



Studiengang Diplomchemie

Diplomarbeit

HYDROAMINIERUNG VON ALKOHOLEN MIT AMMONIAK IN DER FLÜSSIGPHASE

vorgelegt von Patrick Gerd Walter Alfred Kompio

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

Zweiter Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, den 31. März 2006

WIDMUNG

FÜR MEINE ELTERN

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2005 bis März 2006 in der Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 2 des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, deren Hilfe und Unterstützung zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. Frank Rößner für die Überlassung des interessanten Themas, seine Betreuung und Unterstützung, sowie seine ständige Diskussionsbereitschaft.

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

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 der Universität Oldenburg danke ich für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn Dipl.-Chem. Andreas Rausch und Herrn Dipl.-Chem. Philipp Adryan danke ich für viele anregende Gespräche und ihre Unterstützung bei Fragen und Problemen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Schwester Raphaela und insbesondere meinen Eltern Rolf und Ursula für ihre finanzielle Unterstützung und ihren moralischen Rückhalt, sowie für ihre Geduld und Liebe. Sie haben mir diese Arbeit erst ermöglicht.

INHALT

1	EINLEITUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	3
2.1	AMINE	3
2.1.1	Eigenschaften und Anwendung	3
2.1.2	Herstellung.....	4
2.1.3	Polyfunktionelle Amine: Aminole	5
2.2	DIE HYDROAMINIERUNG	6
2.2.1	Thermodynamische Betrachtungen.....	6
2.2.2	Folge- und Nebenreaktionen.....	9
2.2.3	Produktspektrum der Hydroaminierung von Diolen.....	13
2.3	REAKTIONSMCHANISMUS	15
2.4	EINFLUSSPARAMETER BEI DER HYDROAMINIERUNG.....	21
2.4.1	Katalysatorwahl	21
2.4.2	Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes	26
2.4.3	Weitere Einflussparameter.....	27
2.4.4	Gasphase vs. Flüssigphase – Ein Vergleich.....	30
2.4.5	Reaktionsbedingungen für die Hydroaminierung von Diolen	32
3	EXPERIMENTELLES	36
3.1	PRÄPARATION DES KATALYSATORS	36
3.1.1	Imprägnierungsmethode	36
3.1.2	Reduktion der Katalysatorvorstufe	36
3.2	KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG	36

3.3	VERSUCHSAUFBAU UND DURCHFÜHRUNG.....	37
3.4	ANALYTIK UND IDENTIFIZIERUNG	40
3.5	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN.....	43
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	46
4.1	EINFLUSS DER KATALYSATORVORSTUFE.....	46
4.2	HYDROAMINIERUNG VON GLYKOL	51
4.2.1	Abhängigkeit von der Reaktionszeit.....	51
4.2.2	Abhängigkeit von der Katalysatormenge.....	57
4.2.3	Abhängigkeit von der Temperatur	60
4.2.4	Kontinuierliche Reaktionsführung.....	63
4.3	HYDROAMINIERUNG VON <i>TERT.</i> -BUTANOL	65
4.4	HYDROAMINIERUNG VON METHANOL	68
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	69
6	LITERATUR.....	71
7	APPENDIX.....	75
7.1	CHEMIKALIEN.....	75
7.2	BERECHNUNGEN	75
7.2.1	Zusammensetzung der Gasphase	75
7.2.2	Berechnung der Responsefaktoren.....	76
7.3	MESSERGEBNISSE	78

1 Einleitung

Amine sind wichtige Verbindungen in der chemischen Industrie. Sie finden unter anderem Anwendung als Schlüssel- und Zwischenprodukte in der Herstellung von Pharmazeutika, Herbiziden, Kunstharzen und Farbstoffen [1]. Dabei haben sich eine Vielzahl an Herstellungsmethoden etabliert, darunter die sogenannte Hydroaminierung [2].

Bei der Hydroaminierung handelt es sich um die Reaktion eines Alkohols mit Ammoniak bzw. einem Amin an einem heterogenen Metallkatalysator in Anwesenheit von Wasserstoff.

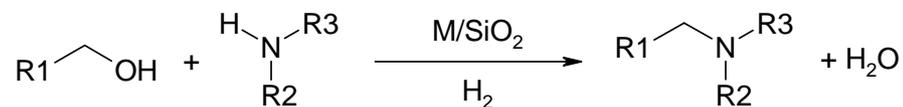


Abbildung 1-1: Hydroaminierung (R1, R2, R3 = -H, -Alkyl; M = Metall, zumeist Co, Ni, Cu).

Der Wasserstoff besitzt keinen stöchiometrischen Einfluss. Er ist jedoch wichtig, da er die Nebenreaktionen unterdrückt und der Katalysatordeaktivierung entgegen wirkt [3].

In dieser Arbeit wird die Hydroaminierung in der Flüssigphase untersucht. Die Durchführung in einem Autoklaven unter Drücken von ca. 50 bar verläuft mit einer langsameren Kinetik als in der herkömmlichen Gasphasenreaktion im Durchflussreaktor. Verschiedene Katalysatoren wurden an der schon vielfach durchgeführten Hydroaminierung von Ethanol untersucht.

Die eigentliche Herausforderung liegt in der selektiven Aminierung einer Hydroxylgruppe eines mehrwertigen Alkohols. In dieser Arbeit wurde mit Ethylenglykol gearbeitet, mit dem Ziel Ethanolamin in guten Selektivitäten und Ausbeuten zu erhalten. Aufgrund der Vielzahl von Folgereaktionen, die zusätzlich noch thermodynamisch bevorzugt werden, erweist sich dies als schwierig. Zu diesem Zweck wurden die Zeit, die Temperatur, sowie die Menge an Katalysator variiert, um das System zu optimieren. Zusätzlich wurde versucht, die Reaktion kontinuierlich durchzuführen, um Folgereaktionen stärker unterdrücken zu können.

Diskussionen zum Mechanismus der Hydroaminierung sind in der Literatur häufig zu finden. So basieren heutige Annahmen auf einem mechanistischen Vorschlag von Schwoegler und Adkins [4] aus dem Jahre 1939. Die Arbeiten von Baiker *et al.* [5] bestätigen diesen im Wesentlichen und beschreiben die α -Wasserstoffabstraktion des Alkohols als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Weitere mechanistische Untersuchungen von Jones *et al.* [6], [7] mit isotopenmarkierten Verbindungen führten zu einem weiteren Vorschlag, der ebenfalls die α -Wasserstoffabstraktion als geschwindigkeitslimitierend ansieht. Im Nachhinein durchgeführte *ab initio*-Berechnungen zeigten, dass beide Mechanismen in einem realen System nebeneinander ablaufen können. Der Mechanismus von Baiker ist dabei thermodynamisch bevorzugt [8].

Basierend darauf stellt sich die Frage, ob ein Alkohol ohne α -Wasserstoffatom unter Hydroaminierungsbedingungen reagiert. Zu diesem Zweck wurde die Hydroaminierung von *tert.*-Butanol mit Ammoniak untersucht, um weiteren Aufschluss über den Mechanismus der Hydroaminierung zu erhalten. Zusätzlich wurde ebenfalls Methanol hydroaminiert, da es sich um einen Alkohol handelt, der ausschließlich α -Wasserstoffatome besitzt.

2 Literaturübersicht

2.1 Amine

2.1.1 Eigenschaften und Anwendung

Alkylamine sind alkylierte Derivate des Ammoniaks. Dabei wird zwischen primären (RNH_2), sekundären (R_2NH) und tertiären (R_3N) Aminen unterschieden. Ihre Basizität liegt im freien Elektronenpaar am Stickstoffatom, welches in der Lage ist, eine kovalente Bindung auszubilden. Bei den Alkylaminen ist diese Basizität stärker ausgeprägt als beim Ammoniak. Sie nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad aufgrund des +I-Effektes der Alkylgruppen zu. Dies gilt ebenfalls für die Nucleophilie. Jedoch können sterisch anspruchsvolle Alkylreste dafür sorgen, dass die Basizität und die Nucleophilie gegenüber den weniger substituierten Aminen geringer ist.

Der Siedepunkt nimmt mit steigender Kettenlänge und höherem Alkylierungsgrad zu. So sind die drei Methylamine gasförmig, während höhermolekulare Amine flüssig oder sogar fest sind. Alkylamine sind ätzend, leicht entzündlich, sowie gesundheitsschädlich. Zusätzlich fallen die niedermolekularen Amine durch ihren unangenehmen ammoniakähnlichen Geruch auf.

Mit einem Produktionsvolumen von 800 000 Tonnen Methylamin pro Jahr und über 400 000 Tonnen der C_2 - bis C_4 -Alkylamine sind diese wichtige Schlüsselzwischenprodukte und Endprodukte in der chemischen und pharmazeutischen Industrie [1]. Alkylamine finden vielfache Anwendungsmöglichkeiten. So dienen sie zur Herstellung von Azoverbindungen. Die niedermolekularen Amine finden ihre Möglichkeiten als Lösungsmittel, sowie als Katalysatoren für die Anlagerung von Ethylenoxid an Hydroxylgruppen. Ebenfalls als Entschäumungsmittel für Druckpasten, zur Verhinderung statischer Aufladung von Acetatseife, zur Stabilisierung von Halogensilber-Emulsionen, aber auch zur Verminderung der Harzbildung in Spaltbenzin und zur Verhinderung der Korrosion bei der Chlorierung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen finden sie Anwendung. Zudem ist ihr Einsatz als Schädlings-

bekämpfungsmittel hier zu nennen. Die höhermolekularen Amine bzw. ihre quaternäre Salze dienen als Weichmacher, Hydrophobier-, Abzieh-, und Egalisierungsmittel, aber auch als Haftmittel für den Straßenbau. Zusätze von höheralkylierten Aminen zu Schmierölen dienen zur Verhinderung von Schlamm- und Schmutzbildung [9].

2.1.2 Herstellung

Zum ersten Mal fand die Aminierung von Alkoholen Erwähnung bei Sabatier und Mailhe 1909 [10]. So reagierten Ammoniak und primäre, sowie sekundäre Amine mit Alkoholen in der Anwesenheit diverser Katalysatoren wie Zirkonium-, Aluminium-, Thoriumoxid, etc. zu substituierten Aminverbindungen.

Die Bedeutung der Amine nahm in der Folgezeit weiter zu, sodass sich folgende Möglichkeiten zur Herstellung von Aminen in der Industrie etabliert haben [2]:

- *Säurekatalysierte Aminierung*: Ammoniak oder Amine werden mit einem Alkohol an einem saurem Katalysator umgesetzt.
- *Hydroaminierung*: Ammoniak oder Amine werden mit einem Alkohol an einem Metallkatalysator bzw. geträgertem Metallkatalysator unter Wasserstoffatmosphäre umgesetzt.
- *Reduktive Aminierung*: Ammoniak oder Amine werden mit einem Aldehyd oder Keton an einem Hydrierkatalysator umgesetzt.
- *Alken-Aminierung*: Ammoniak oder Amine werden mit einem Alken umgesetzt.
- *Aminierung von Halogenkohlenwasserstoffen*: Ammoniak oder Amine werden mit einem Alkylhalogenid umgesetzt.
- *Ritter-Reaktion*: Cyanwasserstoff wird mit einem Alkohol oder Alken in saurem Medium umgesetzt. Es entsteht ein sekundäres oder tertiäres Amin.
- *Nitril-Reduktion*: Ein Nitril wird an einem Hydrierkatalysator in Wasserstoffatmosphäre reduziert.

In der Industrie werden hauptsächlich die Methoden benutzt, die auf Substitutionsreaktionen basieren, wie die säurekatalysierte Aminierung, die Hydroaminierung und die Aminierung von Halogenkohlenwasserstoffen. Für die indirekten Methoden wie die reduktive Aminierung und die Nitril-Reduktion bedarf es hoch veredelter Vorstufen, die jedoch den Vorteil höher Produktselektivitäten aufweisen. Die Umsetzungen mit Alkenen sind hingegen die atomökonomische Methoden.

Diese Arbeit setzt sich mit der Aminierung von Alkoholen auseinander. Dafür gibt es die Möglichkeit, die Reaktion durch saure Katalysatoren oder durch Metallkatalysatoren zu katalysieren. Ersteres wird in der Industrie hauptsächlich bei kurzkettigen Alkoholen, insbesondere bei Methanol angewandt. Die Umsetzung von langkettigen Alkoholen wird meist an Metallkatalysatoren und in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Der Wasserstoff selber hat keinen stöchiometrischen Einfluss auf die Reaktion, ist zur Durchführung jedoch erforderlich. Aufgrund dessen hat sich in der Literatur der Begriff der Hydroaminierung durchgesetzt. Geträgerte Metallkatalysatoren mit Metallen wie Kupfer, Kobalt, Eisen, Nickel und Palladium, aber auch Legierungen insbesondere aus Kupfer (vor allem Kupferchromid) kommen dabei in der chemischen Industrie hauptsächlich zum Einsatz. Dabei besitzt Kupfer den Vorteil, dass unter Aminierungsbedingungen keine C-C-Bindungsspaltung erfolgt [11]. Als Trägermaterialien eignen sich insbesondere Silizium- und Aluminiumoxid.

2.1.3 Polyfunktionelle Amine: Aminole

Ein besonderes Derivat des Amins ist das sogenannte Aminol. Zusätzlich zur Aminogruppe befindet sich noch eine Hydroxylfunktion im Molekül. Der einfachste Vertreter ist das Ethanolamin:

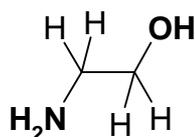


Abbildung 2-1: Ethanolamin

Aufgrund der Aminogruppe besitzt es ebenfalls schwach basische Eigenschaften. Mit einem pK_b -Wert von 4,5 fällt die Basizität allerdings geringer aus, als beim Monoethylamin ($pK_b = 3,3$), was in der Hydroxylgruppe und den daraus resultierenden $-I$ -Effekt bedingt liegt [12]. Bei Raumtemperatur liegt Ethanolamin als klare, farblose bis schwach gelbliche Flüssigkeit vor.

Aminole finden größtenteils Anwendung in Reinigungsmitteln, Tensiden, Kosmetika und Körperpflegemitteln, aber auch als chemische Prozessintermediate und in der Gaswäsche zur Abtrennung saurer Bestandteile, z.B. in der Erdgasaufbereitung [2].

Im Jahre 1990 wurden allein in den USA 300 000 Tonnen Ethanolamin hergestellt, hauptsächlich durch Umsetzung von Ethylenoxid mit Ammoniak. Alternativ gibt es aber auch die Möglichkeit, Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol) zu aminieren. Dies geschieht analog der Hydroaminierung eines Monoalkohols heterogenkatalysiert und unter Anwesenheit von Wasserstoff. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Erdölunabhängigkeit. Das Edukt Glykol ist auch über alternative Wege, wie z.B. der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethyloxalat und anschließender Hydrierung [13] zugänglich.

2.2 Die Hydroaminierung

2.2.1 Thermodynamische Betrachtungen

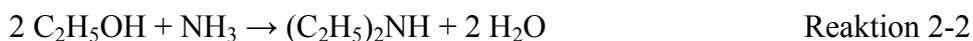
Die Aminierung von Ammoniak mit Ethanol zu Monoethylamin (MEA) findet unter Abspaltung von Wasser statt:



Die Reaktion ist thermodynamisch begünstigt; ihre Standardreaktionsenthalpie liegt bei $\Delta H^0 = -7,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ihre freie Standardreaktionsenthalpie bei $\Delta G^0 = -5,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14].

Die Bildung der höheralkylierten Amine Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA) aus Ethanol und Ammoniak sind thermodynamisch stärker begünstigt. Ihre Standardreaktionsenthalpien liegen bei $\Delta H^0 = -40,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw.

$-74,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und ihre freien Standardreaktionsenthalpien bei $\Delta G^0 = -33,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $-52,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14].



Daher wird bei steigender Temperatur die Bildung von Monoethylamin bevorzugt, während bei niedrigeren Temperaturen die Selektivitäten von Di- und Triethylamin höher liegen, wie Berechnungen von Rausch [15] für die Gasphasenhydroaminierung unter der Annahme einer konsekutiven, d.h. schrittweisen Bildung der Ethylamine und einem Ethanol – Ammoniak-Verhältnis von 1 : 3 bei einem Gesamtdruck von 1 bar zeigen (Abbildung 2-2).

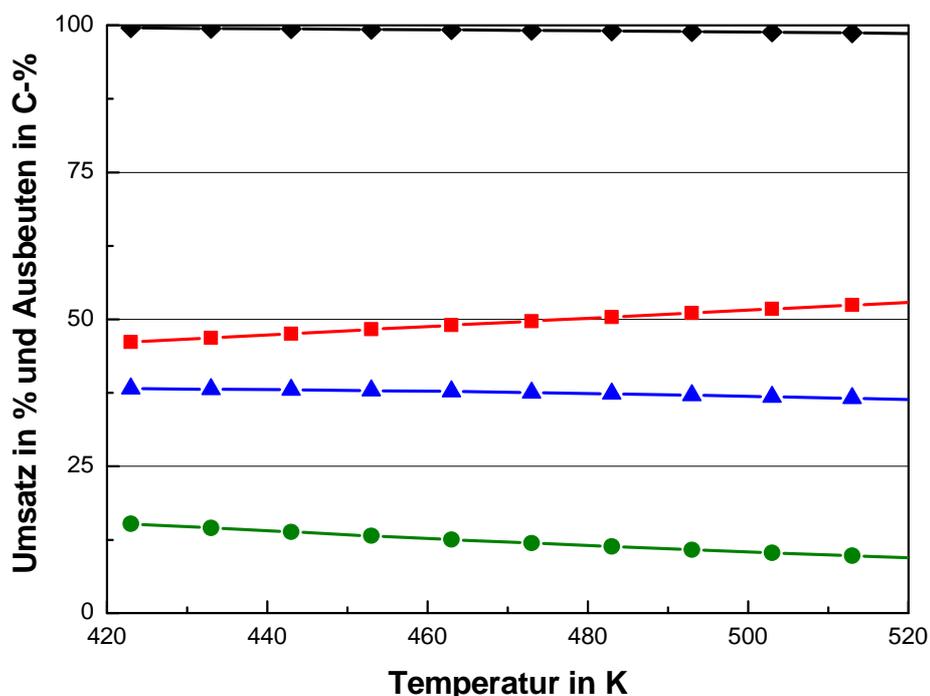


Abbildung 2-2: Gleichgewichtsverteilung der Amine (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) und Umsatz von Ethanol (◆) in der Gasphase als Funktion der Temperatur [15].

Von Biquiza [16] durchgeführte Berechnungen (Abbildung 2-3) zeigen die Ausbeuten der Ethylamine und den Umsatz an Ethanol einer Flüssigphasenhydroaminierung als Funktion von der Temperatur und gehen ebenfalls von einer konsekutiven Bildung der Ethylamine, sowie von einem Ethanol – Ammoniak-Verhältnis von 2 : 1 aus. Der Partialdruck von Wasserstoff liegt bei 10 bar.

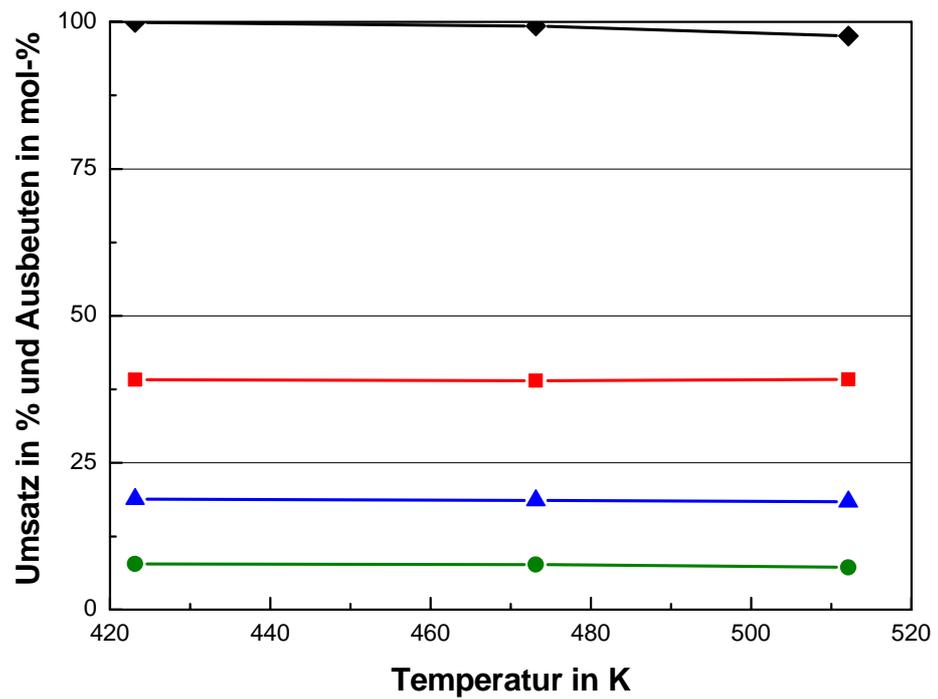


Abbildung 2-3: Gleichgewichtsverteilung der Amine (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) und Umsatz von Ethanol (◆) in der Flüssigphase als Funktion der Temperatur [16].

Auch zeigte Biquiza [16] die Gleichgewichtsverteilungen in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks bei einer Temperatur von 473 K (Abbildung 2-4).

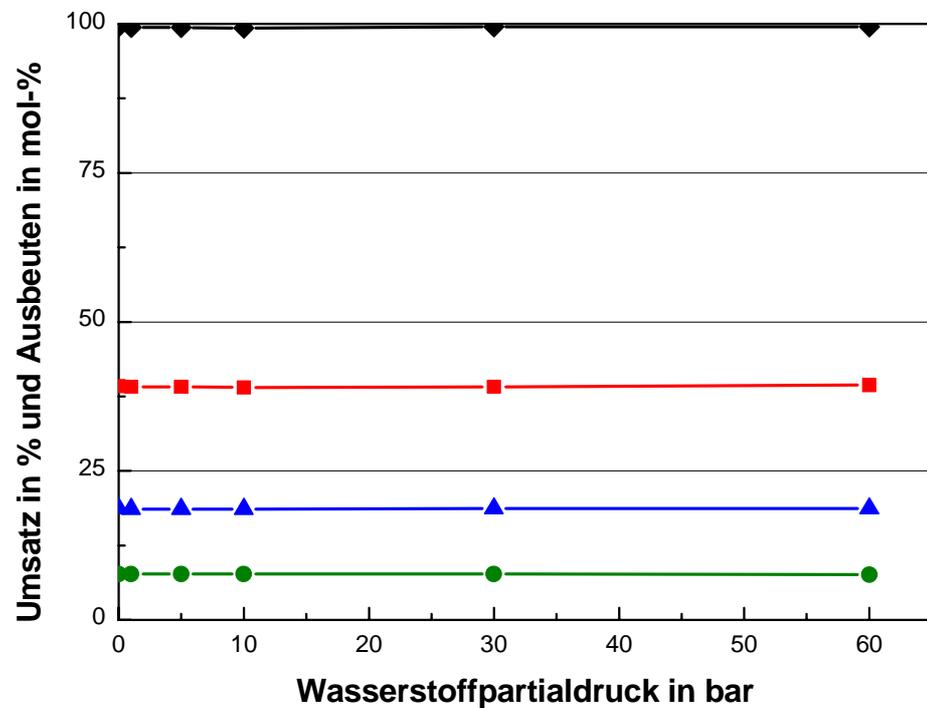


Abbildung 2-4: Gleichgewichtsverteilung der Amine (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) und Umsatz von Ethanol (◆) in der Flüssigphase als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks bei 473 K [16].

Die Graphen zeigen, dass der Gleichgewichtsumsatz und die Gleichgewichtsausbeuten in der Flüssigphase im gezeigten Bereich nicht sehr stark vom Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur beeinflusst werden.

2.2.2 Folge- und Nebenreaktionen

Dialkylamin und Trialkylamin

Bei der Hydroaminierung eines Alkohols mit Ammoniak wird ein primäres Amin gebildet. Bei diesem sind weitere Alkylierungen zum sekundären und tertiären Amin möglich.

Ein Hinweis auf die konsekutive Bildung der Ethylamine geht aus Untersuchungen von Sewell [17] hervor. So zeigte eine Erhöhung der gewichtsbezogenen Raumgeschwindigkeit WHSV (weight hourly space velocity)¹ und damit einhergehend eine Verkürzung der Kontaktzeit in der Gasphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak, dass die Selektivität von Monoethylamin zunimmt, während die Selektivitäten von Diethylamin und Triethylamin abnehmen und gegen Null tendieren. Daraus wurde der Schluss gezogen, dass zunächst nur Monoethylamin als Primärprodukt gebildet wird und erst dann aus diesem das Diethyl- und das Triethylamin. In der Abbildung Abbildung 2-5 ist ebenfalls zu sehen, dass sich die Ausbeuten bei ausreichender Kontaktzeit den thermodynamischen Gleichgewichtsausbeuten annähern.

Es sind aber auch eine Vielzahl an weiteren Folge- und auch Nebenreaktionen bei der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak möglich, die gerade in der Gasphasenreaktion zu beobachten sind. Obwohl diese nur im geringen Maße bei der Flüssigphasenreaktion zu finden sind, soll im Folgenden auf sie eingegangen werden.

¹ $WHSV [g / g_{Kat} h] = \frac{Eduktmassenstrom [g / h]}{Katalysatormasse [g_{Kat}]}$

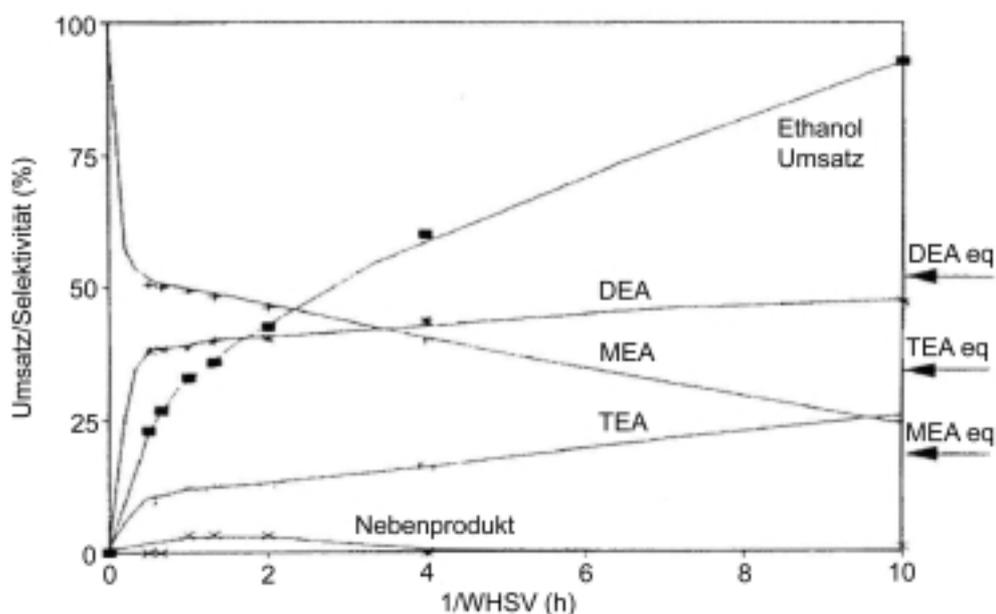
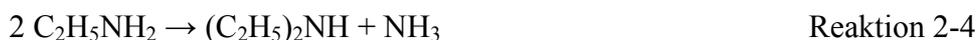


Abbildung 2-5: Einfluss der Kontaktzeit auf den Umsatz an Ethanol und die Selektivitäten der Ethylamine (Co/SiO_2 ; $T = 453 \text{ K}$; $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 2 : 10$), sowie die Gleichgewichtsausbeuten der Amine (Index: eq) [17].

