

**Mechanistische Aspekte  
zur heterogen katalysierten  
Hydroaminierung von  
C<sub>2</sub>-Alkoholen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
am Fachbereich Chemie der  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

von

Ute Freese

Erstreferent  
Korreferenten

Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner  
apl. Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm  
Prof. Dr.-Ing. Eric van Steen

Tag der Disputation

21.Dezember 2001

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Frank Rößner für die Überlassung des Themengebietes sowie für die wissenschaftliche Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit recht herzlich danken.

Bei Herrn Prof. Dr. Axel Brehm und Herrn Prof. Dr. Eric van Steen möchte ich mich für die Bereitschaft zur Übernahme der Korreferate bedanken.

Herrn Prof. Dr. Eric van Steen, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, South Africa, danke ich für die freundliche Zusammenarbeit während seines Forschungsaufenthaltes an der Universität Oldenburg. Sein immerwährendes Interesse an dieser Arbeit, seine vielfachen Anregungen und seine konstruktive Kritik haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Frau Dipl.-Chem. Elke Heitling möchte ich für die Durchführung der TPR Untersuchungen und Herrn Dipl.-Chem. Carsten Ihmels für die Flüssigphasenexperimente an der Universität Cape Town im Rahmen der betreuten Diplomarbeiten danken.

Bedanken möchte ich mich darüber hinaus für die Unterstützung bei den Untersuchungen mittels *PVT Controlled Scanning Calorimeter* in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling, Technische Chemie, Universität Oldenburg besonders bei Herrn Dipl.-Chem. Michael Wilken und Herrn Dr. Kai Fischer.

Mein Dank gilt ferner Frau Kerstin Adolph für die Kohlenstoffanalysen im ICBM und Frau Imke Notholt für die EDX Aufnahmen im Fachbereich Biologie der Universität Oldenburg.

Auch den Mitarbeitern der Werkstätten und der Glasbläserei sei für Ihre Mithilfe und so manch hilfreichen Beitrag zur Konstruktion der Anlage gedankt.

Ganz besonders danke ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich hätte mir keine angenehmere Arbeitsatmosphäre vorstellen können.

Ich danke der Stiftung der Graduiertenförderung des Landes Niedersachsen und der Heinz Neumüller Stiftung, die meine Promotion mit den Stipendien finanziell unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie und meinem Freund Lars, die mir durch ihre Unterstützung mein Studium ermöglicht haben. „*Thank you for your love!*“

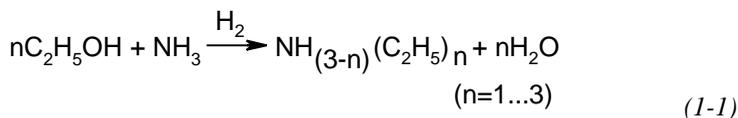
# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>EINLEITUNG</b>   | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>LITERATURÜBERSICHT</b>   | <b>11</b> |
| 2.1      | AMINIERUNG VON ALKOHOLEN  | 14        |
| 2.1.1    | <i>Aminierung an aciden Katalysatoren</i>                                   | 14        |
| 2.1.2    | <i>Hydroaminierung von Alkoholen</i>  | 16        |
| 2.1.3    | <i>Thermodynamische Betrachtungen der Hydroaminierung von Ethanol</i>       | 17        |
| 2.1.4    | <i>Nebenreaktionen und Zwischenprodukte</i>                                 | 18        |
| 2.1.5    | <i>Katalysatoren für die Hydroaminierung</i>                                | 23        |
| 2.1.6    | <i>Katalysatordeaktivierung und die Rolle von Wasserstoff</i>               | 27        |
| 2.1.7    | <i>Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von Alkoholen</i>               | 30        |
| 2.2      | AMINIERUNG VON DIOLEN   | 38        |
| 2.2.1    | <i>Thermodynamische Betrachtungen der Hydroaminierung von Ethylenglykol</i> | 38        |
| 2.2.2    | <i>Nebenreaktionen</i>  | 39        |
| 2.2.3    | <i>Reaktionsbedingungen</i>   | 40        |
| 2.2.4    | <i>Katalysatoren, Deaktivierung und die Rolle von Wasserstoff</i>           | 41        |
| 2.2.5    | <i>Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von Diolen</i>                  | 44        |
| <b>3</b> | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>   | <b>49</b> |
| 3.1      | KATALYSATORPRÄPARATION  | 49        |
| 3.2      | KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG  | 50        |
| 3.2.1    | <i>Temperaturprogrammierte Reduktion</i>                                    | 50        |
| 3.2.2    | <i>Energy Dispersive X-ray Emission Analysis</i>                            | 52        |
| 3.2.3    | <i>Kohlenstoffgehaltsbestimmung</i>   | 52        |
| 3.3      | VERSUCHSAPPARATUREN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG                                | 53        |
| 3.3.1    | <i>Integraldurchflussreaktor</i>  | 53        |
| 3.3.2    | <i>Flüssigphasenhydroaminierung im Autoklaven</i>                           | 56        |
| 3.3.3    | <i>PVT Controlled Scanning Calorimeter</i>                                  | 58        |
| 3.4      | HYDROAMINIERUNG VON ETHANOL   | 60        |

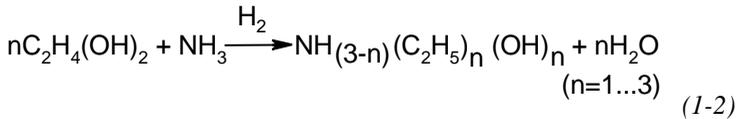
|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.4.1    | <i>Katalytische Experimente und<br/>Versuchsbedingungen</i>                                 | 60         |
| 3.4.2    | <i>Analytik und Auswertung</i>  | 63         |
| 3.5      | HYDROAMINIERUNG VON ETHYLENGLYKOL   | 66         |
| 3.5.1    | <i>Katalytische Experimente und<br/>Versuchsbedingungen</i>                                 | 66         |
| 3.5.2    | <i>Analytik und Auswertung</i>  | 68         |
| <b>4</b> | <b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>  | <b>71</b>  |
| 4.1      | KATALYSATORCHARAKTERISIERUNG  | 71         |
| 4.1.1    | <i>Temperaturprogrammierte Reduktion</i>  | 71         |
| 4.2      | HYDROAMINIERUNG VON ETHANOL   | 83         |
| 4.2.1    | <i>Vorversuche</i>  | 83         |
| 4.2.2    | <i>Katalysatordeaktivierungsverhalten</i>   | 86         |
| 4.2.3    | <i>Einfluss des Metallsalzes</i>  | 88         |
| 4.2.4    | <i>Einfluss des Metallgehaltes</i>  | 91         |
| 4.2.5    | <i>Einfluss des Trägermaterials</i>   | 93         |
| 4.2.6    | <i>Vergleich von Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Platin- und<br/>Platin/Kobalt-Katalysatoren</i> | 96         |
| 4.2.7    | <i>Bildung von Ethan</i>  | 101        |
| 4.3      | KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI DER<br>HYDROAMINIERUNG VON ETHANOL                            | 102        |
| 4.3.1    | <i>Stofftransportlimitierungen / Formalkinetische<br/>Betrachtungen</i>                     | 102        |
| 4.3.2    | <i>Verweilzeitreihen ohne Ammoniak</i>  | 104        |
| 4.3.3    | <i>Verweilzeitreihen mit Ammoniak</i>   | 106        |
| 4.3.4    | <i>Neuer vorgeschlagener Reaktionsweg der<br/>Hydroaminierung von Alkoholen</i>             | 115        |
| 4.4      | HYDROAMINIERUNG VON ETHYLENGLYKOL   | 121        |
| 4.4.1    | <i>Vorversuche</i>  | 121        |
| 4.4.2    | <i>Hydroaminierung von Ethylenglykol in der flüssigen<br/>Phase</i>                         | 121        |
| 4.4.3    | <i>Hydroaminierung von Ethylenglykol in der Gasphase</i>                                    | 128        |
| 4.4.4    | <i>Reaktionsweg der Hydroaminierung von Diolen</i>  | 132        |
| <b>5</b> | <b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>   | <b>135</b> |
| <b>6</b> | <b>LITERATUR</b>  | <b>139</b> |
| <b>7</b> | <b>ANHANG</b>   | <b>149</b> |

# 1 Einleitung

Amine stellen vielseitig verwendbare Zwischenprodukte in der chemischen, pharmazeutischen und Farbstoff - Industrie dar. So ist z.B. Diethylamin Ausgangsprodukt für die Herstellung von Zink-Diethyldithiocarbamat, das als Fungizid eingesetzt wird. Im Jahr 1996 betrug die weltweite Produktion aliphatischer Amine (ausgenommen Methylamine) 400 000 t [1]. Es existieren verschiedene Verfahren zur industriellen Herstellung von Aminen ausgehend von Ammoniak, primären oder sekundären Aminen, die sich in der Art der verwendeten organischen Komponenten unterscheiden. Je nach Verfügbarkeit der Einsatzprodukte bzw. der zu synthetisierenden Amine werden Alkohole, Carbonylverbindungen, Nitrile, Alkylhalogenide, Nitroalkane oder beispielsweise Olefine aminiert. Zur Herstellung von niederen Alkylaminen hat sich die Reaktion eines entsprechenden Alkohols mit Ammoniak in Gegenwart eines geeigneten Katalysators etabliert. Die Synthese von Methylaminen erfolgt durch eine sauer katalysierte Kondensation von Methanol und Ammoniak an Zeolithen [2]. Bei längerkettigen Alkoholen dominiert dagegen deren Dehydratisierung gegenüber den Aminierungsreaktionen. Einen Weg dazu stellt die Aminierung von Alkoholen in Gegenwart von Wasserstoff an Kobalt/Träger-Katalysatoren dar, die im folgenden als Hydroaminierung bezeichnet wird [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]:

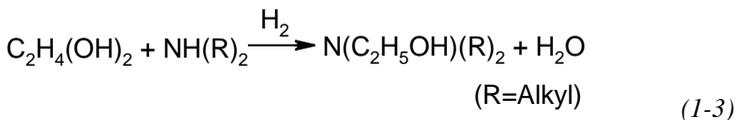


Die Hydroaminierung von Diolen könnte ebenfalls eine Alternative zur Herstellung einer Vielzahl ökonomisch interessanter Produkte darstellen. Prinzipiell können Ethanolamine durch die Hydroaminierung von Ethylenglykol produziert werden:



Gegenwärtig werden Ethanolamine in der chemischen Industrie aus Ethylenoxid und Ammoniak hergestellt. 1985 betrug die weltweite Jahresproduktion 600 000 t [12]. Die gewonnenen Ethanolamine dienen hauptsächlich zur Herstellung von Detergentien durch Umsetzung mit Fettsäuren. Darüber hinaus finden sie Anwendung als Seifen von geringer Alkalität und als basische Komponenten in der technischen Gasreinigung zur Entfernung saurer Gase, wie  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  [13]. Der Einsatz von Ethylenglykol bietet den Vorteil der Transport- und Lagerfähigkeit. Die industrielle Herstellung von Ethylenglykol erfolgt auf Basis von Erdöl durch Umsetzung von Ethylenoxid mit Wasser. Neuerdings kann Ethylenglykol auch durch indirekte Verfahren mit dem Einsatz von Synthesegas-Produkten durch oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethyloxalat und nachfolgende Hydrogenolyse zu Ethylenglykol und Methanol gewonnen werden [14]. Daher liefert es in Ländern wie Südafrika mit stark entwickelter Kohlechemie aufgrund der Unabhängigkeit vom Chemieverbund einen Beitrag zur Realisierung von Insellösungen.

Im Vergleich zu der Zahl an Veröffentlichungen über die heterogen katalysierte Aminierung einfacher aliphatischer Alkohole, sind Berichte über die Umsetzung von Diolen, Triolen und Polyolen zu den korrespondierenden azyklischen Di-, Tri- und Polyaminen eher selten [15], [16], [17], [18]. Es wird angenommen, dass der Reaktionsmechanismus der Diolaminierung grundsätzlich der gleiche ist, wie bei der Aminierung von Alkoholen [15]. Jedoch reagiert die zweite Hydroxylgruppe des Ethylenglykols ebenfalls, wodurch es verstärkt zur Bildung von Folge- und Nebenprodukten kommt. In Anbetracht der Reaktivität der Produkte gilt die Aminierung von Diolen mit sekundären Aminen im Vergleich zu Ammoniak als günstiger [15].



Für die Aminierung von Alkoholen wird nach bisherigen Vorstellungen ein Folgereaktionsmechanismus in der Literatur vorgeschlagen [19], [20], [21], [22], [23], [24]. Der vorgeschlagene Mechanismus stützt sich stark auf Analogien zu homogenen Reaktionen. Dieser Mechanismus kann aber den beobachteten Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Selektivität der Reaktion [20], [25] nicht erklären. Bisher wurden jedoch noch keine kinetischen Messungen zur Bestätigung des Reaktionsmechanismus bei der Hydroaminierung von Ethanol durchgeführt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, den Ablauf der Elementarschritte der heterogen katalysierten Hydroaminierung von Ethanol zu untersuchen. Besonderes Augenmerk gilt dabei den kinetischen Untersuchungen, die ein Bild über die ablaufenden Teilreaktionen ermöglichen. Mittels Verweilzeitstudien können bei geringen Ethanolumsätzen aus dem Selektivitäts-Umsatz-Verhalten Primär- und Sekundärprodukte differenziert werden. Die katalytischen Messungen wurden im kontinuierlich betriebenen Strömungsrohrreaktor durchgeführt.

In einer weiteren Reaktion wird die Hydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak in verschiedenen Reaktortypen in der flüssigen Phase, der Gasphase und in überkritischem Ammoniak durchgeführt. Aufgrund der höheren Aktivität des Diols kommt, neben der Steuerung des Produktspektrums durch Einstellung der Verweilzeit, des Druckes und der Temperatur, der Verwendung des geeigneten Katalysatorsystems eine besondere Bedeutung zu. Anhand der beobachteten Produkte sollte der Reaktionsweg überprüft werden.



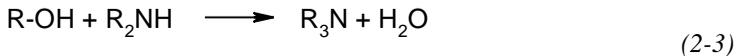
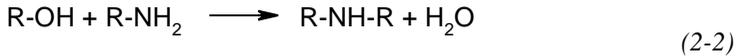
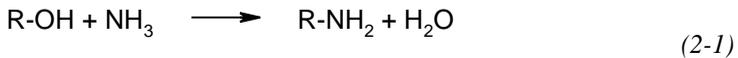
## 2 Literaturübersicht

### Verfahren zur Herstellung von Aminen

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Aminierung von Alkoholen [19], [20], [26], [27] jedoch nur vergleichsweise wenige auf dem Gebiet der Aminierung von Diolen [15], [18].

#### *Aminierung von Alkoholen*

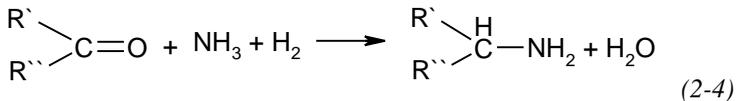
Die katalytische Aminierung von Alkoholen ist das wichtigste Verfahren zur industriellen Herstellung einer Reihe aliphatischer und aromatischer Amine [1], [28], [29].



Ethylamine werden bevorzugt an geträgerten Kupfer- und Übergangsmetall-Katalysatoren der VIII. Nebengruppenelemente wie Nickel, Kobalt, Eisen und Palladium hergestellt [28].

#### *Reduktive Aminierung von Carbonylverbindungen*

Für die Herstellung von Alkylaminen durch die reduktive Aminierung der entsprechenden Aldehyde und Ketone werden ähnliche Katalysatoren wie für die Aminierung von Alkoholen angewandt [30], [31], [32].

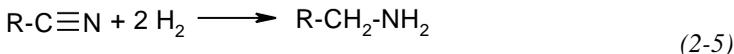


Die Reaktion wird in der flüssigen Phase bei Temperaturen von 373 bis 473 K und bei Drücken von 0,5 bis 10 MPa in Rohrbündelreaktoren ausgeführt. Generell erhält man durch Folgereaktionen bei Aminierungen Gemische aus primären, sekundären und tertiären Ami-

nen. Die Bildung sekundärer und tertiärer Amine läßt sich durch Anwendung eines großen Ammoniaküberschusses (1:5 bis 1:10) unterdrücken. Ist man an den höher alkylierten Aminen interessiert, dann wählt man kleinere Ammoniaküberschüsse und führt das primäre Amin wieder in den Reaktor zurück. Im Gegensatz zur Aminierung von Alkoholen wird bei der Aminierung von Carbonylverbindungen Wasserstoff in stöchiometrischen Mengen verbraucht. Da Aldehyde und Ketone häufig teurer sind als die entsprechenden Alkohole wird diese Methode nur in solchen Fällen angewandt, wo die Herstellung aus Carbonylverbindungen ökonomischer ist (z.B. Aceton als Nebenprodukt bei der Produktion von Phenol) [1], [2].

#### *Hydrierung von Nitrilen*

Für die Herstellung aliphatischer Amine hat die Hydrierung von Nitrilen sehr große Bedeutung.

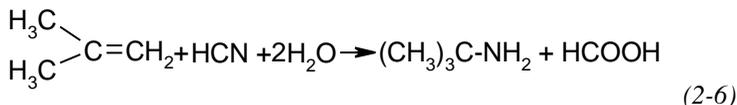


Die Reaktion ist stark exotherm und wird deshalb in Rohrbündelreaktoren ausgeführt, die mit Druckwasser oder Kreislauföl auf 373 bis 423 K gehalten werden. Meist verwendet man Nickel-Trägerkatalysatoren oder aber Kobaltkatalysatoren.

In Ländern, die über große Anlagen zur Ammoxidation von Propylen zur Synthese von Acrylnitril verfügen, hat die Hydrierung von Acetonitril, das bei der Ammoxidation von Propylen als Nebenprodukt anfällt, eine Bedeutung bei der Herstellung von Ethylaminen [2].

#### *Aminierung von Olefinen*

Nicht aktivierte Alkene lassen sich aufgrund ihrer hohen Stabilität infolge der relativ unpolaren C-C- und C-H- Bindungen in der Regel erst nach thermischer oder katalytischer Aktivierung aminieren. Beispielsweise wird *tert.*-Butylamin durch Addition von Cyanwasserstoff an 2-Methylpropen in aciden Medien produziert (Ritter-Reaktion: BASF) [1]:

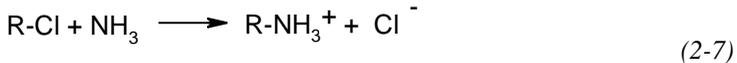


Die Ritter-Reaktion ist eine 3 Schrittreaktion, die unter Zusatz von Schwefelsäure verläuft. Dabei entstehen bei der anschließenden Hydrolyse in Natronlauge große Mengen anorganischer Nebenprodukte (3 t Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1 t *tert.*-Butylamin), die ein Abfallproblem darstellen. Zur Vermeidung der hohen Salzfrachten wird bei dem neuen BASF-Verfahren Isobuten direkt mit Ammoniak bei 573 K und 300 bar an Pentasil zu *tert.*-Butylamin umgesetzt.

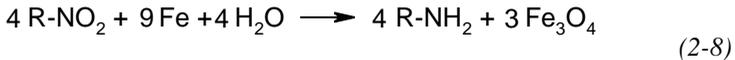
In einigen Fällen wird auch die direkte Aminierung von Ethylen angewandt [33], [34], [35], [36]. Dabei dienen z.B. Ammoniumionen oder Amidionen in Lösung als Katalysatoren. In der Patentliteratur wird die Reaktion von Ethylen mit Ammoniak an Zeolithen beschrieben. Bei dem Prozess werden gute Ethylaminselektivitäten jedoch nur geringe Umsätze erzielt [7].

#### *Andere Verfahren*

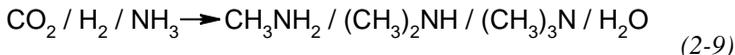
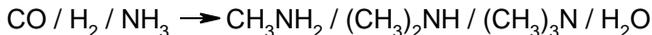
Zahlreiche andere Möglichkeiten wie beispielsweise die Umsetzung von Alkylhalogeniden



oder Nitroalkanen



sind kosten- und abfallintensiver und spielen daher für die Ethylaminsynthese nur eine untergeordnete Rolle [1], [29], [37]. Weitere Verfahren, wie die Herstellung von Aminen aus Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid, Wasserstoff und Ammoniak oder Aminen an aktivierten Eisen-Katalysatoren nach der Fischer-Tropsch-Methode [38], sind Gegenstand jüngster Forschungen [39], [40], [41], [42], [43], [44].



Sie werden jedoch gegenwärtig nicht in industriellem Maßstab angewandt.

Im folgenden wird zunächst die Aminierung von Alkoholen im allgemeinen betrachtet. Anschließend wird die Hydroaminierung im speziellen behandelt. Dabei werden die Reaktionsabläufe und die dazugehörigen Reaktionsparameter zunächst für die Hydroaminierung von Alkoholen und im Anschluss daran für die Hydroaminierung von Diolen beschrieben.

## 2.1 Aminierung von Alkoholen

Die Bildung von Aminen aus Ammoniak und Alkoholen ist bereits aus frühen Arbeiten von Sabatier et al. [45] bekannt. Darin wird bereits die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak an Metallkatalysatoren, wie z.B. Zirkonium, Aluminium und Thorium beschrieben. Zur Aminierung von aliphatischen Alkoholen werden zwei Klassen von Katalysatoren angewandt. Dies sind zum einen Übergangsmetalloxide, Metallphosphate und Festkörpersäuren und zum anderen Metallträgerkatalysatoren. Oxide und Zeolithe besitzen die Fähigkeit, die Dehydratisierung der Alkohole aufgrund ihrer aciden Eigenschaften zu katalysieren [29]. Metalle eignen sich für diese Reaktion aufgrund ihrer Hydrierungs-/Dehydrierungsaktivität.

### 2.1.1 Aminierung an aciden Katalysatoren

Für die sauer katalysierte Aminierung von Alkoholen wird eine Vielzahl von Oxiden und Zeolithen bei Temperaturen von 623 bis 723 K eingesetzt. Die Reaktion verläuft zunächst unter Dehydratisierung zum entsprechenden Alken und anschließender Markownikoff-Addition (unter Bildung des stabileren Carbenium-Ions) mit dem Reaktandamin zum entsprechenden Amin [28] (siehe Gleichung 2-1 bis Gleichung 2-3). Konventionelle Katalysatoren sind verschiedene Oxide wie z.B. Aluminiumoxid [46], [47], Siliziumdioxid-Alumini-

umoxid [48], Aluminiumoxid-Magnesiumoxid [49] und Übergangsmetallmischoxide [50] sowie Aluminiumphosphat [51], [52], Borphosphat [53] oder Strontiumphosphat [54].

Aufgrund ihrer starken Acidität und ihrer formselektiven Eigenschaften erlangen Zeolithe ein wachsendes Interesse als Katalysatoren zur Herstellung von Methylaminen [55], [56], [57], [58], [59]. In vielen Untersuchungen wurden engporige Zeolithe, wie z.B. Mordeinit, zur Steigerung der Selektivität bezüglich primärer und sekundärer Amine eingesetzt [60], [61]. Im Fall von ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21 Zeolithen mit hohem Silizium/Aluminium-Verhältnis konnte gezeigt werden, dass hohe Säurestärken der aciden Zentren von entscheidender Bedeutung für eine hohe Aktivität und Selektivität sind [62]. Es wird angenommen, dass Ammoniak und Amine an Brönsted-Säurezentren adsorbiert werden und Ammoniumzentren bilden [55], [63], [64], [65]. Die Koordination von Ethanol mit  $\text{NH}_4$  führt zu einem Koadsorptionskomplex. Die Reaktion verläuft über die Bildung von Ethylammoniumionen und anschließender Desorption der Alkylamine [55] (siehe Abbildung 2-1):

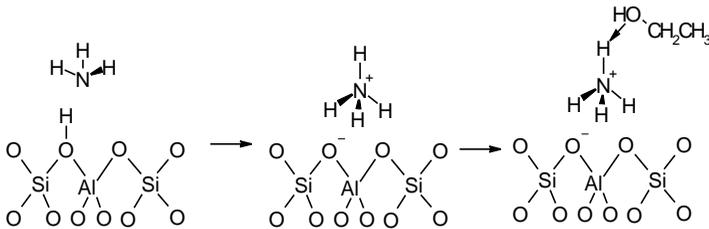


Abbildung 2-1: Adsorption von Ammoniak an Brönsted-Säurezentrum und Koadsorptionskomplex von Ethanol und Ammoniak an aciden Katalysatoren.

Für die Methylaminsynthese ist die dehydrative Aminierung an sauren Katalysatoren das Verfahren der Wahl. Die Methylamine werden heute ausschließlich durch Umsetzung von Methanol oder Dimethylether mit Ammoniak bei 623 bis 723 K an  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Man arbeitet in Vollraumreaktoren und verwendet einen Druck, der meist bei 2 bis 3 MPa liegt, damit man die Produkte durch Kühlung auf etwa 303 K flüssig abscheiden kann. Die Aufarbeitung des Gemisches aus Ammoniak, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethyl-

amin und Wasser erfolgt durch Kombination von Destillation und Azeotropdestillation (Wasser als Selektivlösungsmittel) unter dem Synthesedruck. Man führt das Ammoniak und die nicht gewünschten Methylamine in die Synthese zurück [2]. Aufgrund des Kreislaufverfahrens lässt sich die Ausbeute des gewünschtenamins auf über 90 % steigern [1].

Eine Übertragung dieser Verfahren auf höhere Alkohole ist aufgrund von Olefin- und Etherbildung durch Dehydratisierung schwierig [66]. Die Olefinbildung bewirkt die Blockierung der aktiven Säurezentren. Durch die Neigung der Olefine zur Oligomerisation kommt es zur Bildung stabiler Oligomerisationsprodukte im Inneren des Zeoliths, die zur Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung führen [67]. Daher ist der industrielle Einsatz solcher Katalysatoren auf die Produktion von Methylaminen beschränkt [1].

### 2.1.2 Hydroaminierung von Alkoholen

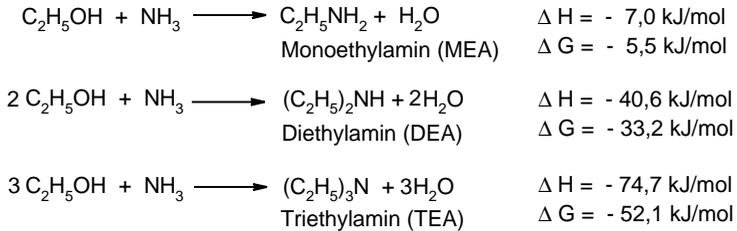
Für die Aminierung von Alkoholen mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen hat die Hydroaminierung mit Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart von Wasserstoff an Hydrierungs-/Dehydrierungs-Katalysatoren zu den entsprechenden Aminen die größte Bedeutung angenommen. In diesem Prozess werden der Alkohol, Ammoniak und Wasserstoff kontinuierlich in einem Festbettreaktor über den Katalysator geleitet. Die Reaktion findet bei Drücken von 5 bis 200 bar und Temperaturen von 373 bis 523 K statt. In Abhängigkeit vom Druck und dem Katalysator wird entweder in der flüssigen Phase oder in der Gasphase gearbeitet. Ammoniak wird in einem zwei- bis achtfachen Überschuss eingesetzt. Wasserstoff ist zwar aufgrund der Stöchiometrie der Gesamtreaktionsgleichung nicht erforderlich, dient aber nach bisherigen Annahmen der Erhöhung der Katalysatoraktivität durch die Verringerung von Nebenreaktionen und der Katalysatordesaktivierung [1], [25].

Ausgehend von den eingesetzten Reaktanden lassen sich durch die Hydroaminierung eine Reihe von aliphatischen Aminen [26] wie beispielsweise Dimethylamin [68], [69], gemischte sekundäre Alkylamine [70], Zyklohexylamin [71], [72] und 1-Oktylamin [73] sowie aromatische Amine, wie z.B. Anilin [74], [75], produzieren. Neben der Umsetzung von einfachen aliphatischen Alkoholen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen in Gegenwart von Wasser-

stoff zu den entsprechenden Alkylaminen [19], [20], [37], [76], [77] werden auch Alkohole, die eine Alkoxygruppe [78], [79], Phenoxygruppe [80] oder Phenylgruppe [81] enthalten, nach dem Verfahren zu den entsprechenden Aminen umgesetzt.

### 2.1.3 Thermodynamische Betrachtungen der Hydroaminierung von Ethanol

Die Herstellung der Ethylamine über die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak beinhaltet folgende Reaktionen:



*Abbildung 2-2: Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  und freie Reaktionsenthalpien  $\Delta G$  für die Bildung von Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin aus Ethanol (EtOH) und Ammoniak. (Standardbildungsenthalpien und Gibbsbildungsenthalpien bei 298,15 K, idealer Gaszustand [82]).*

Die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak führt unter Kondensation zu Monoethylamin (MEA), Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA). Die Produktverteilung der Ethylamine ist durch die thermodynamische Stabilität zu den höheralkylierten Produkten gegeben. Wie aus der Darstellung der Wärmetönungen in Abbildung 2-2 zu erkennen, ist die Bildung von primären Aminen aus Ammoniak und einem Alkohol nahezu thermoneutral, wohingegen weitere Reaktionen zu sekundären und tertiären Aminen geringfügig exotherm verlaufen. Demzufolge ist die Weiterreaktion von primären zu sekundären und tertiären Aminen thermodynamisch begünstigt.

Die Gleichgewichtsproduktverteilung zwischen Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin ist in Abbildung 2-3 ausgehend von

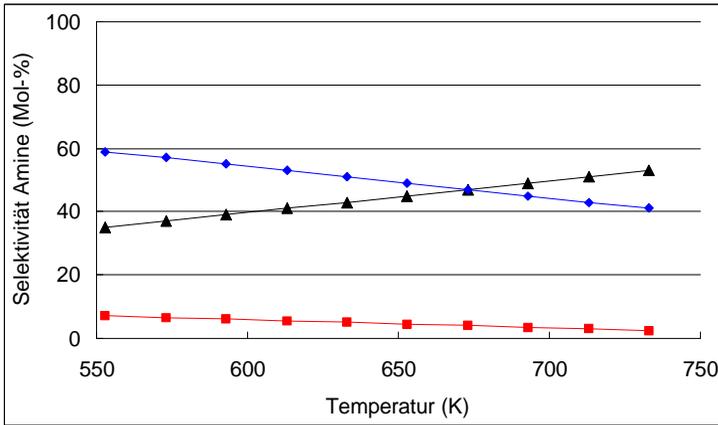


Abbildung 2-3: Gleichgewichtsproduktverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur bei  $NH_3/EtOH = 4$  und  $P = 1$  bar, ▲: Monoethylamin, ●: Diethylamin und ■: Triethylamin [67].

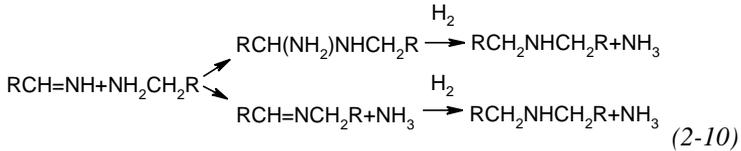
1 mol Ethanol und 4 mol Ammoniak bei einem Druck von 1 bar als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Aminbildung ist gegenüber der Nebenproduktbildung bevorzugt. Der Ethanolumsatz ist jedoch thermodynamisch bei 573 K auf 97 % limitiert [67]. Die Einstellung des Produktspektrums zu den niederalkylierten Aminen gelingt durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter im kinetisch kontrollierten Bereich. Die optimalen Reaktionsbedingungen sind abhängig vom verwendeten Alkohol, dem gewünschten Produkt, dem Katalysator und dem benutzten Reaktortyp. Temperatur, Druck, molare Reaktandverhältnisse und Wasserstoffpartialdruck sind die relevanten Reaktionsparameter zur Einstellung des Produktspektrums [78].

#### 2.1.4 Nebenreaktionen und Zwischenprodukte

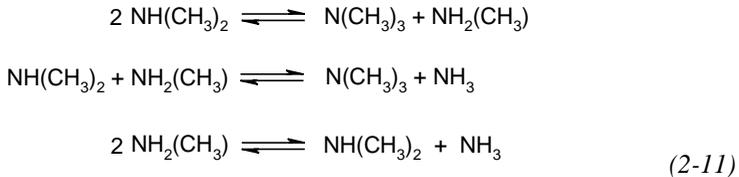
Mögliche auftretende Nebenreaktionen bei der Hydroaminierung sind Disproportionierungen, Fragmentierungen unter Bildung von beispielsweise Methan (siehe Gleichung 2-12), Etherbildung durch Dehydratisierung, Nitrilbildung, Aldolkondensation zweier Aldehydmoleküle sowie Aldehydbildung. Im Fall der irreversiblen Adsorption der Nebenprodukte kann eine Desaktivierung des Katalysators resultieren [83].

*Disproportionierung von Aminen*

Die Disproportionierung von Reaktand- und Produktaminen kann einen beträchtlichen Einfluss auf die Selektivität des gewünschten Amins nehmen. Metallisches Kupfer gilt als aktiv für Disproportionsreaktionen [76], [81], [84], [85], [86], [87]. Folgender Mechanismus wird nach Braun et al. [88] für die Disproportionierung vorgeschlagen:



Ein Imin, welches zuvor aus der Dehydrierung des entsprechenden primären Amins resultiert, reagiert mit einem weiteren Aminmolekül entweder in einer Additions- oder Kondensationsreaktion. Die weitere Wasserstoffaufnahme führt zum sekundären Amin. Derselbe Reaktionsmechanismus ausgehend von einem sekundären Amin führt zur Bildung von Ammoniak, primären und tertiären Aminen:



Die Disproportionierungsreaktionen gelten als reversibel und können die Produktverteilung beeinflussen. Die Hauptanteile bei der Disproportionierung der Methylamine liegen im Gleichgewicht bei Ammoniak und Trimethylamin, siehe Tabelle 2-1.

*Tabelle 2-1: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung der Produkte in Molanteilen der Disproportionierung von Monomethylamin bei 500 K [19].*

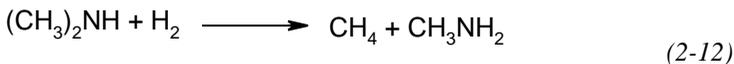
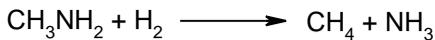
| Edukt                              | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) | NH <sub>3</sub> |
|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------|
| NH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) | 0,23                             | 0,11                              | 0,09                               | 0,58            |

Nur die Reaktion zwischen zwei tertiären Aminen verläuft nach einem anderen Mechanismus, der die Einfügung des Metalls zwischen eine Kohlenstoff-Wasserstoffbindung in Nachbarschaft eines Stickstoffatoms umfasst [89].

Aus kinetischen Experimenten ermittelten Pommersheim et al. [85] bei der Untersuchung der Reaktion von Monoethylamin an porösem Kupfer in der Gasphase eine Reaktion nullter Ordnung für die Disproportionierung von Monoethylamin. Die Disproportionierungsrate und die Produktverteilung sind sowohl abhängig vom Wasserstoff- als auch vom Ammoniakpartialdruck. Hohe Wasserstoffpartialdrücke inhibieren die Disproportionierung, während in Anwesenheit von Ammoniak ein inverses Verhalten beobachtet wurde. Das lässt die Vermutung zu, dass die Selektivität bezüglich gesättigter Verbindungen bei der katalytischen Aminierung durch steigenden Wasserstoffpartialdruck verbessert werden kann. Weiterhin erwähnenswert ist, dass auch die Anwesenheit von Reaktandalkohol die Disproportionierung zurückdrängt [87], [90]. Die Gegenwart von Wasser führt ebenfalls zur Beeinflussung der Amidisproportionierung. Im Fall von Kobalt resultiert eine Erhöhung der Disproportionierung durch Wasser, während bei kupferkatalysierten Reaktionen keine Zunahme festgestellt wurde [91].

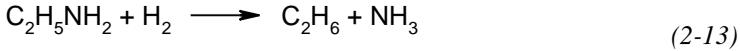
#### *Fragmentierungsreaktionen*

Fragmentierungsreaktionen von Dimethyl- und Monomethylamin in Gegenwart von Wasserstoff führten an Nickel- und Kobalt-Katalysatoren zur Bildung von Methan [87].



Am Kupfer-Katalysator wurde keine derartige Bildung von Methan unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei 510 K beobachtet. Die Aktivität der Disproportionierungen und der Fragmentierungen wird vollständig auf die Metallkomponenten zurückgeführt, da der reine Aluminiumoxidträger keinerlei Aktivitäten zeigte [87].

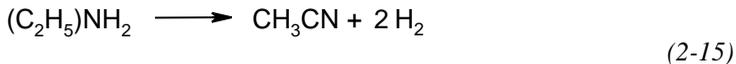
Bei der Reaktion von Monoethylamin an porösem Kupfer beobachteten Pommersheim et al. [85] die Bildung von Ethan und / oder Ethen:



Nach Kemball et al. [92] wurde die Bildung von Ethan in einer wasserstoffreichen Atmosphäre an Platin-, Rhodium- und Wolfram-Metallfilmen beobachtet, jedoch nicht an Nickel-, Palladium- und Goldfilmen.

#### *Bildung von Nitrilen*

Die Bildung von Nitrilen gilt als eine weitere Nebenreaktion bei der Hydroaminierung von Alkoholen mit Ammoniak oder primären Aminen. Bei Umsetzungen von Monoethylamin am Kupfer-Katalysator fanden Pommersheim et al. [85] Acetonitril im Produktgemisch, welches durch Dehydrierung von Monoethylamin gebildet wird:



Nach Card et al. [93] verläuft die Nitrilbildung über die Dehydrierung des korrespondierenden Imins, das als Intermediat bei der Hydroaminierung postuliert wird. Die Nitrilbildung durch Dehydrierung ist bei hohen Temperaturen und niedrigen Wasserstoffpartialdrücken begünstigt.

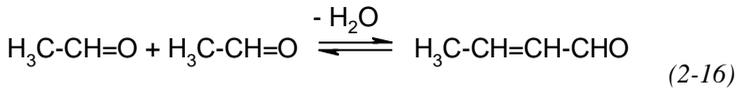
#### *Aldolkondensation von Aldehyden*

Weiterhin ist die Aldolkondensation zweier Aldehydmoleküle unter Bildung eines Aldols eine Nebenreaktion bei der Hydroaminierung [19], [76].

Die Aldolreaktion kann nach Baiker et al. [19], [76] unabhängig vom Metall-Katalysator verlaufen. Diese Reaktion verläuft unter dem Einfluss verdünnter Basen oder Säuren in der flüssigen Phase [94].

Möglicherweise ist die Basizität des Ammoniaks oder der stärker basischen Amine für die Katalyse ausreichend.

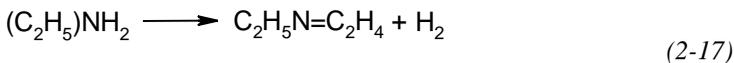
Während der kupferkatalysierten Hydroaminierung von Oktanol betrug der Gehalt des Aldols weniger als drei Prozent. Für den niedrigen Gehalt des Aldols in der Produktmischung wurde die anschließende Kondensation des Aldols zur entsprechenden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung verantwortlich gemacht. Bei der Hydroaminierung von Ethanol gilt Acetaldehyd als Intermediat, das in der Aldolkondensation zu Crotonaldehyd reagieren kann:



### *Aldehyde und Imine*

Das entsprechende Aldehyd [19], [77], [21], [95], [22] und auch das Imin gelten als Zwischenprodukte bei der Hydroaminierung von Alkoholen. Baiker et al. [19] führten Untersuchungen zur kupferkatalysierten Hydroaminierung von Oktanol mit Dimethylamin sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase an  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch. In der flüssigen Phase fanden sie neben Oktanal auch das Imin 1-(N,N-Dimethylamino)1-Oktan, während das Imin in der Gasphase nicht gefunden wurde. Begründet wird das Fehlen des Imins mit einem sehr viel niedrigerem Dimethylamin/Wasser-Partialdruck in der Gasphase.

Pommersheim et al. [85] beschreiben die Bildung von Diethylimin bei der Reaktion von Monoethylamin an porösen Kupferpellets in der Gasphase im Kreislaufreaktor entsprechend nachfolgender Gleichung:



Allerdings erfolgte die Analyse aus den Kondensaten der manuellen Probenahme. In der Gasphase wurde das Imin nicht gefunden [19].

Aufgrund kinetischer Untersuchungen von Franckaerts et al. [96] und Peloso et al. [97] gilt Acetaldehyd als Inhibitor der Alkoholumsatzung. Auch bei der Hydroaminierung von Oktanol in der flüssigen Phase bei Drücken von 450 bis 560 kPa und Reaktionstemperaturen von 483 bis 523 K stellten Baiker et al. [19] in Gegenwart zusätzlichen Oktanals mit Partialdrücken von 2 bis 8 kPa eine starke Hemmung des Oktanolumsatzes fest. Diese Beobachtung ist Indiz dafür, dass das Aldehyd nicht als Intermediat bei der Hydroaminierung gebildet werden kann. Wäre das Aldehyd Zwischenprodukt, müsste die anschließende Aminierung beschleunigt verlaufen.

