P₂O₅ und SrO.

Aktivitäts-Zeit-Verhalten: Der Umsatz bei T = 460 °C und $\tau = 0,4$ s sinkt nach einer Formierungsphase von etwa 1 h, in der verhältnismäßig viel Hexadien gebildet wird, leicht ab, bleibt dann aber über einen langen Zeitraum stabil. In Abb. 20 sind der Umsatz und die Ausbeuten der Hauptprodukte als Funktion der Reaktionszeit graphisch dargestellt.

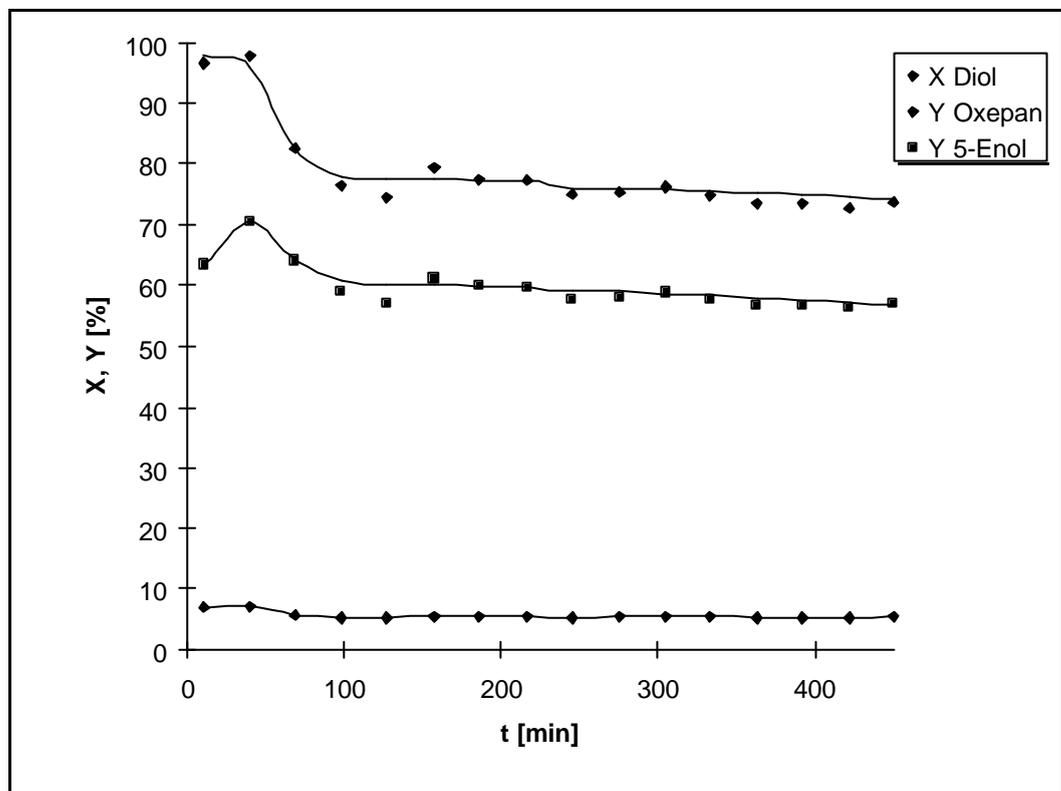


Abb. 20 : H4014 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten ; $m_{\text{Kat}} = 400$ mg ; T = 460 °C ;
 $t = 0,4$ s

Tabelle 11: H4014 - Aktivitäts-Zeit-Verhalten

T [min]	X Diol	Y Dien	Y Oxepan	Y Enol	S Dien	S Oxepan	S Enol
11	96,67	11,03	6,99	63,54	11,41	7,23	65,73
40	97,84	7,92	7,23	70,58	8,09	7,39	72,14
69	82,59	2,71	5,73	64,08	3,28	6,93	77,59
98	76,54	2,34	5,25	59,08	3,06	6,86	77,19
127	74,68	2,13	5,16	57,22	2,85	6,91	76,62
157	79,41	2,29	5,54	61,20	2,88	6,97	77,06
186	77,60	2,27	5,46	59,84	2,93	7,04	77,12
216	77,35	2,23	5,50	59,73	2,88	7,11	77,22
245	75,01	2,18	5,35	57,73	2,90	7,14	76,96
275	75,32	2,25	5,39	58,03	2,99	7,16	77,03
305	76,31	2,18	5,49	58,80	2,85	7,19	77,05
333	74,87	2,17	5,41	57,76	2,90	7,22	77,15
363	73,56	2,16	5,33	56,81	2,94	7,25	77,24
392	73,58	2,17	5,34	56,79	2,95	7,26	77,18
422	72,76	2,09	5,32	56,24	2,87	7,32	77,29
450	73,67	2,12	5,39	56,88	2,88	7,31	77,21