Disproportionierung

Disproportionierungen von Edukt- und Produktaminen können ebenfalls Einfluss auf die Selektivitäten der Amine nehmen. Bei der Gasphasenumsetzung von Monoethylamin an porösem Kupfer im Temperaturbereich von 478 K bis 529 K konnten folgende Disproportionierungsreaktionen zu Ammoniak, Di- und Triethylamin beobachtet werden [18]:



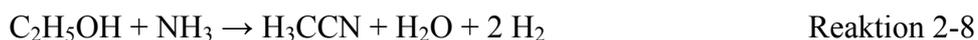
Fragmentierung

Zusätzlich wurden Fragmentierungsreaktionen beobachtet. Monoethylamin reagiert an porösem Kupfer unter Bildung von Ethan und Ethen [18]:



Nitrile

Eine weitere der Nebenreaktionen ist die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak zu Acetonitril. Aufgrund der Hydrier-/Dehydriereigenschaften der eingesetzten Metallkatalysatoren bei der Hydroaminierung kann das gebildete Amin direkt reduziert werden und Acetonitril entsteht:



Die Gesamtreaktion der Acetonitrilbildung aus Ethanol und Ammoniak (Reaktion 2-8) ist endotherm ($\Delta H^0 = 112,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) und exergonisch ($\Delta G^0 = 47,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [14]. Somit bekommt sie erst bei höheren Temperaturen Bedeutung. Ferner ist eine signifikante Abhängigkeit dieser Reaktion von der Wasserstoffanwesenheit zu beobachten. Mit steigendem Wasserstoffpartialdruck verschiebt sich die Acetonitril-Bildung zu höheren Temperaturen (Abbildung 2-6).

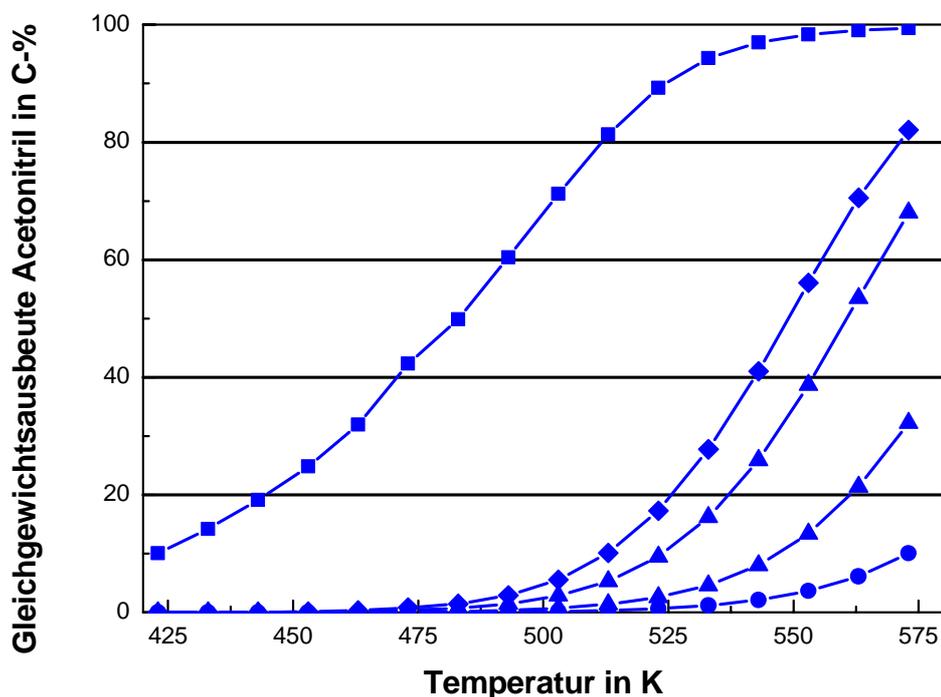
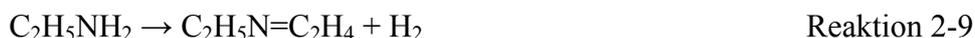


Abbildung 2-6: Gleichgewichtsausbeuten von Acetonitril in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks bei einem Gesamtdruck von 1 bar (H_2 -Anteil: 0 bar: ■; 0,14 bar: ◆; 0,2 bar: ▲; 0,4 bar: ▼; 0,8 bar: ●) [15].

Enamine und Imine

Zusätzlich kann das gebildete Amin am Hydrier-/Dehydrierkatalysator zum Enamin bzw. Imin reduziert werden. So wurde bei der Gasphasenreaktion von Monoethylamin an porösem Kupfer Diethylimin gefunden [18]:



Diese Reduktion wird ebenfalls wie die Nitrilbildung in Anwesenheit von Wasserstoff stark zurückgedrängt.

Ether

Es kann auch die Bildung von Diethylether aus der Hydroaminierung von Ethanol erfolgen [17], [19]:



Obwohl von der Reaktion bekannt ist, dass sie durch saure Metalloxide katalysiert wird, wurde keine Etherbildung bei der Reaktion ausschließlich mit Trägermaterial (SiO_2 mit Oberflächen-SiOH-Gruppen) beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass das Metall die Reaktion katalysiert [19].

Aldehyde

Die Dehydrierung des eingesetzten Alkohols zum Aldehyd ist aufgrund der Dehydrier-/Hydriereeigenschaften des Katalysators ebenfalls gegeben. So konnte bei der Hydroaminierung von Ethanol in der Reaktionslösung Acetaldehyd (Ethanal) nachgewiesen werden. Der Acetaldehyd ist nun in der Lage eine durch anwesende Amine basenkatalysierte Aldolkondensation einzugehen und Croton- und Sorbinaldehyd zu bilden [5].

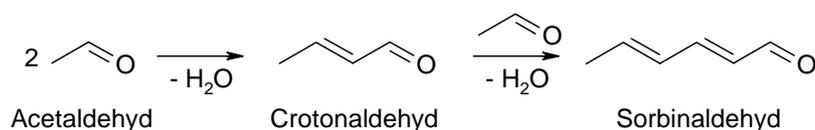


Abbildung 2-7: Aldolkondensation.

Bei der Flüssigphasenreaktion unter Anwesenheit von Wasserstoff sind jedoch diese Nebenreaktionen praktisch nicht zu beobachten, da der Wasserstoff diese inhibiert. Hauptsächlich wird das Primärprodukt Monoethylamin gebildet, sowie

daraus Di- und Triethylamin. In einer flüssigen Reaktionsphase liegen andere Bedingungen vor, als in einer gasförmigen Reaktionsphase (siehe 2.4.4). Dies hat ebenfalls Einfluss auf die Nebenreaktionen.

2.2.3 Produktspektrum der Hydroaminierung von Diolen

Die Hydroaminierung eines Diols (am Beispiel Ethylenglykol) ist ähnlich der Hydroaminierung von Ethanol. Jedoch ist aufgrund der zusätzlichen Hydroxylgruppe eine erheblich größere Vielfalt an potentiellen Produkten möglich.

Zum einen ist die Weiterreaktion des Monoethanolamins mit Glykol zu Diethanolamin (DEA) und Triethanolamin (TEA) möglich:



Allerdings kann das entstandene Primärprodukt Ethanolamin auch mit weiterem Ammoniak zu Ethylendiamin umgesetzt werden:



Zusätzlich kann sowohl das Ethanolamin, als auch das Glykol mit den entstandenen Aminen reagieren. So entsteht beispielsweise das Hydroxyethylethylendiamin (HEDA):

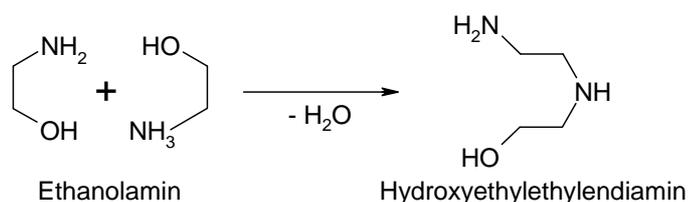


Abbildung 2-8: Bildung von Hydroxyethylethylendiamin aus Ethanolamin.

Da das Produkt Ethanolamin reaktiver ist als das Edukt Glykol, ist ein breiteres Produktspektrum bis hin zu Oligomeren und gar Polymeren möglich [20].

Des Weiteren sind auch noch Cyclisierungsreaktionen möglich, gezeigt am Beispiel der Bildung von Piperazin durch intramolekulare Hydroaminierung von

Hydroxyethylethylendiamin. Diese Reaktion wird bei geringen Ammoniakkonzentrationen favorisiert [20]:

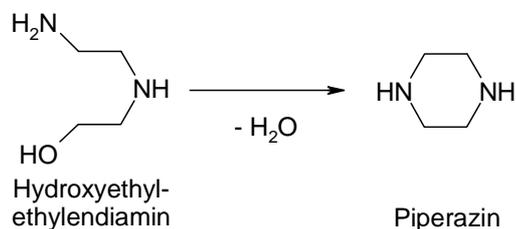


Abbildung 2-9: Piperazinbildung als Beispiel für eine intramolekulare Hydroaminierung.

Somit entsteht Piperazin über die Bildung von Hydroxyethylethylendiamin durch Dimerisierung von Ethanolamin [20]:

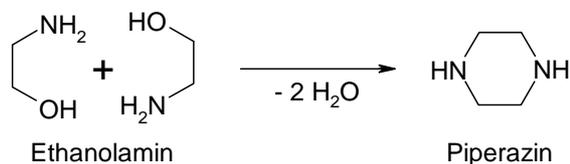


Abbildung 2-10: Piperazinbildung durch Dimerisierung von Ethanolamin.

Zusätzlich tritt bei höheren Temperaturen auch die Dehydrierung der Cyclen zu Aromaten auf [21]:

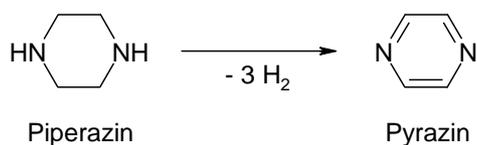


Abbildung 2-11: Bildung von Pyrazin durch Dehydrierung von Piperazin.

Aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten zwischen den OH- und NH-Funktionen ergibt sich für die Hydroaminierung von Glykol mit Ammoniak ein großes Produktspektrum, wovon alle möglichen Produkte, die bis zu drei Einheiten Ethanol enthalten in Abbildung 2-12 zusammengefasst sind. Auf die polymeren Produkte mit vier und mehr Einheiten Ethanol wird an dieser Stelle aufgrund der großen Vielfältigkeit verzichtet.

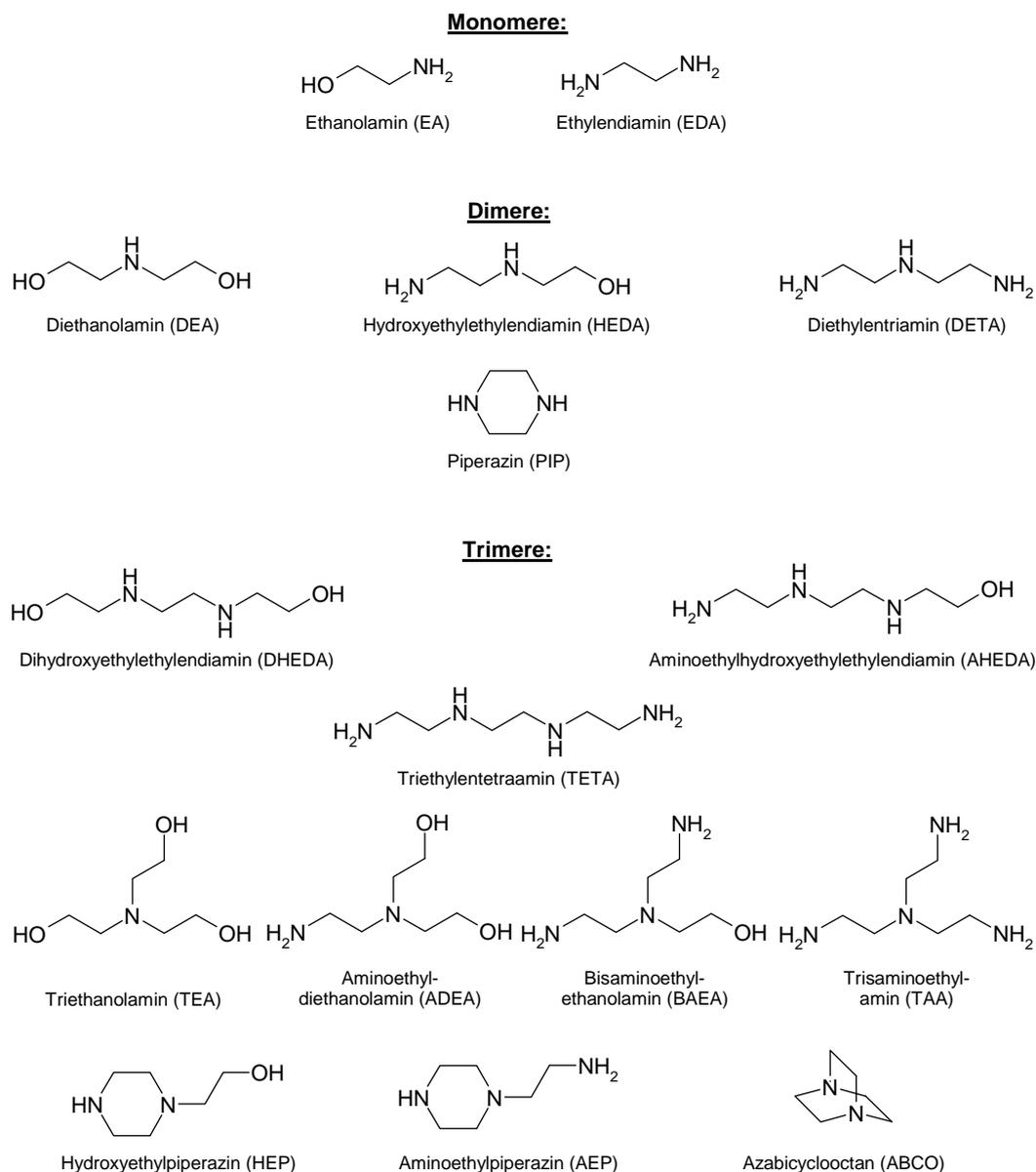


Abbildung 2-12: Produktspektrum der Hydroaminierung von Glykol (höherer Polymerisierungsgrad ist nicht mehr abgebildet).

Das Produktspektrum wird zusätzlich noch erweitert, da die in Kapitel 2.2.2 genannten Neben- und Folgereaktionen ebenfalls möglich sind. Durch die zusätzliche Hydroxylgruppe liefern diese im Vergleich zur Hydroaminierung von Ethanol ein komplexeres Nebenproduktspektrum.

2.3 Reaktionsmechanismus

In der Literatur ist zur Diskussion über den Mechanismus der Hydroaminierung einiges zu finden. Mechanismusvorschläge, wie der von Popov [22] aus dem

Jahre 1952 gelten als sehr unwahrscheinlich. Er ging von der Bildung eines Alkens als Zwischenprodukt durch Dehydratisierung des Alkohols aus. Da die nachfolgende Alkenaminierung jedoch ein stark geschwindigkeitslimitierender Faktor ist, wird diese Annahme jedoch kaum für möglich gehalten.

Heutige Vorstellungen basieren auf der Annahme von Schwoegler und Adkins [4] aus dem Jahre 1939, nach der ein Aldehyd bzw. ein Keton als Zwischenprodukt gebildet wird. Dieses reagiert mit Ammoniak unter Wasserabspaltung weiter zu einem Imin, welches anschließend zum entsprechenden Amin hydriert wird.

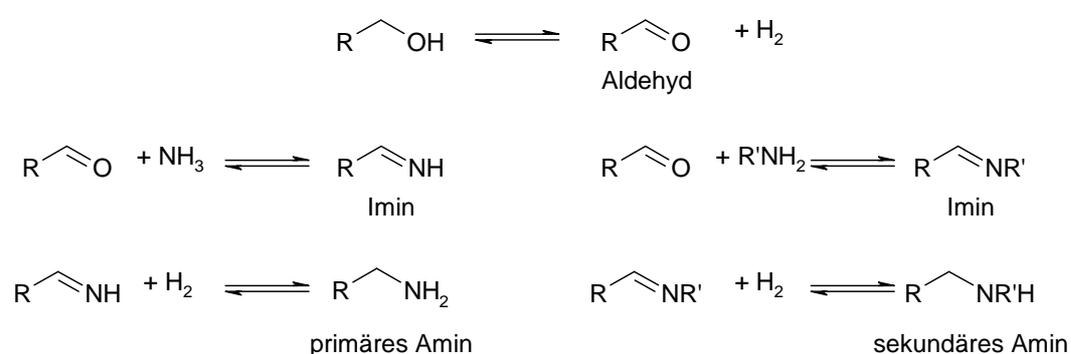


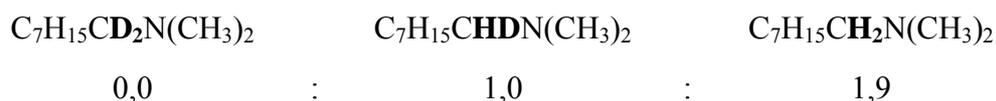
Abbildung 2-13: Mechanismus nach Schwoegler und Adkins, 1939 [4].

Das sekundäre Amin wird ebenfalls über diese drei Schritte gebildet, jedoch versagt dieser Mechanismus bei der Bildung tertiärer Amine, da keine Iminbildung möglich ist.

Fast alle in jüngerer Vergangenheit diskutierten Mechanismen gehen von der Annahme aus, dass die Bildung der Amine konsekutiv verläuft. Erst aus dem primären Amin entsteht das sekundäre Produkt. Auch wird als erster Schritt die α -Wasserstoff-Abstraktion des Alkohols angenommen. Veränderungen sind darin zu finden, dass der Aldehyd nicht frei, sondern katalysatorgebunden vorliegt.

So führten Kliger *et al.* [23] Experimente zur Kinetik und zum Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von *n*-Oktanol ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$) und α,α -Dideuterooktanol ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CD}_2\text{OH}$) mit Ammoniak an geschmolzenem Eisen-Katalysator durch. Diese zeigten, dass die Oberflächenreaktion der α -Wasserstoff-Abstraktion der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist.

Experimente von Baiker *et al.* [5] aus dem Jahr 1983 bestätigen dies. Ein 1:1-Gemisch aus *n*-Oktanol und α,α -Dideuterooktanol reagierte in einem Gasphasenexperiment mit Dimethylamin an Cu/Al₂O₃-Katalysatoren bei 443 K in Wasserstoffatmosphäre mit einem Umsatz von 20 % zu einem Produktgemisch mit folgendem Verhältnis:



Das Fehlen von $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist ein Hinweis auf die α -Wasserstoff-Abstraktion. *n*-Oktanol reagiert 1,9 mal schneller als α,α -Dideuterooktanol, was dem kinetischen Isotopeneffekt der Dehydrierung von Alkoholen entspricht [24] und erlaubt den Schluss, dass die α -Wasserstoff-Abstraktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Da auch der Aldehyd in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden konnte, wurde dieser als Zwischenprodukt vermutet. Zugabe von Oktanal in die Reaktionsmischung einer weiteren Versuchsdurchführung zeigte jedoch eine Verringerung des Alkoholumsatzes und der Aminaussbeuten. Für den Fall, dass der Aldehyd Zwischenprodukt ist, sollte dies eigentlich zu einer Erhöhung führen. Folglich ist zu interpretieren, dass es sich beim Aldehyd um ein inhibierendes Nebenprodukt zu handeln scheint.

Die Reaktion wurde ebenfalls in der Flüssigphase untersucht. Im Unterschied zur Gasphasenreaktion wurde die Bildung von Enaminen beobachtet. Das Ausbleiben der Enaminbildung in der Gasphasenreaktion liegt laut den Autoren am kleineren Verhältnis der Partialdrücke von Dimethylamin und Wasser in der Gasphase. Zwischen Gasphasen- und Flüssigphasenreaktion wurden insgesamt unterschiedliche Kinetiken beobachtet, jedoch liegt der gleiche Mechanismus vor.

Aufgrund ihrer Ergebnisse postulierten Baiker *et al.* [5] den in Abbildung 2-14 dargestellten Mechanismus.

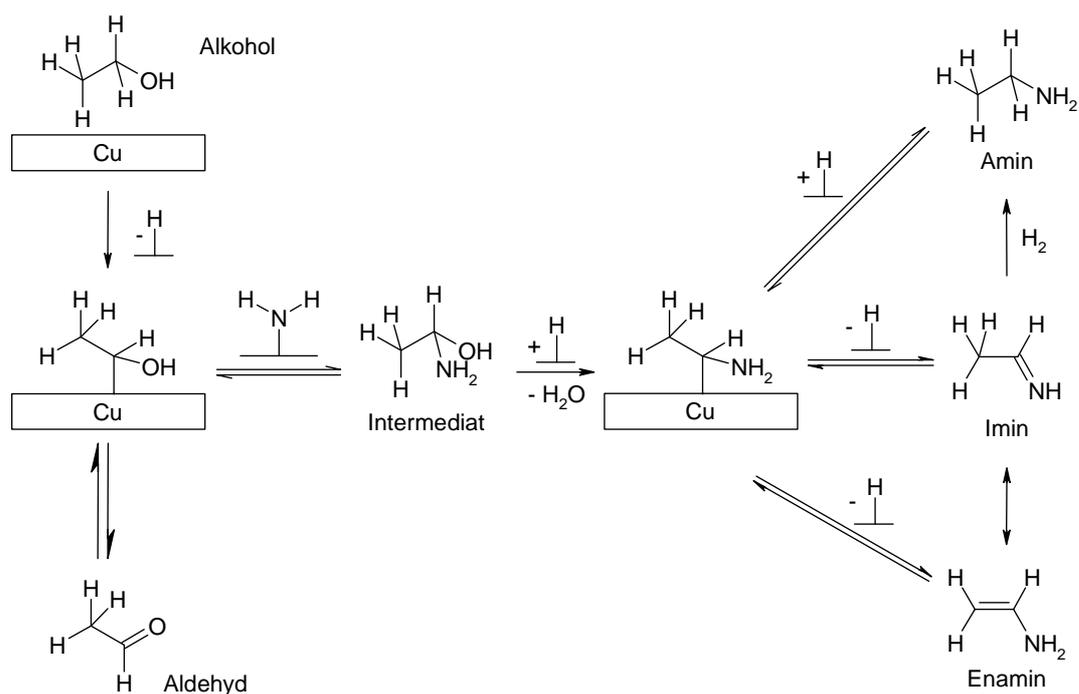


Abbildung 2-14: Mechanismus der Hydroaminierung nach Baiker *et al.*, 1983 [5].

Der Alkohol (in der Abbildung am Beispiel Ethanol gezeigt) chemisorbiert unter Abspaltung eines α -Wasserstoffatoms an der Metalloberfläche. Die Desorption dieser Spezies führt zur Bildung des Aldehyds, was dessen Anwesenheit in der Reaktionsmischung erklärt. Die adsorbierte Spezies ist in der Lage mit einem ebenfalls unter Wasserstoffabspaltung adsorbierten Ammoniakmolekül ein Aminol-Intermediat zu bilden.

Dieses Intermediat kann nun erneut an der Metalloberfläche adsorbieren, diesmal unter Abspaltung der Hydroxylgruppe. Nun wird unter Eliminierung von Wasserstoff das entsprechende Imin, bzw. das tautomere Enamin gebildet. Die Anwesenheit von Wasserstoff erlaubt eine direkte Hydrierung des Imins bzw. des Enamins zum Alkylamin.

Problematisch an diesem Mechanismus ist die Tatsache, dass in keiner Untersuchung das Aminol-Intermediat gefunden werden konnte, was die Autoren mit einer zu geringen Gleichgewichtskonzentration erklären.

Jones *et al.* [6], [7] haben im Jahre 1994 isotopenmarkierte Verbindungen in Hydroaminierungsreaktionen umgesetzt und sind dabei zu Ergebnissen

gekommen, die im Widerspruch zum Baiker-Mechanismus stehen. So wurde von ihnen ein neuer Mechanismus postuliert.

Bei der Untersuchung der Aminierung von Ethanol über Ni/SiO₂- und Co/SiO₂-Katalysatoren bei 383 bis 453 K wurden kinetische und isotopenmarkierte Studien mit [³H]-Wasserstoff, [³H]-Ammoniak, [1-³H]-Ethanol, [G-²H]-Ethanol (generell ²H-markiertes Ethanol), [1-¹³C]-Ethanol, [1-¹³C]-Ethylamin und [¹⁵N]-Ammoniak durchgeführt.

[³H]-Ammoniak wurde in inerter und in H₂-Atmosphäre adsorbiert, es fand jedoch kein H-Isotopenaustausch statt.

[1-³H]-Ethanol setzt sich in Inertatmosphäre mit geringem Umsatz zu Ethanal um, wobei Wasserstoffisotopenaustausch beobachtet wurde. Dies belegt das Erfolgen der α-Wasserstoff-Abstraktion, die auch in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert zu sein scheint. In Wasserstoffatmosphäre ist keine Ethanalbildung und kein Isotopenaustausch zu beobachten.

Die Umsetzung von Diethylamin mit [¹⁵N]-Ammoniak in Wasserstoffatmosphäre zeigt keinen Stickstoffaustausch und somit keine Disproportionierungsreaktionen.

Bei der Reaktion von [1-³H]-Ethanol mit Ammoniak wurden nur unmarkierte Amine gefunden.

Wurde [G-²H]-Ethanol umgesetzt, so war ein Isotopenaustausch an beiden Kohlenstoffatomen des Alkohols zu beobachten, während die Produktamine weitgehend isotopenfrei waren. Daraus wurde geschlossen, dass die Ethylenaminbildung ebenfalls einem Isotopeneffekt unterliegt.

Nichtmarkiertes Ethanol wurde mit Ammoniak in [³H]-Atmosphäre umgesetzt. Nicht umgesetztes Ethanol war nicht markiert, während Amine in allen Positionen markiert waren. Der Einbau von Isotopen in Methylgruppen fand erst bei höherem Umsatz statt.

Diese Beobachtungen ließen Jones *et al.* [6] den in Abbildung 2-15 dargestellten Mechanismus vorschlagen.