### 2.1.5 Katalysatoren für die Hydroaminierung

Es werden heute hauptsächlich Metallträger-Katalysatoren wie Nickel, Kobalt, Eisen oder Kupfer auf unterschiedlichen Trägermaterialien, wie beispielsweise Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid verwendet [1]. Edelmetalle wie Rhodium, Ruthenium, Palladium und Platin auf Aktivkohle oder  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden von Baiker et al. [76] infolge von C-C-Bindungsspaltungen als nur wenig aktiv und selektiv beschrieben, dennoch sind sie häufig in der Patentliteratur vertreten. Geträgerte Kupferoxid und Kupferoxid-Chromit-Katalysatoren sind bei der katalytischen Hydroaminierung von höherkettigen aliphatischen Aminen im Vergleich zu den entsprechenden Nickel-Katalysatoren selektiver. Dies ist auf die Neigung von Nickel zu Decarbonylierungsreaktionen zurückzuführen [83], [98], [99], [100]. Im Zuge wachsender Umweltauflagen werden chromithaltige Katalysatoren durch umweltverträglichere nicht-chromithaltige Katalysatoren ersetzt [68].

Für die Herstellung von Ethylaminen ist die Hydroaminierung von Ethanol an Metallträger-Katalysatoren von beträchtlicher Bedeutung [1], [2]. Es wurden bereits zahlreiche Metallträger-Katalysatoren untersucht, wobei die Metalle Kobalt und Nickel als die geeignetsten für den industriellen Einsatz gelten. Neben der Variation der geträgerten Metalle wurde der Einsatz unterschiedlicher Trägermaterialien untersucht. Die vorhandene Literatur umfasst überwiegend Patentschriften [3], [4], [5], [6], [7], [8], [11].

In dem Patent von Best [4] wird der Einsatz von borhaltigen Nickel-Rhenium-Katalysatoren geträgert auf Siliziumdioxid-Aluminiumdioxid zur Aminierung von niederen aliphatischen Alkanderivaten im

Autoklaven bei 463 K beschrieben. Nach zwei Stunden wurde ein Umsatz von Ethanol von etwa 14 % mit hoher Selektivität zum MEA erreicht. Der hohe Anteil an Monoethylamin wurde dabei auf einen hohen Ammoniaküberschuss (1:4) zurückgeführt.

Fowlkes und Pinillos [5], [6] führten einen Vergleich zwischen verschiedenen kommerziellen Nickel/Träger-Katalysatoren und einem 34 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator durch. Dabei zeigte der Kobalt-Katalysator unter gleichen experimentellen Bedingungen eine höhere katalytische Aktivität bei der Gasphasenaminierung von Ethanol mit Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff. Bei gleichen Umsätzen konnten am Kobalt-Katalysator ebenfalls eine höhere Selektivität zum Monoethylamin und eine geringere Bildung von Nebenprodukten, wie beispielsweise Acetonitril, beobachtet werden. Molare Ammoniak zu Ethanolverhältnisse von durchschnittlich 8:1 bis 10:1 steigerten, entsprechend einer gleichgewichtsgesteuerten Produktverteilung, den Ethanolumsatz und begünstigten die Bildung niedriger substituierter Alkylamine, insbesondere Monoethylamin. Nickel- bzw. Kobalt-Katalysatoren mit einem durch Zugabe basischen Materials neutralisierten Aluminiumoxidträger hatten eine höhere Selektivität zu den gewünschten Ethylaminen. Infolge der Behandlung des Trägermaterials mit basischen Erdalkalimetallen, wie beispielsweise Kalzium, Barium oder Magnesium, konnte dabei aufgrund einer geringeren Neigung zu kohlenstoffhaltigen Ablagerungen die Olefinproduktion minimiert werden.

Auch Gardner und Clark [3] verglichen die Aminierung von Ethanol, Ammoniak und Wasserstoff unter gleichen Reaktionsbedingungen in einem Temperaturbereich zwischen 413 und 498 K an zwei Nickel- (40 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 59 % Ni/Kieselguhr) und zwei Kobalt/Träger-Katalysatoren (36,6 % Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24 % Co/Kieselguhr). Beide Metalle zeigten eine hohe Selektivität zu den Ethylaminen (> 98 %). An beiden Kobalt-Katalysatoren wurden jedoch im Vergleich zu den beiden Nickel-Katalysatoren höhere Umsatzwerte (Kobalt: 63,7 % bzw. 64,9 % im Vergleich zu Nickel: 43,4 % bzw. 44,0 %) erzielt, wobei ein Vergleich der spezifischen Aktivitäten infolge der unterschiedlichen Metallbeladungen nicht möglich ist. Die molaren Verhältnisse von Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin im Reaktionsgemisch variieren in Abhängigkeit vom verwendeten Trägermaterial. Im Fall der Metallträger-Katalysatoren auf Basis von

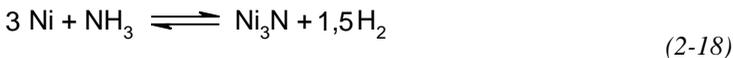
Kieselguhr lag die Selektivität zum nieder substituierten Monoethylamin vergleichsweise höher als im Fall der Aluminiumoxidträger.

Deeba et al. [7], [8] untersuchten die Aminierung von Ethanol an Co/SiO<sub>2</sub> und Co-Y Zeolith sowie reinem H-Y Zeolith. Unter gleichen Reaktionsbedingungen zeigte der Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator eine höhere Aktivität als der Co-Y Zeolith, wobei die geringeren Umsatzwerte einer geringeren Konzentration von Kobalt in den Zeolithporen (25 Gew.-% im Vergleich zu 5 Gew.-%) zugeschrieben werden. Der H-Y Zeolith zeigte sich für die Herstellung von Aminen bei gleicher Reaktionstemperatur (ca. 473 K) nicht effektiv. Der größte Teil von Ethanol wurde in Olefin umgewandelt. Höhere Temperaturen führten zur Aminbildung, aber auch zu noch höheren Selektivitäten bezüglich der Olefinbildung.

Heft et al. [11] benutzten bei der kontinuierlichen Gasphasenaminierung von Ethanol mit Diethylamin einen 35 % Co/Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit dem Ziel der selektiven Herstellung von Triethylamin. Die Alkylierung von Ammoniak oder eines Amines durch Kontakt mit einem Alkohol oder dessen Ether, die zur Herstellung einer Mischung aus mono-, di- und trialkylsubstituierten Aminen führt, gilt allgemein als gleichgewichtsgesteuert. Das Reaktionsprodukt ändert sich mit der Temperatur oder dem Amin-zu-Alkohol Molverhältnis. Ein typisches Produktgemisch, das aus der gleichgewichtsgesteuerten Reaktion von Ammoniak und Ethanol erhalten wurde, ist MEA/DEA/TEA von 0,48/1/0,4. Versuche, die Triethylaminmengen durch höhere Temperaturen und Alkohol/Ammoniak-Verhältnisse zu erhöhen, führen meistens zu einer Erhöhung der Olefinmengen, unerwünschten Deaminierungsprodukten und Nitrilen. Durch Verwendung von Diethylamin anstelle von Ammoniak konnte ein höheres Verhältnis zu Triethylamin von 0,02/1/8 erhalten werden.

Der Einfluss der Variation der Reaktionsparameter auf die Produktverteilung bei der Hydroaminierung von Ethanol sowohl an Ni/SiO<sub>2</sub> als auch an Co/SiO<sub>2</sub> Träger-Katalysatoren in der Gasphase wurde von Sewell et al. [20] beschrieben. Dabei wurden insbesondere die Parameter Verweilzeit, Wasserstoff- und Ammoniak-Partialdruck sowie die Temperatur variiert. Untersuchungen zur Charakterisierung der physikalisch-chemischen Unterschiede der Katalysatoren wurden mit Hilfe von temperaturprogrammierter Reduktion und temperaturprogrammierter Oxidation durchgeführt. Dabei zeigte der

Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit einem Ethanolumsatz von etwa 90 % bei einer reziproken Belastung von 1/WHSV = 10 h eine vergleichsweise höhere Aktivität als der Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit ca. 75 % Ethanolumsatz. Aus der durch Wasserstoff-Chemisorptionsmessungen ermittelten H<sub>2</sub>-Aufnahme leitete sich aus dem höheren Gehalt an reduzierten Metallspezies eine höhere Metalldispersität sowie eine dreifach größere Metall-Katalysatoroberfläche für den Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator im Vergleich zum Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ab. Demzufolge ist die *turnover number* des Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators vergleichsweise geringer als die des Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators. Neben der höheren Aktivität wies der Kobalt-Katalysator zudem auch eine höhere Selektivität zu den industriell gewünschten niederen Aminen Mono- und Diethylamin auf. Die Produktselektivität zu den Ethylaminen läßt sich durch kinetische Kontrolle, d.h. durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen sowie des eingesetzten Katalysators steuern. Beim Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator wurde ein starker Anstieg des Ethanolumsatzes mit steigendem Wasserstoffpartialdruck im Bereich von 0 bis 29 kPa beobachtet, während beim Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator nur ein geringer Anstieg des Umsatzes mit steigendem H<sub>2</sub>-Partialdruck zu verzeichnen war. Da im Fall des Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators durch die Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks bis auf den anfänglichen Wert, die anfängliche katalytische Aktivität wieder nahezu erreicht werden konnte, wurde für den starken Rückgang des Ethanolumsatzes eine Kobalt-Nitridbildung verantwortlich gemacht, während im Fall des Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators nur ein leichter Abfall der Aktivität mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck zu verzeichnen war:



In früheren Veröffentlichungen [19], [25], [87] wurde berichtet, dass nur ein geringer H<sub>2</sub>-Partialdruck erforderlich ist, um der Nickel-Nitridbildung vorzubeugen. Da im Vergleich zum Kobalt-Katalysator die anfängliche Aktivität auch bei steigendem H<sub>2</sub>-Partialdruck am Nickel-Katalysator nicht wieder erreicht werden konnte, wird die Ablagerung kohlenstoffhaltigen Materials für diesen Aktivitätsverlust verantwortlich gemacht. Die Produktselektivitäten von Mono-,

Di- und Triethylamin nehmen mit sinkendem Wasserstoffpartialdruck ab. Im selben Maß steigt die Bildung von Nebenprodukten wie z.B. Diethylether an. Möglicherweise erfolgt die Diethyletherbildung durch die säurekatalysierte Kondensation des Ethanols an den Silanolgruppen des Trägermaterials. Die Untersuchungen zur Variation des Ammoniakpartialdruckes im Bereich zwischen 1,4 und 5,6 kPa ergaben sowohl für den Co/SiO<sub>2</sub>-als auch für den Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ein Sinken des Umsatzes mit steigendem NH<sub>3</sub>-Partialdruck. Die Abnahme des Ethanolumsatzes könnte auf die steigende Bildung von Kobalt- und Nickel-Nitrid zurückzuführen sein. Der stärkere Rückgang des Ethanolumsatzes mit steigendem NH<sub>3</sub>-Partialdruck am Kobalt-Katalysator steht im Einklang mit dem stärkeren Rückgang mit sinkendem H<sub>2</sub>-Partialdruck. Der steigende Ammoniakpartialdruck hat für beide Katalysatoren ein Wachsen der MEA Selektivität und eine gleichzeitige Abnahme der Selektivitäten von DEA und TEA zur Folge. Die Änderung der Ethylaminselektivitäten mit Änderung des Ammoniak zu Ethanol Verhältnisses folgt thermodynamischen Vorgaben. Der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Aminierung von Ethanol wurde in einem Bereich von 413 bis 473 K untersucht. Im Vergleich zum Ni/SiO<sub>2</sub>- zeigte der Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator eine höhere Aktivität über den gesamten Temperaturbereich. Generell ist ein Sinken der Monoethylamin Selektivität bei gleichzeitigem Steigen der Di- und Triethylamin Selektivitäten mit steigender Temperatur zu verzeichnen. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen zeigen hingegen ein Wachsen der MEA Selektivitäten, ein Sinken der TEA Selektivität und eine nahezu gleichbleibende DEA Selektivität im Bereich von 413 – 473 K. Dies impliziert, dass die Aminierungsreaktion unter den gewählten Bedingungen kinetisch kontrolliert verlief.

### 2.1.6 Katalysatordeaktivierung und die Rolle von Wasserstoff

Die Katalysatordeaktivierung wird neben der irreversiblen Adsorption von Nebenprodukten auf der aktiven Katalysatoroberfläche durch die Sinterung aktiver Metallkristallite infolge thermischer Fusion zu Agglomeraten verursacht [83]. Aus Langzeituntersuchungen zur Gasphasenhydroaminierung von Dodekanol mit Dimethylamin an verschiedenen Katalysatorsystemen ergaben sich bei Laufzeiten von 1000 Stunden für Kupfer-Katalysatoren auf Kieselgel und Aluminiumoxid keine nennenswerten Aktivitäts- und Selektivitäts-

verluste (ca. 2 %), während unter gleichen Bedingungen im Fall von Kaolin als Trägermaterial nach 400 Stunden ein deutlicher Abfall der Aktivität von anfangs 95 % auf ca. 60 % zu verzeichnen war. Mittels Röntgendiffraktionsmessungen konnte eine Veränderung der Kristallitgröße zu größeren Metallkristallen des deaktivierten Kupfer/Kaolin-Katalysators infolge diffusiver Agglomeration festgestellt werden. Für den Aktivitätsverlust wird eine Begünstigung der Sinterung des Metalls aufgrund der vergleichsweise geringeren Oberfläche des Trägermaterials Kaolin verantwortlich gemacht.

In Abwesenheit von Wasserstoff wurde bei der gleichen Reaktion ein völlig anderes Verhalten an  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beobachtet [25]. Der Ersatz des Wasserstoffstroms gegen Stickstoff war mit einer Verringerung des Umsatzes und der Selektivität verbunden, die sich bei Reinduzierung von Wasserstoff reversibel verhielt. Eine Desaktivierung wurde ebenfalls bei der Disproportionierung von Aminen in Abwesenheit von Alkohol von Baiker et al. beobachtet [87]. Diese Tatsache spricht dafür, dass die Desaktivierung des Katalysators von den Wechselwirkungen der Amine mit der Kupferoberfläche ausgeht und nicht von adsorptiven Wechselwirkungen der Alkoholmoleküle. Bei der Disproportionierung von Mono- und Dimethylamin an Kupfer-, Nickel- und Kobalt/Aluminiumoxid-Katalysatoren erwies sich die Desaktivierung am Kupfer- und am Kobalt-Katalysator als weitestgehend reversibel, während am Nickel-Katalysator ein starker Verlust der ursprünglichen Aktivität bestehen blieb.

Thermoanalytische Untersuchungen mit TPD, TPR und DSC sowie spektroskopische Oberflächenanalysen (TPSR), die an deaktivierten Kupfer-Katalysatoren durchgeführt wurden, zeigten dass drei unterschiedliche Prozesse für die Desaktivierung verantwortlich zu machen sind [25], [87]. Diese Prozesse umfassen die Bildung von Metall-Nitriden, Metall-Carbiden und Kohlenstoffablagerungen. An Kupfer-Katalysatoren wurde nur die Bildung von Metallnitriden mittels Röntgendiffraktion beobachtet, während an Nickel- und Kobalt-Katalysatoren alle drei Desaktivierungsprozesse unter den Reaktionsbedingungen der Hydroaminierung oder Disproportionierung auftreten können. Die möglichen Reaktionen von Aminen mit der Metalloberfläche von Kupfer, Nickel und Kobalt sind in Abbildung 2-4 dargestellt.

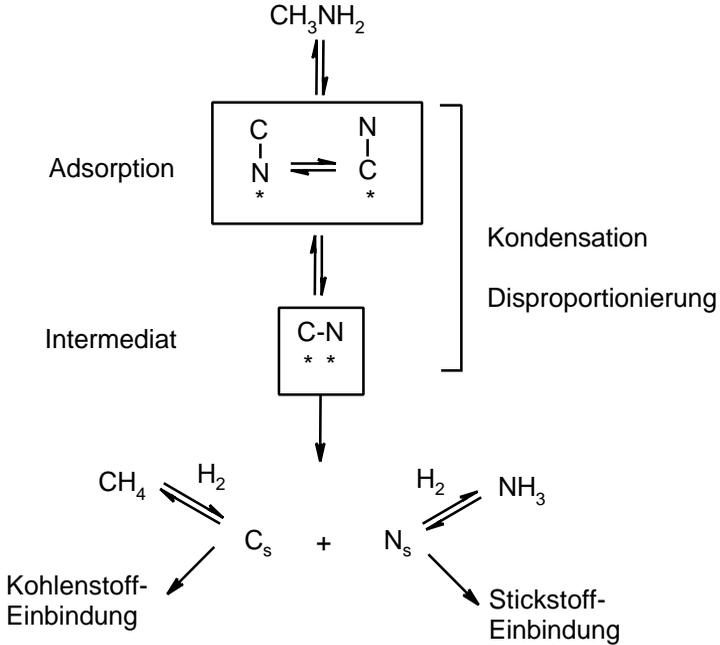


Abbildung 2-4: Reaktionen von Aminen an der Oberfläche metallischer Katalysatoren bei der Hydroaminierung [26], [28],[84], [23].

Danach kann ein Produktamin einer C-N-Bindungsspaltung unter Bildung von Nitriden, Carbiden oder Kohlenstoffablagerungen unterliegen [25], [87], [101]. Die Einbindung von Nitriden ins Metallgitter gilt im Fall von Cu, Ni und Co als reversibel [101], [102]. Die thermische Stabilität von Metallnitriden ist nur innerhalb enger Temperaturbereiche gegeben. Die Bildung von  $\text{Cu}_3\text{N}$  wurde durch Röntgendiffraktion verifiziert [102]. Die Einbindung von Kohlenstoff in metallisches Nickel und Kobalt wurde von Anderson et al. [84] beobachtet. Bei ihren Untersuchungen zu Reaktionen von Aminen an verschiedenen Metallfilmen stellten sie mittels Elektronenbeugung die Bildung von Carbidphasen an Nickel und Kobalt fest, während die entsprechenden Nitridphasen nicht beobachtet wurden. Im Fall von Palladium und Platin wurden keine Carbidphasen be-

obachtet. Thermodynamische Berechnungen ergaben, dass kleine Wasserstoffpartialdrücke ausreichen, um einer Nitridbildung vorzubeugen [26]. Die Adsorption des Amins verläuft entweder über das Stickstoffatom oder über das Kohlenstoffatom. Aufgrund der Ergebnisse von Versuchen von Kemball et al. [103] über den Austausch zweier Arten von Wasserstoffatomen, C-H und N-H in Methylamin und Dimethylamin, mit Deuterium gilt die Bindung des Amins über Stickstoff an Platin und Palladium als bevorzugt. Im Fall von Nickel erfolgt die Bindung über das Kohlenstoffatom. Informationen über die Adsorption von Aminen an Kupfer konnten aus Untersuchungen der Adsorption von *m*-Toluidin mit Hilfe von Ramanspektroskopie (SERS *Surface Enhanced Raman Scattering*) von Jobson et al. [104] erhalten werden. Diese Studien ergaben, dass *m*-Toluidin bei Raumtemperatur über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, ohne Dissoziation der N-H-Bindung, an die Kupferoberfläche gebunden ist. Die SERS-Studien zeigten, dass die Bindung des Stickstoffs über das freie Elektronenpaar vermutlich einen der Fragmentierung bei höheren Temperaturen vorgelagerten Schritt darstellt. Beweise für die Fragmentierung lieferten IR-Studien der Dimethylaminadsorption an Cu-Aluminiumoxid Träger-Katalysatoren, die eine N-H- und N-C-Bindungsspaltung bei den für die Aminierungsreaktionen relevanten Temperaturen indizierten [104].

### 2.1.7 Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von Alkoholen

#### *Geschwindigkeitsbestimmender Schritt*

In Gegenwart von hydrier-/dehydrieraktiven Katalysatoren reagieren Alkohole sowohl mit Ammoniak als auch primären und sekundären Aminen unter Bildung der entsprechenden Amine. Dabei wird eine konsekutive Bildung von mono-, über di- zu trisubstituierten Aminen angenommen. Aufgrund der Tatsache, dass es zwischen tertiären Aminen und Alkoholen zu keiner Reaktion kommt, wurde in früheren Veröffentlichungen [21], [77] postuliert, dass die Funktion des Katalysators darin besteht, den Alkohol zum Aldehyd oder Keton zu dehydrieren. Das Aldehyd bzw. Keton reagiert im folgenden mit Ammoniak oder einem Amin zu einem Zwischenprodukt, welches anschließend zum Produktamin hydriert wird [21], [22]. Unterstützt wird der Ablauf des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus in

Analogie zur reduktiven Aminierung durch die schnelle Reaktion zwischen einem Aldehyd oder Keton mit Ammoniak [105], [106] und durch den Nachweis des Aldehyds und des Imins in der flüssigen Phase [19] (siehe Kapitel 2.1.4).

Aufgrund von Untersuchungen mit isotoopenmarkierten Alkoholen [95], [107], [108], [96], [97] wird die Alkoholdehydrierung als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Hydroaminierung von Alkoholen angesehen [19], [95]. In den Untersuchungen von Klinger et al. [95], [107] mit  $\alpha,\alpha$ -dideutiertem Oktanol und Ammoniak wurde herausgefunden, dass die Aminierung des deuterierten Alkohols vergleichsweise langsamer verläuft als die Aminierung von n-Oktanol. Die Tatsache, dass keinerlei  $d_2$ -Amine im Produkt gefunden wurden, stützte die Vermutung des Reaktionsweges über ein Aldehyd. Übereinstimmende Ergebnisse erhielten Baker et al. [19] in vergleichbaren Experimenten mit einem Gemisch aus  $\alpha,\alpha$ -Dideuterooktanol und n-Oktanol im Verhältnis von 1,9 : 1 und Dimethylamin an  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  als Katalysator. Das Produktgemisch der Aminierung von  $\alpha,\alpha$ -Dideuterooktanol enthielt  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CHDN}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  im Verhältnis von 1,9 : 1. Die Abwesenheit von dideutiertem  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{CD}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  spricht für die Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms. Auch ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien, die sowohl in flüssiger Phase ( $E_A = 82 \text{ kJ/mol}$ ) als auch in der Gasphase ( $E_A = 65 - 80 \text{ kJ/mol}$ ) beobachtet wurden, konvergieren mit der Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms. Darüber hinaus spricht die Bildung einer aldehydartigen Spezies (Formyl) bei der Methylaminsynthese aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Ammoniak (siehe Gleichung 2-9) an  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren für einen Reaktionsweg über ein Aldehyd [41].

Dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydroaminierung bei der Dehydrierung liegt, welche eine Abspaltung der  $\alpha$ -H- bzw.  $\alpha$ -D-Atome beinhaltet, konnte bei der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak an  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ni}/\text{SiO}_2$  und  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$  nicht reproduziert werden [109]. Vielmehr bestand der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder in der Oberflächenreaktion von  $\text{NH}_3$  mit Ethanol oder in der Adsorption von Ethanol. In der Arbeit wird allerdings nicht darauf eingegangen, ob die unterschiedlichen Ergebnisse auf den Einfluss des anderen Trägermaterials ( $\text{SiO}_2$  statt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) zurückzuführen sind.

### *Kinetische Modelle der Hydroaminierung*

Bisher gibt es nur sehr wenige kinetische Betrachtungen katalytischer Aminierungen von Alkoholen [19], [31], [107], [95], [109], [110]. Kinetische Modelle wurden für die Eisen katalysierte Hydroaminierung von Oktanol [95], [107] und höheren aliphatischen Ketonen [31] mit Ammoniak, die Kupfer katalysierte Hydroaminierung von langkettigen aliphatischen Alkoholen mit Dimethylamin sowohl in der Flüssig- als auch der Gasphase [19] und für die Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak an  $\text{Co/SiO}_2$ ,  $\text{Ni/SiO}_2$  und  $\text{Cu/SiO}_2$  [109] entwickelt.

Die Flüssigphasen-Aminierung von Oktanol mit Dimethylamin an Kupfer-Aluminiumoxid-Katalysatoren wird sehr gut durch eine Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf den Alkohol beschrieben:

$$r = k \cdot c_{ROH} \quad (2-19)$$

mit

$c_{ROH}$ : Alkoholkonzentration ( $\text{kmol/m}^3$ )

$k$ : Geschwindigkeitskonstante ( $\text{m}^3/\text{kg} \cdot \text{s}$ ).

Im Unterschied zur flüssigen Phase wird die Gasphasenaminierung am gleichen Katalysator und mit gleichen Reaktanden ausgehend von einem „single site“ Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben (siehe Gleichung 2-20).

$$r = \frac{k \cdot K_{ROH} \cdot P_{ROH}}{\left(1 + \sum K_i \cdot P_i\right)^2} \quad (2-20)$$

mit

$K_i$ : Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente  $i$

$P_i$ : Partialdruck der Komponente  $i$ .

Die Unterschiede in den Ansätzen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Gas- und Flüssigphase werden auf Unterschiede der Konzentration adsorbierten Alkohols an der Kupferoberfläche in flüssiger Phase im Vergleich zur Gasphase zurückgeführt [19].

Die Modellierungen kinetischer Messungen der Reaktionssysteme Oktanol-Monomethylamin, Oktanol-Dimethylamin [19] und Dodekanol-Dimethylamin [76] unter Verwendung des Langmuir-Hinshelwood-Ansatzes ergaben, dass eine signifikante Inhibierung der Reaktion durch Alkohol, Wasser und Reaktandamin hervorgerufen wird, jedoch nicht durch Wasserstoff. Folglich wird Wasserstoff kein wesentlicher Einfluss auf die Alkoholumsatzrate innerhalb des angewandten Partialdruckbereiches [23] zugeordnet.

Im Fall der kinetischen Modellierung des Aminierungsverhaltens von Ethanol mit  $\text{NH}_3$  an Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Katalysatoren wurden von Sewell et al. [109] verschiedene kinetische Modelle basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz an die experimentellen Daten angepasst. Dabei ergaben sich für die Bildung des Monoethylamins mit den jeweiligen Katalysatoren die folgenden Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\text{Co/SiO}_2 : r = \frac{1,746 \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}}{(1 + 0,225 \cdot p_{\text{EtOH}} + 0,205 \cdot p_{\text{NH}_3})^2}$$

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:  
Absorption des Ethanols

$$\text{Ni/SiO}_2 : r = \frac{83,15 \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot \left[ \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}} \right]^{0,5}}{1 + 2,54 \cdot p_{\text{EtOH}} + 58,3 \cdot \left[ \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}} \right]^{0,5}}$$

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:  
Oberflächenreaktion von Ethanol und  $\text{NH}_3$

$$\text{Cu/SiO}_2 : r = \frac{p_{\text{EtOH}}}{1 + 0,783 \cdot p_{\text{EtOH}} + 0,161 \cdot p_{\text{NH}_3}}$$

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt:  
Oberflächenreaktion von Ethanol und  $\text{NH}_3$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht danach entweder in der Oberflächenreaktion von  $\text{NH}_3$  mit Ethanol oder in der Adsorption von Ethanol. Demzufolge ist entweder das einfache Langmuir-Hinshelwood Modell nicht ausreichend zur Beschreibung des Aminierungsverhaltens an den drei Katalysatorsystemen, oder der vorgeschlagene Modellansatz ist nicht adäquat.

#### *Reaktionsweg der Hydroaminierung von Ethanol*

Eine Reihe genereller Mechanismen wurden bisher für die Hydroaminierung von Alkoholen in Gegenwart von Hydrierungs-/Dehydrierungs-Katalysatoren vorgeschlagen [24]. Popov [111]

nahm z.B. an, dass der Alkohol unter Bildung eines Olefins zunächst dehydratisiert wird und anschließend mit Ammoniak, primären und sekundären zu den entsprechenden Produktaminen reagiert. Andere Forscher zeigten, dass die Hydroxylgruppe des Alkohols direkt durch Ammoniak substituiert wird. Der etablierteste Mechanismus (siehe Abbildung 2-5) ist jedoch der von Schwoegler et al. [21].

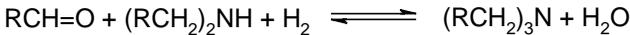
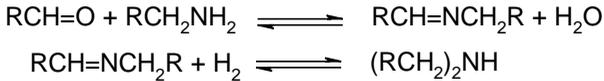
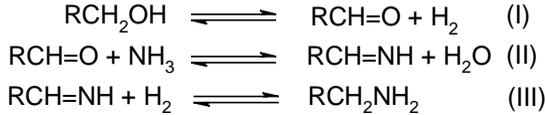


Abbildung 2-5: Reaktionsweg für die Hydroaminierung eines aliphatischen Alkohols mit Ammoniak.

Danach beinhalten bisherige Vorstellungen über den Reaktionsweg der Umwandlung einfacher aliphatischer Alkohole zum korrespondierenden Amin an einem Metall-Katalysator drei Hauptreaktionsschritte: (I) die Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd durch Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt; (II) die Kondensation mit Ammoniak oder einem Amin zu einem Imin bzw. Enamin und (III) die Hydrierung zum entsprechenden Amin [19]. Die Bildung des sekundären bzw. des tertiären Amins erfolgt in einer Folgereaktion analog der des primären Amins durch Addition der adsorbierten Aminkomponente mit dem Aldehyd. Der vorgeschlagene Mechanismus stützt sich stark auf die organische Chemie homogener Reaktionen in der Flüssigphase. Die Bildung von sekundären Aminen wurde 1923 von Braun et al. [88] durch die Reaktion zwischen einem Imin und einem primären Amin beschrieben. Kindler und Hesse schlugen 1933 für die Bildung von tertiären Aminen die Addition eines sekundären Amins an einem Imin vor. Die anschließende Hydrierung führt zum tertiären Amin [112] (siehe Gleichung 2-21):



Dieser Reaktionsweg wurde durch den Nachweis von Aldehyd und Enaminprodukten bestätigt. Baiker et al. [23] beschreiben die Reaktionsschritte der Kondensation zwischen Aminkomponente und Aldehydspezies als unabhängig vom Katalysator. Lediglich die Dehydrierung des Alkohols und die Hydrierung des Imins/Enamins bedürfen der Metallkomponente des Katalysators [77], [21], [22]. Der Reaktionsweg mit einem sekundären Amin verläuft gleichermaßen und gilt auch für andere Reaktionssysteme, wie beispielsweise Oktanol-Dimethylamin [19]. Ungeklärt bleibt jedoch die Bildung des tertiärenamins über eine Folgereaktion zwischen Aldehyd und sekundärem Amin, da in diesem Fall keine Iminbildung infolge eines „fehlenden“ Wasserstoffatoms an der Aminkomponente erfolgen kann. Die Bildung von 1-(N,N-Dimethylamino)-Oktan-1 wurde nur in Flüssigphasenexperimenten verifiziert, jedoch nicht in der Gasphase [19], [85].

Ein weiterer Mechanismus wurde von Jones et al. [113] vorgeschlagen. Auf Basis von Isotopenmarkierungsexperimenten mit Ethanol, Ammoniak und Monoethylamin markiert mit  $^3\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{15}\text{N}$  an Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren bei Temperaturen von 383-453 K wurde festgestellt, dass, wie von Schwogler et al. [21] postuliert wird, Ethanal kein Zwischenprodukt sein kann. Allerdings ist die Abstraktion von Wasserstoff an der Methylengruppe in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert. Jones et al. [113] schlugen Ethyliden (CH<sub>3</sub>CH-) als Intermediat bei der Hydroaminierung vor. Demzufolge sollte der Mechanismus wie in Abbildung 2-7 dargestellt verlaufen. Danach wird Ethanol zunächst adsorbiert und besitzt in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zwei Reaktionsmöglichkeiten. (I): In inerte Atmosphäre wird Ethanol zu Ethanal dehydriert. (II): In reduktiver Atmosphäre, wie im Fall der Hydroaminierung, wird die Dehydrierung vollständig unterdrückt. Unter diesen Bedingungen wird der Alkohol zum Ethyliden dehydratisiert und reagiert anschließend mit Ammoniak und Wasserstoff unter Bildung des Produktamins. Dennoch bleibt z.B. die Existenz der teilweise fünf-bindigen Adsorptionen sowie die Herkunft des Hydrides ungeklärt.

In jüngerer Zeit werden auch *Surface Science* Untersuchungen durchgeführt. Studien über die katalytischen Hydrierungen an Übergangsmetall-Katalysatoren lieferten Beweise dafür, dass die Hydrierung von CO oder N<sub>2</sub> nicht über eine Wasserstoffaddition an eine



## 2.2 Aminierung von Diolen

Im Gegensatz zur Hydroaminierung von aliphatischen Alkoholen ist die Zahl bisheriger Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Hydroaminierung von Diolen eher gering [15], [17], [18], [116], [120] und umfasst überwiegend Patentschriften [121], [122], [123], [124], [125]. Dennoch stellt die Hydroaminierung von Diolen einen vielversprechenden Weg zur Herstellung einer Reihe ökonomisch interessanter Verbindungen dar. Prinzipiell lassen sich Ethanolamine, Ethylendiamin, Piperazin und Morpholin durch die Hydroaminierung von Ethylenglykol produzieren. Allerdings sind die Selektivitäten zu den Diaminen bei der Herstellung aus den entsprechenden Diolen mit Ammoniak gewöhnlich recht gering. Trotzdem sind für die Aminierung von Alkandiolen mit sekundären Aminen gute Ausbeuten erzielt worden, weil das gebildete tertiäre Amin nur mäßig reaktiv ist [17], [18]. Im Fall der Verwendung von Ammoniak ist die Situation bei den Aminierungsreaktionen weniger vorteilhaft, weil die Aminierungsprodukte deutlich reaktiver sind als Ammoniak [35], [126].

Jüngere Untersuchungen beschäftigen sich mit der Hydroaminierung unter Druck im überkritischen Bereich von Ammoniak [126], [127], [128], [129]. In der Nähe des überkritischen Bereiches konnte eine deutliche Verbesserung der Diamin- und der Aminoalkoholselektivitäten verzeichnet werden, während der Umsatz nahezu unverändert blieb. Die Selektivitätsverbesserung wird der höheren Oberflächenkonzentration von Ammoniak zugeschrieben, die die Aminierung mit Ammoniak begünstigt und die Abbau-Nebenreaktionen verhindert [126].

### 2.2.1 Thermodynamische Betrachtungen der Hydroaminierung von Ethylenglykol

Für die Bildung der Ethanolamine durch die Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak ergeben sich die in Abbildung 2-8 dargestellten Reaktionsenthalpien und Gibbs'sche Energien. Alle drei Reaktionen sind exotherm und exergonisch und verlaufen infolge der unveränderten Molzahlen isentropisch. Wie im Fall der Hydroaminierung von Ethanol verläuft die Bildung des Monoethanolamins mit der geringsten negativen Wärmetönung

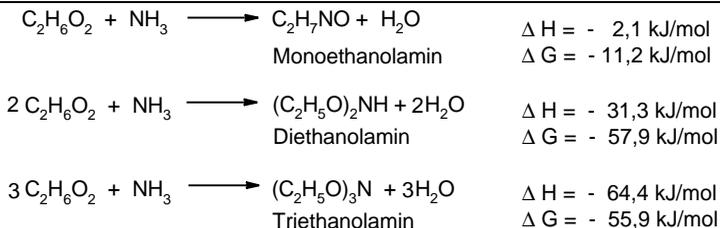


Abbildung 2-8: Reaktionsenthalpien  $DH$  und freie Reaktionsenthalpien  $DG$  für die Bildung von Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin aus Ethylenglykol (EG) und Ammoniak. (Standard- und Gibbsbildungsenthalpien bei 298,15 K, idealer Gaszustand aus [82]).

(-2,1 kJ/mol), während die weiteren Reaktionen zum Diethanol-, bzw. Triethanolamin mit -31,3 bzw. -64,4 kJ/mol zunehmend stärker exotherm verlaufen. Demzufolge ist die Bildung des trisubstituierten Ethanolamins thermodynamisch begünstigt.

### 2.2.2 Nebenreaktionen

Die Anzahl möglicher Reaktionsprodukte erhöht sich im Vergleich zu Monoalkoholen infolge der Bifunktionalität des Alkohols. Dazu gehören Produkte aus Oligomerisierungs- und Zyklisierungsreaktionen.

In Abbildung 2-9 sind die gewünschten Produkte (Alkanolamine) und mehrere mögliche Nebenprodukte der Hydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak aufgezeigt. Kurzkettige Diole tendieren zur Dimerisierung unter Bildung stabiler zyklischer Produkte oder Oligomere. Beispielsweise dimerisiert Ethanolamin sehr leicht zu Piperazin. 1,6-Hexandiol zeigt eine starke Neigung zur Zyklisierung unter Bildung von Fünf- oder Sechsringen [17]. Niedrige Ammoniakkonzentrationen fördern die Bildung zyklischer Produkte. Bei höheren Temperaturen führt die Dehydrierung der zyklischen Verbindungen zu den thermodynamisch stabileren aromatischen Komponenten [15]. Infolge der möglichen Produktvielfalt erschwert sich eine Optimierung der geeigneten Reaktionsparameter in Bezug auf die gewünschten Ethanolamine.

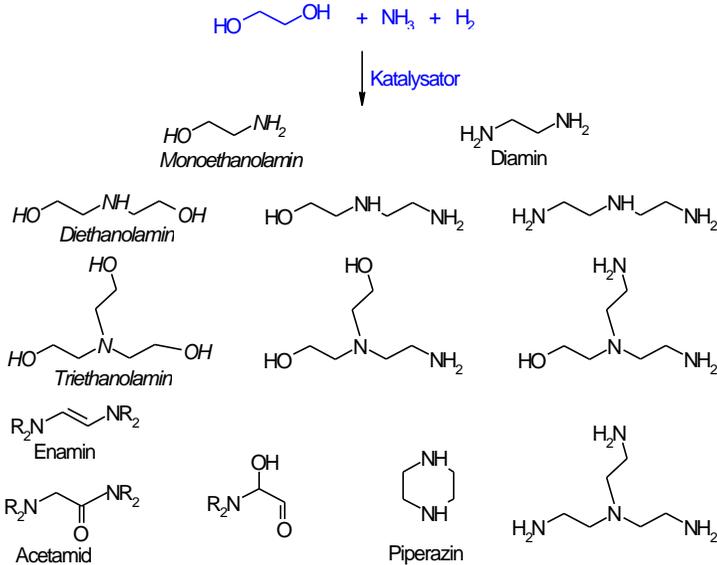


Abbildung 2-9: Mögliches Produktspektrum bei der Hydroaminierung von Ethylglykol mit Ammoniak.

### 2.2.3 Reaktionsbedingungen

Folgereaktionen senken die Selektivität zu primären Aminen. Ein hohes Ammoniak zu Diol Verhältnis (20:1) kann den Ablauf der Folgereaktion unterdrücken [130]. Ein hoher Ammoniakpartialdruck kann bewirken, dass die Reaktion zwischen Ethylglykol mit  $\text{NH}_3$ -Molekülen wahrscheinlicher ist als mit den reaktiveren Produktaminen. Ein möglicher Nachteil eines zu hohen Ammoniaküberschusses ist die Sättigung der Katalysatoroberfläche mit  $\text{NH}_3$  und einer Abnahme der Aktivität [131]. Obwohl Wasserstoff aus stöchiometrischen Gesichtspunkten nicht essentiell für die Reaktion ist, gilt die Anwesenheit von 0,1 bis 2 Mol  $\text{H}_2$  pro Hydroxylgruppe in Gegenwart eines Metall-Katalysators als notwendig, um hauptsächlich gesättigte Amine zu erhalten [130]. In Abwesenheit von Wasserstoff sind Imine, Enamine und Nitrile bevorzugt [18], [26]. Darüber hinaus werden in Gegenwart von Wasserstoff simultan auftretende Disproportionierungen von Aminen unterdrückt und der Katalysator

vor Desaktivierung durch Nitridbildung und / oder Kohlenstoffablagerungen geschützt [25], [23]. In der Literatur werden für die Aminierung von Diolen und Polyolen Batchreaktoren (Autoklaven) und kontinuierlich betriebene Strömungsrohrreaktoren eingesetzt. Die Temperaturen sollen zwischen 453 bis 523 K liegen. Generell angewandte Drücke liegen im Bereich von 50 bis 300 bar, sind jedoch bei Festbettreaktoren keine Voraussetzung [17], [18]. Unter diesen Bedingungen befindet sich das Ammoniak/Wasserstoff-Gemisch im überkritischen Bereich [15]. Lösungsmittel wurden selten eingesetzt. Moss et al. [132] beobachteten bei der Aminierung von Ethanolamin zu Ethylendiamin und Piperazin an einem Ni/Cu/Cr-Oxid-Katalysator, dass der Zusatz von Wasser die Selektivität bezüglich zyklischer Produkte erhöhte. Diese Beobachtung wurde jedoch von anderen Autoren nicht bestätigt.