Variation der Temperatur: Der Katalysator zeigt schon bei niedrigeren Temperaturen Aktivität als der Y34813. Bei etwa 460 °C tritt ein Maximum der Selektivität für Hex-5-en-1-ol auf, bei höherer Temperatur wird zunehmend Hexa-1,5-dien gebildet.

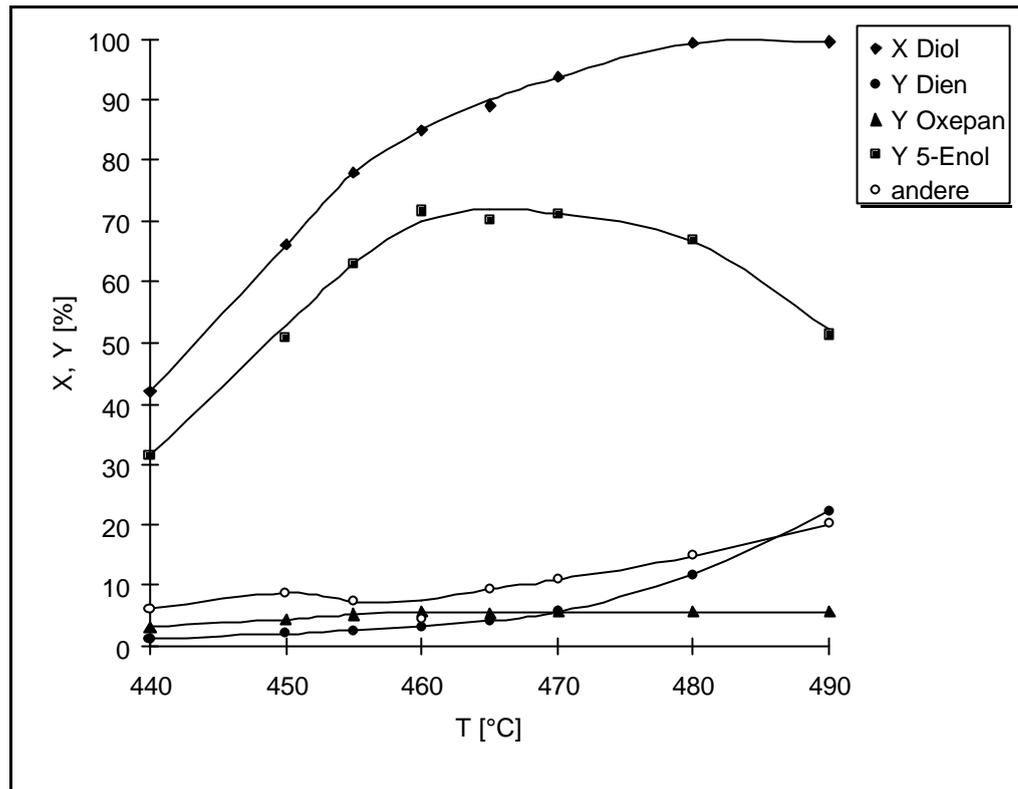
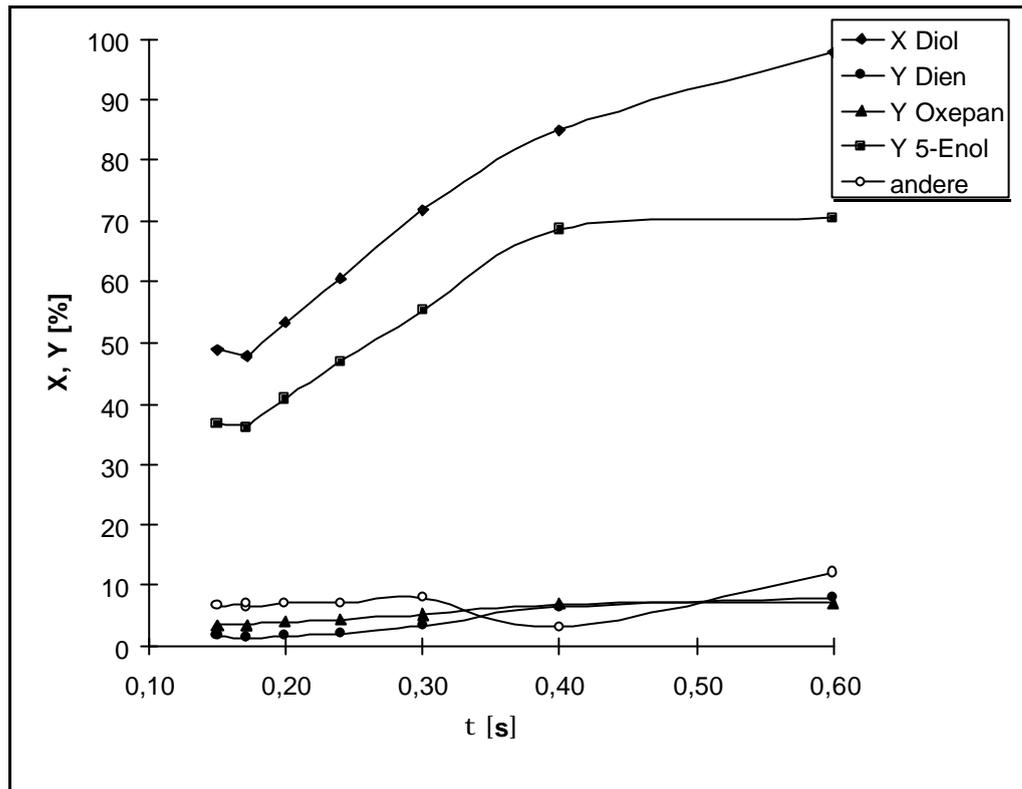