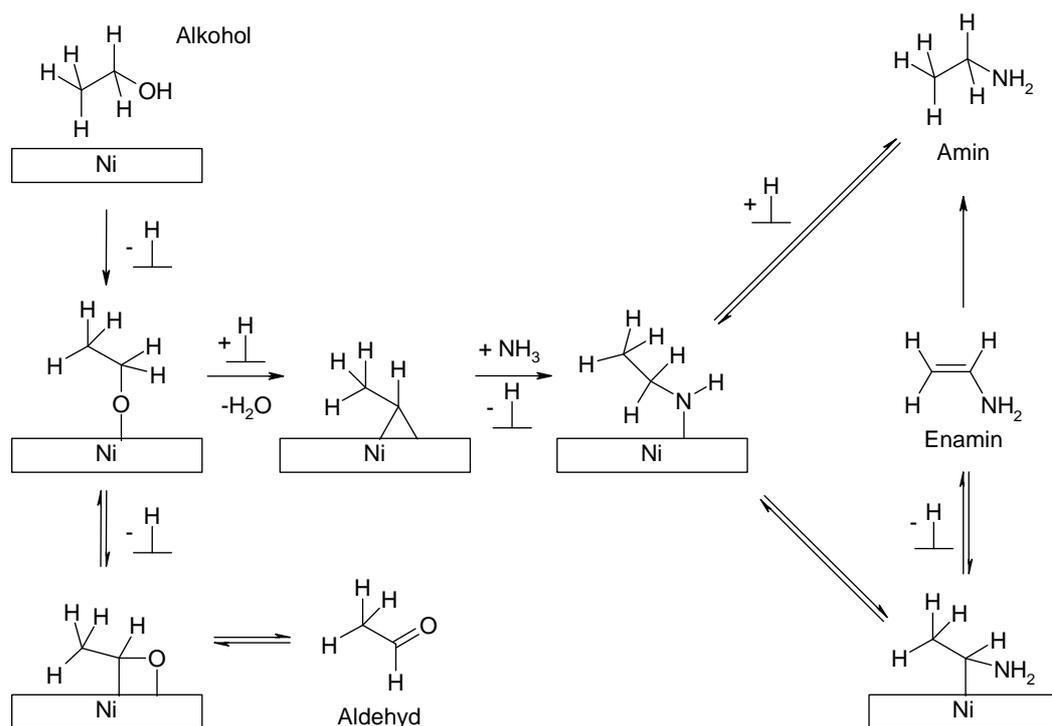


Abbildung 2-15: Mechanismus der Hydroaminierung nach Jones *et al.*, 1994 [6].

Bei der Adsorption des Alkohols auf die Metalloberfläche ist die O-H-Bindung am leichtesten zu dissoziieren, sodass eine über ein Sauerstoffatom chemisorbierte Spezies entsteht.

Durch α -Wasserstoff-Abstraktion und Desorption entsteht als Nebenprodukt der Aldehyd. Die Anwesenheit von adsorbiertem Wasserstoff verschiebt das Gleichgewicht dieser Nebenreaktion auf die Seite der Ethoxyspezies.

Nun ist zusätzlich zur Abstraktion des α -Wasserstoffatoms auch die Abspaltung des Sauerstoffatoms möglich, sodass die adsorbierte Spezies mit dem α -Kohlenstoffatom zweifach an die Metalloberfläche gebunden werden kann. Dabei wird Wasser abgespalten.

Der Ammoniak ist in der Lage, mit dieser Spezies reagieren. Es entsteht ein Zwischenprodukt, welches mit dem Stickstoffatom an die Metalloberfläche gebunden ist. Dieses steht im Gleichgewicht mit dem Produkt Amin und dem Nebenprodukt Enamin, welches durch den anwesenden Wasserstoff aber zum Amin hydriert wird. Ebenfalls unterdrückt der Wasserstoff im Allgemeinen die

Enaminbildung, da durch sonstige Abspaltung eines Wasserstoffatoms das Gleichgewicht auf der Seite der stickstoffgebundenen Spezies liegt.

Die Bildung der höheralkylierten Amine ist wie beim durch Baiker *et al.* [5] postulierten Mechanismus konsekutiv. Jedoch versagt in Bezug auf die Bildung tertiärer Amine der Jones-Mechanismus aufgrund der stickstoffgebundenen Spezies.

Da sowohl der von Baiker *et al.* [5] als auch von Jones *et al.* [6] aufgestellten Mechanismus zur Aminierung von Alkoholen plausibel klingen, führten Cheng *et al.* [8] im Jahre 2002 Berechnungen mit Hilfe der *ab initio* Dichtefunktionaltheorie (DFT)² durch. Diese zeigten, dass der Baiker-Mechanismus der plausiblere ist, jedoch in einem realen System durchaus beide Mechanismen gleichzeitig ablaufen können.

Für den Mechanismus der Hydroaminierung von Diolen ist in der Literatur weniger zu finden. Fischer *et al.* [20] veröffentlichten im Jahre 1997 einen Vorschlag, der auf dem Baiker-Mechanismus basiert. Die Reaktion vom Diol zum Aminol erfolgt dort wie zuvor gezeigt, und erst dann folgt eine Weiterreaktion zum Diamin. Ebenfalls wird die α -Wasserstoff-Abstraktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen [25].

2.4 Einflussparameter bei der Hydroaminierung

2.4.1 Katalysatorwahl

Für die Aminierung von Alkoholen lassen sich die potentiellen Katalysatoren in zwei Klassen unterteilen: Einerseits die geträgerten Metallkatalysatoren mit ihren Hydrier-/Dehydriereeigenschaften, sowie Metalloxide mit ihrer Azidität [11].

Als Metalle für geträgerte Katalysatoren eignen sich insbesondere Kobalt, Chrom, Kupfer, Natrium, Zinn, Nickel, Molybdän, Antimon, Mangan, Ruthenium, Palladium, Rhenium und Iridium [26]. Für einige Katalysatoren wurden

² Methode der statistischen Physik zur Berechnung elektronischer Strukturen.

Promotoren wie Phosphorpentoxid und Ammoniumvanadat eingesetzt. Diese Katalysatoren wurden zur Herstellung von Aminen im Bereich C_2 bis C_{25} benutzt. Dabei wurden Umsätze bis 100 % und Selektivitäten bis 97 % erreicht. Auch Mischungen von Metallen scheinen gute Katalysatoren zu ergeben, wie beispielsweise ein Nickel-Rhenium-Katalysator [27]. Kupfer, Nickel und Kobalt scheinen jedoch für die industrielle Anwendung am besten geeignet zu sein: Baiker und Richarz [28] untersuchten in Testreihen mit gleichbleibenden Bedingungen die Aminierung von Dodekanol mit Dimethylamin an unterschiedlichen Katalysatoren. Es konnte gezeigt werden, dass geträgertes Kupfer für die Aminierung die beste Aktivität (> 60 %) und Selektivität (> 90 %) zum Produkt N,N-Dimethyldodecylamin aufweist. Geträgertes Kobalt besitzt eine gute Selektivität (> 60 %), aber keine so hohe Aktivität (> 40 %), während Nickel zwar eine gute Aktivität (> 60 %), jedoch keine allzu große Produktselektivität (> 60 %) aufweist. Andere Metalle wie Rhodium, Ruthenium, Palladium und Platin lieferten keine ausreichenden Ergebnisse. Der Grund, warum Kupfer eine so hohe Aktivität und Selektivität gegenüber anderen Metallen aufweist, liegt an seiner niedrigen Tendenz zur C-C-Bindungsspaltung bei Aminierungsbedingungen [28].

Sinterung

Baiker und Richarz [28] führten Langzeitversuche zur Aminierung von Dodekanol mit Dimethylamin durch. Selbst nach 1000 Stunden betrug der Verlust an Aktivität und Selektivität des Cu/Kieselgel- bzw. Cu/Al₂O₃-Katalysators nur 2 %. Jedoch zeigt sich an einem Cu/Kaolin-Katalysator ein Aktivitätsverlust von 95 % auf 65 %. Mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie konnte nachgewiesen werden, dass der Aktivitätsverlust auf Sinterung des Kupfers zu größeren Partikeln zurückzuführen ist.

Als zwei semiempirische Größen sind die sogenannten Hüttig- und Tamman-Temperaturen definiert worden, um den Mechanismus der Sinterung mit der Schmelztemperatur in Beziehung zu setzen, da die Beweglichkeit der Atome mit der Temperatur steigt [29]. Ab der Hüttig-Temperatur – dem 0,3fachen der Schmelztemperatur - beginnen sich die Atome aus Defektstellen fortzubewegen.

Ab der Tamman-Temperatur – dem 0,5fachen der Schmelztemperatur zeigen auch die anderen Atome Mobilität. Für einige ausgewählte Metalle ergeben sich damit die in Tabelle 2-1 aufgezeigten Werte.

Tabelle 2-1: Schmelz, Tamman- und Hüttig-Temperatur für einige ausgewählte Metalle [29].

Verbindung	T_{Schmelz} [K]	T_{Tamman} [K]	T_{Hüttig} [K]
Eisen	1808	904	542
Kobalt	1753	877	526
Nickel	1725	863	518

Bei den Werten handelt es sich um Richtwerte. Für kleine Kristalle liegt die Temperatur, ab der die Mobilität beginnt niedriger, als durch die Tamman- und Hüttig-Temperatur angegeben. Auch die Morphologie hat einen Einfluss. So sind die Temperaturen für geträgerte Metallkatalysatoren und für kleine Metallcluster aufgrund der chemischen Verankerung höher [29].

Deaktivierungsprozesse

Bei der Hydroaminierung zeigt sich ein klarer Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von Wasserstoff und der Katalysatoraktivität, wie Abbildung 2-16 zeigt, die auf Arbeiten von Baiker [3] basiert. Sie zeigt den Rückgang von Umsatz und Selektivität bei der Aminierung an einem Cu/Al₂O₃-Katalysator, nach einem Ersetzen des Wasserstoffstroms durch Stickstoff. Zusätzlich ist zu erkennen, dass nach erneutem Einschalten des Wasserstoffstroms Umsatz und Selektivität zurück auf die ursprünglichen Werte gehen. Die durch Wasserstoffabwesenheit hervorgerufene Katalysatordeaktivierung ist folglich reversibel.

Ein Rückgang von Umsatz und Selektivität ist auch bei den Disproportionierungsreaktionen von Dimethylamin und Monomethylamin in Abwesenheit eines Alkohols beim Ersetzen des Wasserstoffstroms zu beobachten [30]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Ursache der reversiblen Katalysatordeaktivierung in der Wechselwirkung von Katalysatoroberfläche mit den Aminen und nicht mit dem Alkohol zu finden ist.

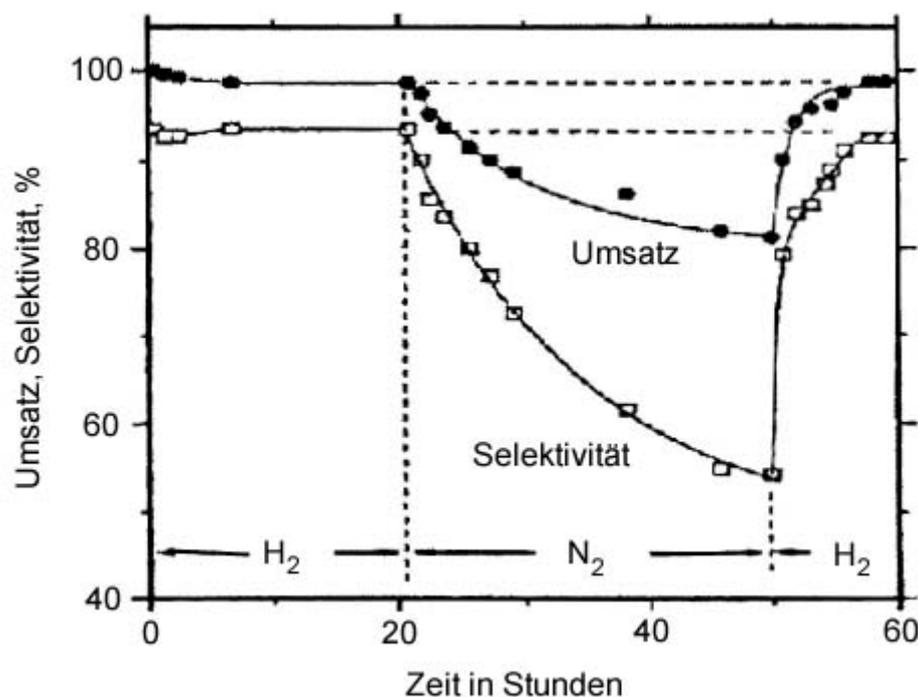


Abbildung 2-16: Katalysatordeaktivierung in Abwesenheit von Wasserstoff bei der Aminierung von 1-Dodecanol mit Dimethylamin bei 510 K an Cu/Al₂O₃ [3].

Für diese Aktivitätsverluste scheinen drei Prozesse verantwortlich zu sein [30]: die Bildung von Metallnitriden, von Metallcarbiden, sowie Kohlenstoffablagerungen. Metallnitride entstehen durch direkte Reaktion von stickstoffhaltigen Verbindungen mit der Metalloberfläche (Me), exemplarisch gezeigt für das Beispiel Ammoniak:



An Kupferkatalysatoren wurde nur die Bildung von Metallnitriden, an Nickel- und Kobaltkatalysatoren alle drei Deaktivierungsprozesse beobachtet. Schon kleine Wasserstoffmengen reichen aus, um der Nitridbildung entgegenzuwirken [30].

Aminierung von Ethanol mit Ammoniak

Ein Vergleich von Kobalt und Nickel bei der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak zeigt, dass bei gleicher Menge an Katalysator und gleichen Reaktionsbedingungen der Kobaltkatalysator einen größeren Umsatz aufweist. So erreicht ein Co/Al₂O₃-Katalysator bei 443 K einen Höchstumsatz von 64 %, welcher ein Ni/Al₂O₃-Katalysator erst bei 467 K mit 68 % erreicht und aufgrund

irreversibler Schäden ab 458 K nicht für lange Zeit halten kann [31]. Untersuchungen von Sewell *et al.* [17] mit Nickel- und Kobaltkatalysatoren auf Siliziumoxid zeigen ebenfalls das Ergebnis, dass Co/SiO₂ bei gleichen Bedingungen besser geeignet ist.

Eine Variation der Menge an Kobalt im Bereich von 10- bis 65-Gew.% auf Siliziumoxid wurde ebenfalls untersucht und es zeigte sich, dass die optimalsten Ergebnisse bei den Katalysatoren mit 20- bis 40-Gew.% Metallgehalt vorliegen [31].

Trägermaterialien

Als Trägermaterialien für die Hydroaminierung finden insbesondere Siliziumoxid, Aluminiumoxid und Alumosilikate Gebrauch, aber auch Kieselgur und Zeolith Y [17]. Dabei sind die Oberfläche, die charakteristische Porosität, die mechanische Härte und die thermische, sowie chemische Stabilität ausschlaggebend.

So untersuchten Sewell *et al.* [32] den Einfluss von Kobaltkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien auf die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak in der Gasphase. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2-2 aufgezeigt.

Tabelle 2-2: Ethanol-Umsatz bei $WHSV = 1 \text{ g}_{\text{EtOH}}/\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}$ und Monoethylamin-Selektivität interpoliert auf einen Ethanol-Umsatz von 50 % bei 9-Gew.% Kobalt auf verschiedenen Trägermaterialien ($T = 453 \text{ K}$; $p = 1 \text{ bar}$; $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 8,6 : 17,1$) [32].

Katalysator	X_{EtOH} (mol-%)	S_{MEA} (mol-%)
Co/SiO ₂	66,2	49,5
Co/ γ -Al ₂ O ₃	47,2	46,5
Co/MgO	1,7	-
Co/SiO ₂ -1 Al ₂ O ₃	65,5	50,5
Co/SiO ₂ -4 Al ₂ O ₃	52,4	51,5
Co/SiO ₂ -9 Al ₂ O ₃	41,6	52,6
Co/SiO ₂ -13 Al ₂ O ₃	36,6	64,3

Es zeigte sich, dass der Umsatz bei der Reaktion an Co/SiO_2 über $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu Co/MgO von 66 % über 47 % auf 2 % abnimmt. Ein Anstieg des Aluminiumoxidgehalts der $\text{Co/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zeigt einen Anstieg der Selektivität an Monoethylamin und eine Abnahme der Selektivität von Di- und Triethylamin. Dies liegt an der durch saures Al_2O_3 katalysierten Disproportionierung der Produktamine. Insgesamt zeigt sich, dass Siliziumoxid das effizientere Trägermaterial für die Hydroaminierung darstellt [32].

2.4.2 Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes

Obwohl der Wasserstoff bei der Hydroaminierung stöchiometrisch keine Rolle spielt, besitzt er einen starken Einfluss auf die Produktselektivitäten. Untersuchungen der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak in der Gasphase von Sewell *et al.* [17] zeigen, dass mit steigendem Wasserstoffpartialdruck sowohl der Umsatz, als auch die Selektivitäten der höheralkylierten Amine steigen (Abbildung 2-17).

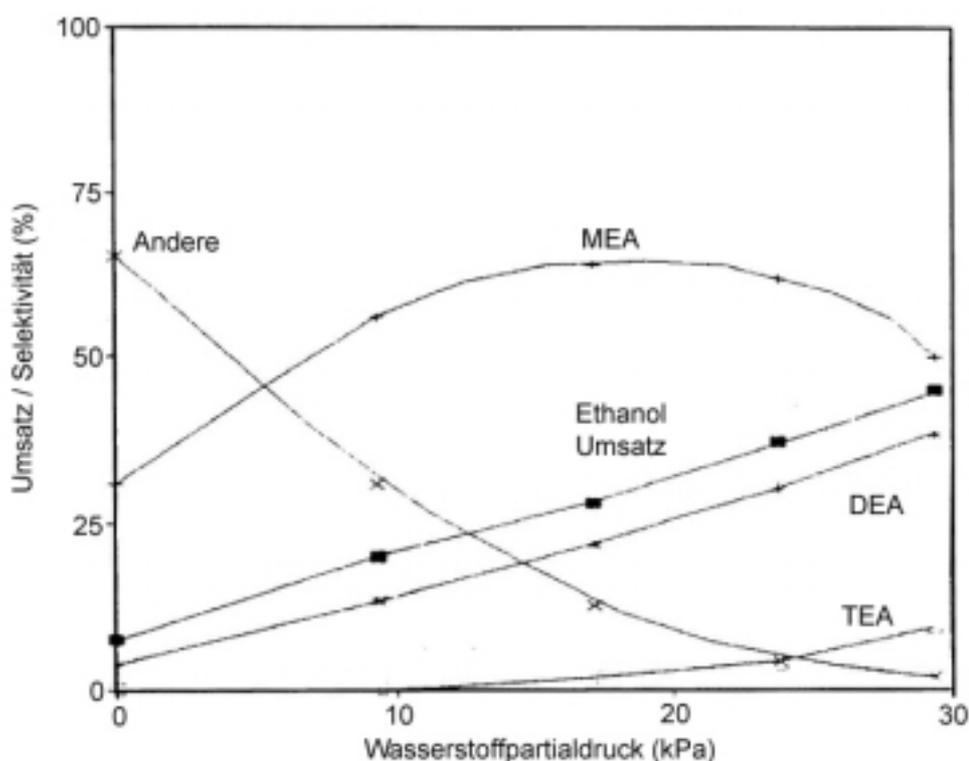


Abbildung 2-17: Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes der Gasphasenhydroaminierung von Ethanol und Ammoniak (Co/SiO_2 ; $T = 453 \text{ K}$; $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 2$; $\text{EtOH WHSV} = 0,5 \text{ g}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$; Gesamtfluss = 300 ml/min) [17].

Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Bildung der Produktamine konsekutiv über zu hydrierende Zwischenstufen erfolgt. So führt eine größere Menge Wasserstoff zu einer schnelleren Hydrierung dieser Zwischenprodukte, was die Selektivität der höheralkylierten Produkte begünstigt.

Auch Untersuchungen der Reaktion in der Flüssigphase von Biquiza [16] zeigen, dass das Maximum des Primärprodukts bei niedrigeren Wasserstoffpartialdrücken vorliegt (Abbildung 2-18).

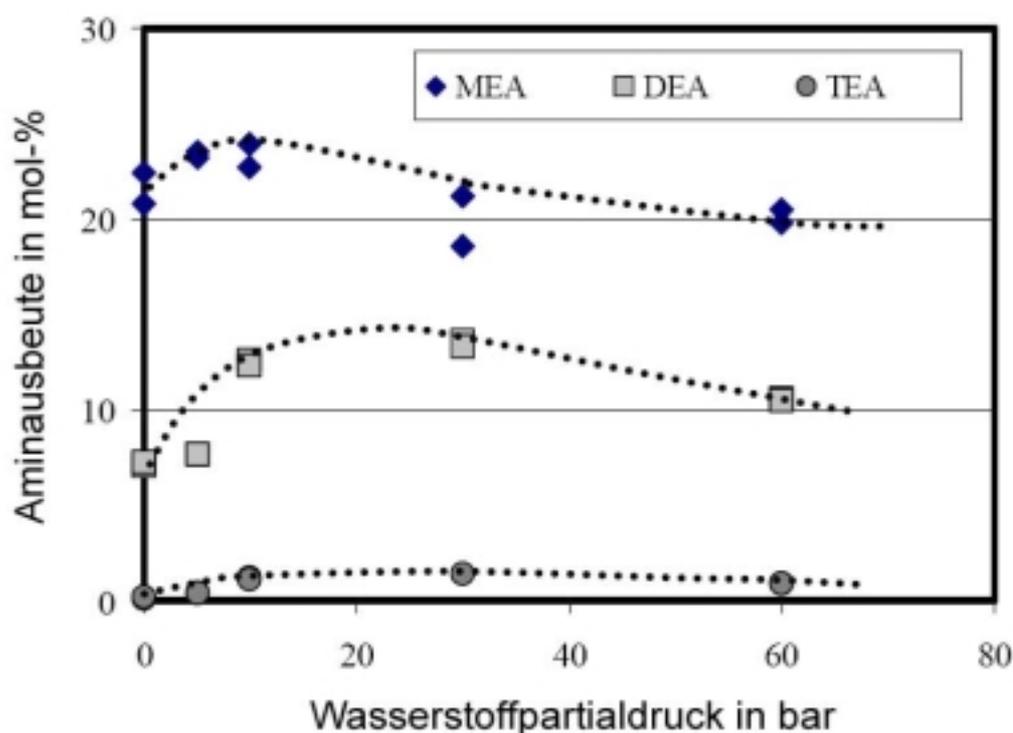


Abbildung 2-18: Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks der Flüssigphasenhydroaminierung von Ethanol und Ammoniak (10 g Co/SiO₂; T = 473 K; EtOH : NH₃ = 2 : 1; Reaktionszeit: 1 h) [16].

2.4.3 Weitere Einflussparameter

Es gibt noch weitere Einflussparameter bei der Hydroaminierung, wie die Kontaktzeit (auf die schon in Kapitel 2.2.2 eingegangen worden ist), sowie das molare Eduktverhältnis und die Temperatur.

Molares Eduktverhältnis

Durch Variation des molaren Eduktverhältnisses lassen sich die Selektivitäten der gebildeten Alkylamine beeinflussen. So führt ein Überschuss an Ammoniak bei der Hydroaminierung zur verstärkten Bildung des primären Amins, während ein

Überschuss des Alkohols die Selektivitäten der sekundären und tertiären Amine begünstigt [33]. Dies ist sehr gut in Abbildung 2-19 zu sehen, die auf Arbeiten von Sewell *et al.* [17] basiert. Die Autoren veränderten den Ammoniakanteil bei der Hydroaminierung mit Ethanol in der Gasphase in der Reaktionsmischung.

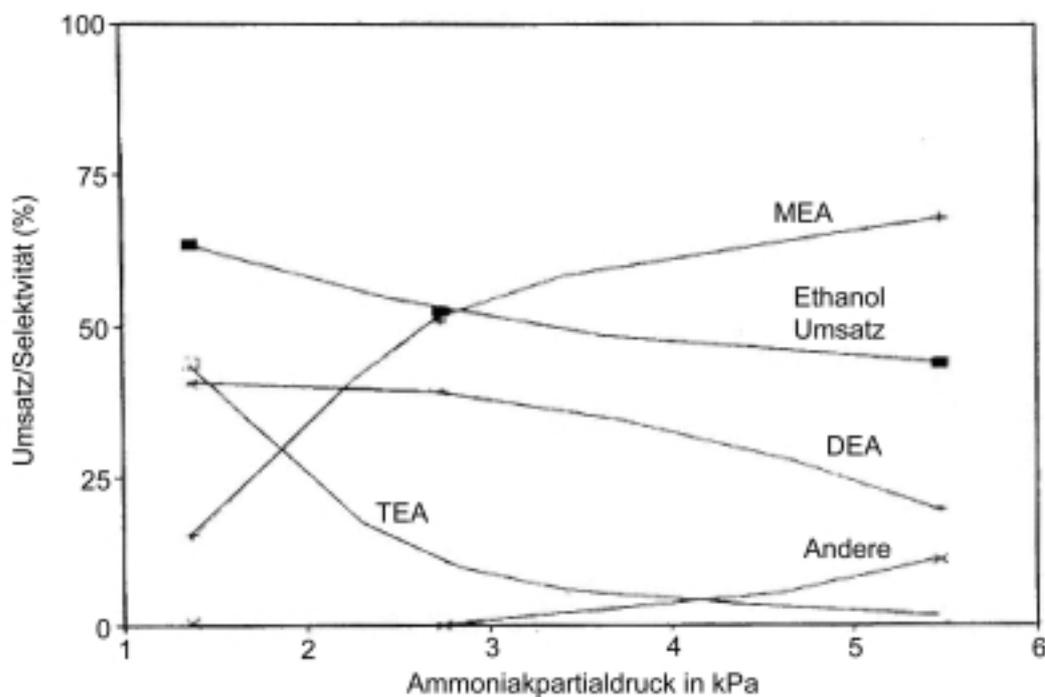


Abbildung 2-19: Einfluss des Ammoniakpartialdrucks bei der Gasphasenhydroaminierung von Ethanol (EtOH : H₂ = 1 : 10; EtOH WHSV = 0,25 g/(g_{Kat}·h); Gesamtfluss = 300 ml/min; Co/SiO₂; T = 453 K) [17].

Zusätzlich ist zu sehen, dass mit steigendem Ammoniakanteil der Umsatz an Ethanol abnimmt, was mit der verstärkten Kobaltnitratbildung (siehe 2.4.1) erklärt wurde.

Das optimale molare Eduktverhältnis ist abhängig von anderen Bedingungen, wie der Temperatur, des Gesamtdruckes, des Wasserstoffpartialdruckes, aber auch der Reaktorart [11].

Temperatur

Die für die Hydroaminierung optimale Reaktionstemperatur liegt zwischen 413 und 498 K [31]. Unterhalb davon ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroaminierung zu gering; oberhalb von 498 K wird die Bildung von Nebenprodukten zum Nachteil der Aminselektivitäten gefördert. Mit der

Temperatur steigt bei der Hydroaminierung der Umsatz an Ethanol, während die Selektivitäten der Amine sinken. Dies zeigen von Baiker und Richardz [34] durchgeführte Experimente der Hydroaminierung von Dodekanol mit Dimethylamin bei unterschiedlichen Temperaturen (Abbildung 2-20).