#### **2.2.4 Katalysatoren, Desaktivierung und die Rolle von Wasserstoff**

Für die Hydroaminierung von Diolen werden ähnliche Katalysatorsysteme eingesetzt, wie für die Hydroaminierung von Alkoholen. Dies sind typischerweise Metallträger-Katalysatoren und multimetallische Hydrierungs-Katalysatoren, wie z.B. Ni, Co, Cu und Ru auf Aluminiumoxid oder Siliziumdioxid. Ein in einem früheren Patent [133] beschriebener Kobaltoxid-Katalysator gilt bei einem 90 %igen Ethylenglykolumsatz mit einer 70 %igen Ausbeute an Ethylendiamin bei 453 K und 300 bar als Ausnahme. Andere Katalysatoren wie Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Pd/SiO<sub>2</sub>, oder Ni-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gelten als weniger effizient [15].

Die Umsetzung von 1,3-Butandiol mit Diethylamin wurde von Sirokmán et al. [134] an einem CoO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO-Katalysator untersucht. In Gegenwart steigender Diethylaminkonzentrationen wurde ein höherer Anteil an 2-Butanon gebildet. Reduziert wurde dieser Effekt durch eine Retro-Aldolreaktion, bei der das als Intermediat angenommene  $\beta$ -Hydroxyaldehyd zu zwei Carbonylkomponenten zurückreagiert.

Die Hydroaminierung von Ethylenglykol mit Dimethylamin wurde in einem kontinuierlichen Strömungsrohrreaktor bei Atmosphärendruck von Runeberg et al. [18] an zwei unterschiedlich beladenen Kupfer/Aluminiumoxid-Katalysatoren untersucht. Dabei wurden der

Ethylenglykolumsatz und die Produktselektivitäten in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern, wie z.B. der Reaktionstemperatur in einem Bereich zwischen 463 – 523 K, den Reaktandpartialdrücken, dem Wasserstoffpartialdruck sowie dem Einfluss durch die Zugabe von Wasser, beobachtet. Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

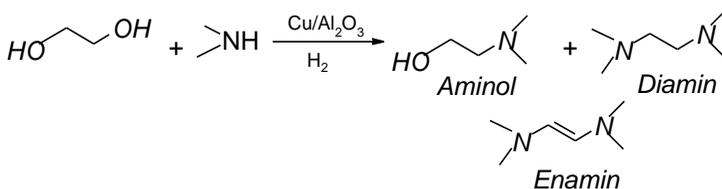


Abbildung 2-10: Reaktionsschema der Aminierung von Ethylenglykol mit Dimethylamin an Kupfer/Aluminiumoxid-Katalysatoren [18].

Die Hauptprodukte der Ethylenglykolhydroaminierung mit Dimethylamin waren 2-N,N-Dimethylaminoethanol (*Aminol*), N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (*Diamin*) und N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diaminoethan (*Enamin*). Die Ausbeuten dieser Reaktionsprodukte hängen größtenteils von den Reaktionsbedingungen ab. Andere Spezies, die in geringen Mengen in der Reaktionsmischung nachgewiesen wurden waren N, N-Dimethylamino-Hydroxyethanal, 2-(N, N-Dimethylamino)-N',N'-Dimethylacetamid und 3-(N, N-Dimethylamino)-N',N'-Dimethylpropionamid. Der Anteil nicht-identifizierter Produkte war kleiner als zwei Prozent. Mit steigender Temperatur nahm der Umsatz von Ethylenglykol zu. Die Selektivität und Ausbeute des Aminols durchliefen bei 503 K ein Maximum. Die Selektivitäten des Enamins als auch des Diamins waren vergleichsweise geringer und zeigten kein Maximum im untersuchten Temperaturbereich. Mit steigender Temperatur sank die Selektivität des thermisch weniger stabilen Enamins zugunsten des stabileren Diamins. Neben dem Amin/Alkohol-Verhältnis nahm der Wasserstoffpartialdruck einen entscheidenden Einfluss auf die Produktverteilung. Mit Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks bis zu einer Konzentration von 60 % verbesserte sich die Bildung von Aminol und Diamin bis zu einer Selektivität von nahezu 80 % (bei X<sub>Ethylenglykol</sub> 90 %). Im gleichen Maß sank die Enaminausbeute. In

Abwesenheit von Wasserstoff war das Enamin mit einer Selektivität von 55 % das Hauptprodukt. Die weitere Reaktion des Enamins zum Diamin erfordert Wasserstoff. Bislang ungeklärt ist, ob der Ersatz des Wasserstoffs mit Stickstoff zu einer Nitridbildung mit der aktiven Kupferkomponente führt, wie Untersuchungen von Baiker et al. [87] bei der Aminierung aliphatischer Alkohole in Abwesenheit von Wasserstoff zeigten. Die Kupfernitriddbildung führt dort zu einem drastischen Abfall sowohl von der Aktivität als auch von der Selektivität durch Katalysatordeaktivierung. Die Desaktivierung ist jedoch reversibel, da der Katalysator seine vollständige Aktivität bei Zugabe von Wasserstoff zurück erhält. Das beobachtete Aktivitätsverhalten für die Ethylenglykolaminierung unterscheidet sich allerdings völlig von den Ergebnissen bei der Hydroaminierung von Monoalkoholen [25]. Der Austausch des Wasserstoffs gegen Stickstoff zeigte bei der Hydroaminierung von Ethylenglykol keine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität, so dass eine Kupfernitriddbildung in diesem Fall als unwahrscheinlich gilt. Die Zugabe von 25 Gew.-% Wasser zum Reaktandstrom beeinflusste weder die Reaktionsrate noch die Diaminselektivität, jedoch erhöhte sich, wie sich aus dem vorgeschlagenen Reaktionsschema vorhersagen läßt, die Selektivität zugunsten des Aminols auf Kosten des Enamins.

Auch bei der Gasphasenhydroaminierung von 1,6-Hexandiol mit Dimethylamin am  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator zeigte sich, dass die Produktverteilung durch den Umsatz und das molare Verhältnis von Amin/Diol kontrolliert ist [17]. Eine Erhöhung des Dimethylamin/Hexandiol-Verhältnisses begünstigte die Bildung des Diamins im Gegensatz zum Aminol, während der Umsatz ( $X > 90\%$ ) nahezu unbeeinflusst blieb. Dies wurde als Zeichen für ein Folgereaktionsprinzip der Bildung des Diamins aus dem Aminol gedeutet. Wie im Fall der Hydroaminierung von Ethylenglykol [18] zeigte die Gegenwart von Wasserstoff auch keine große Bedeutung bei der Hydroaminierung von 1,6-Hexandiol. Wasserstoff gilt als nicht im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert, und die Oberflächennitriddbildung in Gegenwart von 1,6-Hexandiol verlief nur langsam. Diese Beobachtungen im Fall der Hydroaminierung von Diolen unterscheidet sich von den Ergebnissen der Hydroaminierung von Monoalkoholen, wo eine schnelle Katalysatordeaktivierung in Abwesenheit von Wasserstoff beobachtet wurde [25], [87]. Der Unterschied wird dadurch erklärt, dass das Diol so stark adsorbiert wird,

dass die Katalysatoroberfläche vor der Reaktion mit dem Amin (Nitridbildung) geschützt wird [17].

Niedrige Ammoniakkonzentrationen begünstigen die Bildung zyklischer Produkte. Demzufolge sollte eine Erhöhung des Ammoniakpartialdruckes die Selektivitäten bezüglich der gewünschten Produkte erhöhen. Untersuchungen zur Hydroaminierung von Diolen unter Druck im überkritischen Bereich von Ammoniak sind Gegenstand jüngster Forschungen. Fischer et al. [135] untersuchten bei der Aminierung von Amino-1-Propanol mit Ammoniak den Einfluss des Druckes auf den Umsatz und die Produktselektivität. Die Experimente wurden an einem Co-Fe-Katalysator bei 468 K in einem kontinuierlichen Strömungsrohrreaktor mit molaren Flussmengen von  $\text{ROH}/\text{NH}_3 = 1:20$  und in einem Druckbereich von 5 bis 13,5 MPa durchgeführt. In bezug auf das gewünschte Produkt 1,3-Diaminopropan konnte nahe des überkritischen Bereichs von Ammoniak ( $P_{\text{krit.}} = 113 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{krit.}} = 405,55 \text{ K}$  [136]) eine Zunahme der Selektivität von 4 auf 40 % verzeichnet werden. Im Vergleich zum Anstieg der Selektivität wurde keine signifikante Abhängigkeit des Umsatzes vom Druck beobachtet.

Weitere Untersuchungen in überkritischem Ammoniak wurden zur Kobalt katalysierten Hydroaminierung von 1,3 Propandiol [127], [128], und 2,4-Pentandiol [128] und zur Synthese von 1,4 Diaminocyclohexan [137] durchgeführt. Es zeigte sich, dass ein Überschuss an  $\text{NH}_3$  und kurze Kontaktzeiten die Reaktion zum gewünschten Amin favorisieren.

### 2.2.5 Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von Diolen

Grundsätzlich wird für die Hydroaminierung von Diolen auf Grundlage einiger weniger in der Literatur beschriebener mechanistischer Untersuchungen [15], [16], [17], [18] der gleiche Reaktionsverlauf wie im Fall der Hydroaminierung von Alkoholen [19], [26], [28], [76], [79] vorgeschlagen. In Abbildung 2-11 ist der Mechanismus für die Hydroaminierung von Ethylenglykol mit Dimethylamin beschrieben [18]. Dabei stützen sich die Vermutungen im wesentlichen auf die Befunde früherer Untersuchungen im Zusammenhang mit Monoalkoholen [19]. Die Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms vom Alkohol, d.h. die Dehydrierung zum entsprechenden Aldehyd, wird auch im Fall der Hydroaminierung von Diolen als der geschwindigkeits-



Gegenwart von Wasserstoff bevorzugt das Aminol mit einer Selektivität von mehr als 60 % gebildet wird, verschiebt sich beim Ersatz des Wasserstoffs durch Stickstoff die Selektivität zugunsten des Enamins.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl bei der Hydroaminierung von Alkoholen als auch bei der Hydroaminierung von Diolen ein analoger Reaktionsmechanismus vorgeschlagen wird. Bei der Hydroaminierung von Diolen spielt das Amin/Alkohol-Verhältnis eine entscheidende Rolle bezüglich der Nebenproduktbildung. Ein höheres Amin/Alkohol-Verhältnis unterdrückt die Bildung von beispielsweise cyclischen Produkten, die infolge einer höheren Reaktivität des Diols resultieren können.

Der Wasserstoffpartialdruck zeigt bei der Hydroaminierung von Diolen im Gegensatz zur Hydroaminierung von Monoalkoholen keinen Einfluss auf den Umsatzgrad, während bei der Hydroaminierung von z.B. 1-Dodekanol der Umsatz in Abwesenheit von Wasserstoff sank. Mittels Röntgenbeugung konnte die Bildung von  $\text{Cu}_3\text{N}$  nachgewiesen werden, die für eine Katalysatordeaktivierung verantwortlich gemacht wird. Die Rolle des Wasserstoffs besteht nach Baiker et al. [25] im Fall der Hydroaminierung von Alkoholen ausschließlich in der Unterdrückung der Desaktivierung durch Metallnitrid-, bzw. Metallcarbidbildung. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aminselektivität vom Wasserstoffpartialdruck in einem Bereich von 0 bis 29 kPa ergaben hingegen eine Abnahme der MEA Selektivität, während bei DEA und TEA eine Zunahme zu verzeichnen war [20]. Diese Beeinflussung der Aminselektivität mit steigendem  $P_{\text{H}_2}$  spricht dafür, dass Wasserstoff eine zusätzliche Rolle zugeordnet werden muss.

Desweiteren ergeben sich Unstimmigkeiten bezüglich der Annahmen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Während von Baiker et al. [19] die Abstraktion des  $\alpha$ -H-Atoms als geschwindigkeitslimitierend angesehen wird, ergaben kinetische Betrachtungen von Sewell et al. [20], dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder in der Oberflächenreaktion von  $\text{NH}_3$  mit Ethanol oder in der Adsorption von Ethanol besteht.

Ferner zeigen sich kontroverse Ergebnisse bezüglich des in der Literatur vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Während sowohl das Acetaldehyd als auch das Imin nach dem Reaktionsweg von

---

Schwoegler et al. [21] als Intermediate betrachtet werden, konnten beide Produkte lediglich in der Flüssigphase nachgewiesen werden. Es ist also zu vermuten, dass die Produkte aus einer Folgereaktion in der flüssigen Phase der Probenmischung gebildet werden. Darüber hinaus wird die Bildung des Acetaldehyds von Jones et al. [113] als Nebenreaktion beschrieben.



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Katalysatorpräparation

Die für die katalytischen Untersuchungen und die Charakterisierungen verwendeten Metallträger-Katalysatoren wurden durch Tränkung von kommerziellem Kieselgel Davisil Typ 646 und Aluminiumoxid als Trägermaterialien aus überstehender Metallsalzlösung hergestellt. Eine Liste der verwendeten Chemikalien befindet sich in Tabelle 7-1 im Anhang. Zur Herstellung von Katalysatorproben mit definiertem Metallgehalt wurde die für die gewünschte Katalysatorbeladung erforderliche Menge an Metallsalzlösung mit bekanntem Metallgehalt auf den  $\text{SiO}_2$ - und unterschiedliche  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger (siehe Tabelle 7-2) aufgebracht und vier bis fünf Stunden in einem offenen Erlenmeyerkolben bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte eine 16 stündige Einengung der Suspension bei 373 K im Trockenschrank an Luft. Um bei der Trocknung für identische Bedingungen zu sorgen, wurde die Lösung mit soviel destilliertem Wasser aufgefüllt, dass die Menge des Lösungsvolumens (in mL) etwa der dreifachen Menge des Trägermaterials (in g) entsprach. Die jeweilige Metallionenkonzentration wurde aufgrund des hygroskopischen Charakters aller verwendeten Salze komplexometrisch durch Titration mit einer 0,1 molaren EDTA-Lösung gegen Murexid als Indikator entsprechend der Literatur [138] bestimmt. Die Konzentrationen der hergestellten Präparationslösungen sind in Tabelle 3-1 aufgeführt<sup>1</sup>.

Zur Herstellung der gewünschten Korngrößen wurden die Proben unter einem Druck von 4905 kPa verpresst, zerkleinert und anschlie-

---

<sup>1</sup> Zur Präparation des 10 Gew.-%igen  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$  Katalysators wurde keine Präparationslösung verwandt. Die AAS-Messungen zur quantitativen Bestimmung des Metallgehalts ergaben jedoch keine reproduzierbaren Werte, so dass eine exakte Metallbeladung in diesem Fall nicht bekannt ist.

ßend gesiebt. In den katalytischen Experimenten wurden die Katalysatoren jeweils in der Siebfraction von 200 bis 315 µm eingesetzt.

*Tabelle 3-1 Metallionenkonzentrationen der Präparationslösungen.*

| Lösung | Metallsalz   | Konzentration in mmol/mL |
|--------|--|--------------------------|
| Nr. 1  | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                   | 0,6868                   |
| Nr. 2  | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                   | 0,6464                   |
| Nr. 3  | NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                   | 0,6599                   |
| Nr. 4  | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O   | 0,2828                   |
| Nr. 5  | H <sub>2</sub> [PtCl <sub>2</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O | 0,0205                   |

## 3.2 Katalysatorcharakterisierung

### 3.2.1 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Reduzierbarkeit der Katalysatoren wurde durch Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) mit der in Abbildung 3-1 dargestellten Apparatur (Firma Raczek Analystechnik GmbH, Hannover) untersucht. Jedes TPR Experiment begann mit einer Vorbehandlung, einem sogenannten *Treatment*. Darin wurde die zuvor 1 Stunde bei 773 K kalzinierte Katalysatorprobe (zwischen 50 und 450 mg) in einem Argonstrom auf 423 K erhitzt und für 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, um physisorbiertes Wasser und Luft zu desorbieren. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur erfolgte die eigentliche Reduktion. Dazu wurde die im Quarzreaktor und auf Quarzwolle fixierte Katalysatorprobe mit 10 K/min von Raumtemperatur auf maximal 1273 K mit 60 mL(NTP)/min in einem 5,15 % H<sub>2</sub>/Ar Reduktionsgasgemisch aufgeheizt. Das bei der Reduktion der Metalloxide gebildete Wasser und andere Reduktionsprodukte wurden vor dem Eintritt in den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) durch eine mit Eis-Kochsalz-Kältemischung (T = 263 K) gekühlte Kühlfalle auskondensiert. Die Gasströme wurden mittels Rotameter reguliert. Die Kalibrierung dieser Rotameter erfolgte durch einen Seifenblasenzähler.

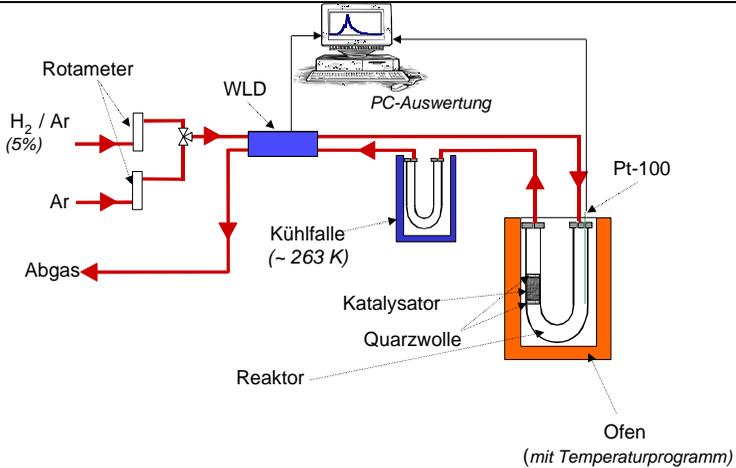


Abbildung 3-1: Schema der temperaturprogrammierten Reduktionsapparatur.

Der Wasserstoffverbrauch während der Reduktion wurde durch Differenz der thermischen Leitfähigkeit zwischen dem Reduktionsgasstrom und dem Referenzgasstrom im WLD gemessen. Die Änderung der Wasserstoffkonzentration und der Temperaturverlauf wurden in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. An jede Messung schloss sich eine Kalibrierung mit dem 5,15 % H<sub>2</sub>/Ar Reduktionsgasgemisch an. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt.

Tabelle 3-2: Experimentelle Bedingungen der TPR Messungen.

|   |   |
|---|---|
| Probenmasse                               | 50 ... 450 mg                           |
| Vorbehandlung                             | <i>in situ</i> , 30 min bei 423 K in Ar |
| Reduktionsgas                             | 5,15 % H <sub>2</sub> /Ar               |
| Volumengeschwindigkeit H <sub>2</sub> +Ar | 60 mL/min                               |
| Aufheizgeschwindigkeit                    | 10 K/min                                |
| Endtemperatur                             | 773 ... 1273 K                          |
| Detektion des verbrauchten H <sub>2</sub> | Wärmeleitfähigkeitsdetektor             |

Die Überprüfung des TPR Systems erfolgte mit Hilfe des ungeträgerten Kobaltoxids Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> als Referenzsubstanz. In Kapitel 7 ist die

Berechnung des Wasserstoffverbrauchs für Kobaltoxid als Beispiel für die Auswertung eines TPR Spektrums erläutert.

### 3.2.2 *Energy Dispersive X-ray Emission Analysis*<sup>2</sup>

Zur Untersuchung der chemischen Verteilung der Metalle auf den Metallträger-Katalysatoren wurden die Proben mittels *Energy Dispersive X-ray Emission Analysis* (EDX) untersucht. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss (Beschleunigungsspannung 10 kV) unter Verwendung von Link/Isis 300 Systemsoftware, die eine selektive Filterung der detektierten Röntgenemissionen nach Elementen für eine bildliche Darstellung der Elementverteilung ermöglicht.

### 3.2.3 Kohlenstoffgehaltsbestimmung<sup>3</sup>

Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes einiger ausgewählter Katalysatorproben nach ihrem Einsatz in der Hydroaminierung von Ethanol bzw. von Ethylenglykol erfolgte an einem *Elemental Analyzer EA 1108* von Carlo Erba Instruments. Die Messung erfolgt mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Helium als Trägergas. Zur Analyse wurden etwa 10 mg Probenmaterial eingewogen und in reiner Sauerstoffatmosphäre bei 1813 K verbrannt. Es wurden die in Tabelle 3-3 aufgelisteten Katalysatorproben analysiert.

Tabelle 3-3: *Untersuchte Katalysatorproben.*

| Reaktion        | Katalysator         | Temperatur (K) | Laufzeit (h) |
|-----------------|---------------------|----------------|--------------|
| Hydroaminierung | 10 Gew.-%           | 373 - 523      | 10           |
| Ethanol         | Co/SiO <sub>2</sub> |                |              |
| Hydroaminierung | 10 Gew.-%           | 373 - 523      | 34           |
| Ethanol         | Co/SiO <sub>2</sub> |                |              |
| Hydroaminierung | 10 Gew.-%           | 423 - 503      | 10           |
| Ethylenglykol   | Co/SiO <sub>2</sub> |                |              |

<sup>2</sup> Die Messungen wurden an der Universität Oldenburg im Fachbereich Biologie von Frau I. Notholt durchgeführt.

<sup>3</sup> Die Messungen wurden an der Universität Oldenburg im ICBM von Frau K. Adolph durchgeführt.

### 3.3 Versuchsaapparaturen und Versuchsdurchführung

Die katalytischen Messungen der Ethanol- und der Ethylenglykolhydroaminierung wurden in der Gasphase im Integraldurchflussreaktor durchgeführt. Im Fall des Ethylenglykols (EG) wurden darüber hinaus Umsetzungen in der flüssigen Phase im Autoklaven und mit überkritischem Ammoniak ( $P_{\text{krit.}} = 113 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{krit.}} = 405,55 \text{ K}$ , [136]) im Transitiometer (*PVT Controlled Scanning Calorimeter*) untersucht.

#### 3.3.1 Integraldurchflussreaktor

Die Untersuchungen zur heterogen katalysierten Hydroaminierung von Ethanol und Ethylenglykol in der Gasphase wurden in einer kontinuierlichen Strömungsrohranlage mit Edelstahlrohrreaktor (3/8", 30 cm Länge) bei Atmosphärendruck durchgeführt (siehe Abbildung 3-2).

Die Dosierung des Ethanols, bzw. des Ethylenglykols, erfolgte über einen Wasserstoff-Trägergasstrom mit Hilfe eines temperaturkontrollierten zweistufigen Sättigers ( $\Delta T = 30 \text{ K}$ ). Der Durchgang des Wasserstoffstroms durch eine Fritte (POR 2) sorgte dabei für einen intensiven Stoffübergang zwischen der Flüssigkeit und dem Gasstrom. In der ersten Stufe im Sättiger wird der Wasserstoffstrom zunächst mit dem Alkohol übersättigt. In der zweiten Stufe, dem Kühler, wird der Sättigungsgrad des Wasserstoffstroms durch Kondensation des überschüssigen Alkohols erreicht. Die für den jeweils gewünschten Partialdruck des Reaktanden erforderliche Temperatur wurde über die Antoine-Gleichung berechnet (siehe Kapitel 7) und im thermostatisierten „Kühler“ (Thermostatmedium: Öl) eingestellt.

Die Sättigung des Wasserstoffstroms mit Alkohol konnte durch Erstellung einer Massenbilanz (siehe Anhang) bestätigt werden. Dazu wurde das Edukt Ethanol (DAB7) in einem mit Isopropanol und flüssigem Stickstoff Kältegemisch gekühlten Glasgefäß auskondensiert und gravimetrisch bestimmt. Im Fall des Ethylenglykols wurde statt der Kältemischung reiner flüssiger Stickstoff zur Kondensation des Flüssigproduktes verwandt. Der Gasfluss an Alkohol, bzw. Diol, errechnet sich unter Annahme des idealen Gasgesetzes.

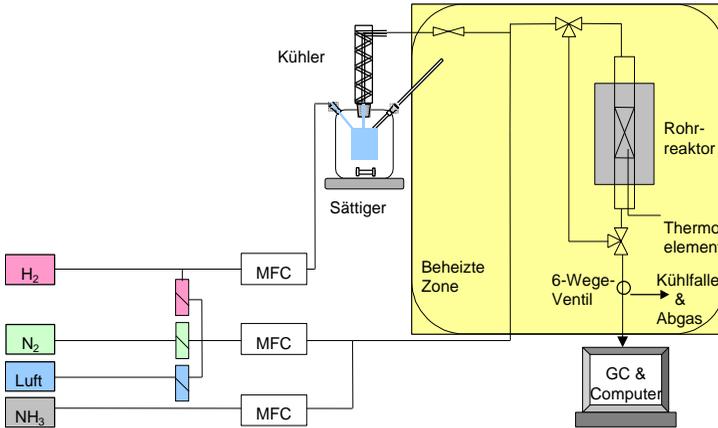


Abbildung 3-2: Anlagenschema zur heterogen katalysierten Umwandlung von  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen in der Gasphase.

Die Volumenströme der Reaktionsgase Ammoniak, Wasserstoff sowie Stickstoff zur Balancierung des Gesamtvolumenstroms wurden über Massendurchflussregler (MFC, Firma Bronkhorst Hi-Tech B.V.) reguliert. Die Regulierung des Aktivierungsgases Wasserstoff erfolgte ebenfalls über einen MFC.

Der auf Reaktionstemperatur vorgewärmte Eduktstrom wurde abwärts durch den Rohrreaktor gerichtet. Dabei befand sich der Katalysator, zwischen Quarzwolle eingeschichtet, auf einem Edelstahlnetz innerhalb der isothermen Region. Zur Ermittlung des isothermen Bereiches im Reaktor wurde ein Ofentemperaturprofil aufgenommen (siehe Kapitel 7). Die Temperaturmessung erfolgte durch ein Ni-Cr-Ni-Thermoelement, welches in axialer Richtung frei beweglich ist.

Zur Vermeidung von Kondensationsprodukten durch Unterschreitung des Taupunktes der Reaktionskomponenten wurden alle Rohrleitungen der Versuchsapparatur sowie die Transferleitungen zum Gaschromatographen mit elektrischen Heizbändern (Firma Horst GmbH, Lorsch, 2,0 m, Nennspannung: 230 V, Nennleistung: 100 W, maximale Betriebstemperatur: 523 K) auf 423 bzw. 493 K thermostatisiert.

Die Steuerung und Regelung der Heizungen, des Ofens, der Magnetventile sowie der Durchflussregler wurde über eine automatische

Prozesssteuereinheit (PSE: Lab. ITC-Oldenburg Anlage 2<sup>4</sup>) mit *Work Bench* Software realisiert.

Vor dem katalytischen Experiment der Hydroaminierung wurden die Metallträger-Katalysatoren jeweils *in situ* einer reduktiven Vorbehandlung unterzogen. Dazu wurden üblicherweise 0,2 g in einem Wasserstoffstrom von 60 mL(NTP)\*<sup>5</sup>/min mit einer linearen Aufheizrate von 10 K/min auf 773 K aufgeheizt und neun Stunden bei dieser Temperatur reduziert. Anschließend wurde der Katalysator auf 373 K in Wasserstoff gehalten und abgekühlt. Während der Abkühlphase (ca. 30 Minuten) des Katalysators wurde das Sättigersystem bereits aufgeheizt und der Edukt-Wasserstoffstrom zur Stabilisierung durch den Bypass geleitet. Der Reaktor wurde mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf die Reaktionstemperatur gebracht. Ausgehend von einer stabilen Eduktkonzentration, die mittels Gaschromatographie überprüft wurde, erfolgte das Durchströmen der Reaktionsgase von oben nach unten durch das Katalysatorbett.

Die *online* Probennahme von Reaktand- und Produktgasen erfolgte über ein Sechs-Wege Ventil (Valco N6 Ventil mit Valcon E Dichtung,  $T_{\max} = 498$  K) mit anschließender Analyse im Gaschromatograph (GC). Darüber hinaus wurden sowohl die flüssigen Produkte in einer Kühlfalle als auch die gasförmigen Produkte in einer Gasmaus manuell für die gaschromatographische Analyse mit gekoppeltem Massenspektrometer zur qualitativen Bestimmung aufgefangen. Eine der Analytik nachgeschaltete Gaswäsche der Reaktionsabgase mit 1 M Schwefelsäure diente zur Neutralisierung der basischen Verbindungen.

---

<sup>4</sup> Die PSE stellt das Prozessinterface dar und wurde Dipl. Ing. Ralf Morros an der Universität Leipzig entwickelt.

<sup>5</sup> \*: Normal-Temperatur und Druck

### 3.3.2 Flüssigphasenhydroaminierung im Autoklaven<sup>6</sup>

Untersuchungen zur Hydroaminierung in der flüssigen Phase wurden in einem Autoklaven von 600 mL Volumen aus rostfreiem Stahl durchgeführt (siehe Abbildung 3-3).

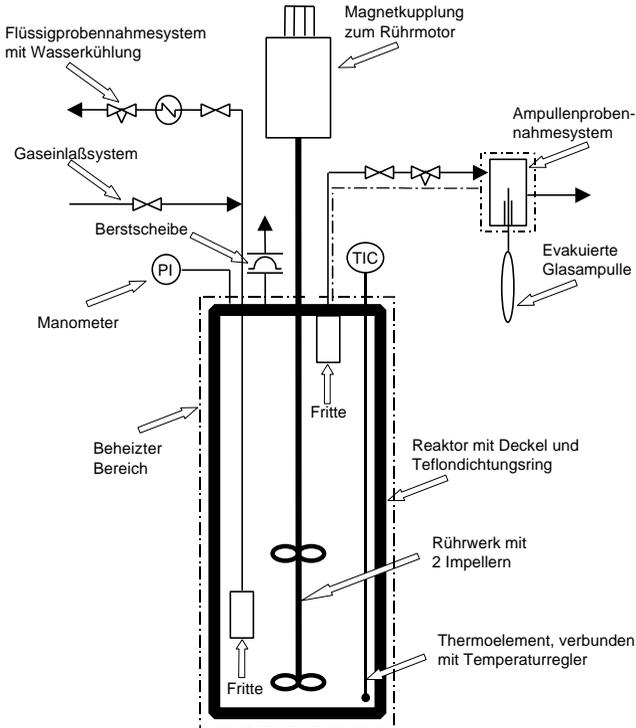


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung des Autoklaven mit Gas- und Flüssigprobenahmesystem.

<sup>6</sup> Die Messungen wurden an der University of Cape Town, Department of Chemical Engineering, South Africa von Herrn Dipl.-Chem. C. Ihmels durchgeführt.

Das System bestand aus einem Autoklaven, einem Dichtungsring aus Teflon und zwei Verschlusseinheiten, um den Reaktor für Drücke bis zu ca. 200 bar bei max. 573 K druckfest zu schließen.

Der Reaktorinhalt wurde mittels eines mit zwei Impellern bestückten, motorgetriebenen Rührwerks vermischt. Die Kupplung zwischen Motor und Rührer wurde durch einen Kaltwasserstrom permanent gekühlt, um die darin befindlichen Magnete vor Entmagnetisierung durch Hitzeeinwirkung zu schützen. Die Temperatur im Reaktor wurde durch ein Thermoelement abgenommen und über ein Kontrollgerät gesteuert. Der Druck konnte an einem Manometer abgelesen werden. Zur Sicherheit war eine Berstscheibe (120 bar) installiert.

Die Gase wurden aus Druckflaschen über ein Ventil und ein Rohr eingelassen, an dessen Ende sich eine Stahlfritte zum Schutz vor Katalysatorpartikeln befand. Über das gleiche Rohr, aber ein anderes Ventil, dem ein Wasserkühler und ein zweites Ventil folgten, konnten Proben der flüssigen Phase genommen und gekühlt werden. Für die Gasprobenahme war nach dem Hauptventil ein Nadelventil zum Feinregulieren des Gasflusses geschaltet, welches ebenfalls durch eine Fritte vor Katalysatorpartikeln geschützt wurde.

Der Katalysator wurde unmittelbar vor seiner Verwendung *ex situ* in einem Festbettreaktor mit 60 mL/min (NPT) Wasserstoff reduziert. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur innerhalb von 4 Stunden mit einer Heizrate von 1,7 K/min auf 673 K erhöht und für 16 Stunden gehalten. Anschließend wurde im Wasserstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Untersuchungen unter Druck in der Flüssigphase wurden die flüssigen Reaktanden wie der Alkohol und Lösungsmittel im Reaktor vorgelegt. Anschließend wurde der Katalysator unmittelbar nach der Reduktion zur Verhinderung einer Reoxidation des Metalls unter Stickstoffatmosphäre in die Reaktionsmischung überführt und der Autoklav sogleich geschlossen. Im nächsten Schritt wurden die Gase Ammoniak und Wasserstoff in der genannten Reihenfolge ohne Rühren zugeführt, um möglichst wenig Absorption zu erhalten. Die Menge an zugeführtem Gas wurde über den Druckanstieg ermittelt. Nach der Gaszugabe wurde der Rührer angeschaltet (ca. 1000 Umdrehungen/min), auf Reaktionstemperatur erhitzt und der

Reaktor bei dieser Temperatur für die gewünschte Reaktionsdauer gehalten.

Das Gasprobenahmesystem einschließlich der Ampullen-Probenahme-Einheit [139] wurde auf 473 K aufgeheizt, um Kondensationen zu vermeiden.

Zur Analyse der Flüssigproben wurden je nach Volumen die Proben mit 3 bis 6 mL Wasser extrahiert, so dass die Volumina von Probe und Wasser ungefähr gleich waren. Daraufhin wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und GC-Analysen von der wässrigen und alkoholischen Lösung durchgeführt. Dafür wurde ein Gaschromatograph der Firma Varian aus der Reihe 3400 mit Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt. Die Datenauswertung erfolgte mit einem HP 3396 Integrator. Im GC war eine HP-1 Kapillarsäule (Methylsilikon, crosslinked) von 100 m Länge, mit einem inneren Durchmesser von 0,32 mm und 1,0  $\mu\text{m}$  Filmdicke installiert. Die GC-Analyse erfolgte mit folgendem Temperaturprogramm: 353 K für 10 min konstant; Rampe mit 15 K/min auf 473 K und für 20 min konstant halten, dann Rampe mit 30 K/min auf 553 K für 20 min konstant halten. Der Säulenvordruck betrug 2 bar.

### 3.3.3 *PVT Controlled Scanning Calorimeter*<sup>7</sup>

Zur quantitativen Bestimmung verschiedener thermodynamischer Effekte bei Zustandsänderungen wurden Untersuchungen der Umsetzung von Ethylenglykol mit Ammoniak bei 100 bar im Transitionmeter (*PVT Controlled Scanning Calorimeter*) (siehe Abbildung 3-4) durchgeführt. In einem zweiten Experiment wurde die Umsetzung von Ethylenglykol im überkritischen Ammoniak mit Wasserstoff in Gegenwart eines Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators bei 350 bar untersucht. Während eine der drei Zustandsgrößen P, V oder T konstant gehalten und eine zweite mit der Zeit verändert wird, werden simultan die Enthalpieänderung sowie die Änderung der verbleibenden dritten Zustandsgröße mit hoher Genauigkeit gemessen. Durch eine sehr langsame Durchführung wird gewährleistet, dass sich das System stets

---

<sup>7</sup> Die Messungen wurden an der Universität Oldenburg, Technische Chemie 1, im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Gmehling durchgeführt.

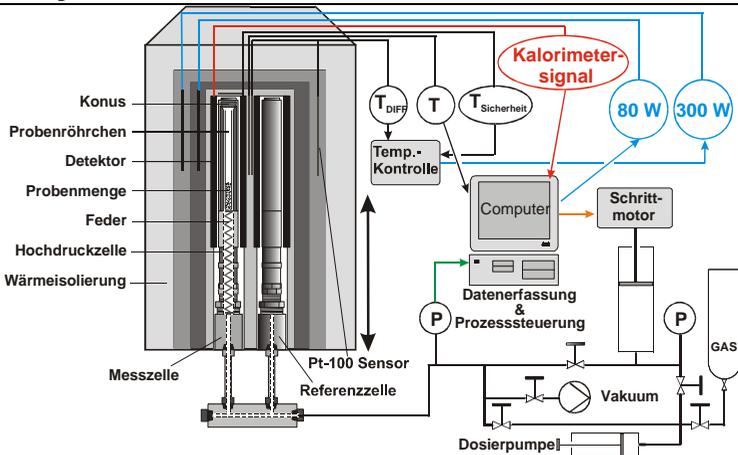


Abbildung 3-4: Schema des PVT Contolled Scanning Calorimeters.

im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Das Transitiometer erlaubt die Durchführung kalorischer Messungen bis zu Drücken von 2000 bar und Temperaturen zwischen 293 K und 673 K in Gegenwart korrosiver Medien. Die experimentellen Untersuchungen wurden unter isobaren Bedingungen durchgeführt. Zunächst wurde ein Probenröhrchen aus Glas mit der zu untersuchenden Probensubstanz (1. Experiment: Ethylenglykol, 2. Experiment Ethylenglykol und Katalysator) in die Messzelle gebracht, die dann anschließend verschlossen wurde. Nach dem Evakuieren der gesamten Anlage wurde Gas ( $\text{NH}_3$ , bzw. im weiteren Experiment  $\text{NH}_3$  und Wasserstoff) in die Apparatur geleitet und mit Hilfe einer Kolbenpumpe auf den gewünschten Druck komprimiert. Mit Hilfe der Prozesseinheit mit Labview Software wurde der Temperaturbereich (373 K bis 523 K), die Modulationsgeschwindigkeit (10 K/h) und der Druck (100, bzw. 350 bar) eingegeben und die Messwerte des Wärmesignals und der Volumenänderung gespeichert. Zur Identifizierung der gebildeten Verbindungen wurden die Reaktionsmischungen per GC-MS (HP 6890 GC und Quadrupol MSD 5973) analysiert. Da der Ort der Probenahme und der der Analytik unterschiedlich waren, wurde die Probe der Reaktionsmischung zunächst verwahrt. Demzufolge muss berücksichtigt werden, dass mögliche Folgereaktionen in der flüssigen Probenmischung nicht auszuschließen sind.

### 3.4 Hydroaminierung von Ethanol

#### 3.4.1 Katalytische Experimente und Versuchsbedingungen

Es wurden folgende Experimente in der Gasphase durchgeführt:

1. Blindversuche und Versuche zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Experimente
2. Langzeitverhalten zur Beurteilung der Katalysator desaktivierung
3. Experimente zum Einfluss der Reaktionstemperatur an unterschiedlichen Katalysatorsystemen
4. Verweilzeitstudien zur heterogen katalysierten Umsetzung von Ethanol in Abwesenheit von Ammoniak an 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren
5. Verweilzeitstudien der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak an 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

Die Umsetzungen von Ethanol wurden unter Atmosphärendruck im Integralendurchflussreaktor durchgeführt. Es wurden folgende experimentelle Standardbedingungen angewandt: 0,2 g Katalysator, eine Reaktionstemperatur von 453 K, eine Katalysatorbelastung von  $1,3 \frac{\text{g}_{\text{EtOH}}}{(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})}$  und molare Verhältnisse von 1 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) : 3 (NH<sub>3</sub>) : 6 (H<sub>2</sub>) : 34 (N<sub>2</sub>). Eine Übersicht über die experimentellen Bedingungen und verwendeten Katalysatorproben ist in Tabelle 3-4 und Tabelle 3-5 aufgelistet.

*Tabelle 3-4: Experimentelle Bedingungen bei den Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Hydroaminierung von Ethanol.*

|                          |                                       |
|--------------------------|---------------------------------------|
| Reaktor                  | Edelstahl, 8 mm Innendurchmesser      |
| Katalysatormasse         | 0,2 g                                 |
| Siebfraktion             | 200 – 315 µm                          |
| Schütthöhe               | ca. 7 mm                              |
| Katalysatorvorbehandlung | <i>in situ</i> , 540 min bei 773 K in |

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
|                                   | 60 mL(NTP)/min H <sub>2</sub>                |
| P <sup>S</sup> <sub>Ethanol</sub> | 14 kPa                                       |
| Katalysatorbelastung (WHSV)       | 1,3 g <sub>EtOH</sub> /(g <sub>Kat</sub> ·h) |
| Volumenstrom NH <sub>3</sub>      | 7 mL/min                                     |
| Volumenstrom H <sub>2</sub>       | 14 mL/min                                    |
| Volumenstrom N <sub>2</sub>       | 77 mL/min                                    |
| Gesamtvolumenstrom                | 100 mL/min                                   |
| Reaktionstemperatur               | 373 ... 623 K                                |
| Druck                             | 1,2 bar                                      |

*Tabelle 3-5: Übersicht über die eingesetzten Katalysatorproben bei den Experimenten zur Umsetzung von Ethanol.*

| Katalysator                               | Metallsalz  | Farbe           |
|---|---|-----------------|
| 10 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>             | Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Rosa            |
| 0,5 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>            | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Türkis          |
| 2 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>              | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Hellblau        |
| 6 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>              | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Blau            |
| 10 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>             | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | lila-bläulich   |
| 20 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>             | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Lila            |
| 10 Gew.-% Ni/SiO <sub>2</sub>             | NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Gelb            |
| 10 Gew.-% Cu/SiO <sub>2</sub>             | Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Curryfarben     |
| 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO <sub>2</sub>  | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O,<br>NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O                   | Blass-blau-grau |
| 10 Mol.-% Co/SiO <sub>2</sub>             | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O  | Jeansblau       |
| 1 Mol.-% Pt/SiO <sub>2</sub>              | H <sub>2</sub> [PtCl <sub>2</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O  | Gelb            |
| 10 Mol.-% Co/1 Mol.-% Pt/SiO <sub>2</sub> | CoCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O,<br>H <sub>2</sub> [PtCl <sub>2</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O | Blass-blau      |

Einflüsse auf die Selektivitäten in Abhängigkeit von den verwendeten Katalysatorsystemen wurden innerhalb eines Bereiches von 373 bis 623 K Reaktionstemperatur untersucht. In den nachfolgenden Tabellen sind lediglich die Abweichungen von den Standardbedingungen angegeben.