Abb. 21: H4014 - Temperaturverhalten ; $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $t = 1 \text{ h}$; $t = 0,4 \text{ s}$

Variation der Verweilzeit: Unterhalb von $\tau = 0,3 \text{ s}$ hat die Verweilzeit nur Einfluß auf den Umsatz, aber kaum auf die Selektivität für die Produkte. Bei Verweilzeiten über $\tau = 0,4 \text{ s}$ bleibt die Ausbeute an Hexenol annähernd konstant, und der Umsatz steigt nur noch zugunsten von Nebenprodukten an. In Abb. 22 sind der Umsatz und die Ausbeuten als Funktion der Verweilzeit graphisch aufgetragen.



**Abb. 22: H4014 - Verweilzeitverhalten ; $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $T = 460 \text{ }^\circ\text{C}$;
 $t = 60 \text{ min}$**

In Tabelle 12 sind die Meßwerte der beiden experimentellen Reihen zusammengefaßt.

Tabelle 12: H4014 - Produktverteilung

T [°C]	τ [s]	X Diol	Dien	2-Hexenal	Oxepan	5-Enol	2-Enol	andere
440	0,40	42,00	1,25		3,08	31,58	1,17	4,92
450	0,40	66,13	2,06	0,33	4,44	50,89	2,02	6,39
455	0,40	78,00	2,59	0,36	5,20	62,94	2,50	4,41
460	0,15	48,91	1,37		3,63	36,82	1,06	6,03
460	0,17	47,94	1,41	0,16	3,55	36,10	1,06	5,66
460	0,20	53,38	1,69	0,19	3,94	43,67	1,29	2,60
460	0,24	60,59	2,03	0,21	4,48	46,91	1,42	5,54
460	0,30	71,89	3,38	0,30	5,27	60,52	1,95	0,47
460	0,40	85,00	3,19	0,38	5,68	66,86	2,81	6,08
460	0,60	97,80	7,90		7,23	68,45	2,12	12,10
465	0,40	89,00	4,10	0,42	5,46	65,35	2,73	10,94
470	0,40	93,61	5,73	0,50	5,59	71,28	3,19	7,32
480	0,40	99,43	11,83	0,66	5,77	66,83	3,21	10,73
490	0,40	99,58	22,35	0,91	5,71	51,29	2,82	16,06

Formalkinetik: Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor für die Reaktion von Hexan-1,6-diol an H4014 wurde wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben aus dem Arrhenius-Diagramm in Abb. 23 bestimmt. Die Werte sind in

Tabelle 13 dargestellt. Durch Linearregression ergibt sich eine Steigung von $-E_A/R = -8620$ K und ein Achsenabschnitt von $\ln k_0 = 12,368$ und somit eine Aktivierungsenergie von $E_A = 71$ kJ mol⁻¹ und ein präexponentieller Faktor von $k_0 = 235 \cdot 10^3$ s⁻¹. Die Meßwerte liegen teilweise weit von der Ausgleichsgerade entfernt, so daß die Vermutung nahe liegt, daß die Funktion einen Knickpunkt hat.