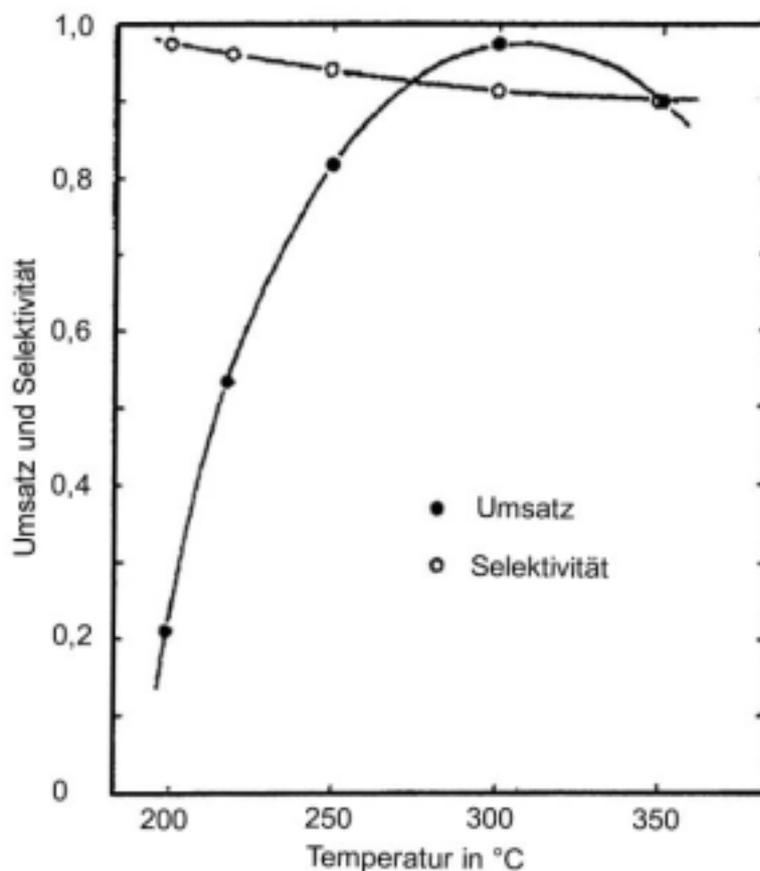


Abbildung 2-20: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Hydroaminierung von Dodekanol mit Dimethylamin an Cu/SiO₂ [34].

Bei etwa 300°C (537 K) ist ein Maximum des Dodekanolumsatzes zu erkennen. Oberhalb dieser Temperatur beginnt die Katalysatordeaktivierung, die sich ab circa 340°C beträchtlich auf den Umsatz auswirkt.

Es zeigt sich auch bei der Aminierung von langkettigen aliphatischen Alkoholen, dass die optimale Reaktionstemperatur mit der Kettenlänge ansteigt [35].

Stoffübergangslimitierungen

Biquiza [16] führte zudem Untersuchungen der Flüssigphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit durch. Es

zeigte sich, dass keine signifikante Veränderung des Ethanolumsatzes in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit bei den untersuchten Bedingungen ($H_2 : EtOH : NH_3 = 0,29 : 1 : 0,5$; $T = 473 \text{ K}$; $p(H_2) = 30 \text{ bar}$) zu beobachten ist. Dies ist ein eindeutiges Zeichen, dass diese Reaktion nicht stoffübergangskontrolliert ist, sondern kinetische Effekte die Reaktion beeinflussen [16].

2.4.4 Gasphase vs. Flüssigphase – Ein Vergleich

Die Hydroaminierung lässt sich sowohl in einer Gasphasenreaktion im Durchflussreaktor, als auch als Flüssigphasenreaktion im Autoklaven unter erhöhtem Druck durchführen. Dabei zeigen sich durchaus Unterschiede:

- In Abbildung 2-17 und Abbildung 2-18 ist zu erkennen, dass zwar sowohl in der Gasphasen-, als auch in der Flüssigphasenreaktion bei Abwesenheit von Wasserstoff der Umsatz gering ist, bei der Gasphasenreaktion aber nur Mono- und Diethylamin gebildet wird, während bei der Flüssigphasenreaktion alle drei Amine gebildet werden.
- Ebenso zeigt sich ein unterschiedliches optimales Eduktverhältnis für die kupferkatalysierte Reaktion von 1-Dodecanol mit Dimethylamin für die Flüssigphasen- und Gasphasenreaktion von Dimethylamin zu 1-Dodecanol von 1,5 bzw. 5,5 [11].
- In der Flüssigphasenreaktion von Ethanol mit Ammoniak wurden in Anwesenheit von Wasserstoff keine bei 283 K flüssigen Nebenprodukte, sondern nur Mono-, Di- und Triethylamin gefunden. Bei der Gasphasenreaktion wurden zusätzlich Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin (Diethylimin) nachgewiesen [15].
- Die Entstehung von gasförmigen Nebenprodukten (C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffe) ist bei der Flüssigphasenreaktion erheblich kleiner als bei der Gasphasenreaktion [15].
- Die Hydroaminierung in der Flüssigphase verläuft viel langsamer als in der Gasphase [15].

Laut Mallat *et al.* [11] liegen bei beiden Varianten zwar unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten, jedoch der selbe Mechanismus vor. So unterscheiden sich Diffusionskoeffizienten eines Stoffes signifikant, wenn sie durch ein Gas oder eine Flüssigkeit diffundieren. Ein Gasphasendiffusionskoeffizient liegt in der Größenordnung von 0,1 bis $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, während der Flüssigphasendiffusionskoeffizient bei etwa $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ liegt [12]. Aufgrund der langsameren Diffusion bei einer Flüssigphasenreaktion können somit Stofftransportlimitierungen häufiger auftreten. Wie Biquiza [16] aber zeigte, reichen schon Rührgeschwindigkeiten von 200 rpm aus, um dem entgegenzuwirken (siehe Kapitel 2.4.3).

Ein Vergleich der Fugazitätskoeffizienten zeigt ebenfalls Unterschiede zwischen Gasphasen- bzw. Flüssigphasenreaktion. Bei einem molaren Verhältnis von $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 = 2 : 1 : 0,2$ liegt der Fugazitätskoeffizient von Ethanol bei 473 K und 1 bar bei $\varphi^V = 0,9856$, während er bei 473 K und 50 bar einen Wert von $\varphi^L = 0,4884$ annimmt³. Die Konsequenz ist, dass eine geringere Aktivität des Ethanols in der Flüssigphase diese Reaktion verlangsamt und die somit veränderte Kinetik Einfluss auf das Produktspektrum und das ideale Eduktverhältnis besitzt.

Hinzu kommt, dass durch die zwei fluiden Phasen bei der Flüssigphasenreaktion und der geringen Löslichkeit von Wasserstoff in Ethanol die Oberflächenbedeckung von Ethanol am Katalysator höher und von Wasserstoff kleiner ist, als bei der Gasphasenreaktion. Eine Möglichkeit, diesem in der Flüssigphasenreaktion entgegenzuwirken, ist eine Druck oberhalb von 113 bar (kritische Daten von Ammoniak siehe Tabelle 7-2 in Kapitel 7.1). Es entsteht eine homogene überkritische fluide Phase, was zu einer besseren Wasserstoffverfügbarkeit auf der Metalloberfläche in der überkritischen Phase führt [36].

³ Vorhersage der Fugazitätskoeffizienten nach PSRK-Zustandsgleichung [14].

2.4.5 Reaktionsbedingungen für die Hydroaminierung von Diolen

Bei der Hydroaminierung von Diolen wie Ethylenglykol zeigen sich bei der Variation der Reaktionsparameter Ähnlichkeiten mit der Aminierung von Ethanol. So wird die Reaktion zwischen 50 und 300 bar und bei Temperaturen von 453 bis 523 K sowohl in der Gasphasen-, als auch in der Flüssigphasenreaktion durchgeführt [20]. Dabei kann sich der Ammoniak wie bei der Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase im überkritischen Zustand befinden.

Molares Eduktverhältnis

Für die Aminierung von Diolen sollte Ammoniak im Überschuss eingesetzt werden, um Cyclisierungs- und Polymerisationsreaktionen zurückzudrängen [20]. Als Ammoniak – Alkohol-Verhältnis wird in der Literatur 10 : 1 bis 100 : 1 vorgeschlagen [36], [37]. Somit wäre stärker gewährleistet, dass das Diol mit dem Ammoniak und nicht mit den entstandenen Produktaminen reagiert. Mit einem geringen Überschuss an Ammoniak gelingt die Herstellung linearer Polymere [20]. Ein zu hoher Überschuss an Ammoniak führt zu Katalysatordeaktivierung, da Diol und Ammoniak um die Belegung der Oberfläche konkurrieren [27].

Wasserstoff

Die Anwesenheit von Wasserstoff ist wie bei der Hydroaminierung von Monoalkoholen ebenso notwendig, um zum einem Katalysatordeaktivierung (siehe Kapitel 2.4.1) und Disproportionierung der Amine vorzubeugen, sowie die Bildung ungesättigter Imine bzw. Enamine (siehe Kapitel 2.2.2) zu verhindern.

Für die Hydroaminierung von Glykol mit Dimethylamin hat ein höherer Wasserstoffpartialdruck zwar keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz, jedoch drängt dieser die Bildung von Folgeprodukten zurück, was somit zu höheren Aminol-Selektivitäten führt [25]. Zusätzlich begünstigt jedoch ein hoher Wasserstoffpartialdruck die Cyclisierungsreaktionen [38].

Im Gegensatz zum starken Rückgang von Umsatz und Selektivität beim Umschalten des Wasserstoffstroms bei der Hydroaminierung von Ethanol (siehe Kapitel 2.4.1), ist bei der Diolaminierung eine viel langsamere Katalysatordeaktivierung zu beobachten [39]. Dies könnte an einer starken Adsorption des

Diols auf der Katalysatoroberfläche liegen, die somit diese vor der Reaktion mit dem Amin schützt und damit die Nitridbildung verlangsamt [39].

Temperatur

Die Abhängigkeit des Umsatzes bei der Aminierung von Glykol mit Dimethylamin und der Selektivitäten von der Temperatur ist in Abbildung 2-21 dargestellt. Die Selektivität von Dimethylmonoethanol durchläuft bei 230°C (503 K) ein Maximum. Die Selektivität des Enamins nimmt mit der Temperatur ab, während die Selektivität des Diamins mit der Temperatur zunimmt [25].

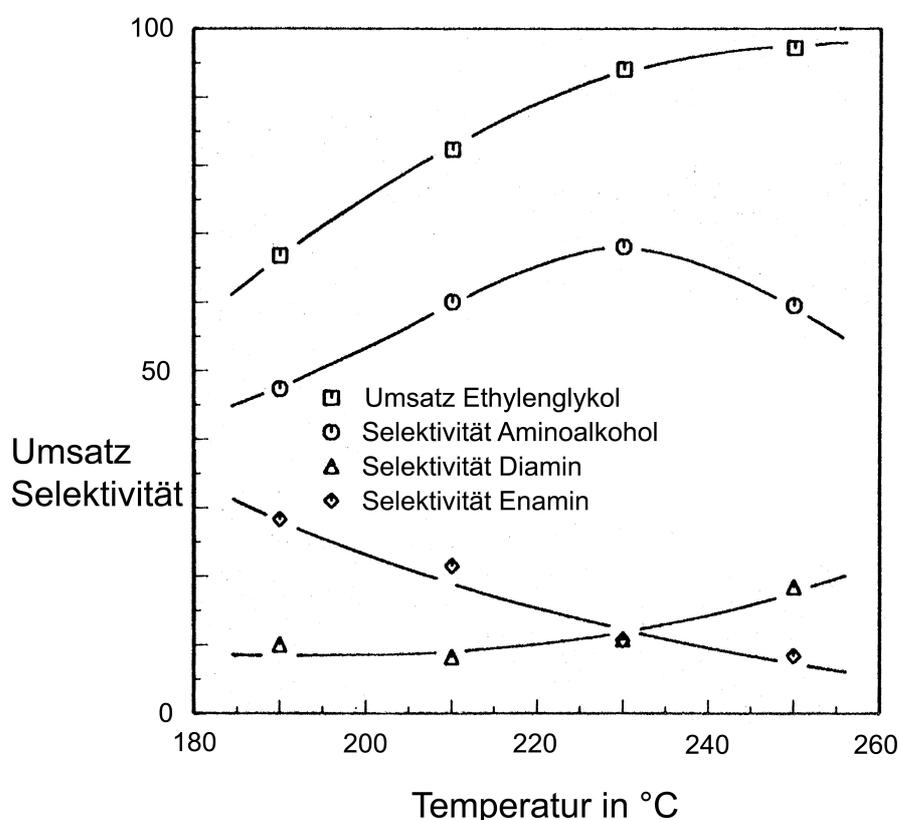


Abbildung 2-21: Einfluss der Temperatur auf Glykolumsatz und Produktverteilung (63 Gew.-% Cu; Raumzeit = $6,0 \cdot 10^4 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{kmol}^{-1}$; Glykol : Dimethylamin : H_2 = 3 : 4 : 6) [25].

Wie schon erwähnt, ist bei hohen Temperaturen zusätzlich die Dehydrierung cyclischer Produkte zu aromatischen Verbindungen möglich [21].

Druck

Am Beispiel der Aminierung von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol zeigten Fischer *et al.* [36] die Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten des

gebildeten Aminols und Diamins vom Druck (Abbildung 2-22). Es zeigt sich, dass der Druck zwar keinen signifikanten Einfluss auf den Umsatz hat, jedoch durch Übergang des Reaktionsmediums von flüssig auf überkritisch (siehe 2.4.4) eine Zunahme der Selektivitäten erfolgt. Dies wird damit erklärt, dass im überkritischen Zustand der Stofftransport erheblich verbessert ist und es somit zu einer höheren Oberflächenbelegung mit Ammoniak kommt. Dies begünstigt die Aminierung und verhindert Nebenreaktionen [36].

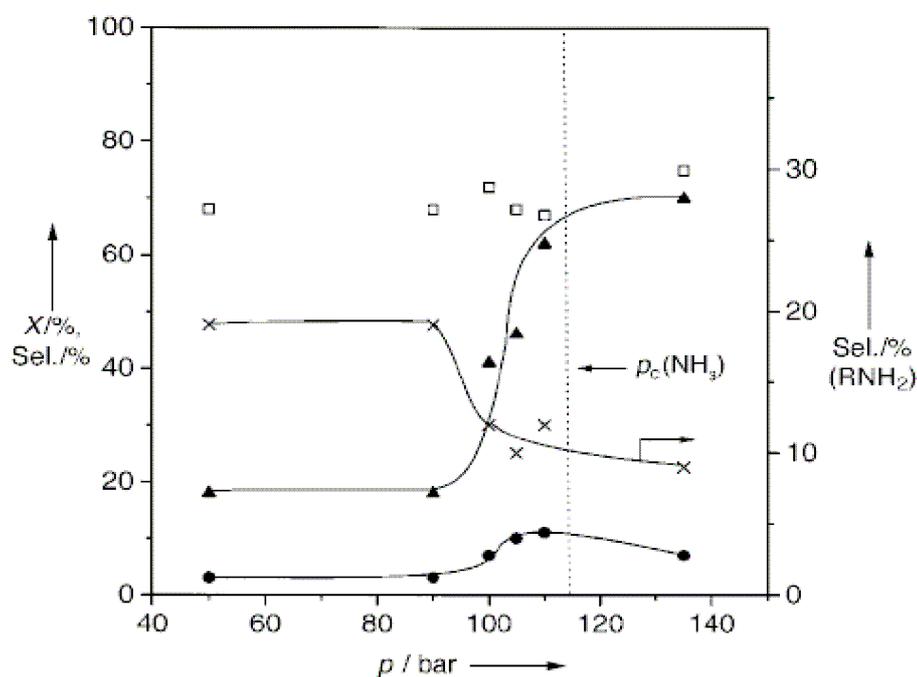


Abbildung 2-22: Abhängigkeit des Umsatzes von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (□) und der Selektivitäten von 2,2-Dimethyl-3-amino-1-propanol (●), 2,2-Dimethyl-1,3-diaminopropan (▲) und Alkylaminen (x) vom Systemdruck (56 Gew.-% Ni; T = 483 K; Raumzeit: 11 g·h·mol⁻¹; ROH : H₂ : NH₃ = 1 : 2 : 60) [36].

Lösungsmittel

Die Flüssigphasenhydroaminierung von Glykol mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde von Ihmels [40] untersucht. Er testete die Hydroaminierung von Glykol mit Ammoniak an Kobaltkatalysatoren in flüssiger Phase mit Wasser, Squalan⁴, *n*-Hexan und Ammoniak selbst als Lösungsmittel.

⁴ 2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan

Bei den gewählten Reaktionsbedingungen (10 g 20-Gew.% Co auf SiO₂; Verhältnis Glykol : NH₃ = 1 : 1; p(H₂) = 50 bar; T = 473 K; Reaktionsdauer: 18 bis 30 Stunden) zeigte sich jedoch, dass das Eduktgemisch zu einem hochpolymeren Produkt reagierte. Bei milderer Bedingungen wurde bei nur unvollständigem Umsatz das Ethanolamin und das Ethylendiamin lediglich in kleinen Ausbeuten erhalten, wobei Oligomere die Hauptprodukte waren.

Daher schlägt Ihmels für weitere Untersuchungen wesentlich mildere Reaktionsbedingungen vor, um Folgereaktionen wie die Polymerisierung zu unterdrücken. Dies sind im Einzelnen [40]:

- eine kürzere Reaktionszeit,
- eine Absenkung der Reaktionstemperatur, was eine Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben würde,
- eine geringere Katalysatormenge, also weniger Katalysatormasse bzw. geringerer Metallgehalt im Katalysator,
- eine Vereinzelnung der Kobaltatome durch Teilvergiftungen oder Legierungen, um die potentiell gleichzeitig durchgeführte unerwünschte Aminierung der zweiten Hydroxylgruppe zurückzudrängen und
- ein Überschuss an Ammoniak, um Folgereaktionen der Produktamine zurückzudrängen [20].

Ein Ziel dieser Arbeit ist somit die Optimierung der Ausbeute und Selektivität von Ethanolamin in der Hydroaminierung von Glykol mit Ammoniak in der Flüssigphase. Das Problem liegt darin, dass am Ammoniak zwei weitere Substitutionen stattfinden können. Bisherige Untersuchungen fanden zumeist mit sekundären Aminen statt, wo dieses Problem nicht auftritt.

3 Experimentelles

3.1 Präparation des Katalysators

3.1.1 Imprägnierungsmethode

Die Präparation des SiO₂-geträgerten 10-Gew.%igen Kobaltkatalysators erfolgte mittels Imprägnierung. Dabei wurde Co(NO₃)₂ bzw. CoCl₂ auf SiO₂ geträgert. Diese Katalysatorvorstufe wurde dann vor Beginn der eigentlichen Reaktion reduziert (siehe 3.1.2).

Zur Herstellung der Vorstufe wurden Co(NO₃)₂ · 6 H₂O bzw. CoCl₂ und SiO₂ mit einem Massenverhältnis Co : SiO₂ von 1 : 9 in einem Becherglas zusammengegeben und mit etwa der dreifachen Menge des Trägermaterials an deionisiertem Wasser versetzt. Die Lösung wurde für 5 Stunden bei Raumtemperatur an der Luft gerührt und anschließend für 16 Stunden bei 473 K im Trockenschrank das Wasser abgedampft und der Feststoff getrocknet. Das verbleibende rosa-violette Pulver, die imprägnierte Katalysatorvorstufe, wurde nun für die Hydroaminierung reduziert.

3.1.2 Reduktion der Katalysatorvorstufe

Die Reduktion der Katalysatorvorstufe erfolgte in einem Festbettreaktor jeweils vor der eigentlichen Hydroaminierung *ex situ*. Dazu wurde die entsprechende Menge der Vorstufe bestehend aus Co(NO₃)₂ bzw. CoCl₂ auf SiO₂ im Wasserstoffstrom von etwa 60 mL/min zur gewünschten Menge 10-Gew.%igem Kobalt auf Siliziumoxid reduziert und das entstandene NO_x bzw. HCl / Cl₂ ausgetragen. Die Temperatur während der Reduktion wurde um 2 K/min auf 673 K erhöht und für 9 Stunden gehalten.

3.2 Katalysatorcharakterisierung

Zur Untersuchung der in der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak in der Flüssigphase eingesetzten Katalysatoren wurden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porengröße BET-Messungen

durchgeführt. Zusätzlich fanden Chemisorptionsmessungen mit Wasserstoff an reduzierten Katalysatoren statt. In beiden Fällen wurde die Anlage Autosorb I der Firma Quantachrome benutzt.

BET-Messungen

Die in der Hydroaminierung eingesetzten Katalysatoren wurden vor der Messung bei 573 K für drei Stunden konditioniert. Die Physisorptionsmessungen fanden bei 77 K und verschiedenen Gasdrücken statt. Dabei wurde Stickstoff erst adsorbiert, was zur Mehrschichtadsorption führt. Anschließend erfolgte Desorption durch Druckerniedrigung. Aus den gesammelten Daten kann nun die spezifische Oberfläche, das Porenvolumens und die Porengröße bestimmt werden.

Chemisorption

Die Katalysatorvorstufen wurden für 9 Stunden bei 673 K im Wasserstoffstrom reduziert. Anschließend wurde bei 298 K und verschiedenen Drücken Wasserstoff adsorbiert und der Verbrauch gemessen. Anlegen von Vakuum führte zum Lösen des physisorbierten Wasserstoffs. Aus den erhaltenen Isothermen für Gesamtadsorption und Physisorption lässt sich die Isotherme für die Chemisorption bestimmen. Aus dem Erreichen einer Monolage kann die Menge chemisorbierten Wasserstoffs bestimmt werden. Daraus lässt sich die aktive Metalloberfläche, die Dispersität und die durchschnittliche Partikelgröße bestimmen.

3.3 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Flüssigphasenhydroaminierungen wurden in einem Stahlautoklaven der Firma Parr Industries durchgeführt. Er wurde für Drücke bis 3000 psig (207 bar) und Temperaturen bis 623 K ausgelegt. Das Volumen beträgt 0,60 L.



Abbildung 3-1: Autoklav für die Flüssigphasenhydroaminierung.

Zur Durchführung der Hydroaminierung wurde das Autoklavengefäß mit dem Edukt-Alkohol befüllt, sowie der zuvor reduzierte Katalysator (siehe 3.1.2) in den Autoklaven überführt. Der Autoklav wurde mit Stickstoff gespült, um einer Katalysatoroxidation entgegenzuwirken. Ammoniak wurde mit Hilfe einer Kochsalz-Kältemischung aus einem Stahlgefäß in den Autoklaven einkondensiert. Dann wurde der gewünschte Wasserstoffpartialdruck eingestellt. Die Reaktion wurde durch Erhitzen gestartet. Als Reaktionsbeginn wurde das Erreichen von 413 K festgelegt. Nach definierten Zeitabständen wurde nach Kühlung eine Probe von etwa 5 mL aus der Flüssigphase entnommen. Dies geschah mittels Steigrohr durch Überdruck. Diese Probe konnte dann im Gaschromatographen analysiert werden.

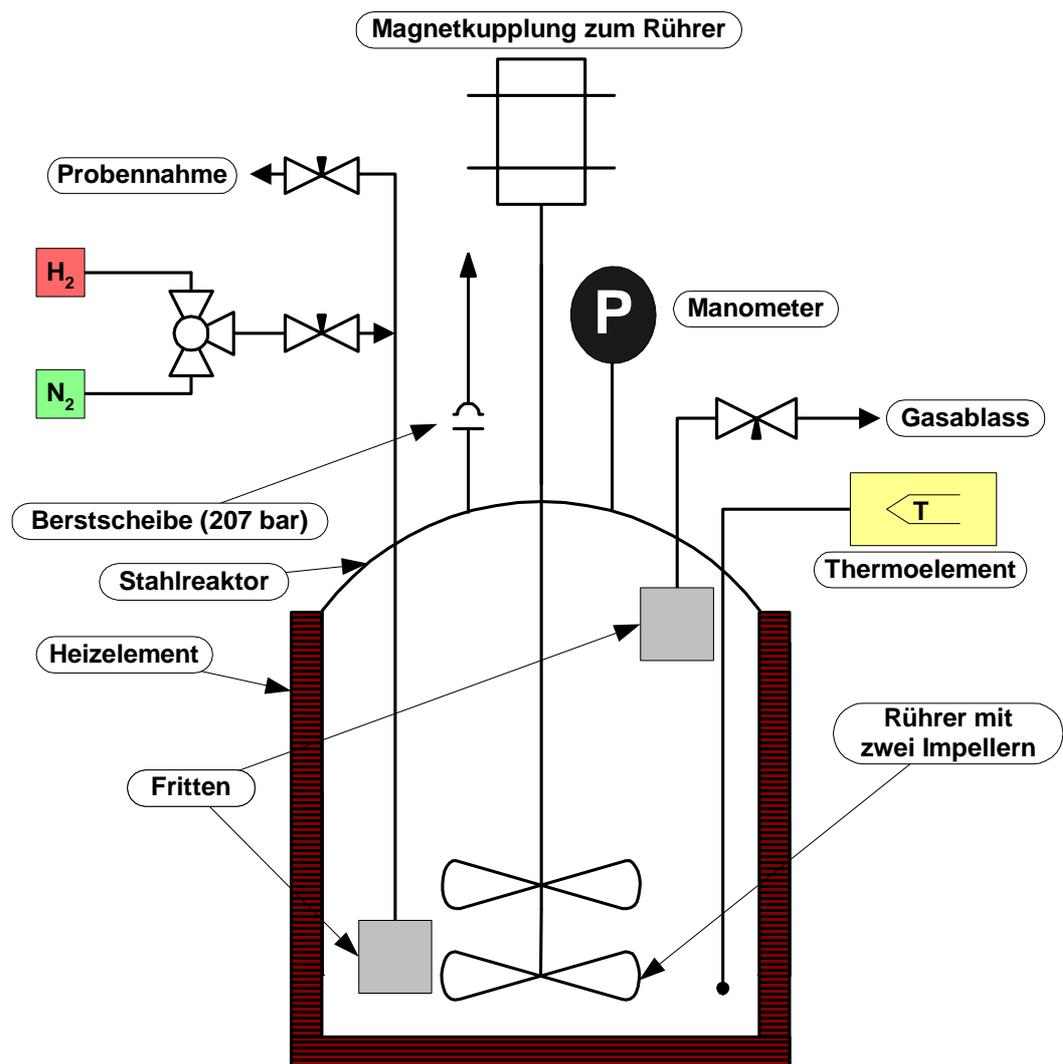


Abbildung 3-2: Anlagenschema zur Flüssigphasenhydroaminierung im Autoklaven.

Auf eine Probenentnahme aus der Gasphase wurde verzichtet, da sich die Ausbeute an Aminen nur um maximal 0,01 % erhöhen würde (Rechnung siehe 7.2.1).