Zur Erlangung von Aussagen über das Aktivitäts-Zeit-Verhalten im Strömungsrohrreaktor wurden Verweilzeitreihen an verschiedenen

Katalysatoren aufgenommen. Dazu wurden bei konstantem Gesamtvolumenstrom von 100 mL/min die Katalysatormassen in einem Bereich von 0,005 bis 2 g variiert. Die Messungen wurden bei Reaktionstemperaturen von 483, 503 und 523 K durchgeführt. Die Verweilzeit  $\tau$  wird berechnet durch Division des Katalysatorvolumens und dem Gesamtvolumenstrom der Reaktion. Zur Gewährleistung eines einheitlichen Strömungswiderstandes wurden die Katalysatorschütthöhen durch Verdünnung mit inertem Kieselgel konstant gehalten. Die verwendeten Metallträger-Katalysatoren 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> wurden aus den entsprechenden Metallchloriden hergestellt (siehe Tabelle 3-5 und Tabelle 3-6).

*Tabelle 3-6: Verweilzeitreihen der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak.*

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Reaktor                     | Edelstahl, 8 mm Innendurchmesser                      |
| Katalysatormasse            | 0,005 ... 2 g + Kieselgel                             |
| Schütthöhe                  | ca. 7 mm  |
| Katalysatorbelastung (WHSV) | 0,13 ... 250 g <sub>EtOH</sub> /(g <sub>Kat</sub> ·h) |
| Reaktionstemperatur         | 483, 503, 523 K                                       |

Für weitere mechanistische Untersuchungen wurden die Umsetzungen von Ethanol in Abwesenheit von Ammoniak unter analogen Bedingungen wie die Untersuchungen zur Verweilzeit in Gegenwart von Ammoniak durchgeführt. Zur Konstanthaltung des Gesamtvolumenstroms wurde dieser mit Stickstoff ausbalanciert. Die von den Verweilzeitreihen mit Ammoniak abweichenden experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3-7 angegeben.

*Tabelle 3-7: Verweilzeitreihen der Gasphasenumsetzung von Ethanol ohne Ammoniak.*

|                              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| Reaktor                      | Edelstahl, 8 mm Innendurchmesser |
| Volumenstrom EtOH            | 2 mL/min                         |
| Volumenstrom NH <sub>3</sub> | 0 mL/min                         |
| Volumenstrom H <sub>2</sub>  | 14 mL/min                        |
| Volumenstrom N <sub>2</sub>  | 84 mL/min                        |
| Gesamtvolumenstrom           | 100 mL/min                       |

### 3.4.2 Analytik und Auswertung

Für die gaschromatographische Trennung wurde eine mittelpolare HP-1701 Kapillarsäule gewählt. Die Chromatographiebedingungen der verwendeten HP-1701 Säule sind in Tabelle 3-8 zusammengestellt.

*Tabelle 3-8: Chromatographiebedingungen mit HP-1701 Säule.*

| HP 6890-Gaschromatograph mit HP-Chemstation unter Windows 98 |   |
|--|---|
| Detektor   | Flammenionisationsdetektor (FID)  |
| Detektortemperatur   | 558 K   |
| Gasströme  | Luft 400 mL/min<br>Wasserstoff 30 mL/min<br>Makeup Flow 30 mL/min                   |
| Inlettemperatur  | 523 K   |
| Gasstrom   | Stickstoff 59 kPa<br>Gesamtfluss 12,8 mL/min<br>Split 10 : 1, Split Flow 9,9 mL/min |
| Kapillarsäule  | HP-1701, 60 m · 0,32 µm   |
| Stationäre Phase   | 14 % Cyanopropylphenyl, Filmdicke 0,25 µm   |
| Trägergas  | Stickstoff 1,0 mL/min bei konstantem Fluss  |
| Temperaturprogramm   | 313 K (2 min) mit 10 K/min auf 393 K (0,5 min)                                      |

Die Peakzuordnung erfolgte durch Referenzsubstanzen und zusätzlich durch Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Insbesondere die Analyse der mit einer Gasmaus manuell aufgefangenen gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte mittels GC-MS Analytik durch ein Tieftemperaturprogramm mit Kryokühlung. Die gewählten Bedingungen sind in Tabelle 3-9 angegeben.

Tabelle 3-9: GC-MS Bedingungen zur Kondensatanalyse.

| HP 6890-Gaschromatograph mit HP Chemstation unter Windows NT |   |
|--|---|
| Detektor   | Quadrupol Massenspektrometer<br>MSD 5973                                      |
| Inlettemperatur  | 523 K   |
| Gasstrom   | Helium 19 psi<br>Gesamtfluss 61 mL/min<br>Split 100 : 1, Split Flow 58 mL/min |
| Kapillarsäule  | HP-Pona, 50 m · 0,20 µm   |
| Stationäre Phase   | Methylsiloxan, Filmdicke 0,50 µm  |
| Trägergas  | Helium 0,6 mL/min bei konstantem Fluss  |
| Temperaturprogramm   | 313 K (2 min) mit 10 K/min auf 493 K  |
| Tieftemperaturprogramm                                       | 228 K (6 min) mit 323 K/min auf<br>353 K, mit 15 K/min auf 493 K<br>(10 min)  |

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte über die integrierten Peakflächen durch Normierung unter Einbeziehung von Korrekturfaktoren. Zur Ermittlung der Korrekturfaktoren wurden Standardlösungen der Referenzsubstanzen unterschiedlicher Konzentrationen in Methanol als Lösungsmittel hergestellt.

Die individuellen Korrekturfaktoren der einzelnen Amine (entspricht jeweils dem Mittelwert in Tabelle 3-10), gehen durch Multiplikation mit der jeweils gemessenen Peakfläche in die Auswertung mit ein. Die relative Standardabweichung  $\sigma$  gibt den durch lineare Regression erhaltenen Fehler an.

Tabelle 3-10: Korrekturfaktoren für die Hydroaminierung von Ethanol.

|           | Ethanol | Mono-ethylamin | Di-ethylamin | Tri-ethylamin | Acetaldehyd |
|-----------|---------|----------------|--------------|---------------|-------------|
| $\bar{x}$ | 1       | 0,83           | 0,82         | 0,86          | 1,29        |
| $\sigma$  | 0,98    | 0,97           | 0,96         | 0,99          | 0,98        |

Alle gemessenen Peakflächen der nichtidentifizierbaren Verbindungen und Acetonitril wurden unter der Annahme, dass es sich um stickstoffhaltige Verbindungen mit zwei C-Atomen handelt, mit einem Faktor von 0,83 multipliziert. Im Fall des Diethylethers wurde aufgrund der stärkeren Analogie zum Ethanol (enthält ebenfalls ein O-Atom) ein Korrekturfaktor von 1 angenommen.

Die Auswertung der Experimente erfolgt auf Basis von Kohlenstoff-% (C-%) über die integrierten Peaks. Die Ausbeute des Produktes  $Y_P$  (in C-%) wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$Y_P = \frac{A_P \cdot R_P}{\sum_K A_K \cdot R_K} \cdot 100 \cdot C \quad (3-1)$$

$A_P$ : Peakfläche der Komponente  $P$  im Chromatogramm

$R_P$ : Korrekturfaktor der Komponente  $P$

$C$ : Anzahl der C-Atome in der Verbindung

Der Umsatz  $X$  (angegeben als Umsatzgrad in C-%) der stöchiometrisch begrenzenden Komponente  $E$  (hier Ethanol) ergibt sich aus dem Chromatogramm durch:

$$X_E = (100 - Y_E). \quad (3-2)$$

Die Selektivität  $S_P$ , mit der sich das Produkt  $P$  gebildet hat, berechnet sich nach:

$$S_P = \frac{Y_P}{X_E}. \quad (3-3)$$

### 3.5 Hydroaminierung von Ethylenglykol

#### 3.5.1 Katalytische Experimente und Versuchsbedingungen

Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Blindversuche und Inertheit des Kieselgelträgermaterials
2. Heterogen katalysierte Flüssigphasenhydroaminierungen von Ethylenglykol mit Ammoniak bei 50 bar im Autoklaven
3. Umsetzung von Ethylenglykol mit Ammoniak in der Flüssigphase bei 100 bar im *PVT Scanning Calorimeter*
4. Heterogen katalysierte Flüssigphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit überkritischem Ammoniak bei 350 bar im *PVT Scanning Calorimeter*
5. Heterogen katalysierte Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Abwesenheit von Ammoniak
6. Heterogen katalysierte Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak

Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter wurde die Hydroaminierung von Ethylenglykol zunächst in der flüssigen Phase im Autoklaven untersucht. Dazu wurden die in Tabelle 3-11 aufgelisteten Experimente durchgeführt.

*Tabelle 3-11: Übersicht der Experimente zur Hydroaminierung von EG im Autoklaven.*

| Nr. | Lösungsmittel | Lösungsmittelmenge (mL) | T (K) | P (bar) | EG (g) | NH <sub>3</sub> (g) | H <sub>2</sub> (bar) |
|-----|---------------|-------------------------|-------|---------|--------|---------------------|----------------------|
| 1   | Wasser        | 350                     | 200   | 35      | 6,68   | 3,7 <sup>8</sup>    | 10,5                 |
| 2   | Squalan       | 278                     | 200   | 45      | 6,68   | 6,1                 | 24                   |
| 3   | n-Hexan       | 65                      | 240   | 45      | 6,68   | 3,8                 | 5                    |
| 4   | n-Hexan       | 70                      | 260   | 47      | 7,79   | 4,6                 | 6                    |
| 5   | Squalan       | 250                     | 220   | 46      | 7,79   | 6,1                 | 25                   |
| 6   | Squalan       | 200                     | 200   | 45      | 7,69   | 6,1                 | 24                   |

<sup>8</sup> Ammoniak wurde als 25 %ige wässrige Lösung zugesetzt.

Die Reaktionen wurden mit jeweils 10 g eines 20 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators durchgeführt. Die Proben wurden gaschromatographisch analysiert.

Weitere Untersuchungen in der flüssigen Phase wurden in einem *PVT Scanning Calorimeter* durchgeführt. Zur Beobachtung thermodynamischer Effekte wurde die Umsetzung von 0,2 g Ethylenglykol und 3,5 g Ammoniak bei einem Druck von 100 bar in einem Transiometer (siehe Abbildung 3-4) unter Verfolgung der Enthalpie- und Volumenänderung untersucht. Die lineare Aufheizrate betrug 10 K/h in einem Bereich von 373 bis 523 K.

In einem weiteren Experiment wurde die Beeinflussung der Produktselektivität bei Umsetzung von 0,2 g Ethylenglykol in 4,0 g überkritischem Ammoniak ( $P_{\text{krit.}} = 113$  bar,  $T_{\text{krit.}} = 405,55$  K [136]) in Gegenwart von 0,15 g Wasserstoff an 72 mg 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei 350 bar innerhalb eines Temperaturbereiches von 373 K bis 523 K untersucht.

Zu den untersuchten Parametern in der flüssigen Phase wurden Experimente in der Gasphase bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die heterogen katalysierte Umsetzung von Ethylenglykol in Abwesenheit von Ammoniak im Strömungsrohrreaktor erfolgte bei einem Sättigungsdampfdruck von Ethylenglykol von 0,65 kPa und 48 mL/min Wasserstoff an 0,2 g 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, hergestellt aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, bei einer Reaktortemperatur von 473 K. Die Reaktionsprodukte wurden dabei über einen Zeitraum von 10,4 h in einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle auskondensiert und mittels GC und GC-MS analysiert. Die experimentellen Bedingungen sind in Tabelle 3-12 aufgeführt.

*Tabelle 3-12: Heterogen katalysierte Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Abwesenheit von Ammoniak.*

|                  |  |
|------------------|--|
| Reaktor          | Rohrreaktor, 8 mm Innendurchmesser   |
| Katalysator      | 10 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub> aus Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O |
| Katalysatormasse | 0,2 g  |
| Siebfraction     | 200 – 315 µm   |
| Schüthöhe        | ca. 7 mm   |

|   |  |
|---|--|
| Katalysatorvorbehandlung                | <i>in situ</i> 180 min bei 773 K in<br>60 mL(NTP)/min H <sub>2</sub>                                 |
| P <sup>S</sup> <sub>Ethylenglykol</sub> | 0,65 kPa (T <sub>Sättiger</sub> = 353 K)   |
| Katalysatorbelastung (WHSV)             | 0,2 g <sub>EG</sub> /(g <sub>Kat</sub> · h)  |
| Volumenstrom NH <sub>3</sub>            | 0,0 mL/min   |
| Volumenstrom H <sub>2</sub>             | 48,1 mL/min  |
| Volumenstrom N <sub>2</sub>             | 0,0 mL/min   |
| Gesamtvolumenstrom                      | 48,4 mL/min  |
| Reaktionstemperatur                     | 473 K  |
| Druck                                   | 1,2 bar  |
| Produktanalyse                          | <i>offline</i> GC (HP GC 6890) und GC-<br>MS (HP GC 6890 Quadrupol Mas-<br>senspektrometer MSD 5973) |

Die Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak wurde unter analogen Bedingungen wie die Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt. Die molaren Verhältnisse betragen:

$$1 (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) : 5 (\text{NH}_3) : 152 (\text{H}_2) : 317 (\text{N}_2).$$

Die veränderten Volumenströme sind in Tabelle 3-13 beschrieben.

*Tabelle 3-13: Heterogen katalysierte Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak.*

| Reaktor                      | Quarzrohrreaktor, 8 mm Innendurchmesser |
|------------------------------|---|
| Volumenstrom NH <sub>3</sub> | 1,6 mL/min                              |
| Volumenstrom H <sub>2</sub>  | 48,1 mL/min                             |
| Volumenstrom N <sub>2</sub>  | 100,0 mL/min                            |
| Gesamtvolumenstrom           | 150 mL/min                              |

### 3.5.2 Analytik und Auswertung

Für die gaschromatographische Trennung des Gemischs aus Ethylenglykol, Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin wurde ebenfalls eine mittelpolare HP-1701 Säule gewählt. Die Chromatographiebedingungen bei der Hydroaminierung von Ethylenglykol sind in Tabelle 3-14 zusammengestellt.

*Tabelle 3-14: Chromatographiebedingungen mit HP-1701 Säule*

| HP6890 Gaschromatograph mit HPChemstation unter Windows 98 |   |
|--|---|
| Detektor   | Flammenionisationsdetektor (FID)  |
| Detektortemperatur   | 523 K   |
| Gasströme  | Luft 400 mL/min<br>Wasserstoff 30 mL/min<br>Makeup Flow 30 mL/min                       |
| Inlettemperatur  | 473 K   |
| Gasstrom   | Stickstoff 138 kPa<br>Gesamtfluss 129,0 mL/min<br>Split 50 : 1, Split Flow 125,0 mL/min |
| Kapillarsäule  | HP-1701, 60 m · 0,32 µm   |
| Stationäre Phase   | 14 % Cyanopropylphenyl, Filmdicke<br>0,25 µm  |
| Trägergas  | Stickstoff 2,5 mL/min bei konstantem<br>Fluss   |
| Temperaturprogramm   | 353 K (2 min) mit 20 K/min auf 473 K,<br>mit 30 K auf 523 K (5 min)                     |

Die Peakzuordnung erfolgte durch Referenzsubstanzen und zusätzlich durch Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Die GC-MS Bedingungen sind in Tabelle 3-15 aufgeführt.

*Tabelle 3-15: GC-MS Bedingungen.*

| HP6890 Gaschromatograph mit HPChemstation unter Windows NT |   |
|--|---|
| Detektor   | HP 6890 GC mit Quadrupol MSD 5973<br>Massenspektrometer                               |
| Inlettemperatur  | 473 K   |
| Gasstrom   | Helium 21,58 psi<br>Gesamtfluss 61,0 mL/min<br>Split 98,5 : 1, Split Flow 58,4 mL/min |
| Kapillarsäule  | HP-Pona, 50 m · 0,20 µm   |
| Stationäre Phase   | Methylsiloxan, Filmdicke 0,50 µm  |
| Trägergas  | Helium 0,6 mL/min bei konst. Fluss  |
| Temperaturprogramm   | 423 K mit 20 K/min auf 473 K,<br>30 K/min auf 503 K (20 min)                          |
| Tieftemperaturprogramm                                     | 228 K (6 min) mit 20 K/min auf 473 K,<br>mit 30 K/min auf 503 K (5 min)               |

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte analog der Beschreibung in Kapitel 3.4.2 nach dem Normierungsverfahren unter Einbeziehung von Korrekturfaktoren. Die ermittelten Faktoren der drei hauptsächlich erwarteten Produkte Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin sind in Tabelle 3-16 dargestellt. Für die Herstellung der Standards wurde Acetonitril als Lösungsmittel verwendet.

*Tabelle 3-16: Korrekturfaktoren der Umsetzungen von Ethylenglykol.*

|           | Ethylen<br>glykol | Monoethanol<br>amin | Diethanol<br>amin | Triethanol<br>amin |
|-----------|-------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
| $\bar{x}$ | 1                 | 0,92                | 0,75              | 1                  |
| $\sigma$  | 0,98              | 0,97                | 0,97              | 0,95               |

Für alle gemessenen Peakflächen der nichtidentifizierbaren Verbindungen wurden die Korrekturfaktoren gleich eins gesetzt, alle identifizierten Verbindungen wurden zusätzlich mit dem stöchiometrischen Faktor multipliziert.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Katalysatorcharakterisierung

#### 4.1.1 Temperaturprogrammierte Reduktion

Die Reduktion sowohl von geträgerten als auch von ungeträgerten Oxiden von Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Katalysatoren wurde mit Hilfe von temperaturprogrammierter Reduktion untersucht.

#### TPR Untersuchungen von Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

In Abbildung 4-1 sind die Reduktionsspektren des Kobaltoxides Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und des aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O hergestellten 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators dargestellt.

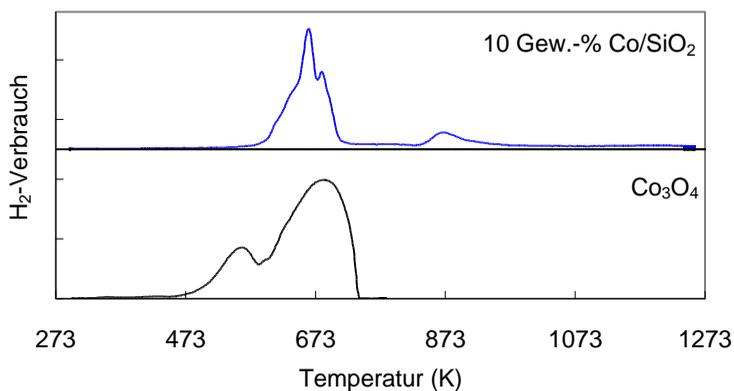
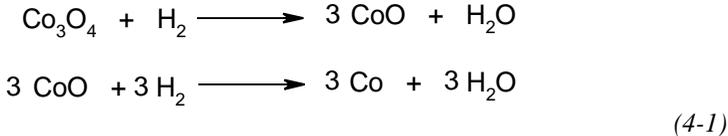


Abbildung 4-1: Reduktionsspektren: obere Kurve: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, untere Kurve: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

Das Reduktionsspektrum des ungeträgerten Kobaltoxides zeigt zwei Maxima im Reduktionsgasverbrauch. Bei Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> handelt es sich um ein gemischtvalentes Oxid aus Co<sup>2+</sup>- und Co<sup>3+</sup>-Ionen. Das erste Ma-

ximum bei 563 K kann der Reduktion der  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen zu  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zugeordnet werden, das zweite Maximum bei 688 K der Reduktion der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Co}^0$ :



Infolge der Übereinstimmung des gemessenen Wasserstoffverbrauchs von  $16517 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Kat}}$  mit dem berechneten Wasserstoffverbrauch von  $16612 \mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{Kat}}$  kann bei einer Abweichung von 0,6 % davon ausgegangen werden, dass das Kobaltoxid bis zu einer Temperatur von 753 K vollständig reduziert wurde (siehe Berechnung in Kapitel 7).

Das TPR Spektrum des 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  weist sowohl Maxima im Niedertemperaturbereich zwischen 573 und 733 K als auch Maxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 773 K auf. Der Reduktionsgasverbrauch im Temperaturbereich bis 733 K kann der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorliegendem  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zugeordnet werden, da der Temperaturbereich, in dem dieser Reduktionsprozess stattfindet, mit dem für die Reduktion des ungetragerten  $\text{Co}_3\text{O}_4$  beobachteten übereinstimmt [140]. Der zweistufige Reduktionsmechanismus der  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -Reduktion ist im Spektrum des Trägerkatalysators durch das Vorhandensein einer kleinen vorgelagerten Schulter angedeutet, die dem ersten Reduktionsschritt, dem Übergang der  $\text{Co}^{3+}$ - in  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen, zugeordnet werden kann. Darüber hinaus zeigt das mit einer Aufheizrate von 10 K/min aufgenommene Reduktionsspektrum des 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysators ein in zwei Peaks aufgeteiltes Hauptmaximum. Der zweite Peak bei 683 K kann auf das Vorhandensein einer einzelnen Kobaltspezies hindeuten, oder aber auch durch Partikelgrößenunterschiede hervorgerufen werden. Größere Partikel werden erst bei etwas höheren Temperaturen reduziert als kleinere. Die Überlagerung der beiden Reduktionstemperaturen kann zur Ausbildung eines verbreiterten Maximums mit einer Schulter führen oder sogar zu einem zweiten aufgelösten Peak [141]. Wie Untersuchungen bei einer höheren Aufheizrate (15 K/min) ergaben, wurde das Auftreten des zweiten Peaks bei 683 K durch Partikelgrößenunterschiede hervorgerufen.

Das Reduktionsspektrum des Trägerkatalysators weist im Gegensatz zum ungeträgerten Oxid weitere Maxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 773 K auf. Da eine Reduktion im Hochtemperaturbereich für das ungeträgerte  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nicht zu beobachten ist, müssen diese nur bei hohen Temperaturen reduzierbaren Spezies durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial gebildet worden sein.

Sewell et al. [140] führten das Maximum bei 873 K auf die Reduktion von Kobalt-Hydrosilikaten, gebildet durch starke Wechselwirkungen des aufgetragenen Metallsalzes mit dem Trägermaterial zurück. Diese Kobaltspezies können durch Reaktion der Kobaltionen mit den an der Oberfläche des  $\text{SiO}_2$ -Trägers vorhandenen Silanolgruppen entstehen.

Das sehr flache Maximum bei 1173 K wird der Reduktion von Oberflächenkobaltsilikatspezies zugeschrieben. Die Oberflächensilikate entstehen durch Festphasendiffusion von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in das Trägermaterial unter Bildung wohlgeordneter Kobaltsilikate im Festkörper [140], [142].

Im Temperaturbereich bis 773 K ist ein Wasserstoffverbrauch von ca. 75 % bezogen auf den gemessenen Gesamtverbrauch zu verzeichnen. Das bedeutet, dass der überwiegende Teil des Kobalts als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vorliegt, welches durch Reduktion zum  $\text{Co}^0$  in die für die Aminierungsreaktion katalytisch aktive Form überführt werden kann.

Für die reduktive Vorbehandlung der Katalysatorproben wurde daher eine Behandlungstemperatur von 773 K gewählt, um einerseits einen möglichst hohen Reduktionsgrad zu erzielen, andererseits aber ein Sintern der Metallkristallite auf der Katalysatoroberfläche bei höheren Temperaturen zu vermeiden.

#### *Einfluss des Metallsalzes*

Verschiedene Metallsalze können einen deutlichen Einfluss auf die Reduzierbarkeit des hergestellten Katalysators haben [140], [144].

Zur Untersuchung des Einflusses des zur Präparation verwendeten Kobaltsalzes auf das Reduktionsverhalten des Katalysators wurden zwei 10 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$ -Katalysatoren verglichen, die aus dem entsprechenden Metallnitrat, bzw. dem Metallchlorid hergestellt wurden. In Abbildung 4-2 sind die erhaltenen Reduktionsspektren

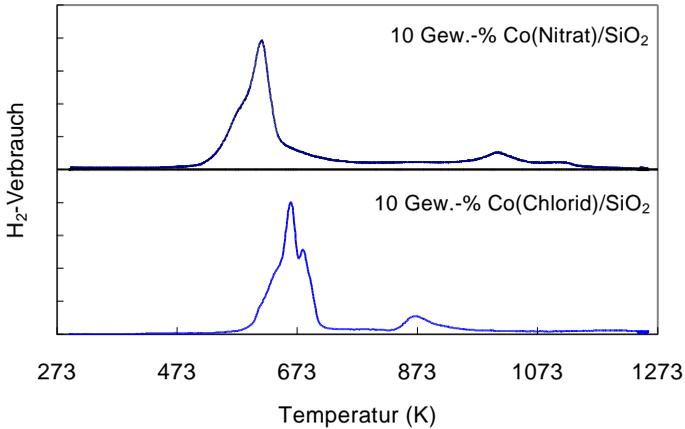


Abbildung 4-2: Reduktionsspektren: obere Kurve: 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>, untere Kurve: 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>; 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

der beiden aus unterschiedlichen Metallsalzen hergestellten Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren dargestellt. Jedes der beiden Spektren weist ein Hauptmaximum im Niedertemperaturbereich unterhalb von 773 K und Maxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 773 K auf. Im Fall des aus Kobaltnitrat hergestellten Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators erfolgt die Reduktion im Temperaturbereich zwischen 513 K bis 763 K mit einem Maximum bei 613 K. Im Vergleich dazu sind zur Reduktion für den aus Kobaltchlorid hergestellten Katalysator höhere Temperaturen notwendig. Das entsprechende Maximum liegt bei einer 50 K höheren Temperatur als beim Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator. Insgesamt ist der Peak schmäler und verläuft über einen geringeren Temperaturbereich von 573 K bis 733 K.

Wenn man davon ausgeht, dass in beiden Fällen nach der Kalzinierung der Katalysatorvorläufer ein Kobaltoxid (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) vorliegt, sollten beide Katalysatoren analoge TPR-Spektren zeigen [144]. Da sich das Maximum des Reduktionsgasverbrauches jedoch beim aus Kobaltchlorid hergestellten Katalysator zu höheren Temperaturen verschiebt, ist es offensichtlich zur Bildung unterschiedlicher Kobaltspezies an beiden Katalysatoren gekommen.

Eine höhere Maximumtemperatur des aus Kobaltchlorid hergestellten Katalysators im Vergleich zu einem aus Kobaltnitrat präparierten Katalysator wurde von Rosynek und Polanski bei der Reduktion unkalzinierter Proben [144] beobachtet. Anhand der von ihnen durchgeführten TPR Studien konnte festgestellt werden, dass im Fall des Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators eine direkte Reduktion zum Kobalt erfolgt, während beim Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator zunächst ein Kobaltoxid gebildet wird, welches anschließend zum Kobalt reduziert wird. Durch die stufenweise Reduktion sollte im Fall des aus Kobaltnitrat präparierten Katalysators eine höhere Metalldispersität erreicht werden [144].

Beide Spektren weisen Reduktionsmaxima im Hochtemperaturbereich oberhalb von 773 K auf. Das Reduktionsspektrum des Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators zeigt einen breiten Peak im Reduktionsgasverbrauch von 763 K bis 973 K. Dieser breite Peak deutet auf das Vorliegen mehrerer verschiedener Kobaltspezies hin. Diese könnten bezugnehmend auf die Untersuchungen von Sewell et al. [140] Kobalt-Hydrosilikaten zugeordnet werden. Ein weiteres deutlich aufgelöstes Maximum bei 1013 K deutet auf das Vorhandensein einer weiteren Kobaltspezies hin, die durch sehr starke Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial entstanden ist. Hierbei handelt es sich um Oberflächenkobaltsilikatspezies [140]. Das Reduktionsspektrum des Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators weist im Hochtemperaturbereich ein scharfes Maximum bei ca. 873 K auf sowie ein Maximum mit sehr geringer Intensität zwischen 1153 und 1233 K. Das Auftreten des Maximums im Hochtemperaturbereich steht im Widerspruch zu den Beobachtungen von Rosynek und Polanski [144], wo die Reduktion des Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators in einem einzigen Schritt erfolgte und sich somit unbeeinflusst vom Trägermaterial zeigte. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass die Herstellung der von Rosynek et al. untersuchten Katalysatoren unter anderen Präparationsbedingungen erfolgte und ein Kieselgel mit einer geringeren spezifischen Oberfläche verwendet wurde. Es ist ferner anzunehmen, dass die Kalzinierung des Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators vor der Messung neben der Bildung des Kobaltoxides zu verschiedenen Kobaltsilikatspezies führt, die für die Wechselwirkungen mit dem Träger verantwortlich gemacht werden können.

In beiden Fällen ist im Temperaturbereich bis 773 K ein Wasserstoffverbrauch von ca. 75 % bezogen auf den gemessenen Gesamt-

verbrauch zu verzeichnen. Dies entspricht einem Anteil von etwa 60 % Kobalt bezogen auf die berechnete Gesamtkobaltbeladung, das als  $\text{Co}_3\text{O}_4$  vorliegt.

### *Einfluss des Metallgehaltes*

Zur Untersuchung des Einflusses des Metallgehaltes auf die Reduktionseigenschaften von  $\text{Co/SiO}_2$ -Katalysatoren wurde eine Beladungsreihe mit Kobaltgehalten von 0,5 Gew.-%, 2 Gew.-%, 6 Gew.-%, 10 Gew.-% und 20 Gew.-% ausgehend vom Kobaltchlorid hergestellt. Aus den erhaltenen Reduktionsspektren wurde der Wasserstoffgesamtverbrauch ermittelt sowie die verbrauchten Wasserstoffmengen im Niedertemperaturbereich unterhalb von 773 K und im Hochtemperaturbereich oberhalb von 773 K miteinander verglichen.

Alle Reduktionsspektren weisen unabhängig von der Metallbeladung drei Maxima im Reduktionsgasverbrauch auf, die bereits am Beispiel des 10 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$ -Katalysators erläutert wurden. Alle Hauptpeaks liegen im Temperaturbereich von 573 K bis 743 K, die Lage der Peakmaxima variiert dabei von 653 bei niedrigeren Beladungen bis 668 K bei höheren Beladungen als 10 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$ . Die beiden Peaks im Hochtemperaturbereich erstrecken sich jeweils über einen Temperaturbereich von etwa 823 bis 1023 K, bzw. 1153 bis 1273 K. Das Verhältnis der verbrauchten Wasserstoffmengen, ist hingegen unterschiedlich. In Abbildung 4-3 ist der Gesamtwasserstoffverbrauch in Abhängigkeit von der Metallbeladung und dessen Verteilung auf den Nieder- bzw. Hochtemperaturbereich aufgetragen. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit sind die Punkte zweier Messungen aufgetragen.

Es ist ein nahezu linearer Anstieg des Gesamtwasserstoffverbrauchs mit zunehmender Metallbeladung zu verzeichnen. Jedoch steigt der Wasserstoffverbrauch im Temperaturbereich unterhalb von 773 K mit steigender Metallbeladung stärker an, während der Verbrauch im Hochtemperaturbereich wesentlich geringer ist, und die Steigung mit zunehmender Metallbeladung abflacht. Bei einer Metallbeladung von 0,5 Gew.-% Kobalt beträgt der Wasserstoffverbrauch im Hochtemperaturbereich etwa 50 % des Gesamtverbrauchs. Wegen des größeren Wasserstoffbedarfs für die Reduktion des  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Oxidationsstufe +2/+3) gegenüber dem für die Reduktion der Kobaltsilikat-spezies (Oxidationsstufe +2) lässt dieses Ergebnis darauf schließen,

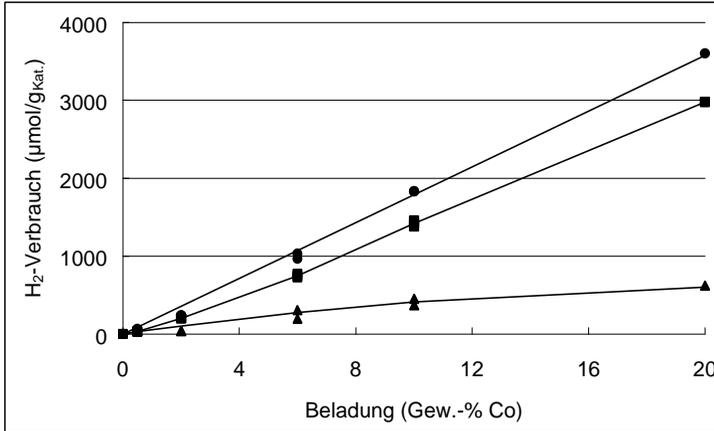


Abbildung 4-3: Wasserstoffverbrauch zur Reduktion von Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ●: Gesamtverbrauch, ■: Verbrauch unterhalb von 773 K, ▲: Verbrauch oberhalb von 773 K, 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

dass der größte Anteil des Kobalts bei geringen Metallbeladungen in Form von Kobaltsilikatverbindungen vorliegt. Der Zuwachs der zur Reduktion dieser Kobaltspezies nötigen Wasserstoffmenge wird mit steigendem Kobaltgehalt geringer. In Anlehnung an die Beobachtungen von Gentry et al. [145] bezüglich der Untersuchung von Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren kann angenommen werden, dass bei kleiner Kobaltbeladung ein Gleichgewicht zwischen Kobaltoxid, SiO<sub>2</sub> und Kobaltsilikatspezies vorliegt. Ist eine bestimmte Menge dieser Kobaltsilikatspezies gebildet worden, nimmt der Zuwachs dieser Spezies ab und der Zuwachs des geträgerten Oxides entsprechend zu. Die Bildung des Oxides ist also ab einer bestimmten Kobaltbeladung gegenüber der Bildung von Kobaltsilikaten bevorzugt. Da, wie von Sewell et al. [140] und Roe [146] beschrieben, die Bildung schwer reduzierbarer Kobaltspezies von der Größe der Oberfläche des SiO<sub>2</sub> Trägers abhängig ist, kann die verringerte Bildung dieser Spezies bei hoher Metallbeladung auf einen Mangel an freien Oberflächenplätzen zurückgeführt werden. Dieser Punkt scheint im Falle des Co/SiO<sub>2</sub> Systems bei einer Beladung von etwa 6 Gew.-% Kobalt erreicht zu sein.

Der Verbrauch im Temperaturbereich unterhalb von 773 K steigt von etwa 50 % bezüglich des Gesamtverbrauchs für den 0,5 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator auf etwa 85 % für den 20 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator. Hieraus ist zu entnehmen, dass der Anteil Kobalt, der als Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt, mit steigender Beladung zunimmt. Der ermittelte Anstieg des Wasserstoffverbrauchs entspricht in etwa einem Zuwachs des Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Anteils von ca. 35 % auf ca. 65 %.

#### *Einfluss des Trägermaterials*

Als weiteres Trägermaterial wurde  $\gamma$ -Aluminiumoxid eingesetzt. Als Metallsalz zur Präparation diente wiederum Kobaltchlorid, welches mit einer Beladung von 10 Gew.-% auf das Trägermaterial aufgetragen wurde. Verwendet wurden ein saures und ein basisches Aluminiumoxid. Die erhaltenen Reduktionsspektren wurden mit dem Spektrum des auf Kieselgel geträgerten Kobalt-Katalysators verglichen, siehe Abbildung 4-4.

Die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerten Katalysatoren zeigen wie der SiO<sub>2</sub> geträgerte Katalysator ein Maximum im Temperaturbereich von 573 bis etwa 773 K. Diese Peaks, die wiederum der Reduktion von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zugeordnet werden können [147], sind breiter als im Falle des SiO<sub>2</sub>-Katalysators. An diese Peaks schließt sich ein breites, flach auslaufendes Integral an. Grundsätzlich deuten solche breiten Peaks im Wasserstoffverbrauch auf das Vorliegen mehrerer verschiedener Metallspezies hin, die alle im etwa identischen Temperaturbereich reduziert werden. In diesem Fall handelt es sich um verschiedene Kobaltspezies, die durch Wechselwirkungen mit dem Aluminiumoxidträger gebildet werden. Hierbei kann es sich um gemischte Oxide des Typs  $x \text{CoO} \cdot \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  handeln [147]. Der Verbrauch im Temperaturbereich oberhalb von etwa 973 K wird durch die Reduktion von Co-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hervorgerufen, das durch die Diffusion von Kobaltspezies in die Trägerphase gebildet wurde [142].

Die auf  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geträgerten Katalysatoren unterscheiden sich im Ausmaß der durch Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial gebildeten Spezies, die erst oberhalb von 773 K reduziert werden können. Die Form der Reduktionsspektren ist für beide verwendeten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger vergleichbar. Im Falle des basischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ein Zuwachs der Hochtemperaturspezies im Vergleich zum sauren  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu beobachten. Hier beträgt der Wasserstoffverbrauch

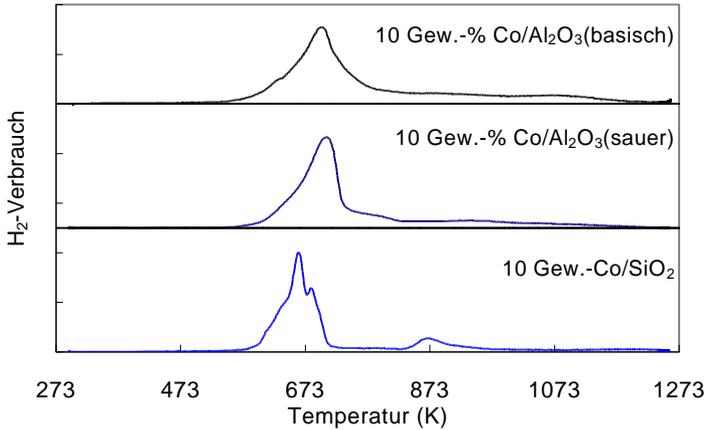


Abbildung 4-4: Reduktionsspektrum: obere Kurve: 10 Gew.-% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch), mittlere Kurve: 10 Gew.-% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sauer), untere Kurve: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>; 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

unterhalb von 773 K ca. 66 % des Gesamtverbrauchs gegenüber ca. 72 % im Falle des sauren  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers. Eine Suspension von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Wasser ergibt im Falle des alkalischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen pH-Wert von sieben bis acht, im Falle des sauren  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen pH-Wert von vier. In den Suspensionen aus Metallsalzlösung und Trägermaterial wird sich demnach ebenfalls ein unterschiedlicher pH-Wert einstellen [143]. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die unterschiedlich stark ausgebildeten Wechselwirkungen zwischen Metallkomponente und Trägermaterial auf ein pH-abhängiges Adsorptionsverhalten zurückzuführen sind.

### TPR Untersuchungen von Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

Die Untersuchung der Reduktion von Nickel-Katalysatoren wurden an einem 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator durchgeführt, der aus Nickelchlorid hergestellt wurde. Als Referenzsubstanz diente das ungeträgerte Nickeloxid.