Bei Annahme eines Wechsels des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bei $T = 460$ °C ergeben sich zwei Geraden, die ein höheres Bestimmtheitsmaß R^2 besitzen. Unterhalb von 460°C besitzt die Funktion eine Steigung von $E_A/T = -18944$ K und einen Achsenabschnitt von $\ln k_0 = 26,65$ mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,97$, darüber ergibt sich eine Gerade mit $E_A/T = -3034$ K, $\ln k_0 = 4,91$ und $R^2 = 0,89$.

Für $T < 460$ °C resultieren dann $E_A = 158$ kJ mol⁻¹ und $k_0 = 373 \cdot 10^9$ s⁻¹, für $T > 460$ °C resultieren $E_A = 25$ kJ mol⁻¹ und $k_0 = 136$.

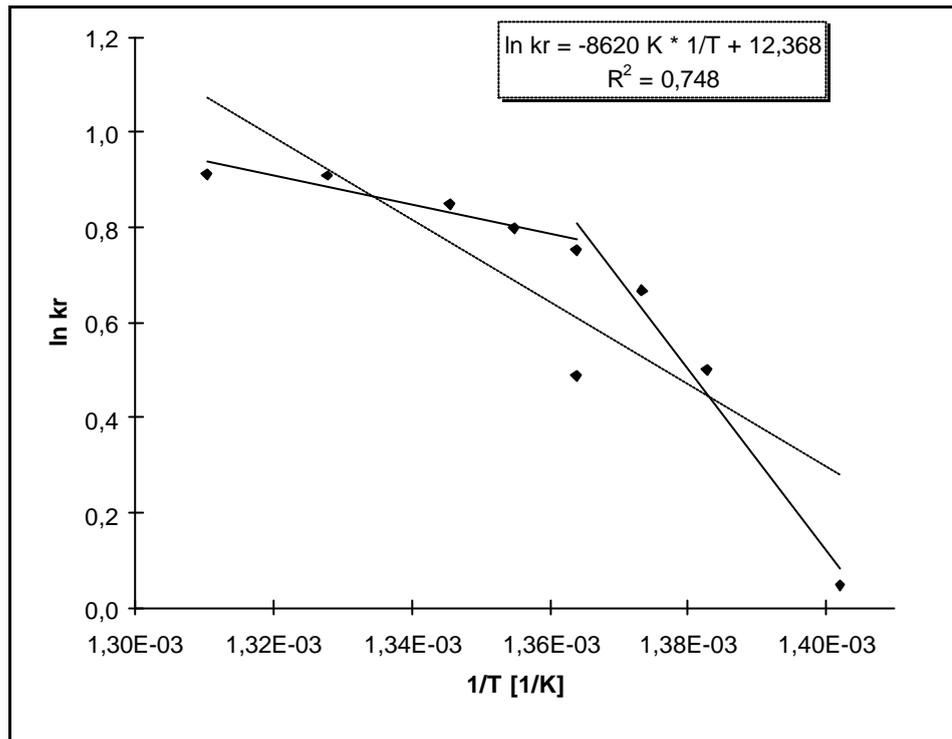


Abb. 23: H4014 - Arrhenius-Diagramm

Tabelle 13: H4014 - Formalkinetik

T [°C]	X [%]	τ [s]	1/T [1/K]	ln(kr)
440	42,00	0,40	1,40E-03	0,05
450	66,13	0,40	1,38E-03	0,50
455	78,00	0,40	1,37E-03	0,67
460	85,00	0,40	1,36E-03	0,75
460	97,80	0,60	1,36E-03	0,49
465	89,00	0,40	1,35E-03	0,80
470	93,61	0,40	1,35E-03	0,85
480	99,43	0,40	1,33E-03	0,91
490	99,58	0,40	1,31E-03	0,91

3.2.3. CaO - BaO - Mischoxid auf AlPO₄

Die synthetisierten Katalysatoren wurden zur Bestimmung ihrer Aktivität für die Dehydratisierungsreaktion bei T = 400 °C und $\tau = 0,4$ s eingesetzt. Alle zeigten bei diesen Bedingungen hohe Umsätze. Es fällt auf, daß verhältnismäßig mehr Oxepan als Hexenol gebildet wird, anders als bei den

beiden kommerziellen Katalysatoren. Das Entstehen der großen Menge von Nebenprodukten läßt darauf schließen, daß die Katalysatoren eine breite Verteilung aktiver Zentren besitzt. Die Produktverteilung ist in Abb. 24 graphisch dargestellt.