Zusätzlich wurde die Hydroaminierung von Glykol auch in einer Flüssigphasendurchflussanlage (siehe Kapitel 4.2.4) untersucht. Dazu wurde die Anlage wie folgt modifiziert:

- Der Gasablass wurde zu einem Zulauf für Wasserstoff und flüssigem Glykol umfunktioniert. Durch das eigentliche Gaszulaufrohr wurde eine Kapillare gelegt, durch die von einer HPLC-Pumpe Glykol in den

Autoklaven gelangt. Die Fritte wurde entfernt, damit das Glykol ungehindert in den Reaktionsraum fließen kann.

- Die Stelle zur Probennahme wurde mit einer Kapillare verlängert und ein Nadelventil integriert. Somit konnte ein definierter Strom austretenden Glykols während der Reaktion eingestellt werden.

3.4 Analytik und Identifizierung

Die Analyse der Proben aus der Hydroaminierung erfolgte mit einer *HP 1701*-Säule in einem *HP 6890*-Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID).

Tabelle 3-1: Informationen zur Säule *HP 1701*.

Stationäre Phase	14 % Cyanopropylsiloxan, 86 % Methylsiloxan
Polarität	mittelpolar
Filmdicke	0,25 µm
Länge	60 m
Durchmesser	0,32 mm

Folgende Parameter wurden für die Analyse am Gaschromatographen eingestellt:

Tabelle 3-2: Eingestellte Parameter am Gaschromatographen für die Hydroaminierung.

Detektortemperatur	558 K
Gasströme	Luft 400 mL/min Wasserstoff 30 mL/min Make-up Flow (Stickstoff) 30 mL/min
Inlettemperatur	523 K
Split	50 : 1
Trägergas	Wasserstoff

Tabelle 3-3: Temperaturprogramme für verschiedene Eduktalkohole.

Temperaturprogramm Ethanol-Aminierung	313 K isotherm für 5 min 60 K/min auf 393 K 393 K isotherm für 5 min
Temperaturprogramm Glykol-Aminierung	353 K isotherm für 2 min 10 K/min auf 473 K 473 K isotherm für 36 min

Die folgenden beiden Tabellen zeigen die ermittelten Retentionszeiten der auftretenden Verbindungen für die Hydroaminierung von Ethanol und Glykol. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Injektion der Einzelsubstanzen, bzw. durch massenspektroskopische Untersuchungen.

Tabelle 3-4: Retentionszeiten in *HP 1701*-Säule für Produkte der Hydroaminierung von Ethanol.

Verbindung	Retentionszeit [min]
Monoethylamin (MEA)	5,6
Ethanol (EtOH)	6,2
Diethylamin (DEA)	7,0
Triethylamin (TEA)	9,8

Tabelle 3-5: Retentionszeiten in *HP 1701*-Säule für Produkte der Hydroaminierung von Glykol.

Verbindung	Retentionszeit [min]
Ethylendiamin (EDA)	10,2
Ethanolamin (EA)	11,6
Glykol	13,7
Piperazin (PIP)	14,8
Hydroxyethylpiperazin (HEP)	20,1
Aminoethylpiperazin (AEP)	20,5

Zur Auswertung wurden die zugehörigen Peaks integriert und mit den massenspezifischen Responsefaktoren multipliziert. Diese berücksichtigen die unterschiedlich starke Detektierbarkeit der Verbindungen, die abhängig ist von der Anzahl und der Oxidationszahl der Kohlenstoffatome.

Die Berechnung der massenspezifischen Responsefaktoren befindet sich in Kapitel 7.2.2. Diese berücksichtigen die Tatsache, dass verschiedene Produktmoleküle aus einer unterschiedlichen Anzahl an Eduktmolekülen bestehen können. Es ergibt sich somit als Einheit für Ausbeute und Selektivität C-% statt mol-%, was die Auswertung dahingehend erleichtert, dass die Summe aller Ausbeuten der Produkte dem Umsatz des Alkohols entspricht.

Die Ausbeute eines Produktes Y_{Pro} errechnet sich aus den Flächen A und den Responsefaktoren R , mit k als Anzahl der Komponenten wie folgt:

$$Y_{Pro} = \frac{A_{Pro} \cdot R_{Pro}}{\sum_{i=1}^k A_i \cdot R_i} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Der Umsatz X_{Alk} des eingesetzten Alkohols beträgt:

$$X_{Alk} = 100 - Y_{Alk} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Die Selektivität S_{Pro} eines Produktes, mit der es gebildet wird, ergibt sich aus:

$$S_{Pro} = \frac{Y_{Pro}}{X_{Alk}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Aufgrund des vielfältigen Produktspektrums bei der Hydroaminierung von Glykol mit Ammoniak, konnte nicht jeder im Gaschromatogramm auftretende Peak einer Verbindung zugeordnet werden, sodass zur Berechnung von Ausbeute, Umsatz und Selektivität die massenspezifischen Responsefaktoren mit $R = 1$ vernachlässigt wurden. Für einen Vergleich der Messdaten untereinander reicht dies jedoch völlig aus, da Ab- und Zunahmetendenzen zu erkennen sind.

Für die Hydroaminierung von Butanol und Methanol wurden die massenspezifischen Responsefaktoren und die daraus folgenden Ausbeuten und Selektivitäten wie im Fall des Ethanols berechnet.

3.5 Experimentelle Bedingungen

In dieser Diplomarbeit wurde die Hydroaminierung von Ethanol mit Kobaltkatalysatoren aus verschiedenen Ausgangssalzen (Nitrat und Chlorid) untersucht. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3-6 aufgezeigt.

Tabelle 3-6: Reaktionsbedingungen bei Verwendung von unterschiedlichen Katalysatoren.

Menge Ethanol	110 mL (1,9 mol)
Menge Ammoniak	16 g (0,95 mol)
Wasserstoff	10 bar bei Raumtemperatur
Katalysator	1 g 10-Gew.% Co/SiO ₂
Reaktionstemperatur	473 K
Reaktionsdauer	1, 3 und 5 Stunden

Des Weiteren wurden zur Hydroaminierung von Glykol einige Versuchsreihen durchgeführt, in denen die Katalysatormenge und die Temperatur variiert wurde, um so durch ein Herabsenken der Reaktionsgeschwindigkeit eine größere Selektivität an Ethanolamin zu erhalten. Sofern nicht anders erwähnt, fand die Reaktion unter den in Tabelle 3-7 gezeigten Bedingungen statt.

Tabelle 3-7: Reaktionsbedingungen für die Hydroaminierung von Glykol in der Flüssigphase.

Menge Glykol	27 mL (0,48 mol)
Menge Ammoniak	16 g (0,95 mol)
Wasserstoff	10 bar bei Raumtemperatur
Reaktionstemperatur	473 K
Katalysator	5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO ₂
Reaktionsdauer	1, 3 und 5 Stunden

Die Versuchsbedingungen im kontinuierlich betriebenen Autoklaven sind in Tabelle 3-8 dargestellt.

Tabelle 3-8: Reaktionsbedingungen der kontinuierlichen Hydroaminierung von Glykol.

vorgelegte Menge an Glykol	108 mL (1,9 mol)
eingestellter Volumenstrom an Glykol	2 mL/min
Menge Ammoniak	16 g (0,95 mol)
Wasserstoff	50 bar bei Reaktionstemperatur
Reaktionstemperatur	513 K
Katalysator	5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO ₂

Zusätzlich wurde die Hydroaminierung von *tert.*-Butanol, als ein Alkohol ohne α -Wasserstoffatom, im Hinblick auf die postulierten Mechanismen von Baiker *et al.* [5] und Jones *et al.* [6] durchgeführt. Die Bedingungen, unter denen diese durchgeführt wurden, zeigt Tabelle 3-9. Auch ein Experiment mit Methanol mit den in Tabelle 3-10 dargestellten Bedingungen wurde durchgeführt.

Tabelle 3-9: Reaktionsbedingungen bei der Hydroaminierung von *tert.*-Butanol.

Menge <i>tert.</i> -Butanol	181 mL (1,9 mol)
Menge Ammoniak	16 g (0,95 mol)
Wasserstoff	10 bar bei Raumtemperatur
Reaktionstemperatur	473 K
Katalysator	1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO ₂
Reaktionsdauer	1, 5 und 22 Stunden

Tabelle 3-10: Reaktionsbedingungen bei unterschiedlichen Katalysatoren.

Menge Methanol	77 mL (1,9 mol)
Menge Ammoniak	16 g (0,95 mol)
Wasserstoff	10 bar bei Raumtemperatur
Reaktionstemperatur	473 K
Katalysator	1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO ₂
Reaktionsdauer	1, 3, 5 und 22 Stunden

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messwerte erfolgte, indem eine Reaktion mit bestimmten Parametern (Tabelle 3-6) drei Mal durchgeführt wurde. Ein Vergleich der Messdaten (siehe Abbildung 3-3 und in Kapitel 7.3) zeigt, dass die Ergebnisse in den Ausbeuten nach fünf Stunden um 1 % auseinander liegen, was einer Abweichung von 5 % entspricht. Diese Abweichungen könnten in den unterschiedlichen Katalysatorchargen begründet liegen. Durch das Trocknen der Katalysatoren könnten sich verschiedene Kobaltpartikelgrößenverteilungen ausgebildet haben, was zu unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten führt und somit die Abweichungen erklären kann. Für die Hydroaminierung von Glykol wurde eine Charge an Katalysatorvorstufe hergestellt und benutzt, um solche Abweichungen zu vermeiden.

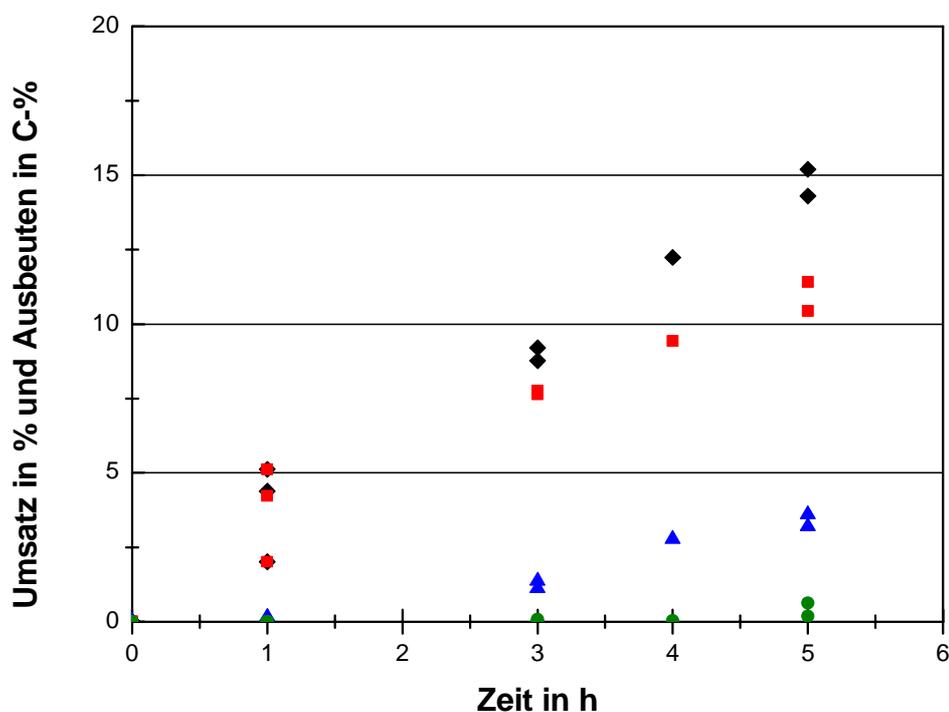


Abbildung 3-3: Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Versuche anhand des Umsatzes an Ethanol (◆) und der Ausbeuten an Amine (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) bei der Flüssigphasenhydroaminierung (EtOH : NH₃ = 2 : 1; 10 bar H₂ bei RT; T = 473 K; 1g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der Katalysatorvorstufe

Nachdem ein Blindversuch mit Ethanol und Ammoniak ohne Katalysator keine Produkte zeigte, wurden verschiedene Katalysatoren für die Flüssigphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak unter den in Tabelle 3-6 gezeigten Versuchsbedingungen getestet. Zum einem wurde die Reaktion mit einem 10-Gew.%igen Kobaltkatalysator auf SiO_2 durchgeführt, der zuvor durch das Ausgangssalz $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ mittels Imprägnierung hergestellt wurde. Zusätzlich wurde der gleiche Katalysator, der über das Ausgangssalz CoCl_2 durch Imprägnierung hergestellt wurde, ebenfalls getestet.

Bei der Reaktion mit 1 g 10-Gew.% $\text{Co}(\text{Nitrat})/\text{SiO}_2$ zeigten sich die in Abbildung 4-1 zu sehende Produktverteilung und Umsatz nach 1, 3 und 5 Stunden.

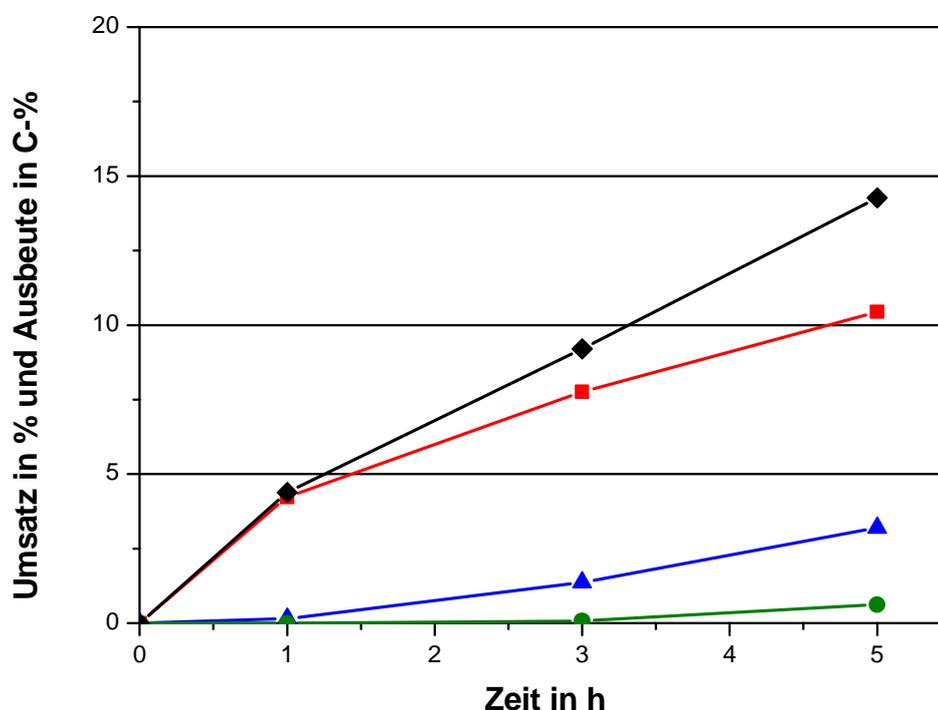


Abbildung 4-1: Umsatz von Ethanol (◆) und Ausbeuten der Amine (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) in der Flüssigphasenreaktion ($\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 2 : 1$; 1g 10-Gew.% $\text{Co}(\text{Nitrat})/\text{SiO}_2$; $T = 473 \text{ K}$; $p(\text{H}_2) = 10 \text{ bar}$ bei RT).

Nach fünf Stunden sind 14 % des Ethanols umgesetzt worden. Monoethylamin stellt dabei das Hauptprodukt mit einer Selektivität von 73 % dar. Außer den drei Ethylaminen wurden keine weiteren Produkte gefunden. Es ist zu erkennen, dass sich wie von Sewell *et al.* [17] gezeigt, das Monoethylamin als Primärprodukt bildet und das Di- und Triethylamin als Folgeprodukte (siehe Abbildung 4-2). Damit konnte der Befund, dass Monoethylamin ein Primärprodukt ist, bestätigt werden.

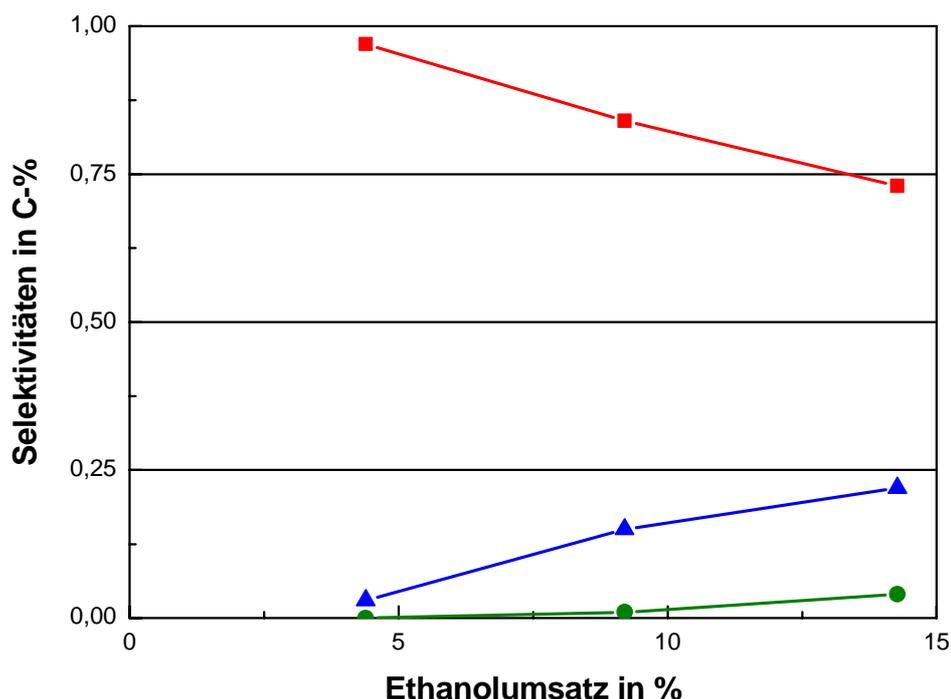


Abbildung 4-2: Abhängigkeit der Aminselektivitäten (MEA: ■; DEA: ▲; TEA: ●) vom Ethanolumsatz in der Flüssigphasenreaktion (EtOH : NH₃ = 2 : 1; 1g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT).

Zusätzlich zeigte sich bei einer weiteren Versuchsdurchführung, dass sich nach 55 Stunden bei einem Umsatz von 27 % die Ausbeuten der drei Amine (MEA: 7 %; DEA: 13 % und TEA: 7 %) mit der Zeit den von Biquiza [16] berechneten Gleichgewichtsausbeuten (siehe Kapitel 2.2.1) annähern. Diese werden jedoch nicht erreicht, was darin begründet liegt, dass durch Verringerung des Flüssigkeitsvolumens im Autoklaven aufgrund der Probennahme die Durchmischung durch den Rührer verschlechtert wird. So zeigte ein von Biquiza [16] durchgeführter Versuch nach fünf Stunden einen höheren Umsatz, wenn zu diesem Zeitpunkt erst die erste anstelle der vierten Probennahme erfolgte. Dies

steht im Widerspruch zur Vergrößerung des m/m_{Kat} -Verhältnisses, was eigentlich zu einer Verbesserung des Umsatzes führen sollte. Zusätzlich deaktiviert das durch die Reaktion entstandene Wasser den Katalysator [40] und verhindert das Erreichen des Gleichgewichtes.

Für die Reaktion mit einem 10-Gew.% Co(Chlorid)/SiO₂-Katalysator unter den gleichen Bedingungen wurde auch nach fünf Stunden kein Umsatz beobachtet.

Dies steht im Einklang mit Untersuchungen von Co(Chlorid)/SiO₂- und Co(Nitrat)/SiO₂-Katalysatoren bei der Hydroaminierung in der Gasphase. Freese [19] führte die Gasphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak bei einem Gesamtdruck von 1,2 bar, einer Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 1,3 g_{EthOH}/(g_{Kat}·h), sowie einem Ethanol – Ammoniak-Verhältnis von 1 : 3 durch. Es zeigte sich, dass mit steigender Temperatur bei beiden Katalysatoren ein Umsatzzuwachs zu erkennen war. Jedoch beginnt der Umsatz bei einem Co(Chlorid)/SiO₂-Katalysator erst bei höheren Temperatur zu steigen und erreicht bei 573 K nur einen Wert von 9 %, während der Co(Nitrat)/SiO₂-Katalysator bei dieser Temperatur einen Umsatz von 98 % bei der Ethanolaminierung aufweist. Der Umsatz bei 473 K liegt bei 34 % für den aus Nitrat, bzw. bei 1 % für den aus Chlorid hergestellten Katalysator [19].

Die unterschiedlichen Aktivitäten der beiden Katalysatortypen könnten in der unterschiedlichen Dispersität des Metalls auf der Oberfläche liegen. Rosynek und Polansky [41] untersuchten mittels Temperaturprogrammierter Reduktion (TPR), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) aus Kobaltnitrat und –chlorid imprägnierte Co/SiO₂-Katalysatoren. Nach Kalzinierung und Reduktion zeigte sich, dass aus Kobaltchlorid hergestellte Katalysatoren eine kleinere Metalloberfläche im Vergleich zum aus Kobaltnitrat hergestellten Katalysator aufweisen. Bei letzterem entstehen durch stufenweise Reduktion sehr kleine Kristallite von 15 nm, die sich feindispers auf der Katalysatoroberfläche befinden. Aufgrund dessen liegt eine größere Oberfläche und somit eine höhere katalytische Aktivität vor. Die mittlere Kristallitgröße des aus Kobaltchlorid hergestellten Katalysator lag dagegen bei 36 nm.

Dieser Effekt ist ebenfalls bei Kobalt auf MCM-41⁵ zu sehen, die durch Imprägnierung hergestellt wurden. Für die Fischer-Tropsch-Synthese zeigt ein mit Kobaltnitrat imprägnierter Katalysator eine hohe Aktivität, während der Katalysator aus Kobaltchlorid geringere Aktivität aufweist [42]. Untersuchungen durch Panpranot *et al.* [43] mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Raster-elektronenmikroskopie (SEM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen, dass sowohl die größeren Kobaltpartikel, als auch die Blockierung aktiver Zentren aufgrund zurückgebliebener Chloridionen für die geringere Aktivität der hergestellten Katalysatoren in Frage kommt.

Daher wurde mittels BET-Messungen die in der Hydroaminierung eingesetzten Katalysatoren, sowie reines Trägermaterial untersucht. Tabelle 4-1 zeigt die Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen. Jede Probe wurde vor der Messung für drei Stunden bei 573 K konditioniert.

Tabelle 4-1: BET-Oberfläche, Porenvolumen und Porengröße aus N₂-Physisorptionsmessungen.

	Fläche [m ² ·g ⁻¹]	Porenvolumen [cm ³ ·g ⁻¹]	Ø Porengröße [nm]
Siliziumoxid	268	0,13	2,00
Co(Nitrat)/SiO ₂	237	0,12	1,95
Co(Chlorid)/SiO ₂	231	0,11	1,97

Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche des Co(Chlorid)/SiO₂-Katalysators mit 231 m²·g⁻¹ nicht signifikant kleiner ist, als die des Co(Nitrat)/SiO₂-Katalysators (237 m²·g⁻¹). Auch zeigen sich keine Unterschiede im Porenvolumen, sodass ein „Verstopfen“ der Poren keine Erklärung für die beobachtete Inaktivität ist.

Genaueren Eindruck über die eigentliche Metalloberfläche bringen H₂-Chemisorptionsmessungen bei 298 K mit den Katalysatorvorstufen, die zuvor bei 673 K reduziert wurden. Bei 298 K wurde beim höchsten Druck von 1,1 bar noch keine Monolage an chemisorbiertem Wasserstoff für den Kobalt(nitrat)-

⁵ Mesoporous Catalytic Material: ein mesoporöses Molekularsieb aus Siliziumoxid.

Katalysator gefunden, jedoch lässt sich aus dem ermittelten Wert eine Mindestoberfläche bestimmen. Für den Kobalt(chlorid)-Katalysator wurde keine H₂-Adsorption beobachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Mindestoberfläche aus H₂-Chemisorptionsmessungen bei 298 K.

	aktive Oberfläche [m ² ·g ⁻¹]	Dispersität [%]	Ø Partikelgröße [nm]
Co(Nitrat)/SiO ₂	3,9	2,4	17,2
Co(Chlorid)/SiO ₂	keine Adsorption	keine Adsorption	keine Adsorption

Es zeigt sich, dass die aktive Metalloberfläche des aus Nitrat hergestellten Kobaltkatalysators eine aktive Oberfläche von mindestens 3,9 m²·g⁻¹ aufweist. Für den aus Kobaltchlorid hergestellten Katalysator gelangen keine Chemisorptionsmessungen.

Es ist bekannt, dass die Sinterung von Kupferkatalysatoren bei der Methanolsynthese durch im Strom vorliegendes Chlor gefördert wird, welches mit der aktiven Oberfläche eine mobile Kupferchloridphase ausbildet [44]. Die Hüttig-Temperatur von Kupferchlorid liegt bei 268 K und die Tamman-Temperatur bei 447 K [29]. Übertragen auf Kobaltchlorid mit einem Schmelzpunkt von 1013 K [12], lässt sich, wie in Kapitel 2.4.1 erwähnt, die Hüttig- bzw. Tamman-Temperatur (Tabelle 4-3) berechnen. Da diese unterhalb der Reduktionstemperatur von 673 K liegen, lässt dies eine Mobilität möglicher Kobaltchloridreste erwarten. Dies würde sowohl die geringere Aktivität, als auch die größeren Kobaltpartikel erklären. Eine Sinterung verbleibenden Kobaltnitrats ist nicht möglich, da es mit einer Zersetzungstemperatur von 373 K [12] die Reduktionsbedingungen nicht übersteht. Entstandenes CoO und Co₃O₄ liegt mit Tamman-Temperaturen im Bereich dessen von Kobalt und somit oberhalb der Reduktionstemperatur (Tabelle 4-3).

Tabelle 4-3: Schmelzpunkte [12] und daraus berechnete Tamman- und Hüttig-Temperatur für Kobalt, Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, und Kobaltoxide.

Verbindung	T_{Schmelz} [K]	T_{Tamman} [K]	T_{Hüttig} [K]
Co	1753	877	526
CoCl ₂	1013	507	304
Co(NO ₃) ₂	373 (Zersetzung zu den Oxiden)		
CoO	2208	1104	662
Co ₃ O ₄	2068	1034	620

Ob nach der Reduktion verbliebene Chloridionen die aktiven Zentren des Katalysators blockieren, wurde untersucht. Für 30 Minuten wurden etwa 0,2 g des nach einer Hydroaminierung vorliegenden Co(Chlorid)/SiO₂-Katalysators gekocht, filtriert und mit Silbernitratlösung versetzt. Der Nachweis auf Chloridionen war negativ, sodass entweder kein Chlorid auf dem Katalysator vorliegt oder die restlichen Ionen auf diesem irreversibel verbleiben.

4.2 Hydroaminierung von Glykol

4.2.1 Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Die Hydroaminierung von Glykol wurde in der Flüssigphase untersucht. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3-7 aufgeführt. Als Produkte wurden hauptsächlich Ethanolamin (EA), Piperazin (PIP), Hydroxyethylpiperazin (HEP) und Aminoethylpiperazin (AEP) gefunden (Strukturformeln der Verbindungen siehe Abbildung 2-12). Der zeitliche Verlauf an Umsatz und Ausbeute ist in Abbildung 4-3 gezeigt.