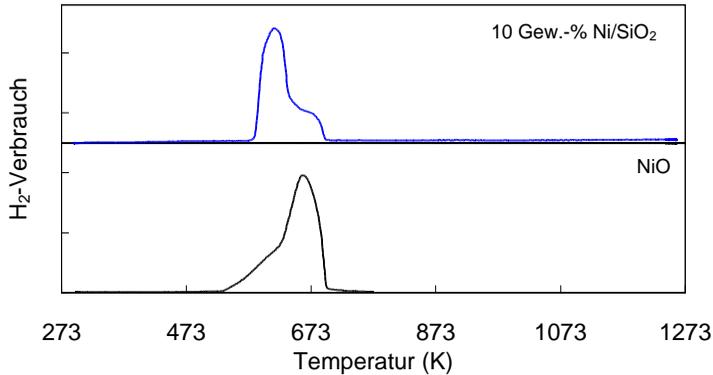
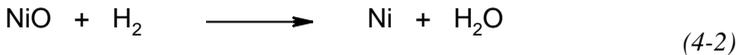


Abbildung 4-5: Reduktionsspektrum: obere Kurve: 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>, untere Kurve: NiO; 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

Abbildung 4-5 zeigt den Vergleich der TPR Spektren des 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysators und des ungeträgerten Nickeloxids. Das Reduktionsspektrum des NiO weist ein einziges Maximum bei 663 K auf, das entsprechend der nachfolgenden Gleichung der Reduktion der Ni<sup>2+</sup>-Ionen zu Ni<sup>0</sup> entspricht:



Die Reduktion des NiO ist bei etwa 703 K beendet. Dies wird analog der Untersuchung des Kobaltoxidsystems durch die Übereinstimmung des berechneten Wasserstoffverbrauchs von 1659 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>Kat</sub> mit dem bis 773 K gemessenen von 1668 μmol H<sub>2</sub>/g<sub>Kat</sub> bestätigt.

Das Reduktionsspektrum des Metallträger-Katalysators weist gegenüber dem des ungeträgerten Oxides ein nur geringfügig zu niedriger Temperatur verschobenes Peakmaximum auf. Die Maximumtemperatur beträgt 623 K und stimmt mit dem Temperaturbereich, in dem die Reduktion des Nickeloxids stattfindet, überein. Aufgrund dieses identischen Temperaturbereichs kann in Übereinstimmung mit der Literatur [148] das Maximum der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorhandenem NiO zugeordnet werden.

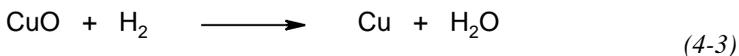
Im Hochtemperaturbereich oberhalb 773 K werden keine Maxima im Reduktionsgasverbrauch verzeichnet, die auf das Vorliegen weiterer Nickelspezies schließen lassen. Das Nickel liegt demnach vollständig als Nickeloxid auf der Trägeroberfläche vor. Dies wird ebenfalls bei der Annahme von NiO durch die Übereinstimmung des berechneten Wasserstoffverbrauchs von  $1668 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  mit dem experimentell ermittelten Wasserstoffverbrauch von  $1659 \mu\text{mol/g}_{\text{Kat}}$  bestätigt.

Es treten kaum Wechselwirkungen zwischen der Metallkomponente und dem SiO<sub>2</sub>-Träger auf, die Reduzierbarkeit des Katalysators wird nicht durch das Trägermaterial beeinflusst. Die von Robertson et al. [148] beobachtete Hinderung der Reduktion des geträgerten Nickeloxids im Vergleich zum ungeträgerten Oxid wird durch diese Messungen nicht bestätigt. Eine mögliche Ursache stellt die geringere Oberfläche des verwendeten Kieselgels dar, da die Oberflächengröße einen bedeutenden Einfluss auf die Ausbildung von schwer reduzierbaren Metallspezies hat [146].

#### TPR Untersuchungen von Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren

Die Untersuchung der Reduktion von Kupfer-Katalysatoren wurden an einem 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysator durchgeführt und analog zu den Untersuchungen der Kobalt- und Nickel-Katalysatoren die erhaltenen Spektren mit dem als Referenzsubstanz vermessenen ungeträgerten Kupferoxid verglichen. Zur Herstellung des 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>-Katalysators wurde Kupfernitrat als Ausgangskomponente gewählt, da Kupferchlorid im Gegensatz zu den verwendeten Kobalt- und Nickelchloriden nicht durch Kalzinierung auf der Trägeroberfläche in das Kupferoxid umgesetzt werden kann [149].

Abbildung 4-6 zeigt den Vergleich des Spektrums des erhaltenen Katalysators mit dem Referenzspektrum des CuO. Das Reduktionsspektrum von Kupferoxid weist ein scharfes Maximum im Reduktionsgasverbrauch bei einer Temperatur von 583 K auf. Das Maximum kann gemäß der aufgeführten Gleichung der Reduktion der Cu<sup>2+</sup>-Ionen zu Cu<sup>0</sup> zugeordnet werden:



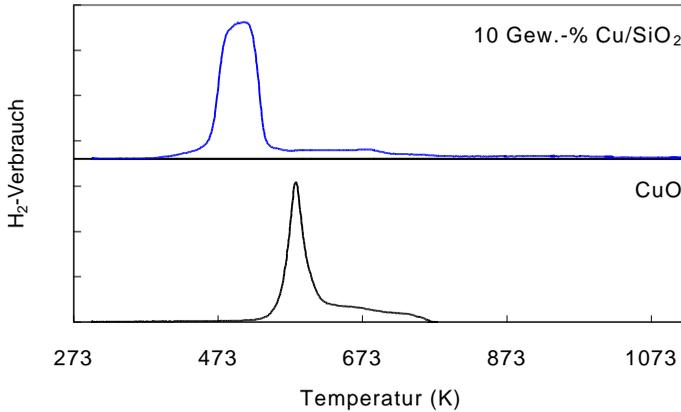


Abbildung 4-6: Reduktionsspektren: obere Kurve: 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>, untere Kurve: CuO; 10 K/min Aufheizrate, 60 mL/min 5,15% H<sub>2</sub>/Ar.

Das in Abbildung 4-6 dargestellte untere Spektrum zeigt ein einzelnes Maximum. Die Form des Peak ist nicht wie erwartet symmetrisch [148], sondern es ist für einen gewissen Temperaturbereich nach dem Peak noch ein geringer H<sub>2</sub>-Verbrauch zu verzeichnen. Die Reduktion ist bei 773 K abgeschlossen, wohingegen ein symmetrischer Verlauf eine Endtemperatur von ca. 643 K erwarten ließe. Bei der Aufnahme des TPR Spektrums konnte anhand eines Kupferspiegels an der Reaktorwand eine Sublimation des Kupfers beobachtet werden. Die breite Fläche könnte auf eine durch die Sublimation von metallischem Kupfer verursachte verzögerte Reduktion zurückzuführen sein. Die Sublimation von metallischem Kupfer kann zum Entstehen eines Kupferfilms auf verbliebenen Kupferoxidpartikeln führen, durch den der Wasserstoff zunächst diffundieren muss [150].

Das Spektrum des geträgerten Kupfer-Katalysators zeigt ebenfalls ein einzelnes Maximum im Reduktionsgasverbrauch. Das Maximum ist gegenüber dem ungeträgerten Oxid zu niedrigeren Temperaturen verschoben und liegt bei ca. 513 K. Das Maximum kann der Reduktion von auf der Trägeroberfläche vorliegendem Kupferoxid zugeordnet werden [148]. Bei der Kalzinierung von Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> findet eine Oxidation zu CuO statt. Der Reduktionsgrad für die Reduktion

des CuO zu metallischem Kupfer beträgt 93 % vom berechneten Gesamtwasserstoffverbrauch.

Auch im Falle des geträgerten Katalysators ist wie beim ungeträgerten Oxid ein langsames Abklingen der Reduktion zu beobachten. Die erleichterte Reduktion des geträgerten Oxids wird von Robertson et al. [148] durch die mittels des Trägermaterials erhöhte Dispersion der Oxidpartikel erklärt.

## 4.2 Hydroaminierung von Ethanol

Der Einsatz von kobalthaltigen Träger-Katalysatorsystemen in der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase erfolgt mit dem Ziel, hohe Ethanolumsätze und Ethylaminselektivitäten zu erreichen. Die Katalysatordeaktivierung wird anhand des Langzeitverhaltens diskutiert. Der Einfluss des verwendeten Trägermaterials und des Metallsalzes auf das Katalysatoraktivitätsverhalten wird untersucht. Darüber hinaus werden kobalthaltige Kieselgel Katalysatoren bezüglich ihres katalytischen Verhaltens bei der Hydroaminierung mit Platin-, Nickel-, Kupfer- und bimetalischen Platin/Kobalt-Katalysatoren verglichen.

### 4.2.1 Vorversuche

Mit Hilfe von Blindversuchen wurde sichergestellt, dass sowohl im unbeschickten Stahlrohrreaktor als auch ohne aktive Metallkomponente am aktivierten, reinen Kieselgel im Temperaturbereich zwischen 373 und 623 K unter gleichen Reaktionsbedingungen in der Gasphase keine Umsetzung zwischen Ethanol und Ammoniak im Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch stattfindet.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der katalytischen Messungen und der Katalysatorpräparationsmethode wurden drei Wiederholungsmessungen der Gasphasenhydroaminierung von Ethanol im Integraldurchflussreaktor an zwei unterschiedlichen Chargen aktivierter 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durchgeführt, die aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O hergestellt worden waren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-7 dargestellt.

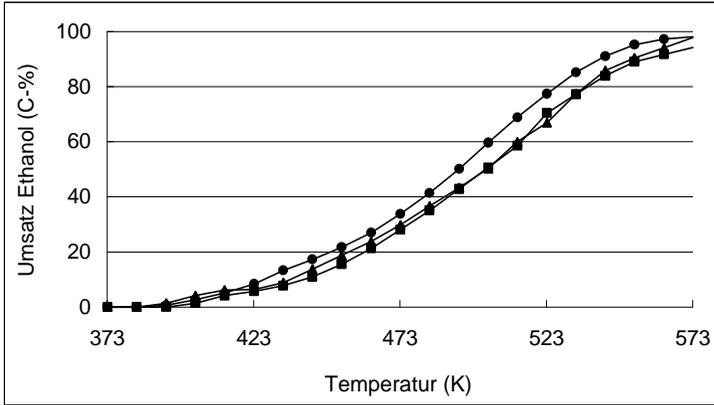


Abbildung 4-7: Vergleich der Ethanolumsätze<sup>9</sup> zur Verifizierung der katalytischen Messungen und der Präparationsmethode an 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> ( $P = 1,2$  bar,  $WHSV = 1,3$  g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ), ●: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, Charge 2, ■: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, Charge 2, ▲: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, Charge 1.

Bei Temperaturen zwischen 373 und 423 K unterscheiden sich die Aktivitäten der Katalysatoren unterschiedlicher Chargen nicht signifikant. Erst bei höheren Temperaturen zeigen sich zwischen den drei Katalysatoren Unterschiede von bis zu 10 C-% beim Umsatz von Ethanol. Die berechnete maximale Standardabweichung vom Mittelwert  $\sigma_{n-1}$  der Ethanolumsätze über den gesamten Temperaturbereich beträgt nach  $n = 3$  Wiederholungsmessungen in der Versuchsanlage zur Gasphasenhydroaminierung bei einer Temperatur von 513 K 4,6 %. Die Abweichungen liegen damit innerhalb der möglichen Fehlergrenze. Beim Vergleich der katalytischen Aktivitäten der drei Kobalt-Katalysatoren können demnach keine signifikanten Änderungen in Abhängigkeit von der Katalysatorherstellung verzeichnet werden.

<sup>9</sup> Eine Zusammenstellung der Messwerte der dargestellten Umsatzkurven befindet sich im Anhang.

### Produkte und deren Ausbeuten bei der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase

In Abbildung 4-8 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Auswertung dargestellt.

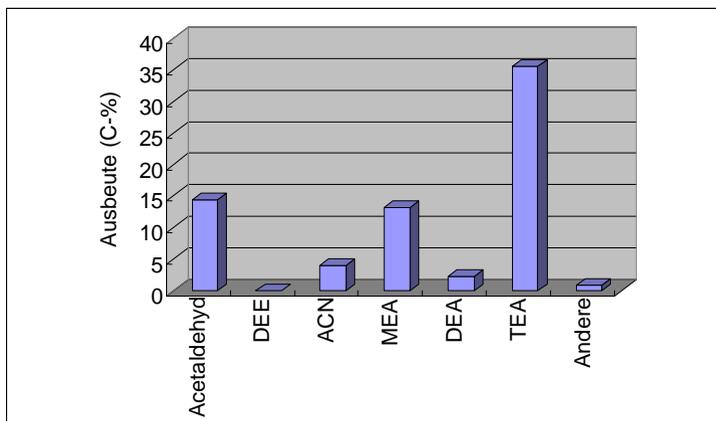


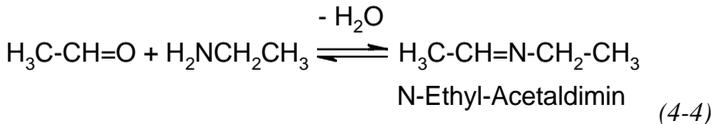
Abbildung 4-8: Produktausbeuten von Acetaldehyd, Diethylether (DEE), Acetonitril (ACN), Monoethylamin (MEA), Diethylamin (DEA), Triethylamin (TEA) und andere nichtidentifizierbare Produkte an 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> bei 523 K ( $P = 1,2$  bar,  $WHSV = 1,3$  g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Bei der Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak zeigten alle drei Reaktionen zur Reproduzierbarkeit am 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 523 K und einer Verweilzeit von 0,45 s das gleiche Produktspektrum. Bei einem durchschnittlichen Umsatz von 72 C-% stellt Triethylamin mit einer Ausbeute von 35 C-% das Hauptprodukt dar. Neben dem trisubstituierten Amin bildeten sich Monoethylamin mit einem Anteil von etwa 13 C-% und Diethylamin mit 2 C-%. Des weiteren wurde Acetonitril mit einem Gehalt von 4 C-% detektiert. Der Anteil des durch die sauer katalysierte Kondensation zweier Ethanolmoleküle gebildeten Diethylethers betrug etwa 0,14 C-%. Außerdem bildete sich Acetaldehyd mit 14 C-%. Darüber hinaus betrug der Anteil an anderen nichtidentifizierbaren Produkten unter der Annahme einer stickstoffhaltigen Verbindung mit zwei C-Atomen 0,9 C-%. Alle nachgewiesenen Produkte wurden zusätzlich mittels GC-MS identifiziert.

### Untersuchung der Iminbildung in einer homogenen Flüssigphasenreaktion bei Raumtemperatur

In der GC-MS Analyse des auskondensierten Reaktionsgemischs zeigte sich im Vergleich zur *online* Probennahme der Gasphase ein zusätzlicher Peak im Chromatogramm ( $t = 6,32$  min,  $m/z = 71$ ).

Eine mögliche Verbindung mit der Massenzahl 71 ist N-Ethyl-Acetaldimin. Die Bildung des Imins wurde anhand des Vergleichs mit der aufgenommenen Retentionszeit und dem Massenspektrum der in einer homogenen Flüssigphasenreaktion hergestellten Referenzsubstanz aus Monoethylamin mit Acetaldehyd identifiziert:



Da sich der entsprechende Peak des N-Ethyl-Acetaldimins nur in der GC-MS Analyse des auskondensierten Reaktionsgemischs zeigte und nicht bei der *online* Probennahme der Gasphase im GC Chromatogramm auftrat, wird das Imin vermutlich als Produkt aus einer Folgereaktion in der Flüssigphase gebildet.

Die Annahme der Bildung des Imins in einer Flüssigphasenreaktion stimmt mit den Ergebnissen, die in der Literatur von Pommersheim et al. [85] und von Baiker et al. [19] beschrieben wurden (siehe Kapitel 2.2.2), überein. Danach gilt das entsprechende Imin ebenfalls als Produkt einer Flüssigphasenreaktion. In der Gasphase wurde das Imin allerdings nicht gefunden [19]. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass das Imin kein zwingendes Intermediat im Reaktionsweg darstellen muss.

#### 4.2.2 Katalysatordeaktivierungsverhalten

Mit Hilfe des Langzeitverhaltens lassen sich Aussagen über eine mögliche Katalysatordeaktivierung treffen. Zur Untersuchung der Katalysatoraktivität und der Produktselektivität wurden katalytische Messungen über einen Zeitraum von etwa 34 Stunden unter

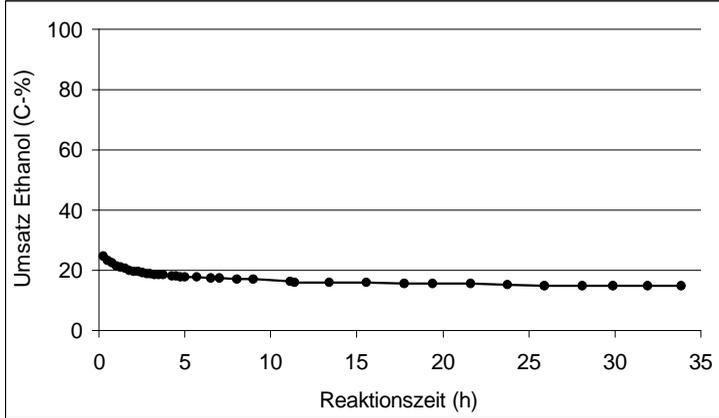


Abbildung 4-9: Katalysatordeaktivierungsverhalten an 10 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$  ( $T = 453 \text{ K}$ ,  $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $\text{WHSV} = 1,3 \text{ g}_{\text{EtOH}}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

isothermen Bedingungen bei 453 K an einem aus Kobaltnitrat hergestellten 10 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$ -Katalysator verfolgt. In Abbildung 4-9 ist der Umsatz von Ethanol in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Der Umsatz von Ethanol nimmt mit zunehmender Reaktionszeit ab. Innerhalb der ersten fünf Stunden sinkt der Umsatz von 24,6 C-% auf 17,8 C-%. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einem Umsatz von ca. 20 % bei entsprechender Belastung bei den katalytischen Messungen von Sewell et al. [20]. Bei höheren Reaktionszeiten erreicht der Katalysator einen relativ konstanten Umsatz. Nach einer Laufzeit von 34 h betrug die Katalysatoraktivität noch 15 C-%. Diese Werte konnten in weiteren Messungen reproduziert werden.

In Abbildung 4-10 sind die Selektivitäten der gebildeten Ethylamine dargestellt. Die Selektivität der Ethylamine zeigte innerhalb der ersten Stunde eine Abnahme von anfangs 98 C-% auf 96 C-% zugunsten von nicht-stickstoffhaltigen Verbindungen. Bei den Nicht-Aminen handelt es sich im wesentlichen um Acetaldehyd und geringe Mengen an Diethylether. Wie bereits in Kapitel 2.1.6 beschrieben wurde, wird für die Desaktivierung des Katalysators die Einbindung von Kohlenstoff in metallisches Nickel und Kobalt verantwortlich gemacht [20], [84].

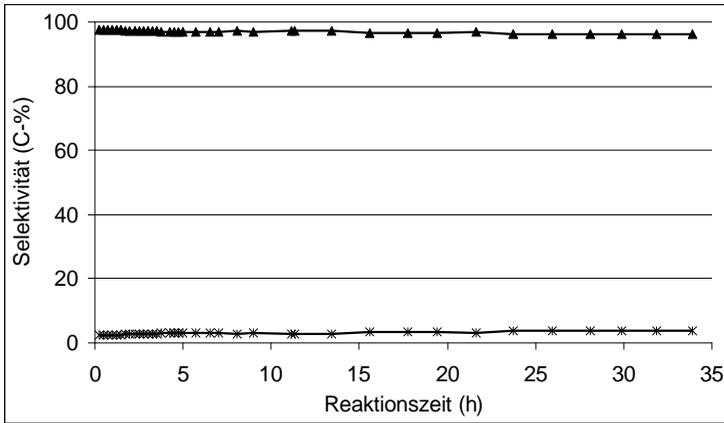


Abbildung 4-10: Produktselektivitäten im Langzeitversuch an 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> ▲: Ethylamine, \*: Andere kohlenstoffhaltige Verbindungen; ( $T = 453 \text{ K}$ ,  $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ g}_{\text{EtOH}}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Zur Bestimmung des Ausmaßes der Katalysatordeaktivierung durch kohlenstoffhaltige Ablagerungsprodukte wurde der Kohlenstoffgehalt des Katalysators nach der Reaktion bestimmt. Wie die Untersuchungen des 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> Katalysators nach dem Einsatz im katalytischen Langzeitexperiment ergaben, beträgt der Gehalt an Kohlenstoff nach 34 h 1,0 % gegenüber 0,6 % bei einem Katalysator nach 10 Stunden Reaktionsdauer. Damit liegt der gemessene Kohlenstoffanteil nach einer 24 Stunden längeren Laufzeit um 60 % höher. Aufgrund der Zunahme des Kohlenstoffgehaltes bei Erhöhung der Reaktionszeit kann die Katalysatordeaktivierung infolge der Blockierung der aktiven Zentren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen als Ursache angesehen werden.

#### 4.2.3 Einfluss des Metallsalzes

Zur Untersuchung des Einflusses des zur Präparation verwendeten Metallsalzes auf die katalytische Aktivität und Selektivität bei der Hydroaminierung von Ethanol wurde ein 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator, hergestellt aus dem entsprechenden Nitrat, mit einem

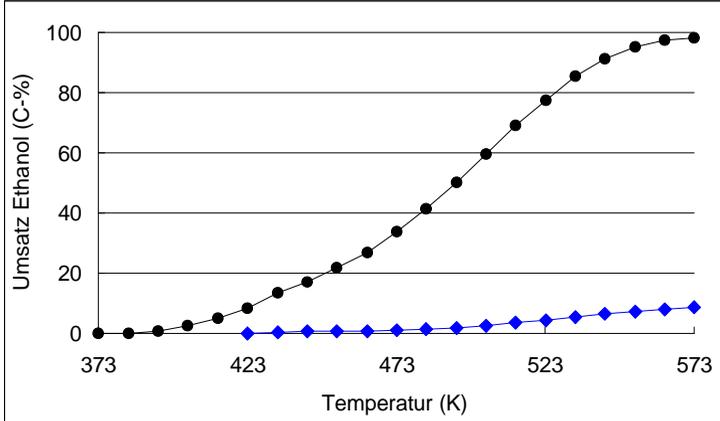


Abbildung 4-11: Vergleich der Ethanolumsätze in Abhängigkeit von der Temperatur am ●: 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>, und ▲: 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>; ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ g}_{EtOH}/(\text{g}_{Kat} \cdot \text{h})$ ,  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

aus Kobaltchlorid präparierten 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator verglichen (siehe Abbildung 4-11). Es ist in beiden Fällen ein Anstieg des Umsatzes von Ethanol mit zunehmender Temperatur zu verzeichnen. Beide Katalysatoren unterscheiden sich deutlich in ihrer katalytischen Gesamtaktivität. Die Aktivität des 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub> beginnt im Vergleich zum 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub> ab einer 70 K höheren Temperatur von 473 K und erreicht bei 573 K lediglich einen Umsatz von ca. 9 C-%, während die Ethanolumsetzung des aus Kobaltnitrat hergestellten Katalysators bei 573 K nahezu quantitativ verläuft.

Neben den Umsätzen von Ethanol unterscheiden sich beide Katalysatoren auch bezüglich der gebildeten Produkte (siehe Abbildung 4-12). Bei einer Temperatur von 423 K und einem Umsatz von 8,4 C-% bildet der 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub> mit 7,3 C-% große Mengen an Monoethylamin, kein Diethylamin und 1,1 C-% Triethylamin. Acetaldehyd wird mit weniger als 0,1 C-% gebildet und Diethylether wird unter diesen Bedingungen nicht gefunden. Im Vergleich dazu wird am 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ein Umsatz von 8,57 C-% erst bei einer 50 K höheren Temperatur von 473 K erreicht. Dabei entsteht hauptsächlich Triethylamin mit

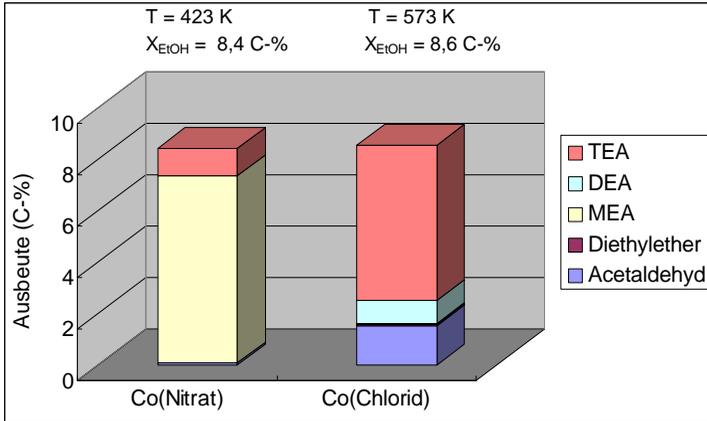


Abbildung 4-12: Ausbeuten der gebildeten Produkte bei vergleichbaren Umsätzen am 10 Gew.-%Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub> und 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub> (P = 1,2 bar, EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

einer Ausbeute von 6 C-%. Neben dem Acetaldehyd mit 1,5 C-%, bildete sich Diethylamin mit 0,9 C-%. Monoethylamin sowie Diethylether traten in Spuren von weniger als 0,1 C-% auf. Die Unterschiede bezüglich der Aktivität und der Produktverteilung beider Katalysatoren können möglicherweise mit den verschiedenen Metall-Träger-Wechselwirkungen der verwendeten Metallsalze in Zusammenhang gebracht werden. Die Metall-Träger-Wechselwirkungen nehmen sowohl Einfluss auf die Reduzierbarkeit des Katalysators als auch auf die Dispersität der Metallkristalle. Bei dem Vergleich der TPR Spektren zeigte sich, dass der 10 Gew.-% Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator erst ab einer 50 K höheren Temperatur zu reduzieren war als der 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator.

Wie aus der Literatur bekannt [144] resultieren bei der Reduktion des aus CoCl<sub>2</sub> hergestellten Katalysators vergleichsweise größere Metallcluster als im Fall des aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> präparierten Katalysators. Durch die stufenweise Reduktion des Kobaltnitrats über das Kobalt-oxid können bei der Reduktion sehr kleine Kristallite entstehen, die feindispers auf der Katalysatoroberfläche vorliegen [144].

Eine höhere Dispersität der aktiven Metallzentren und die damit verbundene größere Anzahl von Oberflächenatomen könnte eine Ursache für die höhere katalytische Aktivität des 10 Gew.-% Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysators sein. Auch die Unterschiede bezüglich der gebildeten Amine sind mit den Annahmen zur Dispersität konsistent. Es scheint, als wäre die Bildung des niedersubstituierten Monoethylamins durch eine höhere Metalldispersität der katalytisch aktiven Zentren am Co(Nitrat)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bevorzugt, während die Bildung des räumlich anspruchsvolleren Triethylamins am Co(Chlorid)/SiO<sub>2</sub>-Katalysator aufgrund einer geringeren Dispersität bedingt durch eine stärkere Metallclusterbildung keiner sterischen Hinderung unterliegt.

Obleich die Aktivität des aus Nitrat präparierten Katalysators höher ist, wurde für die weiteren kinetischen Untersuchungen der aus Kobaltchlorid hergestellte Katalysator verwendet, um mögliche Einflüsse durch unterschiedliche Anionen bei einem Vergleich der 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol% Pt/10 Mol Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ausschließen zu können.

#### 4.2.4 Einfluss des Metallgehaltes

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der katalytischen Aktivität und der Katalysatorbeladung wurde eine Beladungsreihe mit Kobaltgehalten von 0,5 Gew.-%, 2 Gew.-%, 6 Gew.-%, 10 Gew.-% und 20 Gew.-% aus Kobaltchlorid hergestellt. In Abbildung 4-13 sind die fünf Ethanolumsatzkurven dargestellt, die bei den Reaktionen unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen an den Kobalt-Katalysatoren erhalten wurden. Beim Vergleich der Co(Cl<sub>2</sub>)/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren mit unterschiedlichen Beladungen ist eine deutliche Abhängigkeit des Aktivitätsverhaltens von der Anzahl aktiver Metallzentren zu beobachten. Mit steigendem Metallgehalt nimmt die katalytische Aktivität zu. Der Anstieg des Umsatzes zeigt jedoch keine lineare Abhängigkeit von der Metallbeladung, wie im Fall einer gleichmäßigen Verteilung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche zu erwarten wäre. Beim Vergleich der Ethanolumsätze bei einer Temperatur von 573 K zeigt der 20 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit etwa 12 C-% im Gegensatz zum 0,5 Gew.-%-Katalysator mit ca. 4 C-% einen dreifach höheren

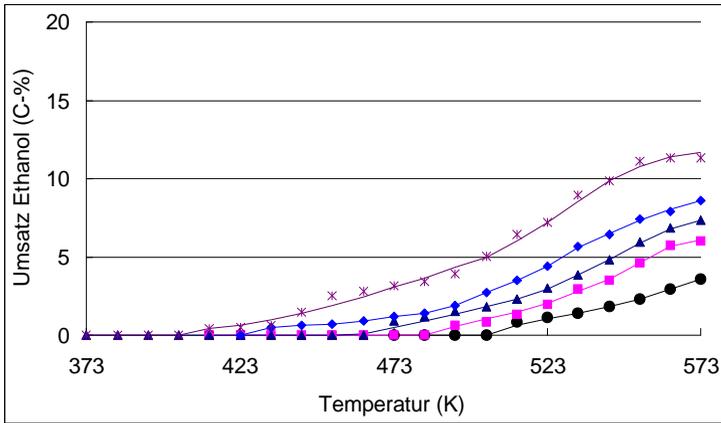


Abbildung 4-13: Vergleich der Ethanolumsätze von Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ●: 0,5 Gew.-%, ■: 2 Gew.-%, ▲: 6 Gew.-%, ◆: 10 Gew.-%, ✱: 20 Gew.-%, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ g}_{\text{EtOH}}/(\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h})$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Umsatz, während die Metallbeladung jedoch um das 40 fache zugenommen hat. Der nicht-proportionale Zuwachs der Aktivität mit der Metallbeladung könnte auf eine Clusterbildung der aktiven Metallzentren zurückzuführen sein. Unterstützt wird die Annahme der Clusterbildung außerdem durch die unterschiedlichen Produktspektren in Bezug auf die Amine. Bei niedrigen Metallbeladungen zwischen 0,5 bis 6 Gew.-% verläuft die Bildung nahezu quantitativ zum Triethylamin und zeigt sich in dem untersuchten Bereich unabhängig von der Temperatur. Bei höherer Beladung mit 10 Gew.-% wird neben Triethylamin mit dem höchsten Anteil von ca. 90 C-% auch Diethylamin mit Selektivitäten von etwa 10 C-% gebildet. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Selektivität von Diethylamin auf Kosten von Triethylamin. Im Fall des 20 Gew.-%-Katalysators sind alle drei Amine im Produktspektrum vertreten. Bei niedrigen Temperaturen bildet sich bevorzugt Monoethylamin, dessen Selektivität sich mit steigender Temperatur zu Tri- und schließlich Diethylamin verschiebt. Das verstärkte Auftreten niedersubstituierter Amine mit steigender Metallbeladung deutet darauf hin, dass möglicherweise eine zunehmende sterische Hinderung durch die räumliche Anordnung der aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche

gegeben sein könnte. Tatsächlich beobachtet man bei den TPR Spektren, dass der Anteil der bis 773 K reduzierbaren  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Spezies mit zunehmender Metallbeladung steigt, allerdings nicht-proportional (siehe Abbildung 4-3). Möglicherweise tritt die Wirkung der sterischen Lenkung der Produktselektivität erst ab einer gewissen Anzahl vorhandener aktiver Zentren auf, die in diesem Fall oberhalb einer Beladung von 6 Gew.-% erreicht wäre. Diese Vermutung deckt sich mit den Befunden der temperaturprogrammierten Reduktion, wo sich zeigte, dass die Bildung des Oxides gegenüber der Bildung von Kobaltsilikaten ab einer Beladung von etwa 6 Gew.-% bevorzugt wird. Demzufolge sind also alle freien Oberflächenplätze, die zur Bildung schwer reduzierbarer Kobaltspezies führen, belegt und die Bildung der für die katalytische Reaktion zugänglichen aktiven Zentren bevorzugt.

#### 4.2.5 Einfluss des Trägermaterials

Der Effekt der Acidität des Trägermaterials wurde anhand des Vergleichs der Diethyletherbildung unterschiedlicher verwendeter Trägermaterialien untersucht. In Abbildung 4-14 sind die Umsätze von Ethanol und die Ausbeuten von Acetaldehyd, Diethylether sowie anderen nichtidentifizierbaren Verbindungen am sauren und basischen 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und am 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysator bei gleichen Verweilzeiten und vergleichbaren Umsätzen dargestellt. Als Metallsalz diente zur Herstellung in allen Fällen wiederum die entsprechenden Metallsalze.

Einen Eindruck über die katalytische Aktivität der verschiedenen Katalysatoren gewinnt man durch die zur Erlangung eines bestimmten Umsatzes notwendige Temperatur. Der 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysator erreicht einen Ethanolumsatz von etwa 8 C-% bei einer Temperatur von 563 K. Die auf Aluminiumoxid geträgerten Kobalt-Katalysatoren erreichen einen vergleichbaren Umsatz von etwa 7 C-% bereits bei Temperaturen von 543 bzw. 533 K. Bezüglich der Produktausbeuten ist aus Abbildung 4-14 zu entnehmen, dass ein Anstieg der gebildeten Mengen an Acetaldehyd in der Reihenfolge vom basischen 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  über den sauren 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zum 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysator zu verzeichnen ist.

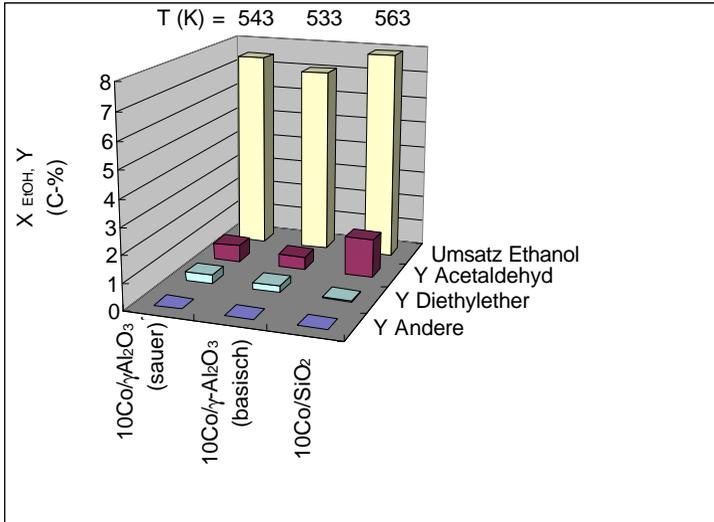


Abbildung 4-14: Vergleich der Produktausbeuten von Acetaldehyd, Diethylether und anderen nichtidentifizierbaren Verbindungen bei vergleichbaren Umsätzen von Ethanol an 10 Gew.-% Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sauer), 10 Gew.-% Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch), und 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $t = 0,45 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Die steigenden Acetaldehydausbeuten stehen im Einklang mit dem beobachteten steigenden Reduktionsgasverbrauch im Niedertemperaturbereich der TPR Messungen (Kapitel 4.1.1). In Tabelle 4-1 ist der Wasserstoffverbrauch der drei Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Wasserstoffverbrauch im Niedertemperatur- und Hochtemperaturbereich an saurem und basischem 10 Gew.-% Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>.

| H <sub>2</sub> -Verbrauch | 10 Gew.-%<br>Co/SiO <sub>2</sub> | 10 Gew.-%<br>Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(sauer) | 10 Gew.-%<br>Co/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(basisch) |
|---------------------------|----------------------------------|---|---|
| T < 773 K                 | 75 %                             | 72 %  | 66 %  |
| T > 773 K                 | 25 %                             | 28 %  | 34 %  |

Aus diesen Ergebnissen kann eine Abhängigkeit zwischen der Anzahl leicht reduzierbarer Oxide im Temperaturbereich unterhalb von 773 K und der Anzahl katalytisch aktiver Metallzentren, die für eine Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd zur Verfügung stehen, abgeleitet werden.

Ungewöhnlich niedrig sind allerdings die Ausbeuten an Diethylether insbesondere an den sauren Katalysatoren. Aus den Messungen der pH-Werte der Suspensionen der entsprechenden Trägermaterialien der Katalysatoren ergab sich für das saure  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial mit  $\text{pH} = 4$  die höchste Acidität. Damit übereinstimmend wird am sauren 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator mit 0,35 C-% die größte Menge an Diethylether gebildet. Die pH-Wert Messung der Suspension des basischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ergab einen Wert von  $\text{pH} = 7 - 8$ . Der aus dem entsprechenden Trägermaterial hergestellte basische 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, zeigt mit 0,26 C-% Diethylether eine nur geringfügig niedrigere Diethyletherausbeute im Vergleich zum Katalysator aus saurem Aluminiumoxid. Am 10 Gew.-%  $\text{Co}/\text{SiO}_2$ -Katalysator wird Diethylether nur zu weniger als 0,05 C-% gebildet. Die Suspension des reinen Kieselgels weist mit  $\text{pH} = 4$  einen niedrigen Wert auf und ist damit ebenfalls im sauren Bereich einzuordnen. Die Acidität kann möglicherweise durch Rest-Kieselsäure verursacht sein, was mit dem Reinheitsgrad des Kieselgels von 99+ % in Einklang steht. Aufgrund der sauren Eigenschaften würde bei einer sauer katalysierten Diethyletherbildung eine ähnliche Menge an Diethylether zu erwarten sein, wie im Fall des sauren 10 Gew.-%  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators. Aufgrund der in den Vorversuchen beobachteten Inaktivität gegenüber der Diethyletherbildung am reinen Kieselgel liegt jedoch die Vermutung nahe, dass die Bildung nicht ausschließlich durch eine saurer katalysierte Dehydratisierung zweier Ethanolmoleküle verläuft. Für weitere Ergebnisse wurden Verweilzeitreihen zur heterogen katalysierten Umsetzung von Ethanol im Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch durchgeführt, die in Kapitel 4.3.2 beschrieben werden.

Vergleicht man die Mengenverhältnisse gebildeten Diethylethers und Acetaldehyds mit den Versuchen in Abwesenheit von Ammoniak (siehe Kapitel 4.3.1), so sind die Ausbeuten unter den gleichen Bedingungen ohne Ammoniak deutlich höher (siehe Tabelle 4-2). Offensichtlich führt eine stärkere Adsorption des Ammoniaks auf der

Katalysatoroberfläche zu einer geringeren Oberflächenkonzentration an Ethanol.

*Tabelle 4-2: Vergleich der Ausbeuten an 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> in Gegenwart und in Abwesenheit von Ammoniak.*

| 10 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub> | Y Acetaldehyd (C-%) | Y Diethylether (C-%) |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|
| Mit NH <sub>3</sub>           | 1,46                | 0,04                 |
| Ohne NH <sub>3</sub>          | 2,05                | 6,66                 |

#### **4.2.6 Vergleich von Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Platin- und Platin/Kobalt-Katalysatoren**

Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Katalysatoren gelten als die geeignetsten Katalysatoren für die industrielle Anwendung zur Hydroaminierung, siehe Kapitel 2.1.5. Zur Untersuchung des Einflusses von Acetaldehyd auf die Hydroaminierung sollten dessen gebildete Mengen erhöht werden. Die Idee dabei war, durch die Verwendung von Katalysatoren mit hydrier-/dehydrieraktiver Metallkomponente, die *in situ* Bildung des Aldehyds zu erhöhen. Daher wurden neben den Katalysatoren mit den kommerziell verwendeten Metallkomponenten zusätzlich Platin und Platin/Kobalt eingesetzt. In Abbildung 4-15 sind die Ethanolumsätze bei der Hydroaminierung mit Ammoniak am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator als Funktion der Temperatur dargestellt. Der 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub> zeigt von allen Katalysatoren die geringste katalytische Aktivität mit einem maximalen Ethanolumsatz von 9 C-%, während der monometallische 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit 93 C-% den höchsten Gesamtumsatz bei einer Temperatur von 623 K erreicht. Beim Einsatz des bimetallichschen 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators zeigt sich zwar im Vergleich zum Platin-Katalysator eine um 6 Prozentpunkte geringere Gesamtaktivität von ca. 87 C-%, allerdings ist am Platin/Kobalt-Katalysator eine um nahezu 50 K geringere Anspringtontemperatur zu beobachten. Die Ethanolumsätze des Nickel- und des Kupfer-Katalysators befinden sich mit einer Gesamtaktivität von 56 C-% bzw. 58 C-% bei 623 K zwischen den Umsatzwerten des monometallischen Kobalt- und den beiden platinhaltigen Katalysatoren.