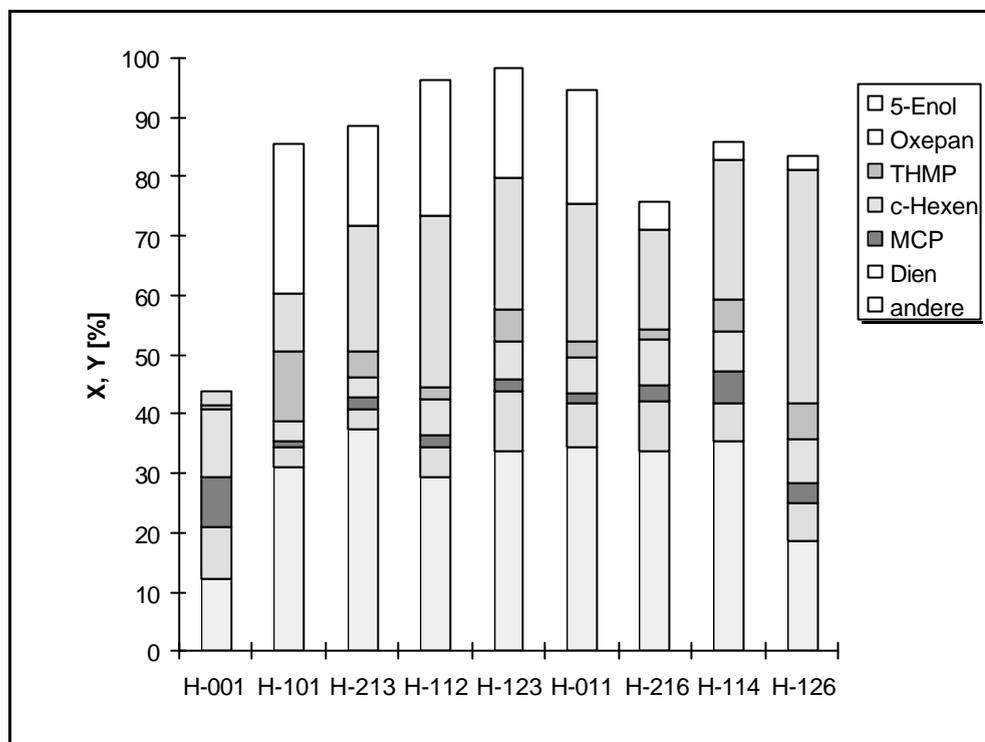


Abb. 24: CaO,BaO/AlPO₄ - Produktverteilung bei der Umsetzung von Hexan-1,6-Diol ; $m_{\text{Kat}} = 400 \text{ mg}$; $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 0,4 \text{ s}$; $T = 60 \text{ min}$

Tabelle 14: CaO,BaO/AlPO₄ - Produktverteilung

Nr.	X	Dien	MCP	c-Hexen	THMP	Oxepan	Enol	andere
H-001	43,60	8,70	8,20	11,51	0,60	2,42	0,00	12,17
H-101	85,55	3,20	1,04	3,40	11,86	9,75	25,38	30,92
H-213	88,25	3,40	2,01	3,51	4,51	21,07	16,63	37,13
H-112	96,12	5,19	1,78	6,31	2,12	28,72	22,86	29,14
H-123	98,23	9,78	2,26	6,31	5,31	22,17	18,61	33,79
H-011	94,60	7,70	1,48	6,20	2,50	23,20	19,32	34,2
H-216	75,55	8,14	2,76	7,58	1,92	16,99	4,36	33,8
H-114	85,69	6,45	5,41	6,98	5,24	23,51	2,99	35,11
H-126	83,38	6,32	3,48	7,48	6,04	39,2	2,38	18,48

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch Gasphasendehydratisierung konnte selektiv eine alkoholische Funktion zu einer olefinischen Doppelbindung umgesetzt werden. Die Tendenz zu Doppelbindungsisomerisierung, die im sauren Medium besteht, trat bei der basischen Katalyse nicht auf. Intermolekulare Reaktionen, wie sie in der flüssigen Phase auftraten, konnten durch die geringe Konzentration des Reaktanden im Gasstrom vermieden werden.