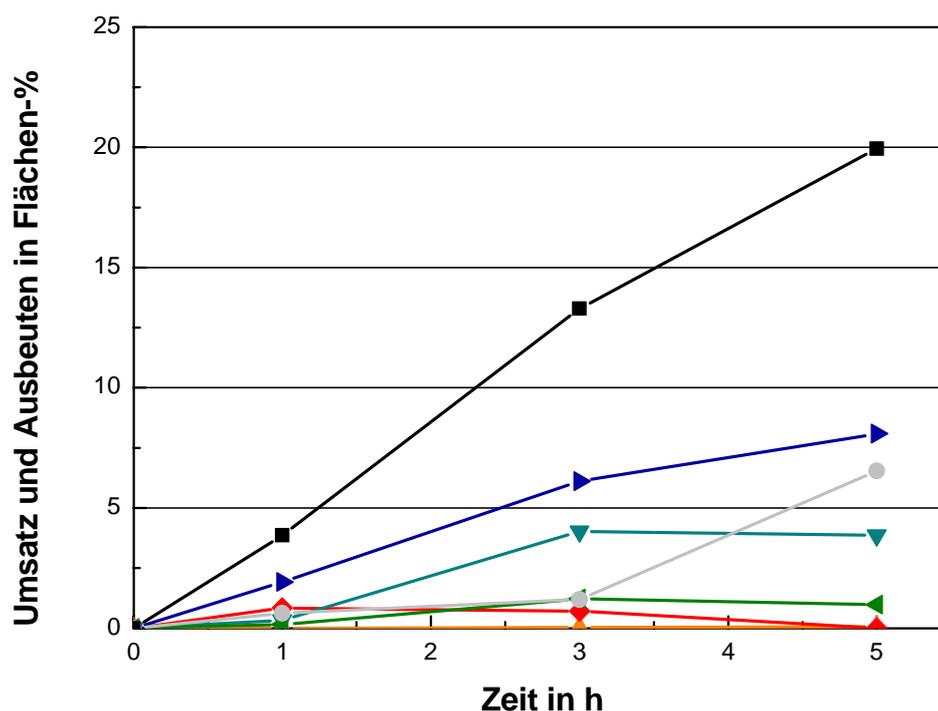


Abbildung 4-3: Umsatz an Glykol (■) und Aminosubstanzen (EA: ◆; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◄; sonst.: ●) als Funktion der Zeit (Glykol : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT).

Nach fünf Stunden sind 20 % des Glykols umgesetzt worden. Die Ausbeute an Ethanolamin liegt nach einer Stunde bei 1 % und nimmt mit dem weiteren Verlauf der Zeit ab. Die Selektivität an Ethanolamin liegt nach einer Stunde bei 22 % (siehe Abbildung 4-4). Als Hauptprodukt ist das Piperazin zu finden, welches nach fünf Stunden mit einer Ausbeute von 8 % und einer Selektivität von 41 % zu finden ist. Weitere Hauptprodukte sind nach fünf Stunden das Hydroxyethylpiperazin mit einer Ausbeute von 4 % und einer Selektivität von 20 %, sowie Aminoethylpiperazin mit einer Ausbeute von 1 % und einer Selektivität von 5 %. Beide durchlaufen ein Ausbeutemaximum bei 3 Stunden. Unter „sonstige Produkte“ fallen Produkte mit kleinerer Ausbeute, deren Zuordnung durch GC/MS nicht eindeutig war. Dabei handelt es sich um Neben- und Folgeprodukte, wie sie in Kapitel 2.2.3 aufgeführt sind. Ethylendiamin wurde jeweils nur in Spuren mit Ausbeuten kleiner 0,1 % gefunden.

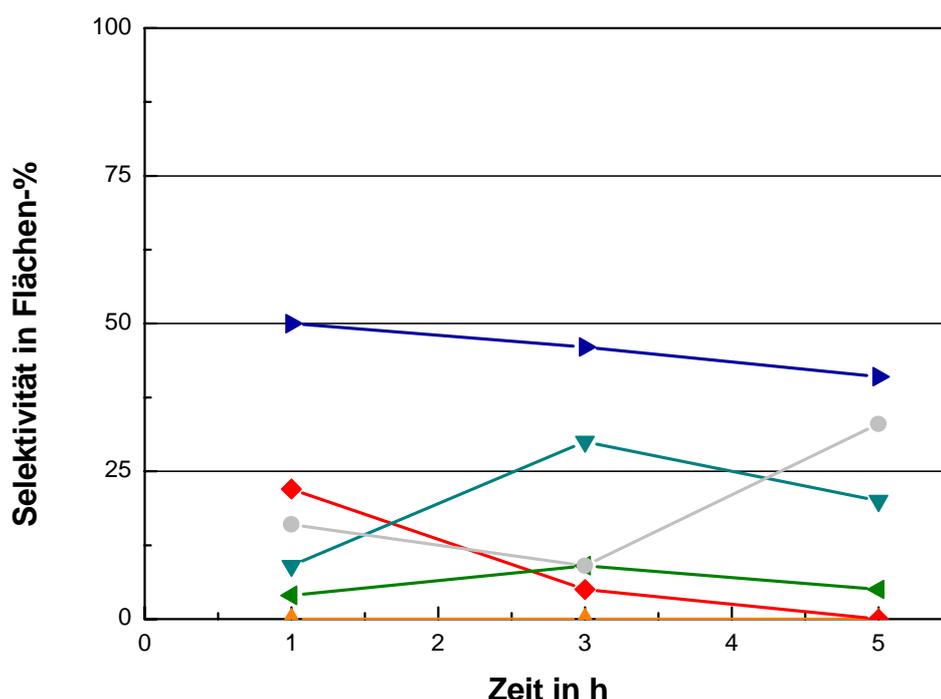


Abbildung 4-4: Abhängigkeit der Aminselektivitäten (EA: ♦; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◀; sonst.: ●) als Funktion der Zeit (Glykol : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT).

Anhand der Steigungen in Abbildung 4-4 ist zu erkennen, dass zu Beginn der Reaktion Ethanolamin und Piperazin gebildet werden. Ihre Selektivitäten nehmen ab, wobei Ethanolamin die größte Abnahme aufweist, was dessen primäre Bildung belegt. Das geringe Auftreten von Ethylendiamin ist ein Hinweis dafür, dass das Ethanolamin mit dem überschüssigen Ammoniak zum Ethylendiamin reagiert, dieses dann jedoch direkt mit Glykol zum Hydroxyethylethylendiamin (HEDA) weiterreagiert, welches zu schnell weiterreagiert, um im GC nachgewiesen zu werden. Nach intramolekularer Hydroaminierung entsteht Piperazin (siehe Abbildung 2-9). Bei noch kürzeren Reaktionszeiten müsste auch die Selektivität von Piperazin ein Maximum aufweisen, da es sich um ein Folgeprodukt handelt. Hydroxyethylpiperazin und Aminoethylpiperazin weisen diese Selektivitätsmaxima auf. Ersteres entsteht aus dem Piperazin und Glykol, letzteres aus Hydroxyethylpiperazin und Ammoniak bzw. aus Piperazin und Ethanolamin. Beide reagieren zu höhermolekularen Einheiten weiter, was die Zunahme an sonstigen Produkten zeigt. An Hydroxyethylpiperazin liegt zu jeder Zeit ungefähr doppelt so viel vor, wie an Aminoethylpiperazin. Es lässt sich somit ein Hauptreaktionsverlauf ableiten, der in Abbildung 4-5 dargestellt ist.

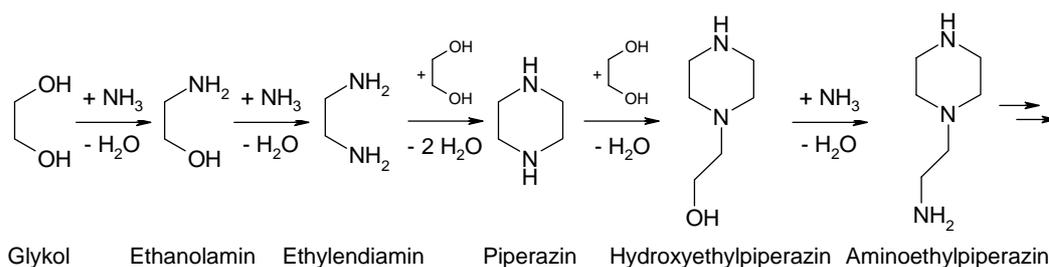


Abbildung 4-5: Reaktionsverlauf bei der Hydroaminierung von Glykol.

Um zu sehen, ob die Folgereaktionen des Ethanolamins wie in Abbildung 4-5 dargestellt ablaufen, wurden zwei weitere Reaktionen durchgeführt. Mit den in Tabelle 3-7 aufgeführten Bedingungen wurden 0,48 mol Ethanolamin bzw. Ethylendiamin mit Ammoniak umgesetzt. Die Probennahmen erfolgten nach 30 Minuten, einer und drei Stunden.

Umsetzung von Ethanolamin

Für die Hydroaminierung von Ethanolamin sind in Abbildung 4-6 der Ausbeuten- und Umsatzverlauf dargestellt.

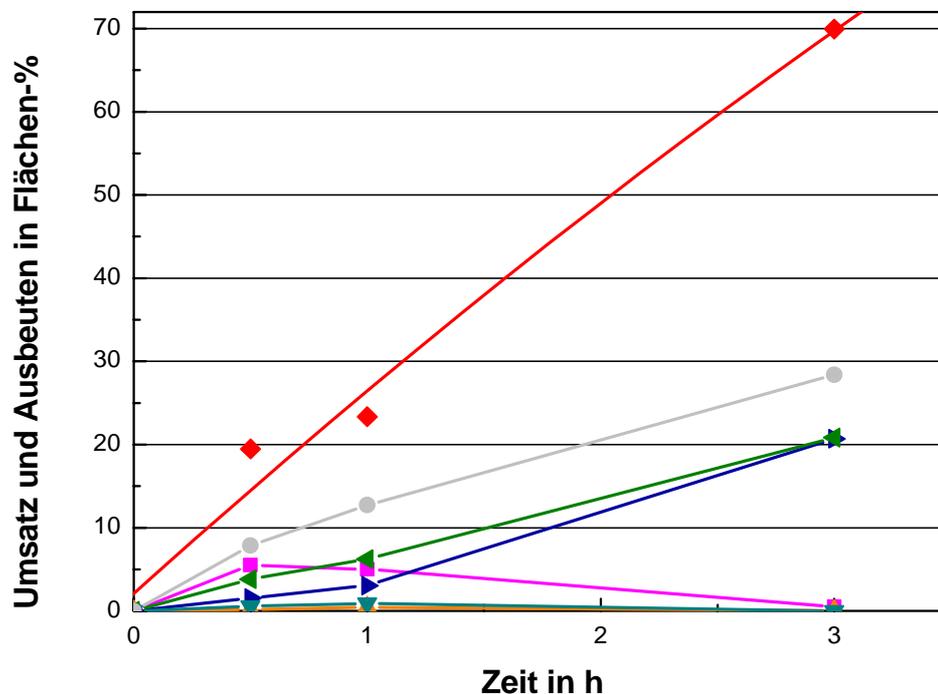


Abbildung 4-6: Hydroaminierung von Ethanolamin mit Ammoniak. Umsatz an Ethanolamin (♦) und Aminosausbeuten (EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◀; DEA: ◻; sonst.: ●) als Funktion der Zeit (EA : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT).

Nach drei Stunden sind 70 % des Ethanolamins umgesetzt worden. Hauptprodukt ist das Aminoethylpiperazin mit einer Ausbeute von 21 % und einer Selektivität von 30 %, sowie das Piperazin, ebenfalls mit einer Ausbeute von 21 % und einer Selektivität von 30 %. Ethylendiamin wurde in Spuren gefunden. Nach einer Stunde lag Diethanolamin (DEA) mit einer Ausbeute von 6 % und einer Selektivität von 28 % vor. Mit zunehmender Zeit reagierte dieses wieder ab.

Der Umsatz und somit die Reaktivität von Ethanolamin ist mit 70 % nach drei Stunden größer als der von Glykol mit 13 %.

Wie bei der Hydroaminierung von Glykol bildet sich aus dem Ethanolamin Ethylendiamin. Ebenfalls reagieren zwei Einheiten Ethanolamin über Hydroxyethylethylendiamin (HEDA) zu Piperazin (siehe Abbildung 2-9), welches mit einer weiteren Einheit Ethanolamin Aminoethylpiperazin (AEP) bildet. Für diesen Reaktionsweg ist Ammoniak nicht erforderlich. Zusätzlich ist die Disproportionierung von Ethylendiamin zu Ammoniak und Diethyltriamin (DETA) möglich, welches zu Piperazin und Ammoniak disproportionieren kann (siehe Abbildung 4-7). Ferner wird die Produktpalette durch weitere Folge- und Nebenreaktionen erweitert, was der Anstieg der Ausbeuten sonstiger Produkte zeigt.

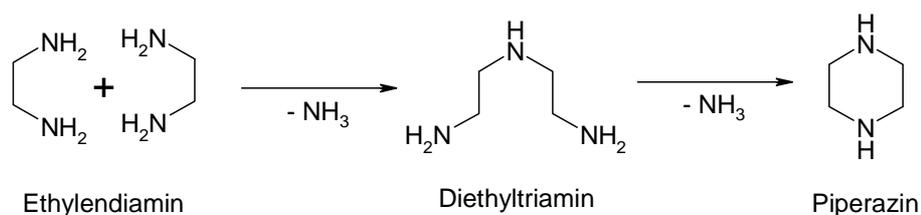


Abbildung 4-7: Disproportionierung von Ethylendiamin und Diethyltriamin.

Barnes und Rase [45] führten die Aminierung von Ethanolamin mit Ammoniak ebenfalls im Rührautoklaven durch. Bei 433 K und mit einem Ni/Al₂O₃/SiO₂-Katalysator waren bei der Umsetzung von Ethanolamin mit Ammoniak, verdünnt mit Wasser, die Hauptprodukte Ethylendiamin, Piperazin und Hydroxyethylethylendiamin. Zusätzlich wurde Hydroxyethylpiperazin, Aminoethylpiperazin und Diethyltriamin gefunden. Es zeigte sich ein ähnlicher Verlauf der Produktbildung, nur dass aufgrund der Verdünnung des Ammoniaks die Disproportionierungsreaktionen viel stärker auftraten.

Reaktionsführung mit Ethylendiamin

Ebenso wurde Ethylendiamin unter Hydroaminierungsbedingungen zur Reaktion gebracht. Ohne die Anwesenheit von Hydroxylgruppen, kann keine Hydroaminierung stattfinden. In Abbildung 4-8 sind die Verläufe der Ausbeuten und des Umsatzes an Ethylendiamin dargestellt. Es zeigt sich, dass als Hauptprodukt Piperazin mit einer Ausbeute von 7 % und einer Selektivität von 35 % nach drei Stunden gebildet wird. Die Bildung von Aminoethylpiperazin steigt langsam auf eine Ausbeute von 1 %, während sonstige Produkte mit der Zeit stark zunehmen. Nach drei Stunden sind diese mit einer Ausbeute von 13 % zu finden.

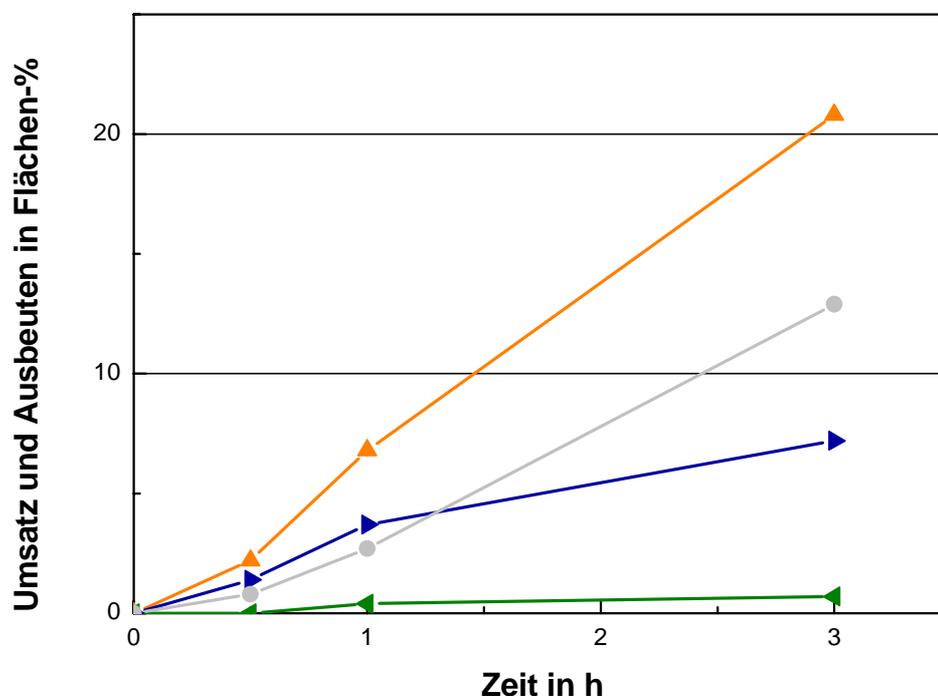


Abbildung 4-8: Reaktionsbedingungen der Hydroaminierung von Ethylendiamin mit Ammoniak. Umsatz an Ethylendiamin (▲) und Aminosausbeuten (PIP: ►; AEP: ◄; sonst.: ●) als Funktion der Zeit (EDA : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT).

Die Tatsache, dass nach drei Stunden die „Hydroaminierung“ von Ethylendiamin mit 21 % eine höhere Ausbeute aufweist, als die Hydroaminierung von Glykol (13 %), ist ein Hinweis auf die höhere Reaktivität des Ethylendiamins.

Die Disproportionierung von primären Monoaminen in der Gasphasenreaktion wurde schon von Pommersheim und Coull [18] an porösem Kupfer beobachtet. Die Übertragung auf die zweifach Disproportionierung eines Diamins in der

Flüssigphase mit Kobalt als Katalysator liegt nahe. So entsteht Piperazin durch die Disproportionierung von Ethylendiamin (siehe Abbildung 4-9) über die in Abbildung 4-7 gezeigten Einzelschritte.

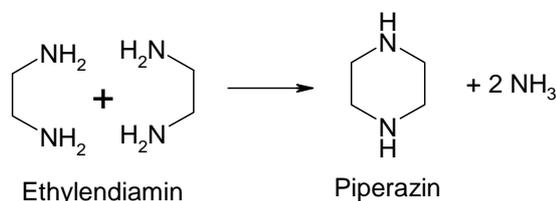


Abbildung 4-9: Disproportionierung von Ethylendiamin zu Piperazin und Ammoniak.

Disproportionierungsreaktionen finden folglich neben der Hydroaminierung von Glykol statt und besitzen Einfluss auf die Selektivitäten der entstandenen Produkte. So kann für den Fall des Ethylendiamins erklärt werden, warum dessen Ausbeute über die Zeit gering bleibt.

Um Ethanolamin in ausreichender Selektivität durch Aminierung von Glykol mit Ammoniak zu erhalten, muss die Weiterreaktion zum Ethylendiamin verhindert werden. Geringe Katalysatorkontaktzeiten sollten dies gewährleisten. Durch eine Verringerung der Katalysatormenge und durch Absenken der Reaktionstemperatur und somit einer Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte dies erreicht werden.

4.2.2 Abhängigkeit von der Katalysatormenge

Eine Verringerung der Katalysatormenge sollte die Reaktion verlangsamen, was eine größere Selektivität auf Seiten des Primärproduktes Ethanolamin zur Folge hätte. Somit wurde die eingesetzte Masse des 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂-Katalysators variiert, während die Reaktionsbedingungen im Vergleich zu den bisherigen Experimenten beibehalten wurden. Einzige Änderung ist die Probennahme nach 30 Minuten, einer und drei Stunden. Es zeigt sich, dass mit geringerer Katalysatormenge der Glykolumsatz zurückging. Nach einer Stunde und einer Katalysatormenge von 1 g, 5 g bzw. 10 g liegt der Umsatz bei 1 %, 4 % bzw. 14 % (siehe Abbildung 4-10). Die Selektivitäten sind in Abbildung 4-11 gezeigt.

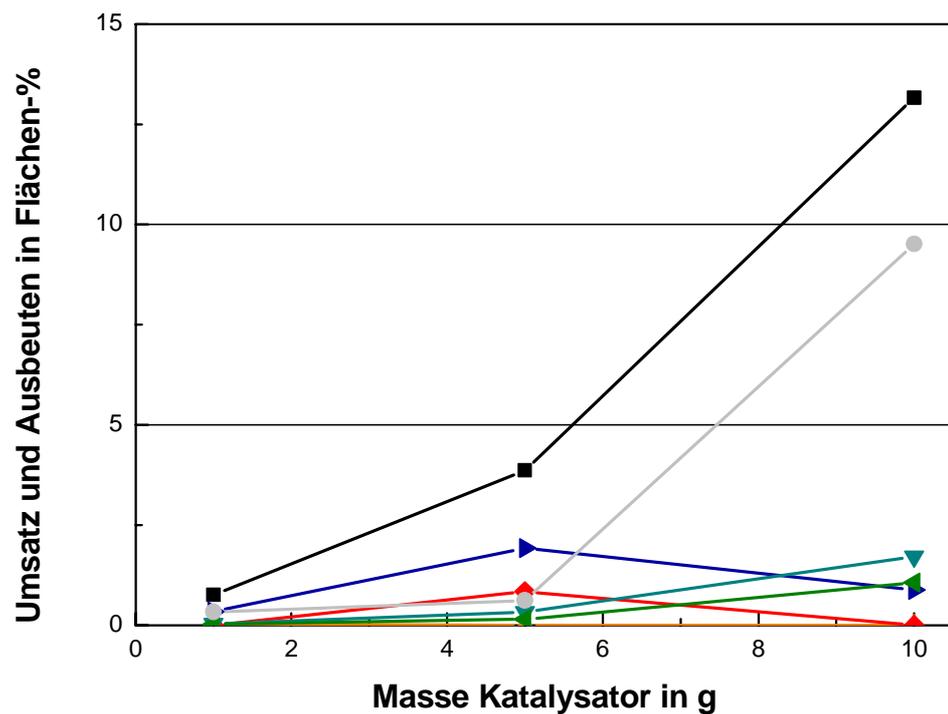


Abbildung 4-10: Umsatz an Glykol (■) und Amins (EA: ◆; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◄; sonst.: ●) als Funktion der Masse an 10-Gew.% Co/SiO₂ (Glykol : NH₃ = 1 : 2; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT; t = 1 h).

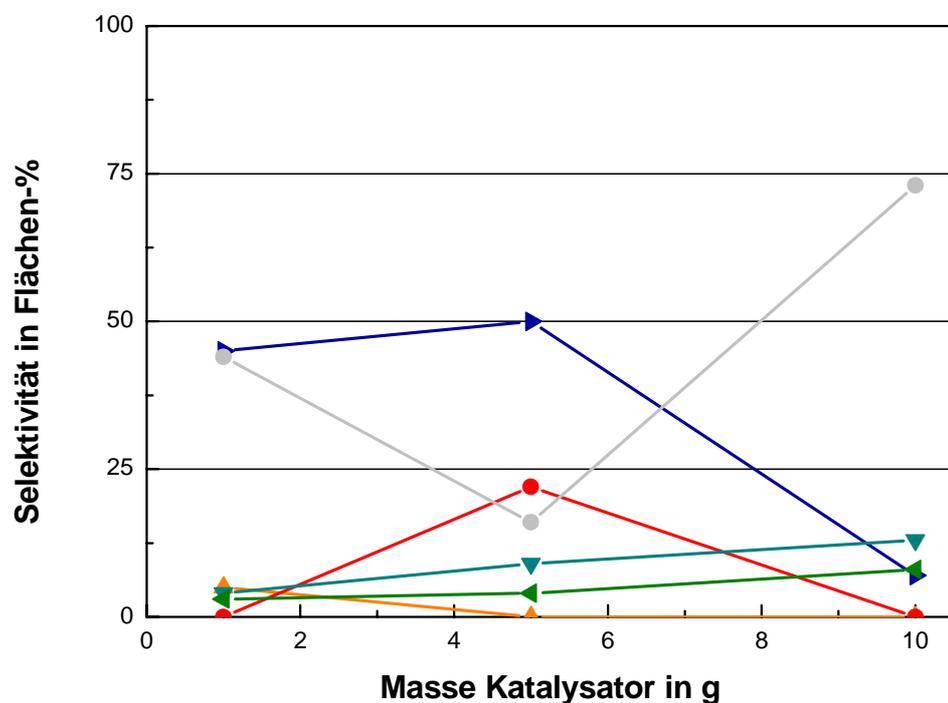


Abbildung 4-11: Abhängigkeit der Aminselektivitäten (EA: ◆; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◄; sonst.: ●) als Funktion der Masse an 10-Gew.% Co/SiO₂ (Glykol : NH₃ = 1 : 2; T = 473 K; p(H₂) = 10 bar bei RT; t = 1 h).

Bei 10 g Katalysator ist die Bildung der „sonstigen Produkte“ mit einer Ausbeute von 10 % und einer Selektivität von 72 % stark angestiegen. Dabei handelt es sich hauptsächlich um höhermolekulare Amine. Hauptprodukt ist nicht mehr Piperazin, sondern Hydroxyethylpiperazin mit einer Ausbeute von 2 % und einer Selektivität von 13 %. Auch die Menge an Aminoethylpiperazin ist mit einer Ausbeute von 1 % und einer Selektivität von 8 % größer als bei den Reaktionen mit geringerer Menge an Katalysator. Bei Hydroxyethylpiperazin und Aminoethylpiperazin ist ein Anstieg der Selektivitäten zu erkennen, während Piperazin ein Maximum durchläuft. Dies entspricht den Resultaten, der Hydroaminierung bei kurzen Reaktionszeiten (siehe 4.2.1) und bestätigt die vorgeschlagene Folgereaktion (Abbildung 4-5). Da sowohl Ethylendiamin als auch Ethanolamin nur in sehr geringen Mengen bei nur 1 g Katalysator gefunden wurde, scheint eine geringere Menge an Katalysator die Selektivitäten nicht zum gewünschten Produkt zu verschieben. Stattdessen liegt die Selektivität sonstiger Produkte bei 44 %. Möglicherweise handelt es sich dabei auch um eine Art „Hintergrundrauschen“ bedingt durch Verunreinigung des Glykols, welches bei einem so geringen Umsatz jedoch starken Einfluss auf die Selektivität besitzt. Eine gaschromatographische Analyse des eingesetzten Glykols zeigte tatsächlich zu den gleichen Retentionszeiten Peaks, wenn auch mit geringerer Intensität.

Bei dem Versuch mit 1 g Katalysator zeigt sich im zeitlichen Verlauf, dass der Umsatz an Glykol langsam ansteigt. Nach einer halben Stunde lag er bei 1 %, nach drei Stunden bei 3 %. Ethanolamin ist kaum zu finden, jedoch liegt nach einer halben Stunde mit einer Ausbeute von 0,4 % und mit einer Selektivität von 49 % Ethylendiamin vor. Nach einer Stunde ist dieses aber schon nahezu abreagiert. Ein starker Anstieg der Ausbeute von Piperazin ist zu beobachten, während nach einer halben Stunde noch keine Piperazinbildung zu beobachten war, lag nach drei Stunden die Ausbeute bei 1 %, entsprechend einer Selektivität von 57 %. Der Anstieg von Hydroxyethylpiperazin steigt langsam auf 0,3 % nach drei Stunden an, während Aminoethylpiperazin nach drei Stunden mit einer Ausbeute von 0,1 % vorliegt. Die Ausbeute sonstiger Produkte bleibt relativ konstant.