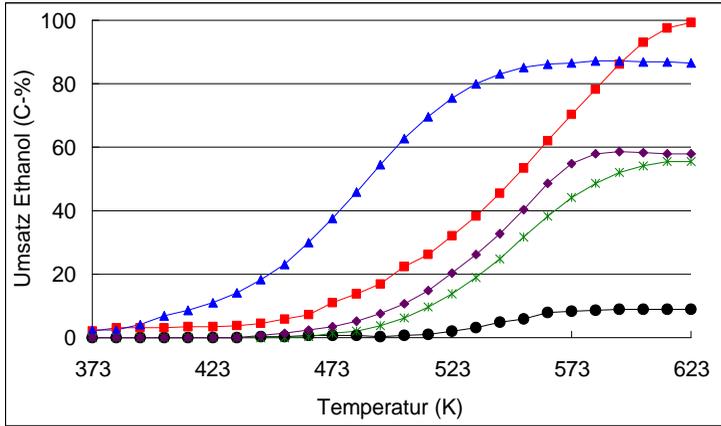


Abbildung 4-15: Vergleich der Ethanolumsätze von unterschiedlichen Metall/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ●: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, \*: 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>, ◐: 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>, ■: 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Die höhere katalytische Aktivität des Nickel- als auch des Kupfer-Katalysators im Vergleich zum Kobalt-Katalysator steht mit den aus den TPR Spektren erhaltenen Ergebnissen im Einklang. Beim 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ist mit 83 % vom Gesamtwasserstoffverbrauch ein im Vergleich zum Kobalt-Katalysator um acht Prozentpunkte höherer Anteil reduzierbarer Spezies im Nieder-temperaturbereich bis 773 K vorhanden, während beim Kupfer-Katalysator mit 93 % ein um 18 Prozentpunkte höherer Wasserstoffverbrauch zu verzeichnen ist. Demzufolge besteht offensichtlich ein Zusammenhang zwischen dem Ethanolumsatz und der Anzahl reduzierbarer Spezies.

Die verschiedenen Metalle der Katalysatoren weisen für Hydrierungs-/Dehydrierungs-Reaktionen unterschiedliche Hydrieraktivitäten auf. Der Vergleich der Produktausbeuten der verschiedenen Metall-Trägerkatalysatoren unter jeweils gleichen Bedingungen sollte klären, wodurch der höhere Umsatz des bimetallicen Katalysators begründet ist. In Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17 werden die Ausbeuten an Acetaldehyd und Aminen miteinander verglichen.

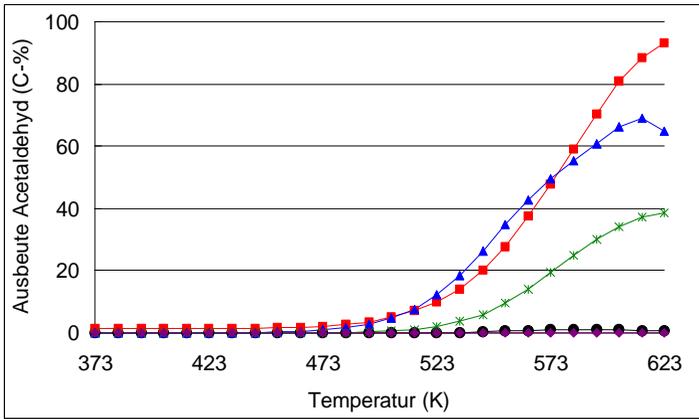


Abbildung 4-16: Vergleich der Ausbeuten an Acetaldehyd der unterschiedlichen Metall/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ●: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, \*: 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>, •: 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>, ■: 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Mit steigender Temperatur ist eine Zunahme der Acetaldehydausbeute zu beobachten. Insbesondere bei den beiden platinhaltigen Katalysatoren, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, und am 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator sind deutliche Zuwächse zu erkennen, während am 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub> und 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub> keine signifikante Acetaldehydbildung zu verzeichnen ist. Die gebildeten Mengen an Acetaldehyd nehmen in der Reihenfolge Pt > Pt/Co > Ni > Co, Cu ab und entsprechen damit der hinsichtlich der Hydrier-/Dehydrieraktivitäten erwarteten Reihe von Pt > Ni > Co > Cu [84]. Der Anstieg des Ethanolumsatzes ist im Fall des Nickel- und der beiden platinhaltigen Katalysatoren auf eine Zunahme der Bildung von Acetaldehyd zurückzuführen. Daraus folgt, dass eine zu hohe Hydrier-/Dehydrieraktivität zu einer starken Erhöhung der Selektivität bezüglich Acetaldehyd führt.

Im Falle des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Aldehydbildung durch Dehydrierung des Alkohols müßte sich infolge der erhöhten Acetaldehydkonzentration eine höhere Reaktionsrate zu den Aminen zeigen. Statt dessen ist bei Betrachtung von

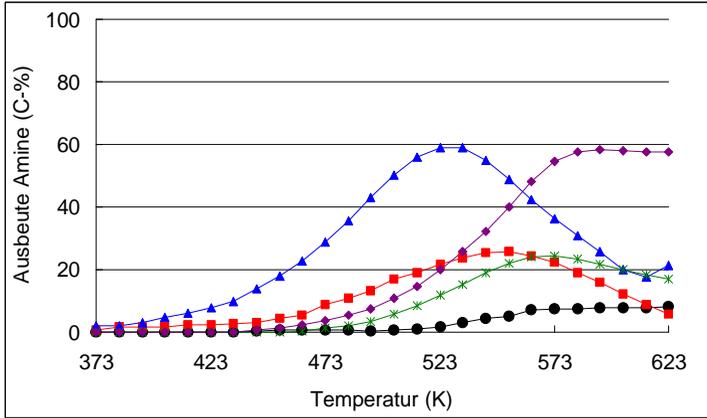


Abbildung 4-17: Vergleich der Ausbeuten an Aminen (MEA, DEA und TEA) der unterschiedlichen Metall/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ●: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, \* : 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>, ◆ : 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub>, ■ : 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲ : 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Abbildung 4-17 eine Abnahme der gebildeten Amine festzustellen, während mit steigender Temperatur die Ausbeute an Acetaldehyd zunimmt. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den gegenwärtigen Vorstellungen des Reaktionsweges über die Iminbildung, siehe Kapitel 2.1.7. Acetaldehyd kann somit nicht Bestandteil des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sein.

In Abbildung 4-18 ist der Anteil von Mono-, Di- und Triethylamin an den stickstoffhaltigen Verbindungen am Beispiel des 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators dargestellt. Hauptsächlich wird Diethylamin bei niedrigen Temperaturen am bimetallicen Pt/Co-Katalysator gebildet. Innerhalb des Temperaturbereichs von 400 K bis 483 K wird Monoethylamin mit höchster Selektivität gebildet. Oberhalb einer Temperatur von 483 K verschiebt sich die Selektivität nahezu quantitativ zugunsten von Triethylamin auf Kosten von Monoethylamin und Diethylamin. Die berechnete Gleichgewichtsproduktverteilung der Aminierung von Ethanol mit Ammoniak zeigt hingegen ein Wachsen der MEA Selektivität, ein Sinken der DEA Selektivität und eine nahezu gleichbleibende TEA Selektivität mit steigender Temperatur [67].

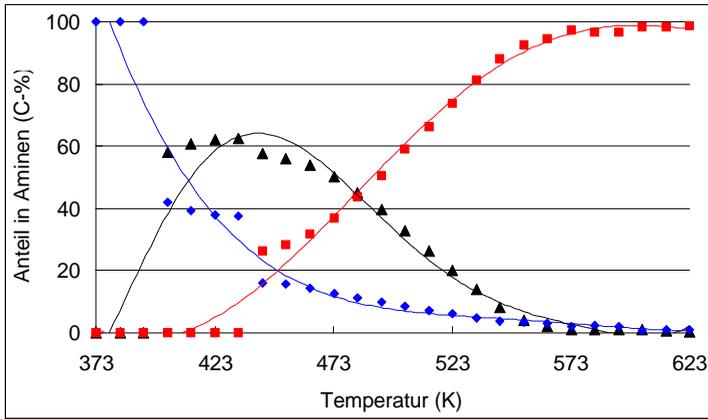


Abbildung 4-18: Anteil an Aminen am 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ▲: Monoethylamin, ◻: Diethylamin und ■: Triethylamin ( $P = 1,2$  bar,  $WHSV = 1,3$  g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Demzufolge verläuft die Hydroaminierung unter den gewählten Reaktionsbedingungen kinetisch kontrolliert.

Der Platin- und der Kupfer-Katalysator zeigen ein analoges Selektivitätsmuster der gebildeten Amine wie im Fall des 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators (vgl. Abbildung 4-18). Am Nickel-Katalysator ist ausschließlich Triethylamin zu beobachten. Am Kobalt-Katalysator werden bevorzugt Diethylamin und Triethylamin gebildet jedoch keinerlei Monoethylamin, wobei die Selektivität des Triethylamins mit etwa 90 C-% überwiegt.

Aus dem Verlauf der Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Belastung ist es prinzipiell möglich, Primär- und Sekundärprodukte zu unterscheiden. Für diesbezügliche Betrachtungen sind jedoch im vorliegenden Fall die Ethanolumsätze zu hoch. Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus werden daher im Abschnitt 4.3 anhand von Verweilzeitstudien bei niedrigen Ethanolumsätzen diskutiert.

### 4.2.7 Bildung von Ethan

Bei den Untersuchungen zur Hydroaminierung von Ethanol hat sich im Chromatogramm der *online* GC-Analyse neben Acetaldehyd ein weiteres Produkt mit einer Retentionszeit nahe der GC-Totzeit gezeigt. Die GC-MS Analyse der aufgefangenen gasförmigen Produkte ergab ein Signal mit der Massenzahl 30, welches Ethan zugeordnet werden konnte. In Abbildung 4-19 ist der Umsatz von Ethanol und die Ausbeuten der Amine und Ethan bei der Hydroaminierung an einem 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass ab 513 K erstmals Ethan zu beobachten ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute an Ethan auf etwa 2 C-% zu. Die Ethanbildung befindet sich in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Befunden von Pommersheim et al. [85] und Anderson et al. [84], die bei den Untersuchungen zur Reaktion von Monoethylamin an porösem Kupfer in der Gasphase ebenfalls Ethan identifizierten.

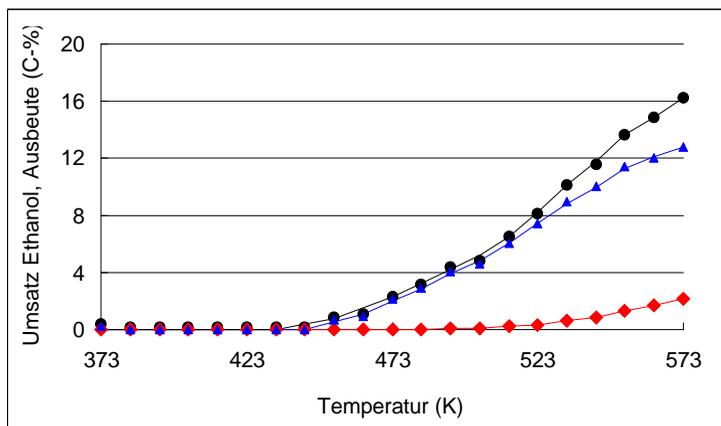


Abbildung 4-19: Bildung von Ethan am 5 Gew.-% Co/5 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ●: Umsatz Ethanol, ▲: Ausbeute Amine und ◆: Ausbeute Ethan, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ g}_{EtOH}/(\text{g}_{Kat} \cdot \text{h})$ ,  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

### 4.3 Kinetische Untersuchungen bei der Hydroaminierung von Ethanol

Um Aufschluss über den Ablauf der Elementarschritte bei der heterogen katalysierten Hydroaminierung von Ethanol zu gewinnen, wurden Untersuchungen bei geringen Ethanolumsätzen (hohe Katalysatorbelastung) im Intergraldurchflusssystem durchgeführt. Dies gelingt mittels Verweilzeitreihen, wobei sich die Selektivitäten der gebildeten Produkte bei gleichen Umsätzen und definierter Temperatur vergleichen lassen. Anhand von Umsatz-Selektivitäts-Diagrammen können primäre und sekundäre Produkte differenziert werden. Die katalytischen Experimente fanden sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von Ammoniak statt. Insbesondere zur Beurteilung der Rolle des Acetaldehyds wurden platinhaltige Katalysatorsysteme verwendet. Für die Auswertbarkeit der Messdaten wurden dazu Verweilzeitreihen unter Ausschluss von Stofftransportlimitierungen für die drei Katalysatorsysteme 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> bei Temperaturen von 483, 503 und 523 K unter Variation der Katalysatormassen bei konstanter Schütthöhe durchgeführt.

#### 4.3.1 Stofftransportlimitierungen / Formalkinetische Betrachtungen

Für die Auswertbarkeit kinetischer Messungen ist der Ausschluss von Stofftransportlimitierungen bei heterogen katalysierten Reaktionen erforderlich. Die Kenntnis, ob der Prozess durch die eigentliche chemische Reaktion oder durch Transportvorgänge kontrolliert wird, erlangt man mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung aus der Größe der scheinbaren Aktivierungsenergie  $E_A$  [151]. Zur Untersuchung möglicher Stofftransportlimitierungen wurde die Hydroaminierung von Ethanol über einen Temperaturbereich von 373 bis 623 K durchgeführt.

Die Berechnungen zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  sind im Kapitel 7 beschrieben. In Abbildung 4-20 ist der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  als Funktion des reziproken Wertes der absoluten Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm für die auf SiO<sub>2</sub> geträgerten Kobalt-, Platin- und Platin/Kobalt

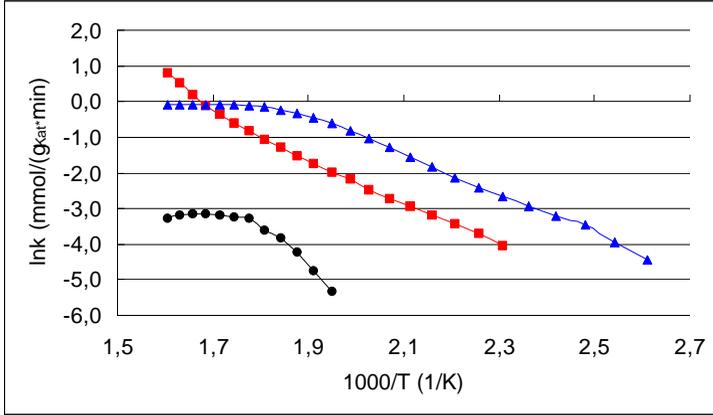


Abbildung 4-20: Arrhenius-Diagramm für ●: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ■: 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $WHSV = 1,3 \text{ g}_{EtOH}/(\text{g}_{Kat} \cdot \text{h})$ ,  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Katalysatoren dargestellt. Alle drei Katalysatoren wurden aus den entsprechenden chloridhaltigen Präparationslösungen hergestellt, um Einflüsse auf das Reduktionsverhalten durch Verwendung unterschiedlicher Anionen auszuschließen und folglich die Vergleichbarkeit der Ergebnisse in Hinblick auf die kinetischen Untersuchungen zu gewährleisten. Im Arrhenius-Diagramm zeigt sich sowohl beim SiO<sub>2</sub> geträgerten Kobalt- als auch beim Platin/Kobalt-Katalysator ein Abfall der Aktivierungsenergie mit steigender Reaktionstemperatur. Im Fall des 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators berechnet sich bis zu 563 K eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $E_A = 79 \text{ kJ/mol}$ . Bei höheren Temperaturen sinkt die Aktivierungsenergie auf einen Wert von  $24 \text{ kJ/mol}$ .

Für den Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator finden sich in der Literatur [109] Werte vergleichbarer Größenordnung, die eine Abnahme der Aktivierungsenergie von  $77$  auf  $28 \text{ kJ/mol}$  bei höheren Temperaturen als  $433 \text{ K}$  bestätigen.

Beim 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ergibt sich innerhalb des Temperaturbereichs von  $373$  bis  $523 \text{ K}$  eine scheinbare Aktivierungsenergie von  $49 \text{ kJ/mol}$ , die zu höheren Temperaturen auf einen Wert von  $35 \text{ kJ/mol}$  abfällt. Die scheinbaren Aktivierungsenergien

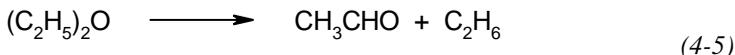
von reaktionskontrollierten Prozessen liegen in der Regel bei Werten über 40 kJ/mol [152]. Niedrigere Werte sind auf äußeren oder inneren Stofftransport zurückzuführen. Demzufolge deutet der Abfall der Aktivierungsenergie auf das Auftreten von Stofftransportlimitierungen hin. Nur beim 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator tritt keine Änderung der Aktivierungsenergie innerhalb des gesamten untersuchten Temperaturbereichs von 373 bis 623 K auf, so dass mit einer scheinbaren Aktivierungsenergie von 53 kJ/mol kein Einfluss von Stofftransportlimitierungen durch Diffusion zu verzeichnen ist.

Zum Ausschluss von Transport kontrollierten Reaktionsschritten wurde deshalb für die Untersuchungen bei geringen Ethanolumsätzen im Intergraldurchflusssystem die Temperatur von 523 K nicht überschritten.

### 4.3.2 Verweilzeitreihen ohne Ammoniak

Zur Untersuchung der Rolle des Katalysators in Bezug auf die Umsetzung des Alkohols wurden Experimente in Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit und des Alkohol / Wasserstoff-Verhältnisses wurde der Ammoniak durch Stickstoff ersetzt. In Abbildung 4-21 sind am Beispiel des bimetalischen 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators der Umsatz von Ethanol und die Produktselektivitäten als Funktion der Verweilzeit dargestellt.

Der Umsatz von Ethanol zeigt einen anfangs steilen Anstieg und konvergiert ab einer Verweilzeit von etwa 0,2 s gegen einen annähernd konstanten Wert von etwa 50 C-%. Diethylether wird primär als Produkt mit höchster Selektivität gebildet. Mit zunehmenden Verweilzeiten bzw. Umsätzen werden Acetaldehyd und schließlich andere nichtidentifizierte Produkte gebildet. Während Acetaldehyd und Ethan im GC nicht eindeutig zu trennen waren, konnte aus manuell analysierten Gasphasenproben mittels GC-MS die Bildung von Ethan nachgewiesen werden. Ein analoges Schema zeigt sich ebenfalls beim monometallischen Kobalt- und Platin-Katalysator. Das Verhalten deutet darauf hin, das sich zunächst Diethylether bildet, der dann zu Acetaldehyd und Ethan disproportioniert:



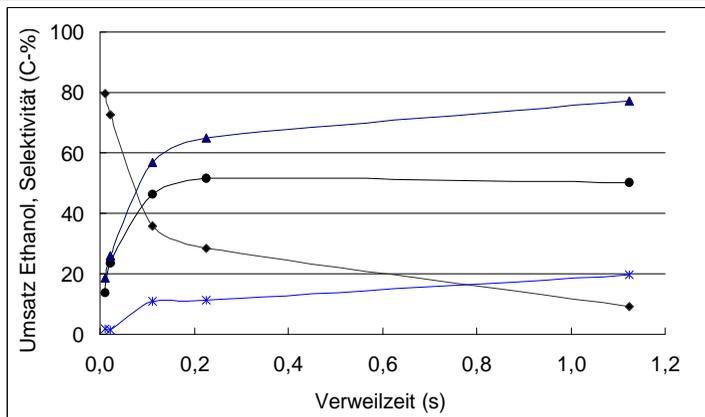


Abbildung 4-21: Umsatz von Ethanol und Produktselektivitäten in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei der heterogen katalysierten Umsetzung von Ethanol in Abwesenheit von Ammoniak am  $1\text{Pt}/10\text{ Mol\% Co}/\text{SiO}_2$ , ●: Umsatz Ethanol und Selektivitäten, ▲: Acetaldehyd, ◆: Diethylether, \*: Andere nichtidentifizierte Produkte ( $P = 1,2\text{ bar}$ ,  $T = 523\text{ K}$ ,  $t = 0,01\text{-}1,13\text{ s}$   $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Ungeklärt ist jedoch die initiale Bildung von Diethylether an den Metallträger-Katalysatoren. Aufgrund der Ergebnisse am reinen  $\text{SiO}_2$ -Trägermaterial, das unter den gleichen gewählten Bedingungen keine Aktivität gegenüber der Diethyletherbildung aufwies, ist die Säurestärke der Oberflächen  $\text{SiOH}$ -Gruppen vermutlich so gering, dass die Bildung des Diethylethers über eine sauer katalysierte Dehydratisierung zweier Ethanolmoleküle als unwahrscheinlich anzusehen ist. Folglich muss vermutet werden, dass die Etherbildung über einen anderen Mechanismus als den bisher in der Literatur postulierten verläuft. Denkbar wäre ein Bildungsmechanismus, der über die Reaktion eines oberflächenadsorbierten Alkylfragmentes mit einem adsorbierten Ethanolmolekül nach der Abstraktion eines  $\alpha\text{-H}$ -Atoms verläuft (Abbildung 4-22). Für eine entsprechende Bindung des Ethanols an die Metallzentren sprechen Ergebnisse bezüglich der Fischer-Tropsch-Synthese an  $\text{Co}/\text{SiO}_2$  [155] (vgl. Abbildung 4-31).

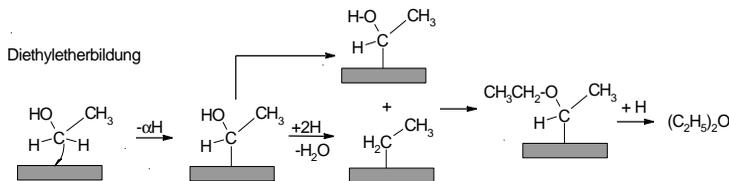


Abbildung 4-22: Möglicher Bildungsmechanismus der Diethyletherbildung an aktiven Oberflächenspezies.

### 4.3.3 Verweilzeitreihen mit Ammoniak

Die nachfolgenden Ergebnisse beinhalten die Untersuchungen im Rahmen der Verweilzeitstudien zur Hydroaminierung von Ethanol in Gegenwart von Ammoniak.

Zur Aufklärung des in der Literatur kontrovers diskutierten Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung von Alkoholen [19], [113], wurden kinetische Untersuchungen bei niedrigen Umsätzen von Ethanol mit Ammoniak durchgeführt. Ziel dabei war es, die Rolle von Acetaldehyd zu untersuchen, das nach bisherigen Vorstellungen vom Folgereaktionsmechanismus (siehe Abbildung 2-5) als Zwischenprodukt gebildet wird. Vor dem Hintergrund der Idee durch Verwendung eines geeigneten Metalles die *in situ* Bildung von Acetaldehyd und damit auch die Aminbildung zu erhöhen, wurde die Hydroaminierung von Ethanol an platinhaltigen Metallträger-Katalysatoren mit unterschiedlichen Hydrier-/Dehydriereigenschaften bei hohen Katalysatorbelastungen untersucht. Vorherige Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur (siehe Kapitel 4.2.6) haben gezeigt, dass trotz erhöhter Acetaldehydausbeuten keine höhere Reaktionsrate zu den Aminen zu verzeichnen ist.

### Produktselektivität

Aus dem Verlauf der Produktselektivitäten in Abhängigkeit von der Verweilzeit sollte eine Einteilung in Primär- und Sekundärprodukte gewonnen werden, die Aussagen in Hinblick auf den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Die Darstellung des Selektivitäts-Umsatz-Verhaltens am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator in Abbildung 4-23

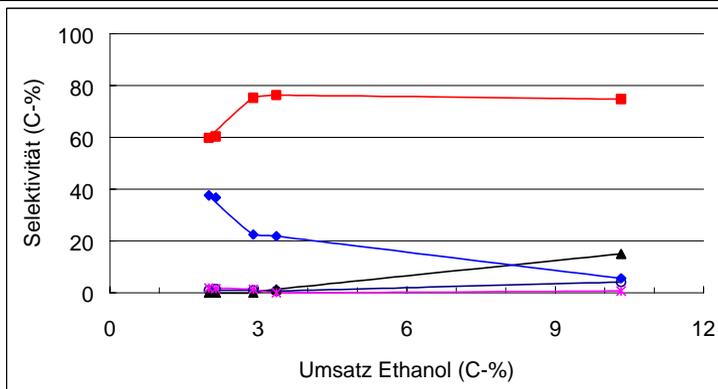


Abbildung 4-23: Selektivität gegen Umsatz von Ethanol am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, o: Acetaldehyd, \*: Diethylether, ▲: Monoethylamin, •: Diethylamin und ■: Triethylamin ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 523 \text{ K}$ ,  $t = 0,23 - 4,5 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ )<sup>10</sup>.

wurde aus Verweilzeitstudien der Gasphasenhydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak durch Variation der Katalysatormasse gewonnen. Es ist zu beobachten, dass Triethyl- und Diethylamin mit hohen initialen Anteilen bei niedrigen Umsätzen als primäre Produkte mit Selektivitäten von 58 bzw. knapp 40 C-% gebildet werden. Zudem ist Acetaldehyd kein primäres Produkt, sondern es entsteht bei einem Umsatz von 2,14 C-% mit geringster Selektivität von etwa 1,5 C-%. Die Bildung von Monoethylamin erfolgt mit zunehmendem Ethanolumsatz. Die Selektivität von Diethylether liegt bei einem Wert von 1,5 C-% und zeigt keine Abhängigkeit vom Umsatz. Die Beobachtungen stehen im Widerspruch zum bisher in der Literatur angenommenen Folgereaktionsmechanismus (siehe Kapitel 2.1.7). Die primäre Bildung der höheren Amine, TEA und DEA, ist nicht konform mit einer konsekutiven Bildung aus Monoethylamin. Würde Acetaldehyd als Intermediat entstehen, müßte es als primäres Produkt mit hohen Selektivitäten bei niedrigen Umsätzen gebildet werden.

<sup>10</sup> Das Fehlen der Messpunkte bei niedrigeren Umsätzen als 2 C-% ist auf eine begrenzte Auwertbarkeit bei geringen Umsatzwerten zurückzuführen.

### Effekt von Platin

Zur Untersuchung der Rolle des Acetaldehyds wurden Katalysatoren mit hydrieraktiven Metallen verwandt. Unter Zugrundelegung des vorgeschlagenen Mechanismus sollte die *in situ* Bildung von Acetaldehyd durch Zugabe von Platin erhöht werden. In Abbildung 4-24 sind die Umsätze von Ethanol in Abhängigkeit von der Verweilzeit am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und am bimetallicen 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator unter jeweils gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt.

Wie erwartet resultiert mit zunehmender Verweilzeit der Reaktanden eine Erhöhung der Umsätze von Ethanol für alle drei Katalysatorsysteme. Der Platin-Katalysator zeigt im Vergleich zum 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub> einen wesentlich höheren Umsatz bei entsprechender Verweilzeit. Auch der bimetalliche 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator zeigt einen deutlich höheren Umsatz als sich aus den additiven Umsätzen der monometallischen 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren ergeben würde. Der überproportionale Anstieg des Umsatzgrades mit nahezu quantitativem Verlauf bei

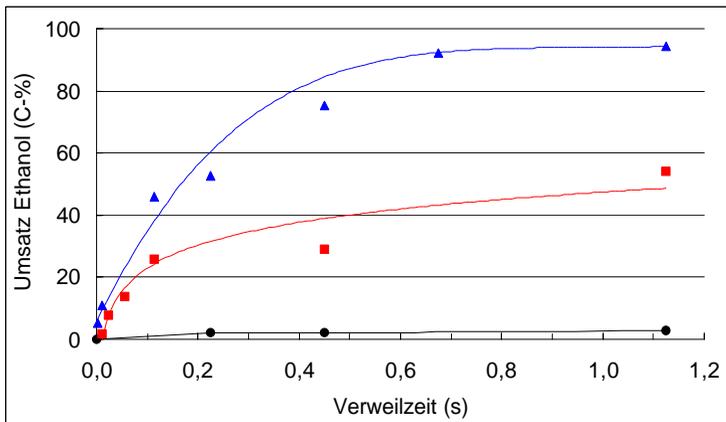


Abbildung 4-24: Umsatz Ethanol in Abhängigkeit von der Verweilzeit am ●: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ■: 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 523 \text{ K}$   $t = 0,002 - 1,125 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

höheren Verweilzeiten liefert einen Hinweis auf einen synergistischen Effekt der Metallatome. Die Annahme eines synergistischen Effektes wird zudem durch die erhaltenen Ergebnisse aus der Untersuchung der Elementverteilung auf den verwendeten Metallträger-Katalysatoren mittels *Energy Dispersive X-ray Emission Analysis* (EDX) gestützt. Dort wurden Aufnahmen von den drei Katalysatoren 1 Pt/SiO<sub>2</sub>, 10 Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Pt/10 Co/SiO<sub>2</sub> gemacht, die in ihrer reduzierten Form vorlagen.

Bei dem Verfahren wird die für die chemischen Elemente charakteristische Röntgenstrahlung als Folge der Anregung durch Elektronenstrahlen emittiert. Dadurch liefert die Methode ein Bild sowohl von der Struktur als auch von der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Katalysatorproben. Aus den erhaltenen EDX Aufnahmen bei einer 5000 fachen Vergrößerung eines einzelnen Katalysatorpartikels von etwa 250 µm Größe geht eine gleichmäßige Verteilung beider Metallkomponenten Platin und Kobalt auf der Silikatoberfläche hervor.

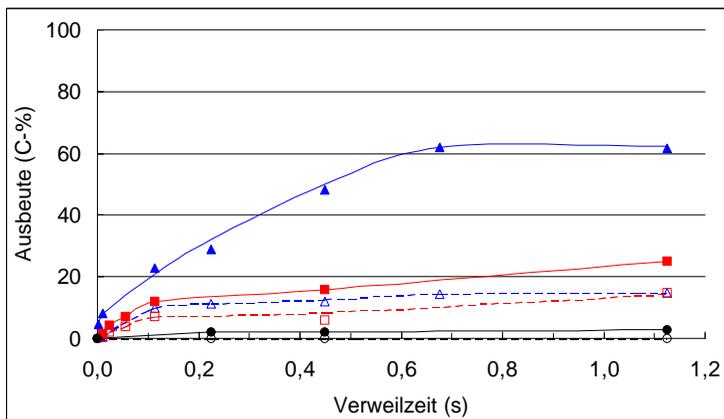


Abbildung 4-25: Ausbeuten der Amine und Acetaldehyd in Abhängigkeit von der Verweilzeit ●: Amine 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ○: Acetaldehyd 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, ■: Amine 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, □: Acetaldehyd 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>, ▲: Amine 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, D: Acetaldehyd 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, (P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,002 – 1,125 s, EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34).

Betrachtet man die Ausbeuten von Acetaldehyd und von den gebildeten Aminen in Abbildung 4-25, so stellt man beim Vergleich der platinhaltigen Katalysatoren mit dem monometallischen Kobalt-Katalysator fest, dass die höheren Ethanolumsätze auf eine erhöhte Acetaldehyd- und Aminbildung zurückzuführen sind.

Zur Beurteilung der unterschiedlichen katalytischen Eigenschaften der Metallträger-Katalysatoren hinsichtlich ihrer Hydrier-/Dehydrieraktivität wird die Produktverteilung der drei Katalysatoren bei den für annähernd vergleichbare Umsätze notwendigen Verweilzeiten betrachtet. Wie aus der Abbildung 4-26 ersichtlich ist, zeigen die Katalysatorsysteme unterschiedliche Produktspektren, die für einen Zusammenhang zwischen den eingesetzten Metallkomponenten und deren katalytischen Eigenschaften sprechen.

Beim Einsatz des monometallischen Kobalt-Katalysators ist mit 4,5 s eine deutlich längere Verweilzeit der Reaktanden zur Erlangung eines Ethanolumsatzes von 10,3 C-% notwendig als vergleichsweise beim Platin-Katalysator. Der 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator erreicht bereits bei 0,02 s einen Umsatz von 7,8 C-%. Der Platin/Kobalt-Katalysator besitzt von den drei miteinander verglichenen Katalysatoren mit 11,1 C-% die höchste Aktivität bei der vergleichsweise geringsten Verweilzeit von 0,01 s.

Darüber hinaus sind deutliche Unterschiede bezüglich der Produktverteilung an den unterschiedlichen Katalysatoren zu beobachten. Am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator werden mit 7,7 C-% die höchsten Mengen an Triethylamin gebildet. Monoethylamin entsteht zu 1,6 C-% und Diethylamin zu 0,6 C-%. Die Ausbeuten von Diethylether und Acetaldehyd sind mit weniger als 0,01 C-% bzw. 0,4 C-% äußerst niedrig. Acetonitril und andere nichtidentifizierbare Produkte wurden nicht gefunden. Im Fall des 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators ist statt dessen mit 2,2 C-% die höchste Ausbeute an Acetaldehyd zu verzeichnen. Diethylamin und Triethylamin werden zu gleichen Mengen von 1,7 C-% gebildet und auch Monoethylamin und Acetonitril entstehen mit ähnlichen Ausbeuten von etwa 1,1 C-%. Am bimetalischen 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator stellen hingegen Diethylamin mit 4,6 C-% und Acetonitril mit 1,3 C-% die höchsten Anteile an den gebildeten Produkten dar, Triethylamin wird zu 3,7 C-% gebildet. Monoethylamin wird nicht gefunden. Die

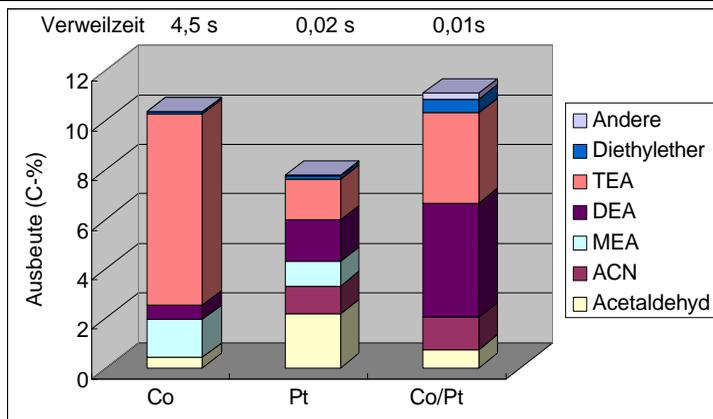


Abbildung 4-26: Ausbeuten von Acetaldehyd, Diethylether, Acetonitril, Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin und Anderen bei vergleichbaren Umsätzen am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> ( $P = 1,2$  bar,  $t = 0,002-4,5$  s,  $T = 523$  K,  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Mengen an Acetaldehyd liegen mit 0,8 C-% zwischen denen des monometallischen Kobalt- und des 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators.

### Verteilung der Ethylamine

Zur Erlangung von Hinweisen über den Reaktionsweg an Kobalt, Platin und Kobalt-Platin auf Kieselgel geträgerten Katalysatoren während der Hydroaminierung von Ethanol wurde die Ethylaminselektivität als Funktion des Umsatzes aufgetragen. Bei Betrachtung der Anteile von Mono-, Di- und Triethylamin an den gesamten Aminen in in Abbildung 4-27 wird deutlich, dass anstelle von Monoethylamin am monometallischen 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator die Amine Triethylamin mit Anteilen von mehr als 60 C-% und Diethylamin mit knapp 40 C-% als primäre Produkte entstehen. Die Tatsache, dass TEA das Primärprodukt darstellt, ist im Zuge einer höhermolekularen Reaktion sehr unwahrscheinlich. Eine mögliche Erklärung im Rahmen einer Folgereaktion würde bedeuten, dass eine Umsetzung von MEA zu DEA und anschließend DEA zu TEA an diesem Katalysator vergleichsweise schnell ist.

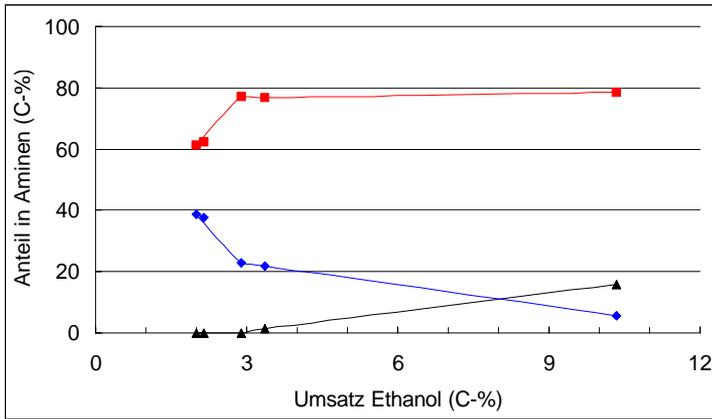


Abbildung 4-27: Anteil in Aminen in Abhängigkeit vom Umsatz Ethanol am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub> ▲: Monoethylamin, ◆: Diethylamin und ■: Triethylamin ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 523 \text{ K}$   $t = 0,23 - 1,125 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

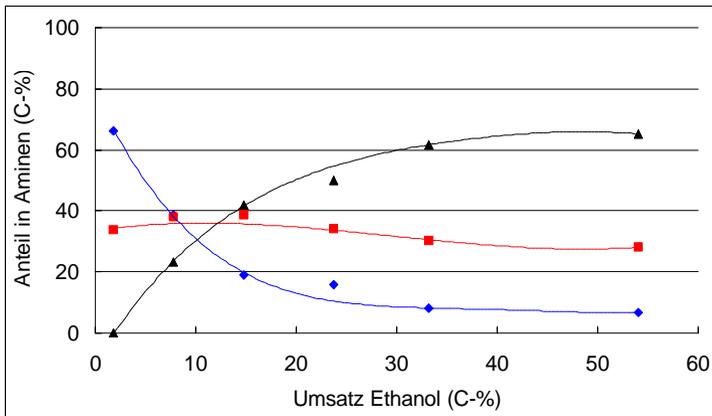


Abbildung 4-28: Anteil in Aminen in Abhängigkeit vom Umsatz Ethanol am 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> ▲: Monoethylamin, ◆: Diethylamin und ■: Triethylamin ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 523 \text{ K}$   $t = 0,01 - 1,125 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Im Unterschied zum Kobalt-Katalysator ist beim Platin-Katalysator DEA das primäre Produkt (siehe Abbildung 4-28). Mit steigendem Umsatz nimmt die DEA Bildung ab, die Anteile an MEA zu, während der Anteil von TEA nahezu unbeeinflusst bleibt. Die Ursache für die Abnahme des Anteils an DEA mit steigendem Umsatz könnte möglicherweise auf Disproportionierungsreaktionen zurück zu führen sein. Dabei reagieren zwei Mol DEA unter Bildung von einem Mol MEA und einem Mol TEA (siehe Gleichung 2-11). Folglich müßte der Anteil an TEA im gleichen Maße steigen, wie der von MEA. Das tertiäre Amin weist jedoch eine höhere Basizität auf als MEA, so dass TEA infolge einer stärkeren Adsorption auf der Katalysatoroberfläche vergleichsweise langsamer desorbiert wird als MEA, was die geringere Selektivität von TEA erklären würde.

Wie beim monometallischen Platin-Katalysator ist auch am bimetalischen Platin/Kobalt-Katalysator DEA das Primärprodukt. Am 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator ist bei niedrigen Verweilzeiten ein höherer anfänglicher Anteil an Diethylamin als im Vergleich zum monometallischen Platin-Katalysator zu beobachten (siehe Abbildung 4-29).

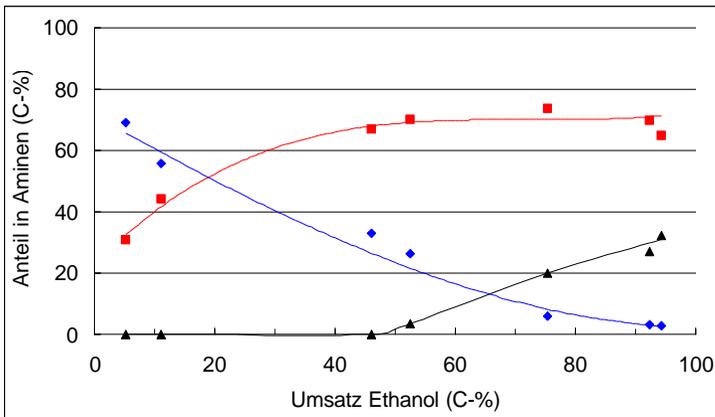


Abbildung 4-29: Anteil in Aminen in Abhängigkeit vom Umsatz Ethanol am 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> ▲: Monoethylamin, ◆: Diethylamin und ■: Triethylamin ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 523 \text{ K}$   $t = 0,002 - 1,125 \text{ s}$ ,  $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Das Umsatz-Selektivität-Diagramm des bimetallischen 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> Katalysators sieht einem Folgereaktionsmechanismus zwar ähnlich, aber die MEA Selektivität passt nicht ins Bild, da diese anfangs recht hoch sein und mit steigendem Umsatzgrad zugunsten von DEA und anschließend TEA abnehmen müßte. Monoethylamin wird jedoch erst bei höheren Umsätzen gebildet.

Der Vergleich der Produktselektivitäten der Amine MEA, DEA und TEA an den gesamten Aminen von 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> bei etwa gleichen Umsätzen ist in Abbildung 4-30 dargestellt.

Aus der Abbildung wird deutlich, dass Mono-, Di- und Triethylamin an den drei Katalysatorsystemen mit jeweils unterschiedlichen Selektivitäten entstehen. Am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator wird das trisubstituierte Amin mit Selektivitäten von mehr als 78 C-% gebildet. Darüber hinaus entsteht Monoethylamin mit einem Anteil von 16 C-% und Diethylamin mit der niedrigsten Selektivität von 6 C-%.