Die eingesetzten kommerziellen Katalysatoren zeigten hohe Selektivitäten von $X > 70\%$ für die Bildung von Hex-5-en-1-ol aus Hexan-1,6-diol. Als ein weiteres Hauptprodukt entstand der cyclische Ether Oxepan. Die optimalen Bedingungen für die Reaktion am Katalysator Y34813 der Chemtech Leuna lagen bei etwa $T = 500\text{ °C}$ mit fast quantitativem Umsatz. Der Katalysator H4014 der Hüls AG war schon bei $T = 460\text{ °C}$ optimal aktiv, der Umsatz lag allerdings nur bei etwa 75% .

Die CaO-BaO/AlPO₄-Katalysatoren erzielten unter den Reaktionsbedingungen nur mäßige Selektivitäten. Eine Optimierung der Zusammensetzung, des Syntheseverfahrens und der Reaktionsbedingungen könnte zu besseren Ergebnissen führen.

Die Frage, warum die Reaktion auf der Stufe des Hexenols stoppt und nicht bis zum Hexadien weiter verläuft, könnte Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein. Eine Möglichkeit könnte sein, daß sich am Katalysator eine Schicht adsorbierter Moleküle des Reaktanden ausbildet, so daß nur ein Ende mit den aktiven Zentren in Wechselwirkung tritt.

Ziel weiterer Untersuchungen könnte sein, die Reaktion mit anderen Diolen durchzuführen, wie Butandiol, Pentandiol, etc., und somit Aufschlüsse über den Einfluß der Struktur des Alkohols und die Reaktionsmechanismen zu erhalten.

Quellenverzeichnis

- [1] H. Hattori; Chem. Rev., 95, **1995**, 537
- [2] A.A. Davydov, V.D. Sokolovskii, A.A. Budneva, A.M. Rajput, O.V. Buyevskaya; Recent Developments in Catalysis, ed. B. Visvanathan, C.N. Pillai, Narosa Publishing House, New Dehli, Madras, Bombay, Calcutta **1991**, 431
- [3] T. Nakajima, H. Miyata, Y. Kubokawa; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 79, **1983**, 2559
- [4] P.O. Scokard, P.G. Rouxhet; Soc. Chim. Belg., 90, **1981**, 9
- [5] S. Huber, H. Knözinger; XXX. Dechema Jahrestreffen, Eisenach, **1997**, 37
- [6] K. Tanabe: New Solid Acids And Bases : their catalytic properties; Kodansha Ltd., Tokyo, **1989**
- [7] C. Lahousse, J. Bachelier, J.-C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A.M. Le Govic; J. Mol.Catal, 87, **1994**, 329
- [8] Houben Weyl: Methoden der Organischen Chemie; Thieme Verlag, Stuttgart, **1972**, Band IV Teil 2, S.111
- [9] Ref. [8], S.14
- [10] Ref. [8], Band V Teil 1b, S.62
- [11] W.P. Hess, F.P. Tully; Chem. Phys. Lett., 152 (2,3), **1988**, 183
- [12] B. Langhammer: Der Einfluß von Alkalimetallen auf die katalytischen Eigenschaften von Zeolith NaX; Dissertation, Universität Oldenburg, **1989**
- [13] Ref. [8], Band V Teil 1b, S.45
- 14 M. Bowker, R.W. Petts, K.C. Waugh; J. Catal.; 99, **1986**, 53
- [15] Ref. [8], S.255
- [16] M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano; J. Catal., 161, **1996**, 829
- [17] M.A. Aramendía, V. Boráu, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93(7), **1997**, 1431
- [18] C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachelier, J.-C. Lavalley; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91(17), **1995**, 2907

-
- [19] H. Vinek; Z. Phys. Chem., 120, **1980**, 119
- [20] A.M. Youssef, L.B. Khalil, B.S. Girgis; Appl. Catal. A, 81, **1992**, 1
- [21] P.E. Hathaway, M.E. Davis; J. Catal. 116, **1989**, 263
- [22] D. Murphy, P. Massiani, R. Franck, D. Barthomeuf; Progress in Zeolite and Microporous Materials (Stud. Surf. Sci. Catal. 105) ed., Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 639
- [23] K. Tanabe: Solid Acids And Bases; Kodansha Ltd., Tokyo, **1970**
- [24] J. Kijenski, R. Hombek; J. Catal., 167, **1997**, 503
- [25] H. Gorzawski: Herstellung von Superbasen und ihre katalytische Aktivität, Forschungsbericht, RWTH, **1997**