Die Versuchsdurchführung mit 10 g Katalysator zeigt im zeitlichen Verlauf einen erheblich steileren Anstieg des Glykolumsatzes. Während die Piperazinausbeuten mit dem zeitlichen Verlauf abnehmen, steigen die Ausbeuten von Hydroxyethylpiperazin und Aminoethylpiperazin an. Ethylendiamin ist nur in Spuren zu finden, während Ethanolamin zumindest nach einer halben Stunde mit einer Ausbeute von 1 % zu finden ist. Im späteren zeitlichen Verlauf ist Ethanolamin aber wieder nur in Spuren zu finden. Die sonstigen Produkte steigen mit der Zeit stark an. Nach drei Stunden besitzen sie eine Selektivität von 64 %.

Es ist zu erkennen, dass bei kurzer Reaktionszeit und wenig Katalysator Ethylendiamin gefunden wurde. Dies lässt sich damit erklären, dass durch Verkürzung der Reaktionszeit (in Form der eigentlichen Reaktionszeit und der Katalysatormenge) Folgereaktionen in dem sonstigen Maße noch nicht eingetreten sind, so dass Ethylendiamin als Hauptprodukt vorliegt. Eine weitere Verkürzung würde möglicherweise Ethanolamin in guten Selektivitäten aufzeigen, jedoch erschweren die geringen zu erwartenden Ausbeuten die verlässliche Auswertung.

4.2.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Die Flüssigphasenhydroaminierung von Glykol mit Ammoniak wurde sowohl bei 513 K, als auch bei 433 K mit den in Tabelle 3-7 gezeigten Bedingungen durchgeführt. Die Probennahme erfolgte nach 30 Minuten, einer und drei Stunden. Durch eine um 20 K auf 453 K abgesenkte Reaktionstemperatur, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Hydroaminierung auf etwa ein Viertel gesenkt werden [40], [46]. Eine um 40 K erniedrigte Temperatur hätte demzufolge einen noch stärkeren Einfluss.

Durch Variation der Temperatur (siehe Abbildung 4-12 und Abbildung 4-13) erhält man ähnliche Umsatz- und Selektivitätskurven wie durch Variation der Katalysatormenge. Der Glykolumsatz nimmt mit steigender Temperatur zu. So liegt er nach einer Stunde und bei 513 K bei 18 %. Im Produktspektrum ist ein temperaturabhängiger Anstieg von Piperazin zu erkennen. Bei 513 K liegt die Piperazinausbeute bei 5 % und die Selektivität bei 29 %. Die Hydroxyethylpiperazin- und Aminoethylpiperazinausbeuten steigen ebenfalls mit der Temperatur, liegen aber weit unter der Ausbeute an Piperazin. Ein starker

Anstieg sonstiger Produkte ist zu sehen. Bei 513 K liegen sie mit Ausbeuten von 11 % und einer Selektivität von 60 % vor. Somit ist klar zu erkennen, dass eine höhere Reaktionstemperatur den Umsatz steigert, jedoch hauptsächlich zu Ausbeuten sonstiger Folge- und Nebenprodukte. Ethylendiamin und Ethanolamin sind bei jeder Temperatur wiederum nur in Spuren zu finden.

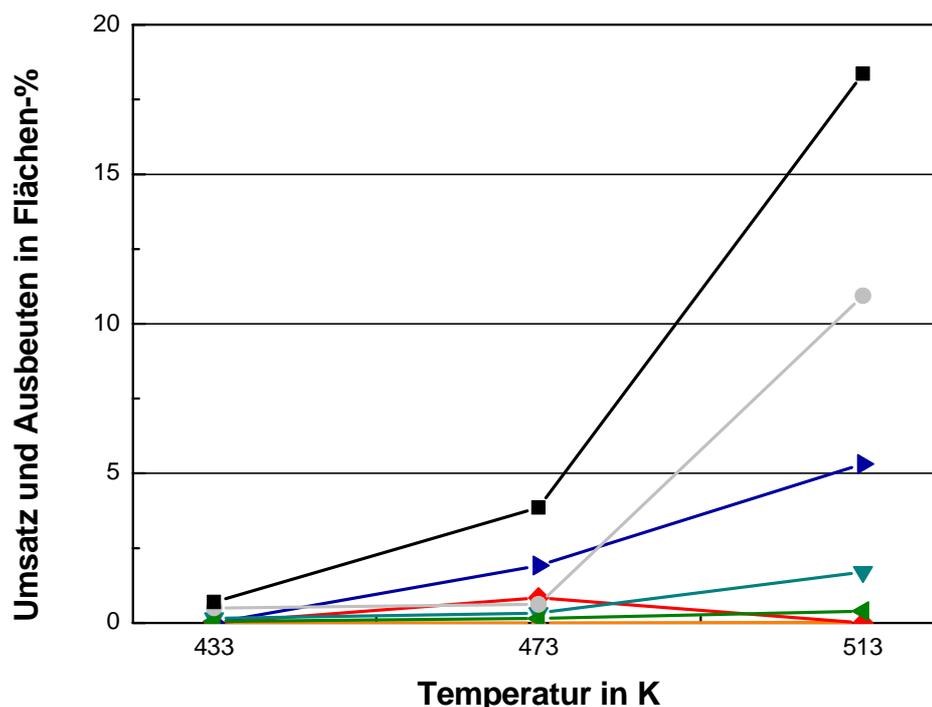


Abbildung 4-12: Umsatz an Glykol (■) und Aminausbeuten (EA: ◆; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◀; sonst.: ●) als Funktion der Temperatur (Glykol : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; p(H₂) = 10 bar bei RT; t = 1 h).

Dass bei einer auf 433 K abgesenkten Reaktionstemperatur der Umsatz an Glykol nach einer Stunde nur 1 % beträgt, bestätigt die Annahme einer drastischen Verlangsamung der Reaktion. Jedoch besitzt diese keinen Einfluss auf die Ethanolaminselektivität. Dies liegt darin begründet, dass durch Herabsetzen der Temperatur nicht nur die Bildungsgeschwindigkeit der Ethanolaminfolgeprodukte verringert wurde, sondern auch die Bildungsgeschwindigkeit des Ethanolamins selbst. Somit reagiert das wenige entstandene Ethanolamin schnell genug zu Ethylendiamin und dieses zu weiteren Folgeprodukten. Da bei jedem Reaktionsschritt der selbe geschwindigkeitsbestimmende Schritt vorliegt, wird durch die Variation der Temperatur nur die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst, jedoch nicht erreicht, dass die Folgereaktionen unterdrückt werden.

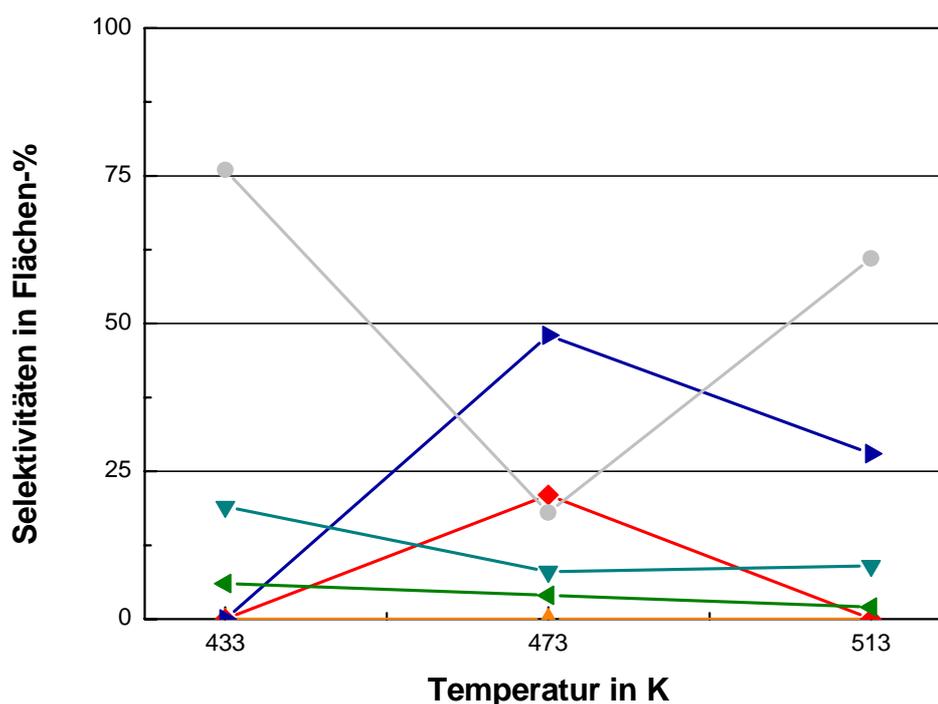


Abbildung 4-13: Abhängigkeit der Aminselektivitäten (EA: ♦; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◄; sonst: ●) als Funktion der Temperatur (Glykol : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; p(H₂) = 10 bar bei RT; t = 1 h).

Bestimmung der Aktivierungsenergie

Unter der Annahme, dass die Hydroaminierung von Glykol eine Reaktion erster Ordnung bezüglich des Glykols und eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Ammoniaks ist, lässt sich mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion bestimmen. Diese kann nicht als Maß für die Höhe einer Energiebarriere interpretiert werden, sondern zeigt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf [48]. Zu ihrer Ermittlung wird der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Durch Auflösen nach k erhält man eine Gleichung, in der $c_0 = 100$ und $c_i = (100 - X_{\text{Glykol}})$ entspricht.

$$c_i = c_o \cdot e^{-kt} \Leftrightarrow k = \frac{-\ln\left(\frac{c_i}{c_o}\right)}{t} = \frac{-\ln\left(\frac{100 - X_{\text{Glykol}}}{100}\right)}{t} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Die logarithmierte Arrhenius-Gleichung mit A als präexponentiellem Faktor, E_A als scheinbare Aktivierungsenergie und R als allgemeiner Gaskonstante (in

$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) dient als Geradengleichung zur Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergie.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{t} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Somit ergibt sich aus dem in Abbildung 4-14 dargestellten Arrhenius-Diagramm die scheinbare Aktivierungsenergie $E_A = 78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

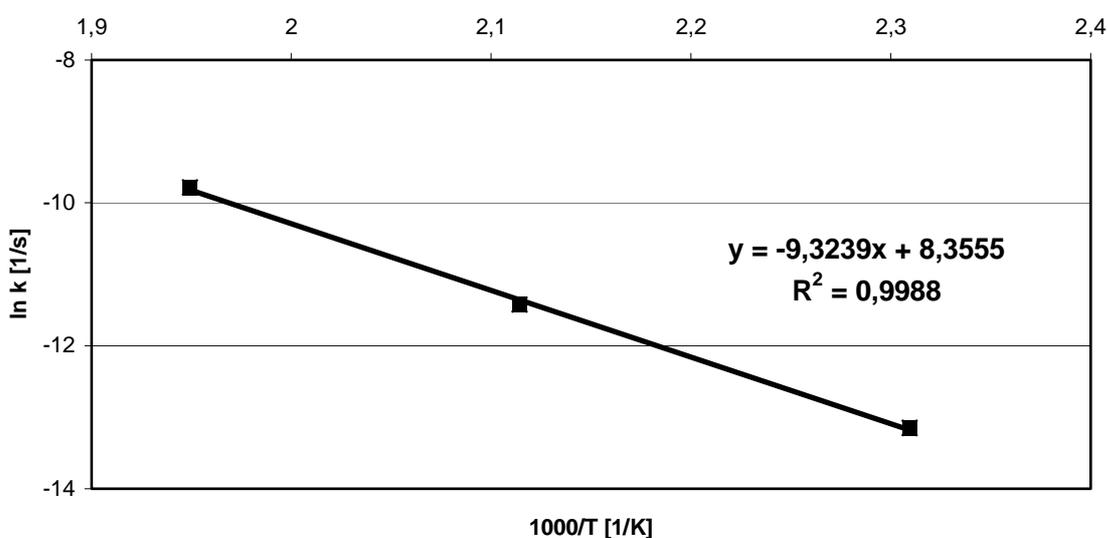


Abbildung 4-14: Arrhenius-Diagramm für die Flüssigphasenhydroaminierung (5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; t = 1h; Glykol : NH₃ : H₂ = 0,5 : 1 : 0,2).

Die scheinbare Aktivierungsenergie der Glykolhydroaminierung in der Flüssigphase von $78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ entspricht ungefähr dem Wert für die Ethanolaminierung in der Gasphasenreaktion von $79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [19]. Dies bestätigt die Annahme, dass in beiden Reaktionen die α -Wasserstoff-Abstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

4.2.4 Kontinuierliche Reaktionsführung

Die Variation der Reaktionsparameter Temperatur, Katalysatormenge und Zeit haben einen Einfluss auf das Produktspektrum. Jedoch treten die Folgereaktionen immer noch in starkem Maße auf. Um sie wirkungsvoller zu unterdrücken, muss die Reaktion frühzeitig abgebrochen werden. Zur Unterdrückung von Folgereaktionen wurde die Flüssigphasenhydroaminierung von Glykol in einem kontinuierlichen Rührkessel (Continuous Stirred Tank Reactor, kurz: CSTR)

durchgeführt. Durch die kontinuierliche Fahrweise bei sehr kleinem Umsatz wird die Bildung unerwünschter Folgeprodukte vermieden. Die Selektivität von Ethanolamin sollte dementsprechend im Vergleich zur diskontinuierlichen Fahrweise im Autoklaven ansteigen [49].

Die Versuchsanlage wurde für den kontinuierlichen Reaktionsbetrieb nach den in Kapitel 3.3 gezeigten Modifikationen verändert. Zur Einhaltung eines stationären Durchflusses wurde der Ausgangsstrom in einem Messzylinder aufgefangen und die Flussrate bestimmt. Daraufhin wurde die Eingangsflussrate eingestellt, dessen Maximum bei einem Druck von 50 bar bei 2 mL/min lag. Zusätzlich wurde der Verbrauch an Glykol beobachtet, um zu gewährleisten, dass keine Akkumulation im Inneren des Autoklaven stattfindet. Es wurde beachtet, dass stationäre Bedingungen herrschen und sich Druck und Temperatur zeitlich nicht ändern. Die kontinuierliche Hydroaminierung von Glykol mit Ammoniak in der Flüssigphase wurde nach den in Tabelle 3-8 aufgeführten Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde 513 K als Reaktionstemperatur gewählt, um einen ausreichenden Umsatz an Glykol zu erhalten. Problematisch erwies sich das Einhalten eines kontinuierlichen Durchflusses. So gab es starke Schwankungen des Ausgangsstroms zwischen 1 und 2 mL/min durch teilweisen Gasverlust. Anpassung des Eingangsstroms erfolgte erst mit Verzögerung und war durch die endliche Leistung der HPLC-Pumpe auch auf 2 mL/min begrenzt, was möglicherweise in der hohen Viskosität des Glykols begründet liegt. Somit lag die mittlere Verweilzeit bei mindestens 50 Minuten. Den zeitlichen Verlauf der Produkte, sowie die Schwankungen des Ausgangsstroms sind in Abbildung 4-15 aufgezeigt.

Am Produktspektrum ist zu erkennen, dass sich schon kleine Schwankungen des Stroms auf den Umsatz und die Ausbeuten auswirken. Dass Ethanolamin mit einer maximalen Selektivität von 4 % gefunden wurde zeigt, dass die Kontaktzeitverkürzung nicht ausreicht. Die Selektivität von Ethanolamin liegt jedoch höher, als bei der diskontinuierlichen Hydroaminierung bei 513 K, sodass die Tendenz stimmt.

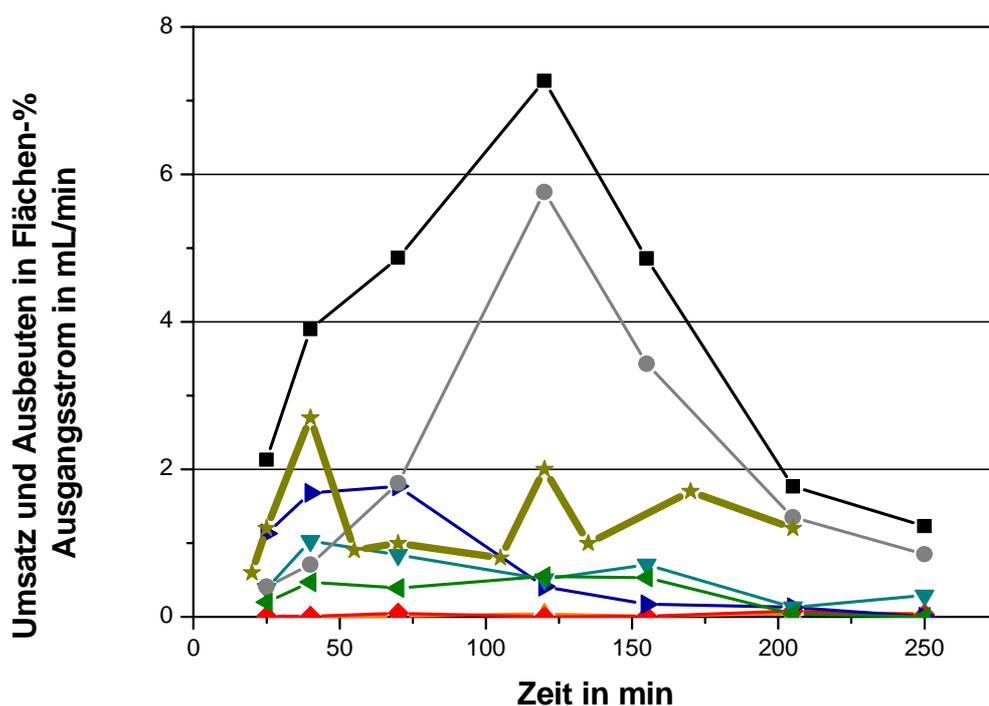


Abbildung 4-15: Umsatz an Glykol (■) und Aminaubeuten (EA: ◆; EDA: ▲; PIP: ▶; HEP: ▼; AEP: ◄; sonst: ●) im CSTR als Funktion der Zeit, sowie Schwankung des Glykolanfangsstroms (★) (Glykol : NH₃ = 1 : 2; 5 g 10-Gew.% Co/SiO₂; p(H₂) = 50 bar bei Reaktionstemperatur; T = 513 K).

Eine Optimierung in Bezug auf einer größeren Durchflussrate und Verhinderung von Schwankungen muss erst angestrebt werden, bevor gesicherte Ergebnisse zur Glykolaminierung in der Flüssigphase bei kontinuierlicher Reaktionsführung erreicht werden können.

Um Ethanolamin in besseren Ausbeuten und Selektivitäten zu erhalten ist neben der kontinuierlichen Reaktionsführung bei geringeren Verweilzeiten auch die Verdünnung des Ammoniaks ein weiterer Ansatz. Aus dem in Abbildung 4-5 aufgezeigten Reaktionsschema erfolgt die Weiterreaktion des Ethanolamins mit Ammoniak zum reaktiveren Ethylendiamin. Um dies zu unterdrücken wäre eine Verdünnung des Ammoniaks bei gleichbleibendem Ammoniak zu Glykol-Verhältnisses eine Möglichkeit.

4.3 Hydroaminierung von *tert.*-Butanol

In den postulierten Mechanismen von Baiker *et al.* [5] und Jones *et al.* [6] (siehe Kapitel 2.3) wird die α -Wasserstoff-Abstraktion des Alkohols bei der

Hydroaminierung als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen. In der Literatur wurde bisher nicht darauf eingegangen, ob ein Alkohol ohne α -Wasserstoffatom überhaupt reagiert, bzw. zu welchen Produkten er reagiert. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigphasenhydroaminierung von *tert.*-Butanol mit Ammoniak zu den in Tabelle 3-9 aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Die Reaktion wurde bei 473 K für 22 Stunden durchgeführt und es zeigte sich kein Umsatz von *tert.*-Butanol. Ein weiteres Experiment zu identischen Bedingungen wurde mit 0,95 mol *tert.*-Butanol und 0,95 mol *n*-Butanol für wiederum 22 Stunden durchgeführt. Auch hierbei wurde kein Umsatz von *tert.*-Butanol beobachtet, jedoch betrug der Umsatz von *n*-Butanol 53 %. Als Produkte traten Mono-*n*-butylamin mit einer Ausbeute von 29 % und Di-*n*-butylamin mit einer Ausbeute von 24 % auf. Tri-*n*-butylamin wurde wie bei der durch Biquiza [16] mit *n*-Butanol durchgeführten Hydroaminierung nicht gefunden. Möglicherweise wurde es zu stark adsorbiert oder nicht in detektierbaren Mengen gebildet. Da durch GC/MS-Analyse kein Mono-*tert.*-Butylamin und keine weiteren Folgeprodukte aus *tert.*-Butanol gefunden wurden, ist der verbliebene Katalysator untersucht worden, um sicherzustellen, dass keine der möglichen Produkte auf diesem verblieben sind. Nach Waschen mit Dichlormethan und Filtration wurde ebenfalls eine GC/MS-Analyse durchgeführt, es konnten jedoch keine weiteren Produkte gefunden werden. Folglich hat eine Bildung von Aminen aus *tert.*-Butanol nicht stattgefunden.

Somit scheint die von Baker *et al.* [5] postulierte α -Wasserstoff-Abstraktion bei der Hydroaminierung in der Flüssigphase nicht nur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein, sondern eine Voraussetzung für die Reaktion. Einen alternativen Reaktionsweg der in Abwesenheit eines α -Wasserstoffs eingeschlagen werden kann, scheint es nicht zu geben. Genauere Untersuchungen, ob dies generell der Fall ist oder nur unter den durchgeführten Bedingungen der Flüssigphasenhydroaminierung, sind noch durchzuführen. Zumindest bleiben sowohl der Baker-Mechanismus, als auch der Jones-Mechanismus, der ebenfalls ein α -Wasserstoffatom zur Abstraktion benötigt, bestätigt, da diese Erkenntnis mit beiden Mechanismen in Einklang zu bringen ist.

Hypothese zum Mechanismus der Hydroaminierung

Allgemein zeigt aber ein Vergleich der beiden Mechanismen (beschrieben in Kapitel 2.3), dass es dem Jones-Mechanismus nicht gelingt, die Bildung tertiärer Amine zu erklären, da die stickstoffgebundene Spezies im vorgeschlagenen Mechanismus (siehe Abbildung 2-15) nur die Bildung primärer und sekundärer Amine ermöglicht. Bei der Reaktion von Ethanol mit Ammoniak wurde jedoch Triethylamin gefunden (siehe Kapitel 4.1). Die im Baiker-Mechanismus in Abbildung 2-14 gezeigte Aminspezies kann jedoch in der Reaktion mit einem sekundären Amin ein tertiäres Amin bilden.

Somit wäre eine Kombination beider Mechanismen möglich (siehe Abbildung 4-16).

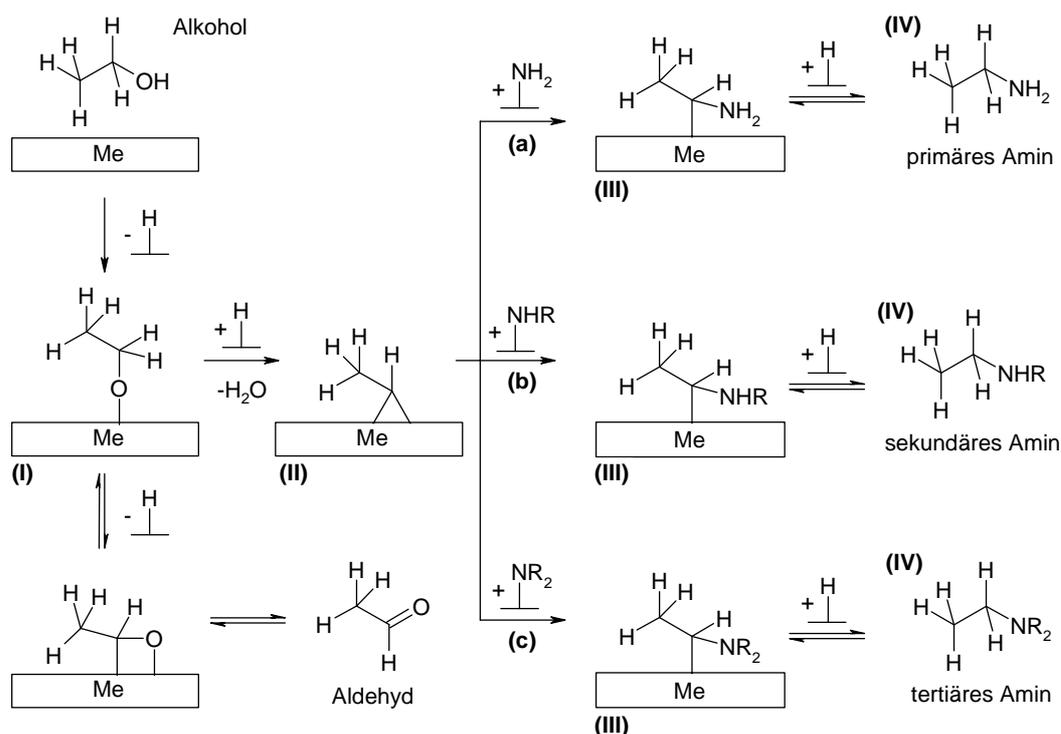


Abbildung 4-16: Variation des Jones-Mechanismus, der die Entstehung tertiärer Amine durch eine im Baiker-Mechanismus postulierte Spezies erklären kann.

Aufgrund der schwächeren O-H-Bindung entsteht mit größerer Wahrscheinlichkeit bei der Adsorption des Alkohols die Ethoxyspezies (I), was auch die Abwesenheit des Aminol-Intermediats im Baiker-Mechanismus erklären würde. Diese Ethoxyspezies reagiert wie im Jones-Mechanismus zur zweifach kohlenstoffgebundenen Spezies (II). Diese reagiert jedoch zu der im Baiker-

Mechanismus beschriebenen Aminspezies (III) weiter, indem der Ammoniak (a), bzw. ein primäres (b) oder sekundäres (c) Amin in eine der beiden Kohlenstoff-Metall-Bindungen insertiert. Nach der Reaktion mit adsorbiertem Wasserstoff desorbiert das entstandene primäre, sekundäre, bzw. tertiäre Amin (IV) von der Metalloberfläche.

Eine Mischung aus beiden Mechanismen scheint somit plausibel. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass zur Bildung primärer und sekundärer Amine weiterhin die stickstoffgebundene Spezies aus dem Jones-Mechanismus entstehen kann, sowie die Aminspezies über den Weg des Baiker-Mechanismus.

4.4 Hydroaminierung von Methanol

Auch Methanol stellt für die Hydroaminierung einen besonderen Fall dar, da es drei α -Wasserstoffatome aufweist. In der Industrie wird die Aminierung von Methanol säurekatalysiert durchgeführt [1]. Die Durchführung der Hydroaminierung von Methanol mit Ammoniak an einem geträgerten Kobaltkatalysator wurde in der Flüssigphase untersucht. Dazu wurde die Reaktion unter den in Tabelle 3-10 dargestellten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die massenspektrometrische Analyse zeigt Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin nach 22 Stunden. Eine genauere Auswertung ist allerdings nicht möglich, da die Produkte in der gaschromatographischen Analyse nicht ausreichend getrennt werden konnten. Daher ist eine Auswertung nur dahingehend möglich, dass die Hydroaminierung von Methanol in der Flüssigphase abläuft.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Hydroaminierung verschiedener Alkohole mit Ammoniak in der Flüssigphase durchgeführt.

Untersucht wurden zwei Co/SiO₂-Katalysatoren, die aus unterschiedlichen Kobaltsalzen hergestellt wurden. Dabei zeigte sich, dass der Katalysator aus Nitrat eine katalytische Aktivität für die Flüssigphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak aufweist. Nach fünf Stunden betrug der Umsatz an Ethanol 14 %. Der Katalysator aus Chlorid wies keine katalytische Aktivität auf. Die unterschiedliche katalytische Oberfläche und eventuell auf den aktiven Zentren verbliebene Chloridionen sind zwei mögliche Erklärungen. Weitere Untersuchungen wie Chemisorptionsmessungen und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) könnten weiteren Aufschluss darüber geben, in wie weit die Oberfläche der Co(Chlorid)-Katalysatoren im Vergleich zu den Co(Nitrat)-Katalysatoren kleiner ist. Entweder lässt sich so die geringere Aktivität erklären, oder es gibt andere Ursachen, wie verbliebene Chloridionen, die den Katalysator deaktivieren. Jedoch konnten diese bisher nicht nachgewiesen werden.

Untersuchungen zum Mechanismus der Hydroaminierung wurden ebenfalls durchgeführt. Als einen Alkohol ohne α -Wasserstoff zeigt *tert.*-Butanol keinen Umsatz in der Flüssigphasenhydroaminierung, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die in der Literatur postulierten Mechanismen zutreffen. Die Hydroaminierung von Methanol, als einen Alkohol ausschließlich mit α -Wasserstoffatomen, findet statt. Eine quantitative Analyse der Produkte war jedoch nicht möglich.

Die Hydroaminierung von Glykol zu Ethanolamin erweist sich als außerordentlich kompliziert, da eine Vielzahl an Folgereaktionen auftreten, die zudem thermodynamisch bevorzugt sind. Mehrere Reaktionsprodukte konnten eindeutig identifiziert und ein Reaktionsweg ihrer Synthese erarbeitet werden. Zu genaueren Untersuchungen, Ethanolamin als Hauptprodukt zu erhalten, wurde die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und die Menge des Co/SiO₂-Katalysators variiert. Als Hauptprodukt wurde zumeist Piperazin gefunden. Eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Absenken der Reaktionstemperatur

verlangsamte zwar die Folgereaktionen, jedoch auch die Bildung von Ethanolamin selbst, sodass keine Verbesserung erzielt werden konnte. Die Variation der Katalysatormenge und der Zeit erzielte mit 1 g Co/SiO₂ als Katalysator nach 30 Minuten das beste Ergebnis. Mit einer Selektivität von 49 % lag Ethylendiamin vor. Jedoch betrug die Ausbeute nur 0,4 %.

Ein Ansatz, um bessere Ergebnisse zu erzielen, wurde auch in dieser Arbeit verfolgt. So wurde der Autoklav zu einem kontinuierlichen Rührkessel umgebaut, von dem bekannt ist, dass er Folgereaktionen bei geringem Umsatz besser unterdrückt, da die mittlere Verweilzeit verkürzt wird. Problematisch dabei war die geringe Pumpmenge und somit eine unzureichende Verkürzung der mittleren Verweilzeit. Zum Verbessern des kontinuierlichen Rührkessels ist ein schneller Eingangs- und Ausgangsstrom notwendig, was ein Ziel für zukünftige Arbeiten sein kann, um Ethanolamin aus Glykol und Ammoniak in besserer Ausbeute und Selektivität zu gewinnen.

Ein weiterer Ansatz sind durch inversen Mizelltechnik⁶ hergestellte Katalysatoren. Durch definierte Partikelgrößen wäre durch ein weiteres für die Hydrominierung bei den Bedingungen in dieser Arbeit inaktives Metall, wie beispielsweise Eisen, eine Vereinzelung der aktiven Zentren möglich. Dadurch wäre eine direkte Weiterreaktion ohne Ablösen des gebildeten Ethanolamins zum Ethylendiamin erschwert. Ebenfalls kann zur Unterdrückung der Folgereaktionen mit Ammoniak dieses verdünnt werden, wobei jedoch das Verhältnis Ammoniak zu Glykol weiterhin groß bleiben sollte. Mit einer Kombination dieser drei Ansätze könnte man dem Ziel Ethanolamin in guten Ausbeuten und Selektivitäten zu gewinnen, näher kommen.

Somit kann abschließend gesagt werden, dass die Hydroaminierung auf dem Sektor der Polyolaminierung noch stark zu optimieren ist, bevor dieses zur industriellen Reife kommen kann, wobei die genannten Ansätze dieser Arbeit hoffentlich den Weg dahin erleichtern werden.

⁶ Herstellung von Metallpartikeln mit vorhersagbarer Partikelgröße im Bereich von 2 bis 20 nm.

6 Literatur

- [1] Hayes, K.S.; Industrial processes for manufacturing amines; *Applied Catalysis* **2001**, *221*, 187-195.
- [2] Turcotte, M.G.; Johnson, T.A.; *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed.*; Kroschwitz, I; Hoowe-Grant, M.; Othmer, D.F., Hrsg.; John Wiley & Sons: New York, **1992**, Bd. 2; 369-386.
- [3] Baiker, A.; Catalytic Amination of Aliphatic Alcohols. The Role of Hydrogen as Inhibitor for Catalyst Deactivation; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 615-618.
- [4] Schwoegler, E.J.; Adkins, H.; Preparation of Certain Amines; *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3499-3502.
- [5] Baiker, A.; Caprez, W.; Holstein, W.L.; Catalytic Amination of Aliphatic Alcohols in the Gas and Liquid Phases: Kinetics and Reaction Pathway; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, *22*, 217-225.
- [6] Jones, J.R.; Sharrat, A.P.; Jackson, S.D.; Gladden, L.F.; Webb, G.; A multi-nuclear Approach to the Study of Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis; *Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds 1994*; Allen, J., Hrsg.; John Wiles & Sons: New York, **1995**, Bd. 5; 751-759.
- [7] Jackson, S.D.; Jones, J.R.; Sharratt A.P.; Gladden L.F.; Cross R.J.; Webb G.; The Mechanism of Ethanol Amination over Nickel Catalysts; *Chemical Industries (Dekker)* **2003**, Bd. 89, 453-460.
- [8] Cheng, H.; Mitchell, J.W.; Hayes, K.S.; First-Principles Studies on Heterogeneous Catalysis of Amination: Mechanisms and Support Effects; *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry*, **2002**, *68*, 385-403.
- [9] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*; Foerst, W., Hrsg.; Urban & Scharzenberg: München – Berlin, **1953**, Bd. 3.
- [10] Sabatier, P.; Mailhe, A.; Nouvelle méthode générale de préparation des amines alcooliques; *Compt. Rend.* **1909**, *148*, 898-901.
- [11] Mallat, T.; Baiker, A; Amination Reactions; *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, W.L.; Weitkamp, J. Hrsg.; VCH: Weinheim, **1997**, Bd. 5; 2334-2338.

- [12] Lide, D.R.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics 76th Ed.*; CRC Press: Boca Raton, **1995**.
- [13] Weissermel, K.; Arpe, H.J.; *Industrial Organic Chemistry*; VCH: Weinheim, **1997**, 3. Auflage.
- [14] Dortmunder Datenbank (DDBST GmbH, Prof. Dr. J. Gmehling, Technische Chemie, Universität Oldenburg).
- [15] Rausch, A.K.; *Heterogen-katalysierte Hydroaminierung von Ethanol*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, August 2003.
- [16] Biquiza, L.D.; *Hydro-Amination of Low Alcohols*, Master Thesis, University of Cape Town, August 2002.
- [17] Sewell, G.; O'Connor, C.; van Steen, E.; Reductive amination of ethanol with silica-supported cobalt and nickel catalysts; *Appl. Catal. A: General* **1995**, *125*, 99-112.
- [18] Pommersheim, J.M.; Coull, J.; Reactions of Monoethylamine over Porous Copper in a Closed Recycling System; *AIChE Journal*, **1971**, *17*, 1075-1080.
- [19] Freese, U.; *Mechanistische Aspekte zur heterogen katalysierten Hydroaminierung von C₂-Alkoholen*, Doktorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dezember 2001.
- [20] Fischer, A.; Mallat, T.; Baiker, A.; Amination of Diols and Polyols to acyclic Amines; *Catal. Today* **1997**, *37*, 167-189.
- [21] Hammerschmidt, W.; Baiker, A.; Wokaun, A.; Fluhr, W.; Copper catalyzed synthesis of cyclic amines from amino-alcohols; *Appl. Catal.* **1986**, *305*.
- [22] Popov, M.A., Habilitationsschrift, Institute of General Chemistry of the USSR Academy of Science, Moscow, 1952.
- [23] Kliger, G.A.; Lazutina, L.F.; Fridman R.A.; Kryukov, Y.B.; Bashkirov, A.N.; Snagovskii, Y.S.; Smirnova, R.M.; Several Aspects of the Kinetics and Mechanism of the Amination of Octanol on a molten Iron Catalyst; *Kinet. Katal.* **1975**, *16*, 567-570.
- [24] Miyamoto, A.; Ogino, Y.; Kinetic Isotope Effects Measured by Using a Pulse Reaction Technique; *J. Catal.* **1975**, *37*, 133-141.

- [25] Runeberg, J.; Baiker, A.; Kijenski, J.; Copper catalyzed amination of ethylene glycol; *Appl. Catal.* **1985**, *17*, 309-317.
- [26] Roundhill, D.; Catalyzed Condensation Reactions of Ammonia or Amines with Alcohols; *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 2-22.
- [27] Best, D.C.; Amination process using Nickel-Rhenium catalysts; *United States Patent 4,123,462*, **1978**.
- [28] Baiker, A.; Richarz, W.; Activity, Selectivity, Decay and Long-Term Behaviour of Amination Catalysts; *Helv. Chim. Acta.* **1978**, *61*, 1169-1174.
- [29] Moulijn, J.A.; van Diepen, A.E.; Kapteijn, F.; Catalyst deactivation: is it predictable? what to do?; *Appl. Catal. A: General* **2001**, *212(1-2)*, 3-16.
- [30] Baiker, A.; Monti, D.; Fan, Y.S.; Deactivation of Copper, Nickel, and Cobalt Catalysts by Interaction with Aliphatic Amines; *J. Catal.*, **1984**, *88*, 81-88.
- [31] Gardner, D.A.; Clark, R.T.; Catalytic process for preparing ethyl amines; *United States Patent 4,255,357*, **1981**.
- [32] Sewell, G.S.; O'Connor, C.T.; van Steen, E.; Effect of Activation Procedure and Support on the Reductive Amination of Ethanol Using Supported Cobalt Catalysts; *J. Catal.* **1997**, *167*, 513-521.
- [33] Fowlkes, R.L.; Martinez de Pinillos, J.V.; Synthesis of lower alkyl amines; *European Patent Application 0 013 176 A1*, **1980**.
- [34] Baiker, A.; Richarz, W.; Catalytic Amination of Long Chain Aliphatic Alcohols; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1977**, *16*, 261-266.
- [35] Baiker, A.; Richarz, W.; Synthesis of Long Chain Aliphatic Amines from the Corresponding Alcohols; *Tetrahedron Lett.* **1977**, *22*, 1937-1938.
- [36] Fischer, A.; Mallat, T.; Baiker, A.; Kontinuierliche Aminierung von Propandiolen in überkritischem Ammoniak; *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 362-365.
- [37] Feichtinger, H.; Aschmann, H.; Birnkraut, H.; Method for the Preparation of 1,3-Diamino-2,2-dimethyl propane; *United States Patent 4078003*, **1978**.
- [38] McConnel, T.T.; Cour, T.H.; Process of preparing selective mixtures of piperazine and ethylenediamin; *United States Patent 4,234,730*, **1980**.

- [39] Vultier, R.; Baiker A.; Wokaun, A.; Copper catalyzed amination of 1,6-hexanediol; *Appl. Catal.* **1987**, *30*, 167-176.
- [40] Ihmels, C.W. *Reaktionstechnische Untersuchungen zur metallkatalysierten Aminierung von Ethylenglykol in der flüssigen Phase*, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, März 2000.
- [41] Rosynek, M.P.; Polansky, C.A.; Effect of cobalt source on the reduction properties of silica-supported cobalt catalysts; *Appl. Catal.*, **1991**, *73*, 97-112.
- [42] Sun, S.; Tsubaki, N.; Fujimoto, K.; The reaction performances and characterization of Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed cobalt salts; *Appl. Catal. A*, **2000**, *202*, 121-131.
- [43] Panpranot, J.; Kaewkun, S.; Praserttham, P.; Goodwin, L.G.; Effect of cobalt precursors on the dispersion of cobalt on MCM-41; *Catal. Lett.*, **2003**, *91(1-2)*, 95-102.
- [44] Bridger, G.W.; Spencer, M.S.; *Catalyst Handbook 2nd Ed.*, Twigg, M.V., Hrsg.; Manson Publishing: London, **1996**, 441.
- [45] Barnes, C.M.; Rase, H.F.; Ethylendiamin by Low-Pressure Ammonolysis of Monoethanolamine; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, *20*, 399-407.
- [46] Baiker, A.; Kijenski, J.; Catalytic Synthesis of Higher Aliphatic Amines from the Corresponding Alcohols; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1985**, *27*, 653-697.
- [47] Falbe, J. *Römpp Chemie Lexikon*, Regnitz, M., Hrsg.; Thieme: Stuttgart, **1990**; 3.Auflage.
- [48] Brehm, A.; *Universität Oldenburg – Praktikum der Technischen Chemie: Kinetik homogener Reaktionen – Formalkinetik*, **1997**.
- [49] Levenspiel, O.; *Chemical Reaction Engineering, Second Edition*; Wiley: New York; **1972**; 182.

7 Appendix

7.1 Chemikalien

Tabelle 7-1: Bezugsquellen verwendeter Chemikalien.

Komponente	Hersteller
Siliziumdioxid	Aldrich Chemical Company, Inc.
Davisil™ 646, 35 - 60 mesh, 150 Å	
Kobalt(II)-nitrat-6-hydrat	Riedel-de-Haën
Ammoniak	Messer Griesheim GmbH
Ethanol abs.	VWR International
Ethylenglykol (Ethan-1,2-diol)	Riedel-de-Haën
Ethanolamin	Fluka Chemie
Ethyldiamin	Fluka Chemie
<i>tert.</i> -Butanol	Carl Roth GmbH & Co
<i>n</i> -Butanol	BASF
Methanol	Lurgi
1,4-Dioxan	BASF

Tabelle 7-2: Kritische Daten von Ammoniak [47].

kritischer Druck ($P_{\text{krit.}}$)	113 bar
kritische Temperatur ($T_{\text{krit.}}$)	405 K

7.2 Berechnungen

7.2.1 Zusammensetzung der Gasphase

Für den Fall, dass die 490 mL umfassenden Gasphase nur aus Produkt bestehen würde (was aufgrund des Wasserstoffes jedoch nicht möglich ist), würde sich in ihr unter Annahme des idealen Gasgesetzes und den Bedingungen bei der

Probennahme von 10 bar und 283 K folgende Stoffmenge an Produktaminen in ihr befinden:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{10 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot 0,49 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 273 \text{ K}} = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

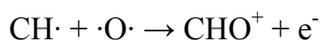
Bezogen auf die 1,9 mol an eingesetztem Ethanol ergibt sich somit theoretisch folgender maximal vernachlässigter Umsatz:

$$\Delta X_{\max} = \frac{2,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{1,9 \text{ mol}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$$

Somit kann der Anteil der Produkte in der Gasphase bei der Flüssigphasenhydroaminierung vernachlässigt werden. Deshalb wurde auf eine Analyse der Gasphase verzichtet.

7.2.2 Berechnung der Responsefaktoren

Für einen Flammenionisationsdetektor (FID) wird dem Trägergasstrom vor dem Detektor Wasserstoff zu Verbrennungszwecken beigemischt und mit synthetischer Luft an einer feinen Düse verbrannt. Das Detektorsignal beruht nun darauf, dass im Trägergasstrom befindliche organische Moleküle verbrennen und dabei detektierbare Elektronen bilden:



Nun ist die Größe des Detektorsignals abhängig von der Menge gebildeter Elektronen. Verschiedene Verbindungen emittieren jedoch verschiedene Mengen an Elektronen. Kohlenstoffverbindungen, die bereits Sauerstoff enthalten liefern ein kleineres Signal, als sauerstofffreie Verbindungen.

Um dies zu berücksichtigen gibt es den Responsefaktor, mit dem das jeweilige Signal einer Verbindung multipliziert wird, um so auf die Verhältnisse der einzelnen Verbindungen zueinander in einem Produktgemisch zu schließen. Dabei besitzt jede Verbindung einen eigenen Wert, den man für einfache Verbindungen sogar abschätzen kann.

Der molare Responsefaktor ist die reziproke Anzahl effektiv detektierter Kohlenstoffatome, wobei ein Kohlenstoffatom, welches mit einer Einfachbindung an ein Sauerstoffatom gebunden ist nur mit dem Faktor 0,55 effektiv detektiert wird und ein Kohlenstoffatom, welches durch zwei Einfachbindungen oder eine Zweifachbindung an ein Sauerstoffatom gebunden ist effektiv gar nicht detektiert wird.

Multipliziert man nun den molaren Responsefaktor mit der tatsächlichen Anzahl an Kohlenstoffatomen im Molekül, so ergibt sich der massenspezifische Responsefaktor.

Für die in der Hydroaminierung von Ethanol detektierten Verbindungen ergeben sich somit die in der folgenden Tabelle aufgezeigten Werte:

Tabelle 7-3: Berechnung der Responsefaktoren für Hydroaminierung von Ethanol.

	EtOH	MEA	DEA	TEA
Anzahl C (Faktor 1)	1	2	4	6
Anzahl C-O (Faktor 0,55)	1	0	0	0
Anzahl O-C-O / C=O (Faktor 0)	0	0	0	0
effektiv detektierte C-Atome	1,55	2	4	6
molarer Responsefaktor	0,65	0,50	0,25	0,17
massenspezifischer Responsefaktor	1,29	1,00	1,00	1,00

Normiert auf Ethanol und verglichen mit von Freese [19] experimentell ermittelten Responsefaktoren zeigt sich, dass die Berechnungsmethode durchaus geeignet ist.

Tabelle 7-4: Vergleich der berechneten mit den experimentellen Responsefaktoren.

	EtOH	MEA	DEA	TEA
massenspezifischer Responsefaktor	1,29	1,00	1,00	1,00
normiert auf EtOH	1	0,78	0,78	0,78
Experimentelle Responsefaktoren	1	0,83	0,82	0,86

Da das Produktspektrum der Hydroaminierung von Glykol zu komplex war und nicht jeder Peak eindeutig identifiziert werden konnte, wurde auf Umrechnung mit Hilfe von Responsefaktoren verzichtet. Zur Bestimmung von Ausbeute, Umsatz und Selektivität bei der Hydroaminierung von Butanol und Methanol wurden die Responsefaktoren wie die für Ethanol berechnet.

7.3 Messergebnisse

Ergebnisse der Hydroaminierung von Ethanol (alle Angaben in C-%)

Tabelle 7-5: Versuch I (110 mL Ethanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V002E).

t [h]	Y _{MEA}	Y _{DEA}	Y _{TEA}	X _{EIOH}	S _{MEA}	S _{DEA}	S _{TEA}
1	4,2	0,2	0,0	4,4	97	3	0
3	7,8	1,4	0,1	9,2	84	15	1
5	10,4	3,2	0,6	14,4	73	22	4

Tabelle 7-6: Versuch II (110 mL Ethanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V003E).

t [h]	Y _{MEA}	Y _{DEA}	Y _{TEA}	X _{EIOH}	S _{MEA}	S _{DEA}	S _{TEA}
1	2,0	0,0	0,0	2,0	100	0	0
3	7,6	1,1	0,0	8,8	87	13	0
5	11,4	3,6	0,2	15,2	75	24	1

Tabelle 7-7: Versuch III (110 mL Ethanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V006E).

t [h]	Y _{MEA}	Y _{DEA}	Y _{TEA}	X _{EIOH}	S _{MEA}	S _{DEA}	S _{TEA}
1	5,1	0,0	0,0	5,1	100	0	0
4	9,4	2,8	0,0	12,2	77	23	0
7	9,6	4,3	0,4	14,3	67	30	3
9	10,0	6,1	0,7	16,9	59	36	4
11	9,8	7,1	1,0	17,9	55	39	6
15	9,7	7,3	1,1	18,1	54	40	6
31	8,4	11,9	3,7	23,9	35	50	15
36	7,3	12,0	4,3	23,6	31	51	18
55	6,7	13,1	6,9	27,3	25	48	25

Tabelle 7-8: Versuch IV, V und VI (110 mL Ethanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Chlorid)/SiO₂; T = 473 K) (V005E, V012E und V013E).

t [h]	Y _{MEA}	Y _{DEA}	Y _{TEA}	X _{EtOH}	S _{MEA}	S _{DEA}	S _{TEA}
1	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
3	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
5	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-

Ergebnisse der Hydroaminierung von Glykol (alle Angaben in Flächen-%)

Tabelle 7-9: Versuch VII (27 mL Ethylenglykol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V020G).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
1	0,0	0,8	1,9	0,3	0,2	0,7	3,9
	0	22	50	9	4	16	
3	0,3	0,7	6,1	4,0	1,2	1,2	13,3
	0	5	46	30	9	9	
5	0,6	0,0	8,1	3,9	1,0	7,5	19,6
	0	0	41	20	5	33	

Tabelle 7-10: Versuch VIII (30 mL Ethanolamin; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V025EA).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{DEA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{EA}
	S _{EDA}	S _{DEA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
0,5	0,2	5,5	1,6	0,6	3,8	7,9	19,5
	1	28	8	3	20	40	
1	0,4	5,0	3,1	0,9	6,2	12,7	23,4
	2	0,2	13	4	27	54	
3	0,0	0,5	20,7	0,0	20,8	28,4	69,9
	0	1	30	0	30	41	

Tabelle 7-11: Versuch XI (34 mL Ethylendiamin; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V026ED).

t [h]	Y _{PIP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{EDA}	S _{PIP}	S _{AEP}	S _{sonst}
0,5	1,4	0,0	0,8	2,2	64	0	36
1	3,7	0,4	2,7	6,8	55	6	39
3	7,2	0,7	12,9	20,8	35	3	62

Tabelle 7-12: Versuch X (27 mL Ethylenglykol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V024G).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
0,5	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,8
	49	0	0	1	0	50	
1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,3	0,8
	5	0	45	4	3	44	
3	0,0	0,0	1,0	0,3	0,1	0,4	1,8
	0	0	57	14	6	23	

Tabelle 7-13: Versuch XI (27 mL Ethylenglykol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 10 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V021G).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
0,5	0,0	1,1	2,6	0,6	0,3	0,8	5,4
	0	21	48	11	5	15	
1	0,0	0,0	0,9	1,7	1,1	9,5	13,2
	0	0	7	13	8	72	
3	0,0	0,0	5,3	5,0	2,2	22,8	35,5
	0	0	15	14	6	64	

Tabelle 7-14: Versuch XII (27 mL Ethylenglykol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 433 K) (V022G).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
0,5	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3	0,5
	0	5	0	27	9	59	
1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,5	0,7
	0	0	0	22	7	72	
3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,1	1,5	1,8
	0	0	0	14	5	81	

Tabelle 7-15: Versuch XIII (27 mL Ethylenglykol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 513 K) (V023G).

t [h]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
0,5	0,0	0,1	2,7	3,0	0,8	6,0	12,5
	0	1	21	24	6	48	
1	0,0	0,0	5,3	1,7	0,4	10,9	18,4
	0	0	29	9	2	60	
3	0,0	0,2	5,7	1,4	0,9	31,2	39,2
	0	0	14	3	2	79	

Tabelle 7-16: Versuch XIV (CSTR-Versuch mit Ethylenglykolstrom; 16 g Ammoniak; 60 bar Wasserstoff bei Reaktionstemperatur; 5 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V032G).

t [min]	Y _{EDA}	Y _{EA}	Y _{PIP}	Y _{HEP}	Y _{AEP}	Y _{sonst}	X _{Glykol}
	S _{EDA}	S _{EA}	S _{PIP}	S _{HEP}	S _{AEP}	S _{sonst}	
25	0,0	0,0	1,1	0,4	0,2	0,4	2,1
	0	1	53	18	9	19	
40	0,0	0,0	1,7	1,0	0,5	0,7	3,9
	0	0	43	26	12	18	
70	0,0	0,1	1,8	0,8	0,4	1,8	4,9
	0	1	36	17	8	37	
120	0,0	0,0	0,4	0,5	0,6	5,8	7,3
	1	0	6	7	8	79	
155	0,0	0,0	0,2	0,7	0,5	3,4	4,9
	0	0	3	15	11	71	
205	0,0	0,1	0,1	0,1	0,0	1,4	1,8
	2	4	7	7	2	76	
250	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	0,9	1,2
	4	3	0	24	0	69	

Tabelle 7-17: Variabilität des Ausgangstroms an Glykol für Versuch XIV.

Zeit [min]	Eingangsstrom Glykol [mL/min]	Zeit [min]	Eingangsstrom Glykol [mL/min]
20	0,6	105	0,8
25	1,2	120	2,0
40	2,7	135	1,0
55	0,9	170	1,7
70	1,0	205	1,2

Ergebnisse der Hydroaminierung von *tert.*-Butanol (alle Angaben in C-%)

Tabelle 7-18: Versuch XV (181 mL *tert.*-Butanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V027B).

t [h]	Y_{t-MBA}	Y_{t-DBA}	Y_{t-TBA}	X_{t-BuOH}	S_{t-MBA}	S_{t-DBA}	S_{t-TBA}
1	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
3	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
5	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-
22	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-

Tabelle 7-19: Versuchsführung XVI (90 mL *tert.*-Butanol und 90 mL *n.*-Butanol; 16 g Ammoniak; 10 bar Wasserstoff bei RT; 1 g 10-Gew.% Co(Nitrat)/SiO₂; T = 473 K) (V028B).

t [h]	Y_{n-MBA}	Y_{n-DBA}	Y_{n-TBA}	X_{n-BuOH}	S_{n-MBA}	S_{n-DBA}	S_{n-TBA}
1	6,1	0	0	6,1	100	0	0
5	27,8	0,8	0	28,6	97	3	0
22	29,0	23,9	0	52,8	55	45	0

SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 31. März 2006

Patrick Kompio