Im Fall des 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysators entstehen TEA und DEA mit Selektivitäten von 38 C-% bzw. 39 C-% zu gleichen Anteilen, wobei die Selektivität des Triethylamins im Vergleich zum Kobalt-Katalysator damit um etwa 50 C-% niedriger ist. Im Gegensatz dazu ist die Selektivität des Monoethylamins mit 23 C-% um sieben Prozentpunkte höher, während die des Diethylamins um 32 Prozentpunkte höher ist.

Die höchste Selektivität zum Diethylamin zeigt der bimetallische 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit 56 C-%. Die restlichen 44 C-% entfallen auf die Bildung von Triethylamin.

Die unterschiedlichen Selektivitäten mit denen die Ethylamine an den verschiedenen Katalysatorsystemen entstehen, sind ein weiterer Hinweis auf einen bestehenden Zusammenhang zwischen den einzelnen Metallen und ihren katalytischen Eigenschaften. Möglicherweise besteht, neben den speziellen Hydriereigenschaften, ein Zusammenhang zwischen der eingesetzten Metallkomponente und der Ausbildung unterschiedlich starker Metall-Stickstoff-Bindungen. Aus Untersuchungen über die Einzelschritte der katalytischen Ammoniak-Synthese resultiert ein Energiediagramm mit den unterschiedlichen Potentialen dissoziativ adsorbierten Ammoniaks an

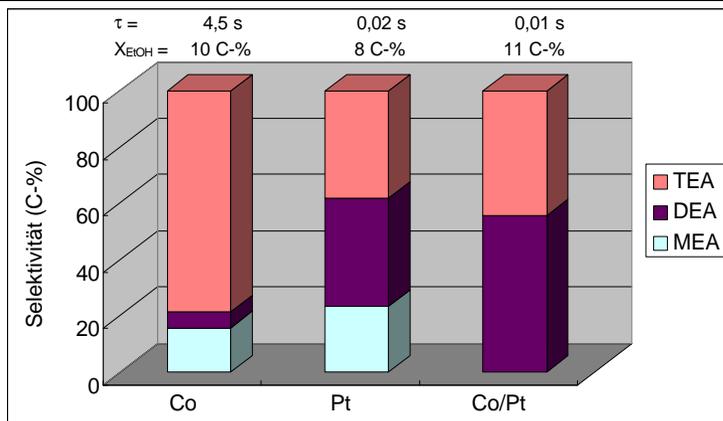


Abbildung 4-30: Selektivitäten der Amine Monoethylamin, Diethylamin und Triethylamin bei vergleichbaren Umsätzen am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> ( $P = 1,2$  bar,  $T = 523$  K,  $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 3 : 6 : 34$ ).

Eisenoberflächen [154]. Analog dazu sollten sich in Abhängigkeit vom verwendeten Metall verschiedene Potentiale ausbilden, deren Energieminima über die jeweilige Stärke zwischen Metall und Stickstoff entscheidet.

#### 4.3.4 Neuer vorgeschlagener Reaktionsweg der Hydroaminierung von Alkoholen

Wie bereits in Kapitel 2.1.7 dargelegt, wird in der Literatur ein Folgereaktionsmechanismus für die Bildung der Amine durch Umwandlung einfacher aliphatischer Alkohole an einem Metallträger-Katalysator vorgeschlagen. Dabei werden ein durch Dehydrierung des Alkohols gebildetes Aldehyd sowie nachfolgend durch Kondensation mit NH<sub>3</sub> oder einem Amin entstandenes Imin als Zwischenprodukte angenommen. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt die Dehydrierung des Alkohols zum Aldehyd durch die Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms.

Bei den Untersuchungen der in dieser Arbeit eingesetzten Metallträger-Katalysatoren wurden jedoch widersprüchliche Beobachtungen

zu den bisherigen Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus gewonnen, siehe Kapitel 4.2.6.

In der vorliegenden Arbeit hat sich gezeigt, dass Acetaldehyd keinen Einfluss auf die Aminierungsrate hat. Es wurde beobachtet, dass die Aminbildung bei höheren Temperaturen stark zurückging, während Acetaldehyd als dominierendes Produkt gefunden wurde. Somit kann die Acetaldehydbildung nicht Bestandteil des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes sein. Darüber hinaus geht aus den Verweilstudien hervor, dass Acetaldehyd nicht als einziges primäres Produkt gebildet wird, sondern nur mit vergleichbar geringer Selektivität. Ferner wurde in der Literatur ebenfalls die Bildung von Aminen mit Edukten beschrieben, die keine Aldehydbildung zulassen, wie beispielsweise Isobutanol [7], [70] oder die Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> [41] (siehe Kapitel 2).

Auch das Imin ist offensichtlich nicht zwingend ein Intermediat bei der heterogen katalysierten Gasphasenhydroaminierung. In Übereinstimmung mit den Befunden aus der Literatur wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Iminbildung, die Existenz des Imins nur in der flüssigen Phase, nicht aber in der Gasphase nachgewiesen [19], [85]. Demzufolge wird das Imin in einer homogenen Flüssigphasenreaktion aus Acetaldehyd und Monoethylamin als Nebenprodukt einer nicht-katalysierten Reaktion gebildet. Zudem ist der Verlauf der Bildung von Triethylamin aus Diethylamin und Acetaldehyd über die Zwischenstufe des Imins ungeschlüsselt, da für die Kondensation ein zweites Wasserstoffatom an der Aminkomponente fehlt.

Ferner widersprechen die hohen initialen Anteile an Di- und Triethylaminen bei geringen Umsätzen der Vorstellung über deren konsekutive Bildung.

Des Weiteren wird der beobachtete Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks auf die Produktselektivität der Reaktion laut bisherigen Vorstellungen [20], [25], [23] nur über die Rolle des Wasserstoffs als Inhibitor der Katalysatordeaktivierung durch C-N-Bindungsspaltung erklärt (siehe Abschnitt 2.1.6). Unter Zugrundelegung der in dieser Arbeit beobachteten Ergebnisse der verschiedenen Produktselektivitäten an den unterschiedlichen Metallen, sollte Wasserstoff jedoch einen weiteren Einfluss in Hinblick auf unterschiedliche Metall-H<sub>2</sub>-Transfer-Eigenschaften [153] nehmen können.

Auf der Basis dieser Beobachtungen wird ein neuer Reaktionsweg vorgeschlagen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse fanden sich starke Analogien zu der Fischer-Tropsch-Synthese aus Synthesegas bei der CO und H<sub>2</sub> zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden [155]. Das Verfahren der Fischer-Tropsch-Synthese läuft bei vergleichbaren Temperaturen von 473 K an kobalthaltigen Katalysatoren ab. Deshalb wären Analogien im Reaktionsgeschehen der Oberflächenspezies möglich. Bei dem Reaktionsweg geht man von oberflächenadsorbierten Alkylspezies aus, siehe Abbildung 4-31.

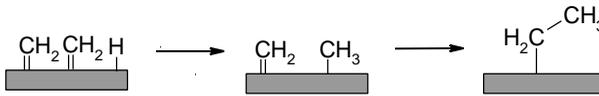


Abbildung 4-31: Mechanismus der Polymerisation adsorbierter CH<sub>2</sub>-Spezies bei der Fischer-Tropsch-Synthese [155], [156].

Man nimmt an, dass =CH<sub>2</sub>-Fragmente in Gegenwart von Wasserstoff polymerisieren. Die Polymerisation wird dabei durch chemisorbierte H-Atome eingeleitet [155]. Als Metallkomponente wird Kobalt eingesetzt, da beispielsweise Kupfer Wasserstoff nicht vollständig dissoziieren kann, so dass am Cu keine Initiierung der Polymerisation stattfinden kann [155].

Der neue vorgeschlagene Reaktionsweg geht von adsorbierten (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-) Alkylfragmenten (siehe Abbildung 4-32) und von adsorbierten Ammoniakspezies (Abbildung 4-33) aus, die in einer

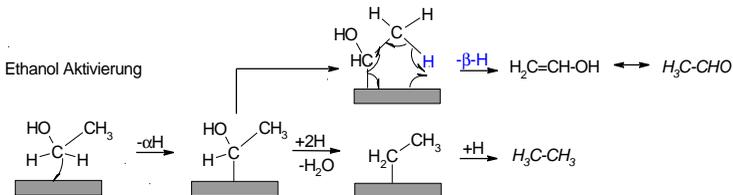


Abbildung 4-32: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Hydroaminierung von Alkoholen – Ethanolaktivierung.

oberflächenkatalysierten Reaktion zu den Alkylaminen reagieren. In Abbildung 4-32 ist die für den Mechanismus erforderliche Ethanolaktivierung an der aktiven Katalysatoroberfläche beschrieben.

Die Bildung dieser Alkylspezies verläuft dabei in Analogie zum bisherigen Reaktionsmechanismus zunächst über die Abstraktion eines  $\alpha$ -H-Atoms des Ethanols, wobei die Adsorption des Moleküls über das Kohlenstoffatom aufgrund der erhöhten Ladungsdichte der aktiven Metallzentren im Vergleich zum Sauerstoffatom als bevorzugt gilt. Daraus resultieren zunächst der abgespaltene Wasserstoff und ein hydroxylgruppenhaltiges Alkylfragment die beide als adsorbierte Spezies auf der Katalysatoroberfläche vorliegen. Ausgehend von der sauerstoffhaltigen Alkylspezies sind zwei unterschiedliche Routen möglich, die entweder unter Abspaltung oder dem Erhalt der Sauerstofffunktion verlaufen.

Durch Reaktion zweier Wasserstoffatome mit dem hydroxylgruppenhaltigen Alkylfragment kann sich unter Wasserabspaltung ein adsorbiertes  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ -Alkylfragment ausbilden.

Die Bildung von Ethan erfolgt durch die Hydrierung dieser Alkylspezies mit adsorbierten Wasserstoffatomen, d.h. es erfolgt keine Dehydratisierung – Hydrierung wie bisher angenommen wird [20]. Dieser Weg wird durch einen hohen Wasserstoffpartialdruck begünstigt.

Bei niedrigem Wasserstoffpartialdruck bleibt die Hydroxylgruppe erhalten und es bildet sich durch die Abstraktion eines  $\beta$ -H-Atoms Acetaldehyd als Nebenprodukt. Das Acetaldehyd nach diesem Reaktionsweg kein Intermediat ist, deckt sich auch mit den Befunden von Jones et al. [113].

Die nach Abspaltung des Sauerstoffatoms entstandenen Alkylspezies reagieren anschließend mit adsorbierten Aminspezies unter Bildung der Amine.

Bei der Aktivierung des  $\text{NH}_3$  geht man von einer dissoziativen Chemisorption des Ammoniaks an der Katalysatoroberfläche aus (Abbildung 4-33).

## Ammoniak Aktivierung

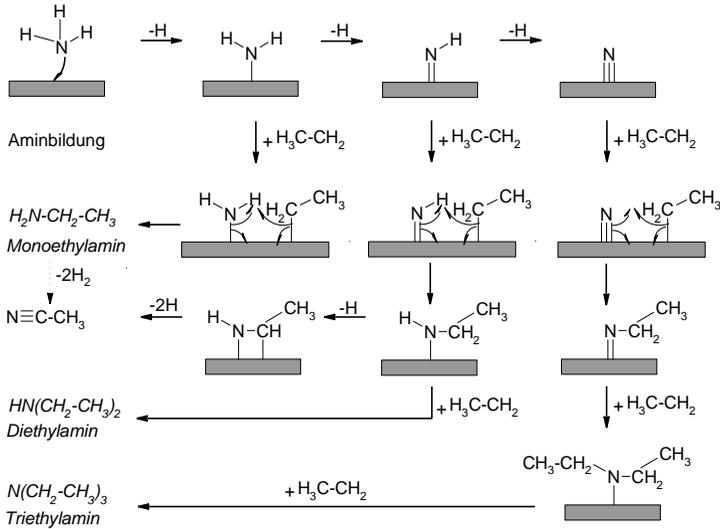


Abbildung 4-33: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Hydroaminierung von Alkoholen – Ammoniakaktivierung und Aminbildung.

Dabei ist es für den Mechanismus wichtig, dass von unterschiedlichen Stufen des dissoziativen Gleichgewichtes ausgegangen wird, die für die Bildung der verschiedenen Amine verantwortlich sind. Das adsorbierte  $\text{NH}_3$  zerfällt stufenweise über  $\text{NH}_{3,\text{ad}} \rightarrow \text{NH}_{2,\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{NH}_{\text{ad}} + 2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}}$ . Dabei ist die Lage des dissoziativen Gleichgewichtes  $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  von der Hydrieraktivität der Metallkomponente abhängig. In Gegenwart eines hohen Wasserstoffpartialdruckes ist eine Verschiebung des Gleichgewicht auf die linke Seite zu den nieder substituierten Aminen zu erwarten. Dieses steht in Einklang mit den Untersuchungen von Sewell et al. [20] die mit steigendem Wasserstoffpartialdruck von 0 bis etwa 20 kPa eine Zunahme der MEA Selektivität verzeichnen konnten.

Unter Berücksichtigung der verschiedenen Produktselektivitäten von Mono-, Di- und Triethylamin an dem Kobalt-, Platin- und Platin/Kobalt-Katalysator, scheint die Stärke der Metall-Stickstoff-Bindung eine Funktion der Natur der einzelnen Metallkomponenten zu sein.

Während am 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bevorzugt Triethylamin gebildet wird, entsteht am 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator überwiegend Diethylamin, wohingegen am monometallischen 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator unter vergleichbaren Bedingungen mehr Monoethylamin zu beobachten ist. Eine Beeinflussung durch unterschiedliche Anionen, wie beispielsweise Nitrat oder Chlorid, kann ausgeschlossen werden, da nur mit den entsprechenden chloridhaltigen Präparationslösungen imprägniert wurde.

Durch die hohe Hydrieraktivität des Platins sollte sich das dissoziative Gleichgewicht am 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bevorzugt auf der Stufe von NH<sub>2,ad</sub> + H<sub>ad</sub> befinden. Demzufolge entsteht durch Oberflächenreaktion mit einem (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-) Alkylfragment Monoethylamin. Im Fall des Kobalt-Katalysators sollte das dissoziative Gleichgewicht aufgrund der niedrigen Hydrieraktivität bis zur Stufe von N<sub>ad</sub> + 3H<sub>ad</sub> verlaufen. Die Hydriereigenschaften am bimetallichen Platin-/Kobaltkatalysator lassen sich unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Verweilzeitstudien zwischen denen der beiden monometallischen Katalysatoren einordnen. Demzufolge sollte sich das dissoziative Gleichgewicht auf der Stufe von NH<sub>ad</sub> + 2H<sub>ad</sub> befinden. Danach steht die bevorzugte Bildung von Diethylamin im Einklang mit den vorangegangenen Interpretationen.

Nach dem neuen Reaktionsweg verlaufen alle Reaktionsschritte oberflächenkatalysiert, so dass der Metallträger-Katalysator während der gesamten Reaktion beteiligt ist.

Der Wasserstoffpartialdruck kann nach diesem Reaktionsweg die Lage des dissoziativen Gleichgewichtes beeinflussen. Demzufolge besteht die Rolle des Wasserstoffs nicht mehr nur in der Unterdrückung von Nebenreaktionen durch Metallnitridbildung, sondern steht in einem unmittelbaren Zusammenhang zur Produktselektivität. Ferner verläuft die Bildung von Triethylamin nach diesem Mechanismus nicht über die Zwischenstufe eines Imins und ist somit schlüssig. Die Bildung von DEA und TEA kann nach diesem Reaktionsweg primär sein.

## 4.4 Hydroaminierung von Ethylenglykol

### 4.4.1 Vorversuche

Mit Hilfe von Blindversuchen wurde sichergestellt, dass sowohl ohne Katalysator als auch an aktiviertem Kieselgel ohne aktive Metallkomponente über einen Zeitraum von dreieinhalb Stunden bei 573 K Reaktortemperatur keine Umsetzung zwischen Ammoniak, Wasserstoff und Ethylenglykol in der Gasphase stattfindet.

Nach Erhitzen von Ethylenglykol bis zum Sieden trat eine gelbliche Verfärbung der Reaktionsmischung auf. Mittels GC-MS Analyse konnte insbesondere die Bildung von Etherprodukten wie 1,4-Dioxan sowie nicht-zyklischer Produkte infolge thermischer Dehydratisierung nachgewiesen werden.

Für die Herstellung von Ethylaminen zeigte sich die Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak an Metallträger-Katalysatoren auf Basis von  $\text{SiO}_2$  als geeignet. In den folgenden Experimenten sollte die Hydroaminierung von Ethylenglykol untersucht werden. Neben den erwünschten Ethanolaminen können sich auch Nebenprodukte durch Oligomerisierung und Zyklisierung bilden. Ein mögliches Produktspektrum ist in Abbildung 2-9 zusammengefasst.

### 4.4.2 Hydroaminierung von Ethylenglykol in der flüssigen Phase

#### **Heterogen katalysierte Flüssigphasenhydroaminierungen von Ethylenglykol mit Ammoniak bei 50 bar im Autoklaven**

Zur Ermittlung geeigneter Reaktionsparameter wurde Ethylenglykol und Ammoniak in Gegenwart von Wasserstoff beispielsweise in molaren Verhältnissen von 1 ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) : 1 ( $\text{NH}_3$ ) : 3 ( $\text{H}_2$ ) bei einer Temperatur von 473 K an 10 g eines 20 Gew.-%  $\text{Co/SiO}_2$ -Katalysators umgesetzt (die verwendeten Reaktionsparameter sind in Tabelle 3-11 aufgelistet). Neben dem verwendeten Lösungsmittel, wie beispielsweise Wasser, n-Hexan und Squalan wurde die Probenahmezeit variiert. In Tabelle 4-3 findet sich eine Übersicht über die durchgeführten Experimente und deren GC-Analyseergebnisse.

Den Versuchen 1 – 5 ist das Fehlen von relevanten Signalen in den Chromatogrammen der wässrigen Extrakte der während des Versuches genommenen Proben gemeinsam.

*Tabelle 4-3: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen.*

| Nr. | Probe-<br>nahme (h) | GC-Analysen der Probenextrakte                                 |               | Fazit  |
|-----|---------------------|--|---------------|--|
|     |                     | Wässrig  | Methanolisch  |  |
| 1   | 30                  | Keine Signale  | -             | Durchreagiert bis zum Polymer                      |
| 2   | 18                  | Keine Signale  | Spur von EG   | Durchreagiert bis zum Polymer                      |
| 3   | 26                  | Keine Signale  | -             | Durchreagiert bis zum Polymer                      |
| 4   | 18                  | Keine Signale  | -             | Durchreagiert bis zum Polymer                      |
| 5   | 18                  | Spuren im Bereich EG / MEA / EDA, keine höheren Produkte im GC | keine Signale | Durchreagiert bis zum Polymer                      |
| 6   | 2,5                 | EG / MEA / EDA, Oligomer-Spektrum                              | -             | Hoher Umsatz, Polymerisierung nur bis zum Oligomer |

Bestenfalls konnten Spuren des Edukts bzw. der „monomeren“ Produkte gefunden werden (siehe Tabelle 4-3). Da die eingesetzte Menge an Edukt (ca. 7 mL) geringer war als das Gesamtporenvolumen des Silikagel-Trägers des Katalysators (22,5 mL, von 10 g Silikagel mit einem Porenvolumen von 2,25 mL/g), konnte eine Adsorption an diesem nicht ausgeschlossen werden. Die methanolischen Extrakte in Gegenwart des Katalysators der Versuche 2 und 5 nach Abkühlen zeigten allerdings, dass das praktisch nicht der Fall war. Somit muss bei diesen Versuchen von einem vollständigen Umsatz des Ethylenglykols ausgegangen werden. Als Produkte konnten weder die erwünschten „Monomeren“ Monoethanolamin und Ethylendiamin (EDA), noch die zu erwartenden niedermolekularen Nebenprodukte Diethanolamin und Triethanolamin aufgefunden werden. Das deutet darauf hin, dass die Reaktionszeit (18 – 30 Stunden) unter diesen Reaktionsbedingungen viel zu lang war und die erwarteten Produkte

(als stärkere Basen reaktiver als das Edukt  $\text{NH}_3$ ) zu hochmolekularen Polykondensaten, im folgenden „Polymere“ genannt (siehe Abbildung 4-34) weiterreagiert sind. Damit erklärt sich auch das Lösungsverhalten. Die Polymere halten sich bevorzugt in der organischen Phase (Squalan bzw. n-Hexan) auf, da mit zunehmendem Polymerisationsgrad der polare Charakter der Polymere abnimmt. Ein deutlicher Hinweis auf diese hochpolymeren Produkte in der organischen Phase waren die harzartigen, in beispielsweise Aceton löslichen Substanzen, die nach Verdunsten des Lösungsmittels n-Hexan aus den Flüssigproben der Versuche 3 und 4 übrigblieben. Das Fehlen von Signalen im Chromatogramm der n-Hexanphase von Versuch 4 lässt darauf schließen, dass der Polymerisationsgrad so hoch war, dass die Produkte nicht mehr chromatografierbar waren.

In Versuch 1 mit Wasser als Lösungsmittel sind die apolaren Polymere wahrscheinlich beim Abkühlen aus dem Wasser ausgefallen und wurden von dem feingemahlten Silikagel adsorbiert, welches eine rosa Farbe und eine gelartige Erscheinung aufwies.

Die Reaktion in Versuch 6 wurde in 200 mL Squalan als Lösungsmittel durchgeführt. Die gaschromatographische Analyse einer nach 2,5 Stunden Reaktionsdauer genommenen Probe zeigte die erwarteten Produkte Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin (siehe Abbildung 4-34). Zusätzlich traten weitere nichtidentifizierbare Signale stärkerer Intensität in Bereichen höherer C-Zahlen auf. Bei den Produkten mit kurzer Elutionszeit handelt es sich um Monoethanolamin und EDA. Die Verbindungen mit höheren C-Zahlen konnten als deren niedrige Polykondensate (Oligomere) eingestuft werden. Die Einteilung der Oligomere fand dabei unter Bezug auf die Anzahl an  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheiten im betreffenden Molekül statt. MEA und EDA wurden entsprechend als „Monomere“, DEA und die Verbindungen dieser Gruppe von Signalen als „Dimere“ und die Signalgruppe um TEA als „Trimere“ bezeichnet. Für die höheren Oligomere wurden die Bezeichnungen „Quadrumere“ und „Quintumere“ gewählt. Auffällig am erhaltenen Spektrum ist die Wiederholung der Abfolge des Musters von Signalen. Diese Signale wurden mit den Buchstaben A bis E gekennzeichnet und repräsentieren augenscheinlich analoge Verbindungen in den verschiedenen Oligomerenruppen der Trimere und Quadrumere.

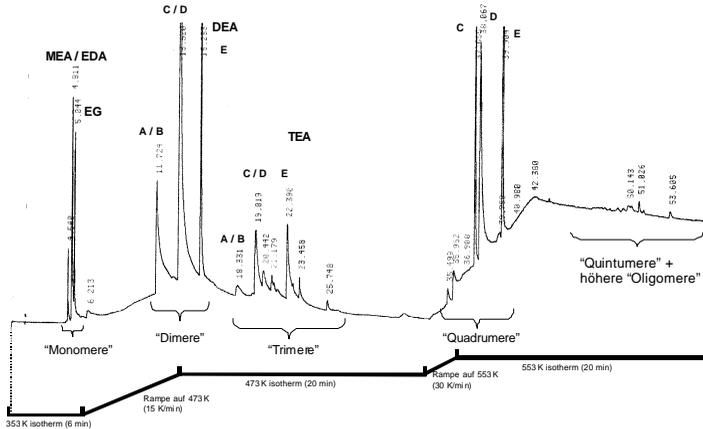


Abbildung 4-34: GC-Chromatogramm mit angewandtem Temperaturprogramm und die Unterteilung der Signale in Edukt, „Monomere“ und „Oligomere“ („Dimere“ bis „Quintumere“).

Solche regelmäßigen Bilder sind für komplexe Produktspektren, die aus sich überlagernden (und erweiternden) homologen Reihen aufgebaut sind, typisch (z.B. in Chromatogrammen der Fischer-Tropsch-Synthese). Das stützt den oben ausgeführten Schluss auf ein System von Oligomerisierungsreaktionen von  $C_2$ -Spezies.

So sind z.B. Triethylentetramin und dessen höheres Oligomer Tetraethylenpentamin, jeweils Polyamine ohne Hydroxylgruppen und sollten, wiederum analog zu z.B. einem Chromatogramm von Fischer-Tropsch-Produkten, ähnliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase in der Kapillarsäule relativ zu den anderen Verbindungen innerhalb ihrer Oligomerengruppen aufweisen. Damit sollten die Oligomere (innerhalb ihrer Gruppen) in der gleichen Reihenfolge und mit ähnlichen relativen Abständen von der Kapillarsäule eluiert werden und so das sich wiederholende Muster bilden.

Die Tatsache, dass bei Versuch 6 erstmals im Chromatogramm des wässrigen Extrakts Signale aufgezeichnet werden konnten, ist über den geringeren Polymerisationsgrad im Vergleich zu demjenigen bei den Versuchen 1 – 5 zu erklären. Während dort die Polymerisation, mit Probenahmezeiten zwischen 18 und 30 Stunden so weit fortgeschritten war, dass gar keine wasserlöslichen Monomere oder Oli-

gomere mehr übrig waren, reichte die Reaktionszeit von 2,5 Stunden in Versuch 6 dazu nicht aus. Auch die unterschiedliche Löslichkeit der erhaltenen Produkte ist hiermit zu erklären. Man kann die Produkte in die drei Klassen Oligomere, mittlere und höhere Polymere einteilen.

Die höheren Polymere (rötliche harzartige Substanzen, aus n-Hexan erhalten, vgl. Tabelle 4-3) waren in n-Hexan, Squalan und Aceton löslich, nicht jedoch in Wasser. Da diese hochsiedenden Verbindungen bei den Temperaturen im GC nicht mehr flüchtig sind, konnten sie analytisch nicht erfasst werden.

Die weiße Substanz aus Versuch 6, die weder in Squalan, noch in Wasser, aber in Aceton löslich war, wird als mittleres Polymer (d.h. mit mittlerer Kettenlänge) gedeutet. Da mit steigender Kettenlänge eine Abnahme des polaren Charakters für Polyamine zu erwarten ist, sind diese für ein stark polares Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol bereits zu apolar, aber für die Lösbarkeit in organisch-apolarer Phase noch zu polar. Aceton, das diesbezüglich in der Mitte steht, vermag diese Spezies allerdings zu lösen.

Die kurzkettigen Oligomere und die „Monomere“ waren für eine Lösbarkeit in Wasser polar genug. Sie waren auch flüchtig genug, um mittels Gaschromatographie nachweisbar zu werden.

In den Gasproben von Versuch 6 konnten Signale von Methan, Ethan und Propan (Spur) identifiziert werden. Die Bildung dieser Verbindungen ist auf die Hydrogenolyse des Squalans zurückzuführen.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist durch die Bifunktionalität des Ethylenglykols die Anzahl möglicher Produkte um ein Vielfaches erhöht. Insbesondere bei einem Überschuss an Ammoniak tendieren kurzkettige Dirole zur Dimerisierung unter Bildung zyklischer Verbindungen oder zur Bildung von Oligomeren. Beispielsweise dimerisieren Ethylenglykol oder Monoethanolamin zu Piperazin oder bilden andere Polyamine höherer Molekularmassen. Eine Erhöhung des Ammoniakpartialdruckes sollte der Bildung unerwünschter Polymere entgegenwirken [15].

### Umsetzung von Ethylenglykol mit Ammoniak in der Flüssigphase bei 100 bar im PVT Scanning Calorimeter

Zur Verfolgung der thermodynamischen Effekte bei der Reaktion von Ethylenglykol mit Ammoniak mit molaren Verhältnissen von 1 ( $C_2H_6O_2$ ) : 17,5 ( $NH_3$ ) wurden unter Konstanthaltung des Druckes von 100 bar die Änderungen der Enthalpie und des Volumens im Transitiometer (siehe Abbildung 3-4) beobachtet. Die Temperatur wurde von 373 bis 523 K mit einer linearen Aufheizrate von 10 K/h erhöht. Durch die sehr langsame Modulationsgeschwindigkeit wird gewährleistet, dass sich das System stets im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Messwerte der Enthalpie- und Volumenänderung sind graphisch in Abbildung 4-35 dargestellt.

Die kalorische Messung zeigt einen großen Peak bei 403 K, der auf eine endotherme Reaktion zurückzuführen ist, verbunden mit einer starken Volumenexpansion. Die Berechnung des Integrals der Kurve von 390 bis 427 K ergibt eine Enthalpie von 109,3 kJ/mol. Die entsprechende Volumenänderung im Bereich von 400,8 bis 410,8 K ergibt eine Volumenzunahme von 1,9  $cm^3$ . Unter Berücksichtigung einer thermischen Volumenausdehnung von 30 % reduziert sich die Volumenzunahme auf 1,3  $cm^3$ . Die Volumenexpansion deutet auf

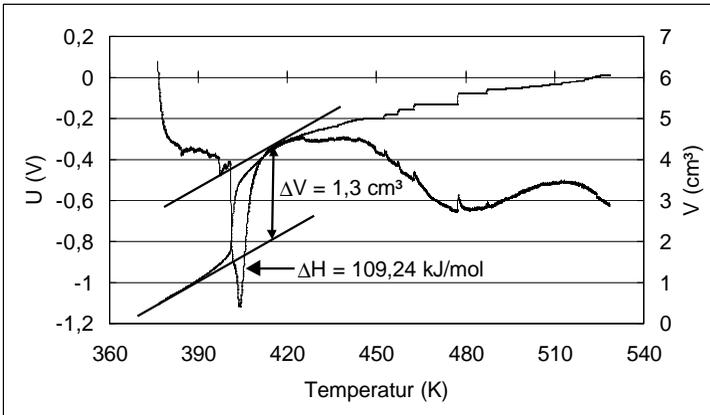


Abbildung 4-35: Wärmesignal und Volumenänderung der Umsetzung von Ethylenglykol mit Ammoniak in Abhängigkeit von der Temperatur bei 100 bar im Transitiometer.

einen Phasenwechsel hin, möglicherweise neben der kontinuierlichen thermischen Volumenausdehnung von Ammoniak, hervorgerufen durch die Verdampfung von Wasser und / oder die Entstehung von Wasserstoff.

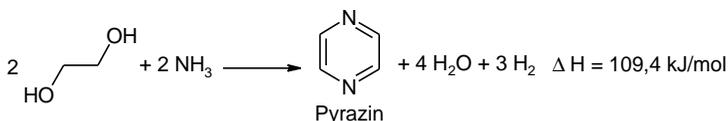


Abbildung 4-36: Reaktionsenthalpie der Umsetzung von Ethylenglykol zu Pyrazin [157].

Die unter Dehydrierung verlaufende Bildung von Pyrazin aus Ethylenglykol (siehe Abbildung 4-36) weist eine Reaktionsenthalpie von 109,4 kJ/mol auf.

Unter Berücksichtigung der GC-MS Analyse des Produktgemischs, die einen Umsatz der eingesetzten 3,55 mmol Ethylenglykol zu 24,9 % zu Piperazinen und Pyrazin zeigte, ergibt sich eine Volumenausdehnung von 1,2 cm<sup>3</sup>. Die minimalen Diskrepanzen zwischen berechneten und gemessenen Volumenänderungen sind auf die Messmethode zurückzuführen. Die berechneten und experimentellen Ergebnisse aus kalorimetrischen Messungen und GC-MS Analyse stehen mit der Bildung des thermodynamisch stabilen Aromaten Pyrazin in Einklang. Demzufolge kommt es bei der Reaktion von Ethylenglykol mit Ammoniak zur Bildung des thermodynamisch stabilsten Produktes.

#### **Heterogen katalysierte Flüssigphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit überkritischem Ammoniak bei 350 bar im PVT Scanning Calorimeter**

Zur Realisierung eines hohen Ammoniakpartialdruckes wurde die Umsetzung von Ethylenglykol in überkritischem Ammoniak ( $P_{\text{krit.}} = 113 \text{ bar}$ ,  $T_{\text{krit.}} = 405,55 \text{ K}$  [136]) und Wasserstoff in molaren Verhältnissen von 1 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) : 20 (NH<sub>3</sub>) : 1 (H<sub>2</sub>) an 72 mg 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei einem Gesamtdruck von 350 bar, der durch Kompression mittels Kolbenpumpe eingestellt wurde, im Transiometer durchgeführt. Die Temperatur wurde sukzessive von 373 auf 523 K mit 10 K/h erhöht. Die anschließende GC-MS Analyse des erhaltenen Produktgemischs zeigte einen Umsatz von

14,4 % des eingesetzten Ethylenglykols zu Piperazin als Hauptprodukt mit einer Selektivität von mehr als 70 %. Infolge der linearen Aufheizrate von 0,16 K/min betrug die Reaktionszeit etwa 15 h.

Aufgrund der stärkeren Nucleophilie von Monoethanolamin gegenüber Ammoniak und der stärkeren Adsorption auf der Katalysatoroberfläche wird die Bildung von Piperazin durch Kondensation zweier Moleküle Monoethanolamin begünstigt. Die Reaktion ist mit einer Zunahme der Entropie durch die Bildung von Wasser verbunden und verläuft mit einer Enthalpie von  $-70,2$  kJ/mol exotherm (siehe Abbildung 4-37). Monoethanolamin ist im Vergleich zu Ammoniak die stärkere Base. Die Adsorption von Aminen an der Katalysatoroberfläche gilt daher als sehr viel stärker gegenüber der von Ammoniak. Folglich können starke Wechselwirkungen zwischen Katalysatoroberfläche und Aminen die Desorption verlangsamen, so dass es zur Bildung stabilerer zyklischer Produkte kommen kann.

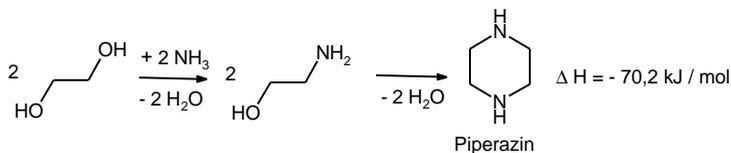


Abbildung 4-37: Reaktionsenthalpien der Bildung von Piperazin aus Ethylenglykol und Ammoniak [157].

Niedrige Ammoniakkonzentrationen begünstigen die Bildung zyklischer Produkte. Demzufolge könnte ein hoher Ammoniakpartialdruck und ein hoher Gesamtdruck die Selektivität zum Monoethanolamin erhöhen.

#### 4.4.3 Hydroaminierung von Ethylenglykol in der Gasphase

Die Untersuchungen in der flüssigen Phase haben gezeigt, dass zur Vermeidung von Polymerisationsprodukten kurze Reaktionszeiten, ein Überschuss an Ammoniak und die Gegenwart eines Katalysators erforderlich sind. Die Gasphasenexperimente wurden im Integralendurchflussreaktor am Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator einerseits in Abwesenheit und andererseits in Gegenwart von Ammoniak im Überschuss durchgeführt.

### Heterogen katalysierte Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Wasserstoff

Zur Identifizierung des entstehenden Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von Ethylenglykol wurde ein Experiment an 0,2 g frisch aktiviertem 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator bei einem Ethylenglykolpartialdruck von 0,65 kPa, 48,1 mL/min Wasserstoff und einer Reaktortemperatur von 473 K in Abwesenheit von Ammoniak durchgeführt. Die Produkte wurden in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß auskondensiert und mittels GC-MS charakterisiert.

Mittels gaschromatographischer Analyse mit gekoppeltem Massenspektrometer der aufgefängenen Produkte aus der Kühlfalle konnte Ethen identifiziert werden. Zusätzlich wurde die Bildung von Ethen anhand des Vergleichs mit der aufgenommenen Retentionszeit einer Referenzsubstanz identifiziert. Eine weitere beobachtete Verbindung mit einer Massenzahl von 44 könnte auf die Bildung von Acetaldehyd zurückzuführen sein. Das Produktspektrum der Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol ist in Abbildung 4-38 dargestellt.

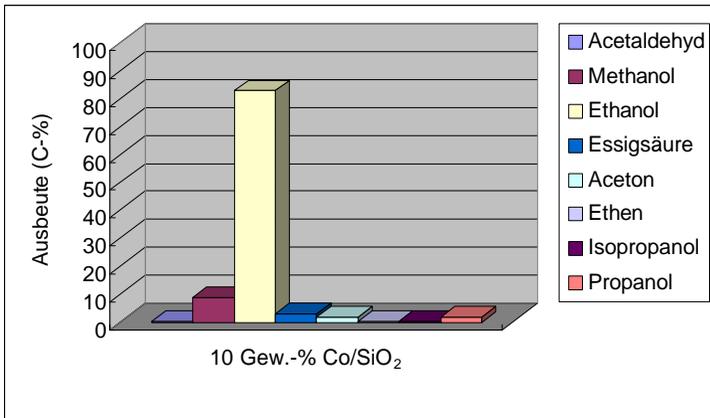


Abbildung 4-38: Produktspektrum der heterogen katalysierten Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $WHSV = 0,2 \text{ g}_{EG}/(\text{g}_{Kat} \cdot \text{h})$ ,  $EG : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 0 : 152 : 0$ ).

Bei einem Umsatz von 97 C-% von Ethylenglykol ist Ethanol mit einem prozentualen Anteil von 83 % das Hauptprodukt der Umsetzung. Methanol wurde mit einem Anteil von 9 % gebildet, Essigsäure zu 3 % und Acetaldehyd mit weniger als 1 %. Andere Verbindungen wie Aceton und 1-Propanol bzw. 2-Propanol haben einen Anteil von weniger als 1 %.

### **Heterogen katalysierte Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak im Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch**

Die Durchführung der Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak im Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch am 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator mit *online* Probennahme hat ergeben, dass nicht die erwarteten Ethanolamine gebildet wurden. Statt dessen zeigte sich im Gaschromatogramm ein Produktspektrum leichtflüchtiger Verbindungen im Bereich der GC-Totzeit (Retentionszeit r.t. = 1,83 min). Daher wurden die gebildeten Produkte zunächst in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Gefäß auskondensiert und mit Hilfe von GC-MS Analytik identifiziert. Dazu wurde unter sonst gleichen Bedingungen wie bei der Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol mit Wasserstoff in diesem Fall in Gegenwart eines Ammoniak-Stickstoff-Gemischs mit molaren Verhältnissen von 1 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) : 5 (NH<sub>3</sub>) : 152 (H<sub>2</sub>) : 317 (N<sub>2</sub>) gearbeitet.

Bei Betrachtung des nach 14 Stunden durch GC-MS Analyse erhaltenen Produktspektrums in Abbildung 4-39 ist festzustellen, dass zwischen der Reaktion mit und ohne Ammoniak hinsichtlich der beobachteten Hauptprodukte nur ein geringer Unterschied liegt. Der Umsatz der Reaktion ist mit 23 % allerdings wesentlich niedriger. Mit 8 % ist wiederum Ethanol das gebildete Hauptprodukt gefolgt von Methanol und Essigsäure mit jeweils 4 %. Acetaldehyd wurde zu weniger als 1 % gebildet. Verschiedene Aminierungsprodukte, die mittels GC-MS identifiziert wurden, machen nur einen Anteil von weniger als 7 % des Reaktionsgemisches aus. Ethylenglykol reagiert in Abwesenheit von Ammoniak nahezu quantitativ zu Ethanol (80 %). Auch in der Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol in Gegenwart von Ammoniak stellt Ethanol das Hauptprodukt dar. In Anlehnung an die Ergebnisse der Gasphasenumsetzung von Ethanol würde man erwarten, dass das bei der Reaktion von Ethylenglykol gebildete Ethanol zu Acetaldehyd weiterreagiert.

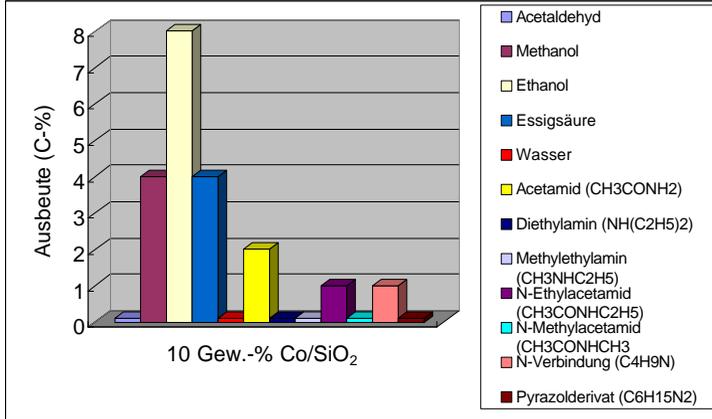


Abbildung 4-39: Produktspektrum der Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak, ( $P = 1,2 \text{ bar}$ ,  $T = 473 \text{ K}$ ,  $WHSV = 0,2 \text{ g}_{EG}/(\text{g}_{Kat} \cdot \text{h})$ ,  $EG : NH_3 : H_2 : N_2 = 1 : 5 : 152 : 317$ ).

Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen wird jedoch nur weniger als 1 % Acetaldehyd gebildet. Dies könnte auf eine vergleichsweise stärkere Adsorption von Ethylenglykol gegenüber Ethanol an den katalytisch aktiven Oberflächenplätzen zurückzuführen sein, so dass die Umsetzung von Ethanol gehemmt wird.

Der niedrigere Umsatz von Ethylenglykol in der Gasphasenhydroaminierung im Vergleich zur heterogen katalysierten Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Wasserstoff ist verständlich, weil  $NH_3$  vermutlich stärker adsorbiert wird und freie Plätze belegt. Allerdings kommt auch der Katalysatordeaktivierung durch Blockierung der aktiven Zentren durch kohlenstoffhaltige Ablagerungen eine Bedeutung zu. Zur Beurteilung wurde der Kohlenstoffgehalt des Katalysators nach der Reaktion bestimmt. Wie die Untersuchungen des 10 Gew.-%  $Co/SiO_2$ -Katalysators nach dem 10 stündigen Einsatz im katalytischen Experiment ergaben, beträgt der Gehalt an Kohlenstoff 2,1 %. Damit liegt der gemessene Kohlenstoffanteil nach gleicher Laufzeit doppelt so hoch wie im Fall der Hydroaminierung von Ethanol. Es liegt die Vermutung nahe, dass der höhere Kohlenstoffgehalt eine Folge der vergleichsweise höheren Reaktivität des Ethylenglykols und der damit verbundenen Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche ist.

#### 4.4.4 Reaktionsweg der Hydroaminierung von Diolen

Für die Hydroaminierung von mehrwertigen Alkoholen wird bisher ein analoger Folgereaktionsmechanismus wie für die Hydroaminierung von Alkoholen angenommen, siehe Kapitel 2.2.5. Die gebildeten Produkte aus den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, wie Ethanol, Methanol, Essigsäure und Acetaldehyd, können mit dem bisherigen Mechanismus nicht erklärt werden. Es wird deshalb in Abbildung 4-40 ein neuer Reaktionsweg vorgeschlagen, mit dem die beobachteten Reaktionsabläufe erklärt werden können.

Wie im Fall der Hydroaminierung von Alkoholen erfolgt die Aktivierung des Diols zunächst durch die  $\alpha$ -H-Abstraktion vom Ethylenglykol. Ausgehend von der Tatsache, dass die Wasserstoffatome ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegen, kann die Bildung der aktivierten Diolspezies unter Wasserabspaltung und Wasserstofftransfer erfolgen. Das resultierende  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$ -Alkylfragment reagiert mit den aktivierten Oberflächenspezies des Ammoniaks.

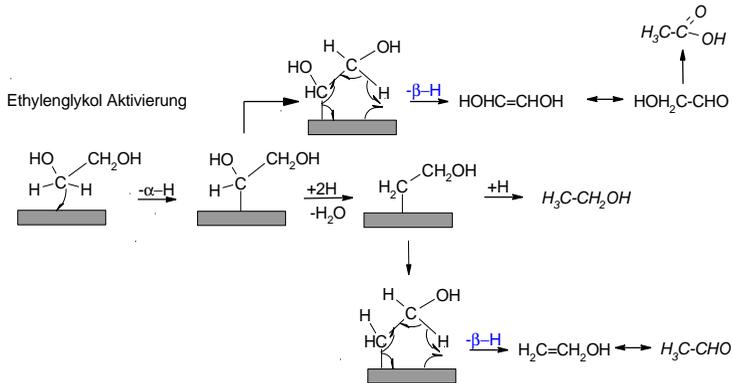


Abbildung 4-40: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Hydroaminierung von Diolen – Ethylenglykolaktivierung.

Auch die Bildung von Ethanol, Essigsäure und Acetaldehyd ist nach dem Mechanismus der Diolaktivierung erklärbar. Nach dem vorgeschlagenen Reaktionsweg verläuft die Bildung von Essigsäure in Analogie zur Acetaldehydbildung bei der Hydroaminierung von Ethanol durch die Umlagerung der Hydroxylgruppe des aus der  $\beta$ -H-

Spaltung resultierenden Hydroxyacetaldehyds (Ethylenglykolaldehyd). Ebenfalls konform ist die Bildung von Ethanol anstelle von Ethan durch Hydrierung der Hydroxy-Alkylspezies mit adsorbierten Wasserstoffatomen. Acetaldehyd entsteht nach dem vorgeschlagenen Reaktionsweg über die  $\beta$ -H-Spaltung der Alkylspezies als Nebenprodukt.

Bei der Hydroaminierung von Ethylenglykol am Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator konnte unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der Gasphase keine Bildung der Ethanolamine festgestellt werden. Dennoch wäre ein analoger Reaktionsverlauf, wie im Fall der Hydroaminierung von Ethanol, auch bei der Aktivierung des Ammoniaks denkbar, wobei ebenfalls eine dissoziative Chemisorption des NH<sub>3</sub> angenommen werden könnte (siehe Abbildung 4-41).

Für die Bildung der gewünschten Ethanolamine wäre der stufenweise Zerfall des Ammoniaks über  $\text{NH}_{3,\text{ad}} \rightarrow \text{NH}_{2,\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{NH}_{\text{ad}} + 2\text{H}_{\text{ad}} \rightarrow \text{N}_{\text{ad}} + 3\text{H}_{\text{ad}}$  maßgeblich für die Bildung der verschiedenen Amine. Dabei würde die Lage des dissoziativen Gleichgewichts  $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$  wiederum neben der Hydrieraktivität von der Natur der aktiven Metallkomponente abhängig sein. Die Bildung der Amine Mono-, Di- und Triethanolamin verlief nach dem vorgeschlagenen Reaktionsweg in Abbildung 4-41 demnach gleichermaßen durch die Reaktion zwischen den aktiven oberflächenadsorbierten Alkyl- und Ammoniakspezies.

Tatsächlich wurden sehr hohe Ausbeuten an Ethanol und Methanol nachgewiesen. Infolge der hohen Oberflächenkonzentrationen an EtOH und MeOH könnte die Bildung der identifizierten stickstoffhaltigen Verbindungen, wie beispielsweise Diethylamin, durch Reaktion zwischen oberflächenadsorbierten Ethanol- und Ammoniakspezies verlaufen sein.

Neben der Reaktion unterschiedlicher oberflächenadsorbierter Alkyl- und Ammoniakspezies könnte die Bildung der anderen stickstoffhaltigen Verbindungen möglicherweise auch eine Folge von Reaktionen in der flüssigen Phase der auskondensierten Produktmischung sein. Zur Bildung der verschiedenen Amide, wie Acetamid, N-Methylacetamid und N-Ethylacetamid kann möglicherweise eine Reaktion zwischen der gebildeten Essigsäure und Ammoniak, bzw. Ethylamin oder Diethylamin als Folgereaktion in der flüssigen Phase geführt haben.

## Ammoniak Aktivierung

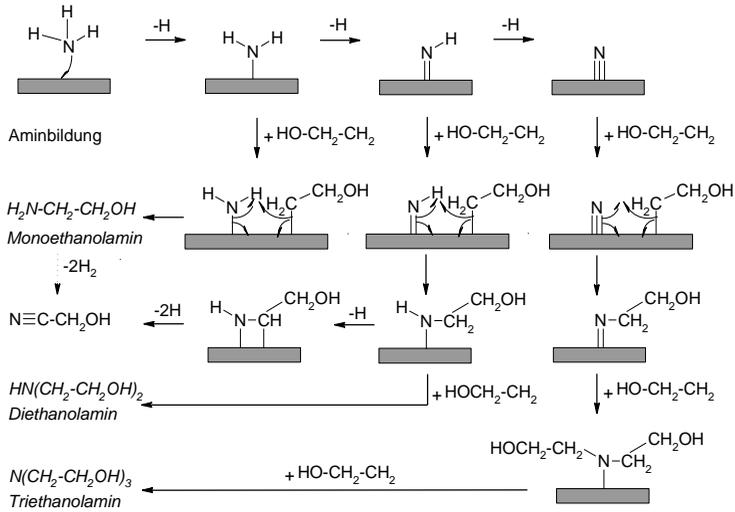


Abbildung 4-41: Vorgeschlagener Reaktionsweg für die Hydroaminierung von Diolen – Ammoniakaktivierung und Aminbildung.

## 5 Zusammenfassung

Für die Synthese von Ethylaminen zeigte sich die Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak an Metallträger-Katalysatoren als geeignet. Dabei ließ sich die Selektivität bezüglich des gewünschten Produktes durch die Wahl geeigneter Reaktionsparameter und Katalysatorsysteme innerhalb des kinetisch kontrollierten Bereiches einstellen. Es konnte gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität und die Produktselektivität neben der Temperatur von der Art der verwendeten Metallkomponente abhängig ist. Dabei nehmen sowohl der Grad der Metallbeladung, das zur Präparation des Katalysators eingesetzte Metallsalz und das verwendete Trägermaterial Einfluss auf den Umsatz und die Produktausbeuten.

Bei Verwendung eines 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators, der aus Kobaltnitrat hergestellt wurde, wurde bei Temperaturen von 573 K ein nahezu vollständiger Umsatz von Ethanol erreicht. Im Vergleich dazu konnte innerhalb des gleichen Temperaturbereiches bei einem aus Kobaltchlorid präparierten 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysators lediglich ein Umsatzgrad von etwa 9 C-% verzeichnet werden. Mit steigender Metallbeladung von 0,5 bis 20 Gew.-% Kobalt zeigte sich eine Zunahme der katalytischen Aktivität. Für den nicht-proportionalen Anstieg des Umsatzes von Ethanol mit der Metallbeladung wurde eine Clusterbildung der aktiven Zentren verantwortlich gemacht.

Die Untersuchungen an unterschiedlichen Trägermaterialien ergaben, dass trotz vergleichbarer acider Eigenschaften des Kieselgels mit  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (saurer) am 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator keine verstärkte Diethyletherbildung zu beobachten war. In Zusammenhang mit den Ergebnissen der Verweilzeitreihen ohne Ammoniak wurde die Bildung des Diethylethers durch eine sauer katalysierte Dehydratisierung in Frage gestellt und ein Bildungsmechanismus ausgehend von oberflächenadsorbierten Alkylfragmenten vorgeschlagen.

Zur Aufklärung des Einflusses von zusätzlichem Acetaldehyd bei der Hydroaminierung wurden platinhaltige Katalysatoren eingesetzt. Bei den Untersuchungen am 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysator

wurde bei Temperaturen von 423 K vorwiegend Diethylamin bei den stickstoffhaltigen Verbindungen beobachtet. Mit zunehmender Temperatur ging die Aminbildung allerdings stark zurück, während Acetaldehyd als dominierendes Produkt gefunden wurde. Unter Annahme des bisher in der Literatur postulierten Reaktionsmechanismus leitete sich aus den Beobachtungen die Feststellung ab, dass Acetaldehyd kein notwendiges Intermediat sein kann.

Untersuchungen zur Iminbildung in einer Flüssigphasenreaktion sprechen dafür, dass auch das Imin kein notwendiges Intermediat in der Gasphasenhydroaminierung ist.

Mittels Verweilzeitstudien an 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>, 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> und 1 Mol% Pt/10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass Acetaldehyd in der Hydroaminierung von Ethanol an keinem der untersuchten Katalysatoren ein primäres Produkt ist. In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysatorsystem wurden Diethylamin und Triethylamin mit hohen Selektivitäten von mehr als 50 C-% bei geringen Umsätzen erhalten.

Unter den angewandten Reaktionsbedingungen konnten bei der Herstellung von Ethanolaminen durch die Hydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass Ethylenglykol infolge seiner Bifunktionalität reaktiver als Ethanol ist und milde Reaktionsbedingungen, wie niedrige Temperaturen, kurze Verweilzeiten und hohe Ammoniakpartialdrücke, zur Erhöhung der Produktselektivitäten bezüglich der gewünschten Ethanolamine erforderlich sind. Im Fall der bei Atmosphärendruck durchgeführten Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol bildeten sich nur geringe Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen. Statt dessen wurden überwiegend Ethanol, Methanol, Essigsäure und Acetaldehyd identifiziert, die sich mit dem Mechanismus aus der Literatur ebenfalls nicht erklären lassen.

In dieser Arbeit wurde ein neuer Reaktionsweg entwickelt, mit dem die Reaktionsabläufe erklärt werden können.

Sowohl im Fall der Hydroaminierung von Ethanol als auch im Fall von Ethylenglykol geht man von adsorbierten Alkylspezies der Alkohol- bzw. Diolkomponente aus. Im Fall des Ammoniaks nimmt man eine dissoziative Chemisorption an, wobei die Natur des geträ-

gerten Metalls die Lage des Gleichgewichts zu beeinflussen scheint. Die Metall-Stickstoff-Bindungsstärken und die speziellen Hydrier-/Dehydriereigenschaften der einzelnen Metalle gelten als verantwortlich für die Selektivitäten der gebildeten Amine.

Nach dem neuen Reaktionsweg verlaufen alle Reaktionsschritte oberflächenkatalysiert, so dass der Metallträger-Katalysator an der gesamten Reaktion beteiligt ist. Der Wasserstoffpartialdruck kann nach diesem Reaktionsweg die Lage des dissoziativen Gleichgewichtes beeinflussen. Demzufolge besteht die Rolle des Wasserstoffs nicht mehr nur in der Unterdrückung von Nebenreaktionen durch Metallnitridbildung, sondern steht in einem unmittelbaren Zusammenhang zur Produktselektivität. Ferner kann die Bildung von Triethylamin schlüssig erklärt werden, da sie nach diesem Mechanismus nicht über die Zwischenstufe eines Imins verläuft. Die Bildung von Di- und Triethylamin kann nach diesem Reaktionsweg primär sein. Es gelang darüber hinaus, die Bildung von Ethan nachzuweisen, die nach dem neuen Reaktionsweg ausgehend von aktivierten Alkylspezies und nicht über eine sauer katalysierte Dehydratisierung von Ethanol erfolgt.

Auch die Bildung von Ethanol, Essigsäure und Acetaldehyd im Fall der Hydroaminierung von Ethylenglykol ist nach dem neuen vorgeschlagenen Mechanismus der Diol- und Ammoniakaktivierung erklärbar.



## 6 Literatur

- [1] G. Heilen, H.J. Mercker, D. Frank et al. in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, (1996).
- [2] M. Fedtke, W. Pritzkow, G. Zimmermann „Technische organische Chemie“, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1992) 168.
- [3] D.A. Gardner, R.T. Clark, US Patent 4,255,357 (1981).
- [4] D.C. Best, W.Va. Charleston, US Patent 4,123,462 (1978).
- [5] R.L. Fowlkes, J.V. Martinez de Pinillos, EP 0 013 176 A1 (1979).
- [6] J.V. Martinez de Pinillos, R.L. Fowlkes, US Patent 4,314,084 (1982).
- [7] M. Deeba, EP 0 311 900 A2 (1988).
- [8] M. Deeba, US Patent 4,918,234 (1990).
- [9] C.E. Habermann, M. Mich, US Patent 4,772,750 (1988).
- [10] H.E. Swift, R.A. Innes, US Patent 4,409,399 (1983).
- [11] B. K. Heft EP Patent 0 379 939 A1 (1990) und DE Patent 690 02 467 T2 (1990).
- [12] H. Hammer, W. Körnig, T. Weber, H. Kieczka in „Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5<sup>th</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim, (1996).
- [13] K. Weissermel, H.J. Arpe „Industrielle organische Chemie“, 3., überarb. u. erw. Aufl., VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York (1988) 168.
- [14] K. Weissermel, H.J. Arpe „Industrielle organische Chemie“, 3., überarb. u. erw. Aufl., VCH Weinheim, Basel, Cambridge, New York (1988) 164.
- [15] A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker, Catal. Today, 37 (1997) 167.
- [16] O. Solcova, K. Jiratova, J. Mol. Catal., 88 (1994) 193.

- [17] R. Vultier, A. Baiker and A. Wokaun, *Appl. Catal.*, 30 (1987) 167.
- [18] J. Runeberg, A. Baiker and J. Kijenski, *Appl. Catal.*, 17 (1985) 309.
- [19] A. Baiker, W. Caprez, W.L. Holstein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22 (1983) 217.
- [20] G. Sewell, C. O'Connor, E. van Steen, *Appl. Catal. A*, 125 (1995) 99.
- [21] E.J. Schwoegler, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939) 3499.
- [22] E. Gruyot, M. Fournier, *C.R. Acad. Sci.*, 189 (1929) 927.
- [23] A. Baiker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 283-290.
- [24] M.V. Klyuev, M.L. Khidekel, *Russ. Chem. Rev.*, 49 (1980) 14.
- [25] A. Baiker, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 615.
- [26] A. Baiker, J. Kijenski, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, 27 (1985) 653.
- [27] A. Baiker in „Catalysis of organic reactions“, Ed. J. R. Kosak, M. Dekker, New York (1994) 91.
- [28] T. Mallat, A. Baiker, in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, (G. Ertl, H. Knözinger and J. Weitkamp, Ed.), VCH, Weinheim (1997) 2334.
- [29] H. Glaser in „Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)“, Band XI/1 (1957) 108.
- [30] H. Greenfield, in „Catalysis in Organic Reactions“, Eds. J.R. Kosak, M. Dekker, New York (1994) 265.
- [31] G.A. Kliger, L.S. Glebov, R.A. Fridman, L.A. Vytнова, A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, 19 (1978) 485., G.A. Kliger, L.S. Glebov, R.A. Fridman, E.I. Bogolepova, A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, 19 (1978) 489.
- [32] T.V. Yaretska, Yu. B. Kryukov, E.I. Bogolepova, L.M. Lomova, A.F. Lunin, *Kinet. Katal.*, 19 (1979) 1087.
- [33] J.J. Ritter, P.P. Minieri, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1948) 4045.
- [34] M. Deeba, M.E. Ford, *Zeolites*, 10 (1990) 794.

- [35] D.M. Roundhill, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1.
- [36] D.M. Roundhill, *Catal. Today*, 37 (1997) 155.
- [37] V.A. Nekrasova, N.I. Shuikin, *Russ. Chem. Rev.*, 34 (1965) 843.
- [38] H. Kölbl, I. Abdulahad, M. Raleh, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.*, 28 (1975) 385.
- [39] M. Subrahmanyam, S.J. Kulkarni, A.V. Rama Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 60.
- [40] S. V. Gredig, R. A. Koepfel, A. Baiker, *Appl. Catal. A: General*, 162 (1997) 249.
- [41] S. V. Gredig, R. A. Koepfel, A. Baiker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 73.
- [42] S. V. Gredig, R. A. Koepfel, A. Baiker, *Catal. Today*, 29 (1996) 339.
- [43] S. V. Gredig, R. Maurer, R. A. Koepfel, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: General*, 127 (1997) 133.
- [44] S. M. Auer, S. V. Gredig, R. A. Koepfel, A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: General*, 141 (1999) 193.
- [45] P. Sabatier, Mailhe, *Comptes Rendus* 148 (1909) 898., F. de Godon, *Comptes Rendus*, 166 (1918) 467.
- [46] W. Schmidt, H. Albrecht, *Deutsches Patent* 611,283 (1935).
- [47] K. Smeykal, *Deutsches Patent* 637,731 (1936).
- [48] H.R. Arnold, *US Patent* 2,078,922 (1934).
- [49] W. Schrauth, *Deutsches Patent* 611,924 (1934).
- [50] Y. Takita, Y. Nishida, T. Seiyama, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, 49 (1976) 3699.
- [51] W. Whitehead, *Britisches Patent*, 649,980 (1951).
- [52] F.M. Bautista, J.M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J.M. Marinas, A.A. Romero, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 123.
- [53] C. Dume, J. Kervennal, S. Hub, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General*, 180 (1999) 421.
- [54] J.W. Labadie, D.D. Dixon, *J. Mol. Catal.*, 42 (1987) 367.

- [55] V.A. Veeffkind, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: General*, 181 (1999) 245.
- [56] K. Segawa, M.C. Ilao, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 1219.
- [57] M. C. Ilao, H. Yamamoto, K. Segawa, *J. Catal.*, 161 (1996) 20.
- [58] A.Kogelbauer, J.A. Lercher, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 88 (1992) 2283.
- [59] R.D. Shannon, M. Keane, L. Abrams, R.H. Staley, T.E. Gier, D.R. Corbin, G.C. Sonnichsen, *J. Catal.*, 113 (1988) 367.
- [60] C. Gründling, V. A. Veeffkind, G. Eder-Mirth, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 160 (1996) 299.
- [61] A. Kogelbauer, C. Gründling, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 1852.
- [62] W.W. Kaeding, *US Patent* 4,082,805 (1978).
- [63] C. Gründling, V. A. Veeffkind, G. Eder-Mirth, J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997) 591.
- [64] Y.Z. Zhang, Z.L. Xu, J. Wang, Y.Y. Ke, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1927.
- [65] A. Kogelbauer, C. Gründling, J.A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1475.
- [66] D. R. Corbin, S. Schwarz, G.C. Sonnichsen, *Catal. Today*, 37 (1997) 71.
- [67] V.A. Veeffkind, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 180 (1998) 258.
- [68] J. Barrault, Y. Pouilloux, *Catal. Today*, 37 (1997) 137.
- [69] Y. Pouilloux, V. Doidy, S. Hub, J. Kervennal, J. Barrault, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 108 (1996) 139.
- [70] S. Göbölös, M. Hegedüs, E. Tàlas, J.L Margitfalvi, *Surf. Sci. Catal.*, 108 (1996) 131.
- [71] V. Zamlynyy, L. Kubelková, E. Baburek, K. Jirátová, J. Nováková, *Appl. Catal. A: General*, 169 (1998) 119.
- [72] J. Becker, J.P.M. Niederer, M. Keller, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General*, 197 (2000) 229.

- [73] C.Dume, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A: General*, 183 (1999) 167.
- [74] R.S. Downing, P.J. Kunkeler, H. van Bekkum, *Catal. Today*, 37 (1997) 121.
- [75] J. Becker, W.F. Hölderich, *Catal. Lett.*, 54 (1998) 125.
- [76] A.Baiker, W. Richarz, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16 (1977) 261.
- [77] A.Baiker, W. Richarz, *Tetrahedron Letters*, 22 (1977) 1937.
- [78] V.A. Bassili, A. Baiker, *Appl. Catal.*, 65 (1990) 293.
- [79] E. Jobson, A. Baiker, *J.Mol.Catal.*, 60 (1990) 399.
- [80] E.J. Kaniewska, A.M. Kowalczyk, R.E. Modzelewski, W.K. Szelejewski, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 387.
- [81] A.Baiker, W. Richarz, *Synthetic Communications*, 8 (1978) 27.
- [82] *Dortmunder Datenbank (DDBST GmbH, Prof. Dr. J. Gmehling, Technische Chemie, Universität Oldenburg)*.
- [83] A.Baiker, W.Richarz, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1978) 2958.
- [84] J.R. Anderson, N.J. Clark, *J. Catal.*, 5 (1966) 250.
- [85] J.M. Pommersheim, J. Coull, *AIChE Journal*, 17 (1971) 1075.
- [86] A.Baiker, W.Richarz, *Helv. Chim. Acta*, 61 (1978) 1169.
- [87] A.Baiker, D. Monti, Yuan Son Fan, *J. Catal.*, 88 (1984) 81.
- [88] J.v. Braun, G. Blessing, F. Zobel, *Berichte*, 56 (1923) 1988.
- [89] S.I. Murahashi, T. Hirano, T. Yano, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 348.
- [90] J. Kijenski, J. Burger, A. Baiker, *Appl. Catal.*, 11 (1984) 295.
- [91] J.Volf, J.Pasek, M.Duraj, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 38 (1973) 1038.
- [92] C. Kemball, R.L. Moss, *Proc. Roy. Soc., A*, 244 (1958) 398.
- [93] R. Card, J.L. Schmitt, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 754.

- [94] R.T. Morrison, R.N. Boyd „Lehrbuch der Organischen Chemie“, 3.Auflage, VCH, Weinheim (1986) 974.
- [95] G.A. Kliger, L.F. Lazutina, R.A. Fridman, Yu.B. Kryukov, A.N. Bashkirov, Yu. S. Snagovskii, R.M. Smirnova, *Kinet. Katal.*, 16 (1975) 567.
- [96] J. Franckaerts, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sci.*, 19 (1964) 807.
- [97] A. Peloso, M. Moresi, C. Mustachi, B. Soracco, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57 (1979) 159.
- [98] J. Hawthorne M.H. Wilt, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 2215.
- [99] J. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 94.
- [100] J.Barrault, M. Steffen, C. Forquy, R. Broudard, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 361.
- [101] A.Baiker, D. Monti, *Ber. Bunsenge. Phys. Chem.*, 87 (1983) 602.
- [102] A.Baiker, M. Maciejewski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80 (1984) 2331.
- [103] C. Kemball, F.J. Wolf, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1111.
- [104] E. Jobson, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Mol. Catal.*, 60 (1990) 399.
- [105] W.S. Emerson in „Organic Reactions“, Vol. 4 (R.Adams Jr., ed.), Wiley, New York (1948) 174.
- [106] J March „*Advanced Organic Chemistry: Reaktions Mechanism and Structure*“, McGraw-Hill, New York (1968).
- [107] G.A. Kliger, L.F. Lazutina, R.A. Fridman, Yu.B. Kryukov, A.N. Bashkirov, Yu. S. Snagovskii, *Kinet. Katal.*, 16 (1975) 571.
- [108] A. Miyamoto, Y. Ogino, *J. Catal.*, 37 (1975) 133.
- [109] G. Sewell „*The Reductive Amination of Ethanol using supported Metal Catalysts*“, *Dissertation, Universität Kapstadt* (1996) 196.
- [110] V.A. Bassili, A. Baiker, *Appl. Catal.*, 70 (1991) 325.

- [111] M.A. Popov, *Candidate`s Thesis, Institute of General Chemistry of the USSR Academy of Science, Moscow (1952).*
- [112] K. Kindler, F.Hesse, *Arch. Pharm.*, 27 (1933) 439.
- [113] J.R. Jones, A.P. Sharratt, S.D. Jackson, L.F. Gladden, G. Webb in *„Synthesis and Applications of Isotopically Labeled Compounds (1994), ed. J. Allen, John Wiley and Sons Ltd, 5 (1995) 751.*
- [114] P. Mars, J.J.F. Scholten, P.Zwietering, in *„The Mechanism of Heterogeneous Catalysis“, J.H. de Boer et al. (ed.) Elsevier, Amsterdam (1959).*
- [115] M. Araki, V. Ponc, *J. Catal.*, 44 (1976) 439; P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Adv. Catal.*, 30 (1981) 165.
- [116] G.A.Somorjai *„Chemistry in Two Dimensions: Surfaces“, Cornell University Press Ithaca, London, (1981) 278.*
- [117] Y.Y. Huang, W.Sachtler, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 130 (2000) 527.
- [118] Y.Y. Huang, W.Sachtler, *J. Catal.*, 188 (1999) 215.
- [119] Y.Y. Huang, W.Sachtler, *Appl. Catal. A: General*, 182 (1999) 365.
- [120] L. Forni, S.Nestori, *Stu. Surf. Sci. Catal.*, 41 (1988) 291.
- [121] J. Johansson, *US Patent 3,766,184 (1973).*
- [122] F.T. Cook, D.W. Baugh, *US Patent 4,272,455 (1981).*
- [123] J.A. Marsella, *US Patent 4,680,393 (1987).*
- [124] R. Fischer, *US Patent 4,922,023 (1990).*
- [125] J. Köll, *US Patent 6,,013,801 (2000).*
- [126] A.Fischer, T. Mallat, A. Baiker, *Angew. Chem.*, 111 (1999) 362.
- [127] A.Fischer, M. Maciejewski, T. Bürgi, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 183 (1999) 373.
- [128] G. Jenzer, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Lett.*, 61 (1999) 111.
- [129] A.Baiker, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 453.
- [130] J. Köll, *Europäisches Patent 0 146 508 (1984).*
- [131] D.C. Best, *Europäisches Patent 0 163 253 (1985).*

- [132] P.H. Moss, N. Bell, *US Patent 3 037 023* (1962).
- [133] S. Winderl, E. Haarer, H. Corr, P. Hornberger, *US Patent 3,270,059* (1966).
- [134] G. Sirokmán, Á. Molnár, M. Bartók, *J. Mol. Catal.*, 19 (1983) 35.
- [135] A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 38 (1999) 351.
- [136] *Römpp Chemie-Lexikon*, Verlag Georg Thieme, Stuttgart 1995.
- [137] A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 182 (1999) 289.
- [138] E.-G. Jäger, K. Schöne, G. Werner „*Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 3. Auflage, Leipzig, (1977) 193.
- [139] H. Schulz, W. Böhringer, C. P. Kohl, N. M. Rahman, A. Will, *DGMK Forschungsbericht 320*, „*Entwicklung und Anwendung der Kapillar-GC-Gesamtprobentechnik für Gas/Dampf-Vielstoffgemische*“, DGMK, Hamburg (1984).
- [140] E. v. Steen, G. S. Sewell, R. A. Makhothe, C. Mickelthwaite, H. Manstein, M. de Lange, C. T. O`Connor, *J. Catal.*, 162 (1996) 220.
- [141] A. Jones, B. McNicol „*Temperature-Programmed Reduction for solid materials characterization*“, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, (1986).
- [142] V.C.F. Holm, A. Clark, *J. Catal.*, 11 (1968) 305., K.E. Coulter, A.G. Sault, *J. Catal.*, 154 (1995) 56.
- [143] F. Pinna, *Catal. Today*, 41 (1998) 129.
- [144] M.P. Rosynek, C.A. Polanski, *Appl. Catal.* 73 (1991) 97.
- [145] S.J. Gentry, P.T. Walsh, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 78 (1982) 1515.
- [146] G.M. Roe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 36 (1988) 509.
- [147] A. Lapidus, A. Krylova, *Appl. Catal.*, 73 (1991) 65.
- [148] S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Haas; S.C. Kloet, J.W. Jenkins, *J. Catal.*, 37 (1975) 424.

- 
- [149] M.C. Ball, R.F.M. Coultard, *J. Chem. Soc., A* (1968) 1417.
- [150] G.Fierro, M.L. Jacono, M. Inversi, P. Porta, R. Lavencia, F. Cioci, *J. Catal.*, 148 (1994) 709.
- [151] A. Brehm in „Praktikumsskript der Technischen Chemie Universität Oldenburg: „Formalkinetik“ (1997).
- [152] A. Brehm in „Praktikumsskript der Technischen Chemie Universität Oldenburg: „Reaktionskinetik heterogener Systeme“ (1997) 19.
- [153] M.Zelinsky, G. Pawlow, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 57 (1924) 1066.
- [154] G. Ertl., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 21 (1980) 201.
- [155] J.M. Thomas, W.J. Thomas „Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis“, (1997) 524.
- [156] P. Biloen, W.M.H. Sachtler, *Adv. Catal.*, 30 (1981) 165.
- [157] [Http://Webbook.Nist.Gov](http://Webbook.Nist.Gov)
- [158] M. Baerns, H. Hoffmann, A. Renken „Chemische Reaktionstechnik“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York (1987) 35.
- [159] J. Hagen „Chemische Reaktionstechnik“ VCH Weinheim (1993) 83.



## 7 Anhang

### Verwendete Chemikalien

Tabelle 7-1: Ausgangssubstanzen.

| Trägermaterialien   | Herkunft         |
|---|------------------|
| Kieselgel Davisil Typ 646, 99 +%,<br>35-60 mesh, 150 Å, 300 m <sup>2</sup> /g, 1,15 cm <sup>3</sup> /g      | Sigma-Aldrich    |
| saures $\gamma$ -Aluminiumoxid (Aluminiumoxid S, sauer,<br>super-aktiv, 70-290 mesh, 200 m <sup>2</sup> /g) | Riedel-de Haën   |
| basisches $\gamma$ -Aluminiumoxid (Aluminiumoxid 90<br>aktiv, basisch, 70-230 mesh)                         | Merck            |
| Aktivkomponenten  |                  |
| Kobalt(II)Chlorid · 6 H <sub>2</sub> O, p.a.  | Riedel-de Haën   |
| Kobalt(II)Nitrat · 6 H <sub>2</sub> O, p.a.   | Riedel-de Haën   |
| Nickel(II)Chlorid · 6 H <sub>2</sub> O, p.a.  | Acros Organics   |
| Kupfer(II)Nitrat · 3 H <sub>2</sub> O, p.a.   | Fluka            |
| Hexachloroplatin(IV)Säure · 6 H <sub>2</sub> O, z.S.  | Merck            |
| Titrationlösung und Indikator   |                  |
| Ethylendiamintetraessigsäure-Lösung   | Aldrich          |
| Murexid   | Aldrich          |
| Gase  |                  |
| Ammoniak 2.8  | Messer Griesheim |
| Stickstoff 5.0  | Messer Griesheim |
| Wasserstoff 5.0   | Messer Griesheim |
| Synthetische Luft   | Messer Griesheim |
| Gase für TPR  |                  |
| Reduktionsgas: Wasserstoff 3.0, Argon 5.0,  | Messer Griesheim |
| Referenzgas: Argon 4.8  | Messer Griesheim |
| Chemikalien   |                  |
| Ethanol, DAB7   | Riedel-de Haën   |
| Ethylenglykol, p.a.   | Riedel-de Haën   |

## Zu Kapitel 3.1 Katalysatorpräparation

Table 7-2: Katalysatorsysteme

| Katalysator  | Menge<br>Präparationslösung | Menge<br>Trägermaterial                         |
|--|-----------------------------|---|
| 10 Mol% Co/SiO <sub>2</sub>                              | 28,61mL Lösung Nr.2         | 10,00g SiO <sub>2</sub>                         |
| 0,5 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>                           | 1,25mL Lösung Nr.1          | 10,20g SiO <sub>2</sub>                         |
| 2 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>                             | 5,08mL Lösung Nr.1          | 10,20g SiO <sub>2</sub>                         |
| 6 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>                             | 3,22mL Lösung Nr.1          | 2,04g SiO <sub>2</sub>                          |
| 10 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>                            | 5,55mL Lösung Nr.1          | 2,04g SiO <sub>2</sub>                          |
| 20 Gew.-% Co/SiO <sub>2</sub>                            | 52,50mL Lösung Nr.2         | 8,16g SiO <sub>2</sub>                          |
| 10 Gew.-% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(sauer)   | 27,65mL Lösung Nr.1         | 10g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(sauer)   |
| 10 Gew.-% Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(basisch) | 27,65mL Lösung Nr.1         | 10g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(basisch) |
| 10 Gew.-% Ni/SiO <sub>2</sub>                            | 25,76mL Lösung Nr.3         | 9,18g SiO <sub>2</sub>                          |
| 10 Gew.-% Cu/SiO <sub>2</sub>                            | 55,65mL Lösung Nr.4         | 9,18g SiO <sub>2</sub>                          |
| 1 Mol% Pt/SiO <sub>2</sub>                               | 83,25mL Lösung Nr.5         | 10,00g SiO <sub>2</sub>                         |
| 5 Gew.-% Co/5 Gew.-%<br>Ni/SiO <sub>2</sub>              | 13,13mL Lösung Nr.2         | 9,18g SiO <sub>2</sub>                          |
| 1 Mol% Pt/ 10 Mol%<br>Co/SiO <sub>2</sub>                | 91,2mL Lösung Nr.5          | 10,00g SiO <sub>2</sub>                         |
|  | 28,93mL Lösung Nr.2         |   |

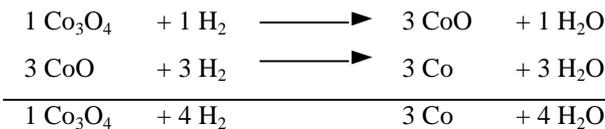
## Zu Kapitel 3.2.1 Temperaturprogrammierte Reduktion

### Auswertung der TPR-Spektren

Zur Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs wird im erhaltenen Spektrum die Fläche eines Peaks von Minimum zu Minimum bzw. zwischen ausgewählten Temperaturen integriert.

### Berechnung des Wasserstoffverbrauchs am Beispiel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

#### Berechneter Verbrauch:



Einwaage  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : 56,9 mg  $\equiv$  236,3  $\mu\text{mol}$

→ Der erwartete Wasserstoffverbrauch beträgt 945,2  $\mu\text{mol}$   
( $\equiv$  16612  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Kat}}$ ).

Gemessener Verbrauch:

Fläche des Kalibrierpulses: 0,56

Kalibrierfläche entspricht: 5,15  $\mu\text{L}$  Wasserstoff

Durch Integration ermittelte Meßfläche: 2510,7

→ Meßfläche entspricht: 23284,7  $\mu\text{L}$  Wasserstoff

Die Teilchenzahl wurde mit Hilfe des idealen Gasgesetzes errechnet:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T}$$

mit

$$P = 100000 \text{ Pa}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$R = 8,314 \text{ Nm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

→ Für das ermittelte Wasserstoffvolumen von 23284,7  $\mu\text{L}$  ergibt sich eine Teilchenzahl von 939,8  $\mu\text{mol}$  ( $\equiv$  16517  $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ ).

Der Vergleich zwischen erwartetem und gemessenem Wasserstoffverbrauch ergibt eine Abweichung von 0,6 %.

### **Zu Kapitel 3.3.1 Integraldurchflussreaktor**

#### **Ofentemperaturprofil**

Zur Ermittlung des axialen Temperaturgradienten des Ofens wurde ein sog. Ofentemperaturprofil aufgenommen, siehe Abbildung 7-1. Mit Hilfe dieses Profils wurde das Ausmaß der Höhe für die Katalysatorschüttung im Reaktor ermittelt. Der Bereich ergibt sich aus dem vertikalen Abstand, ausgehend von der Ofenmitte, innerhalb dessen die Temperatur isotherm ist.

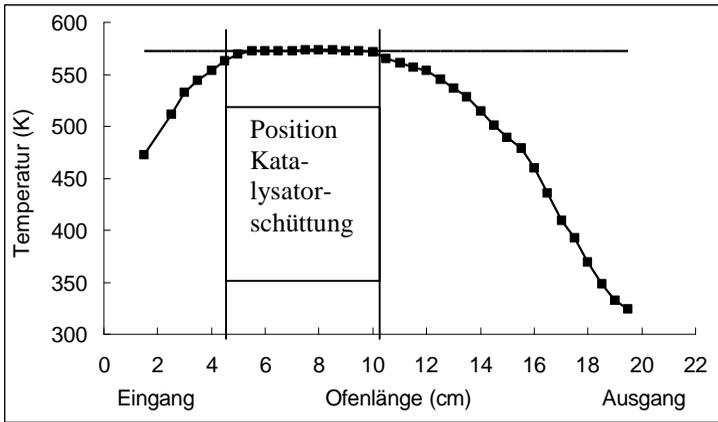


Abbildung 7-1: Ofentemperaturprofil, — Sollwert, ■ Thermoelement.

Dazu wurde der Ofen innerhalb von 30 Minuten auf 573 K aufgeheizt und anschließend 50 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Während der Messung wurde ein Stickstoffstrom mit 50 mL/min durch den Rohrreaktor geleitet. Zur Verfolgung des Temperaturverlaufs wurde während der 50-minütigen Haltephase ein Eisen-Constantan-Thermoelement, das sich im Reaktorrohr befand, in äquidistanten Abständen über die Ofenachse ausgerichtet.

Aus dem Temperaturprofil wird ersichtlich, dass zur Gewährleistung einer einheitlichen Temperatur die Katalysatorschüttung im Reaktor ca. 2 cm weiter zum Ofeneingang hin positioniert werden muss und eine Gesamthöhe von vier Zentimetern nicht überschreiten sollte.

### Sättigungsüberprüfung per Massenbilanz

Die Überprüfung der Sättigung des Trägergasstromes Wasserstoff mit den Reaktanden Ethanol und Ethylenglykol wurde gravimetrisch durchgeführt, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Berechnung der erwarteten Masse wird anhand des Beispiels von Ethanol erläutert.

Der Partialdruck von Ethanol kann bei jeder Temperatur mit Hilfe der Parameter A, B und C [82] entsprechend der Antoine-Gleichung berechnet werden.

$$\log_{10} P (\text{Torr}) = A - \frac{B}{C + T (\text{°C})}$$

mit

$$A = 7,68117$$

$$B = 1332,04$$

$$C = 199,177.$$

Man erhält mit den Parametern die in Abbildung 7-2 dargestellte Abhängigkeit des Ethanolpartialdrucks von der Temperatur. Üblicherweise wurde in den Gasphasenexperimenten mit einem molaren Verhältnis von 1 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) : 3 (NH<sub>3</sub>) : 6 (H<sub>2</sub>) : 34 (N<sub>2</sub>) gearbeitet. Da Wasserstoff durch den mit Ethanol gefüllten Sättiger geleitet wurde, muss der Ausgangsstrom des Sättigers ein Verhältnis von Alkohol zu Wasserstoff von 1 : 6 haben. Das bedeutet, es ist ein Sättigungsdampfdruck von 14 kPa Ethanol erwünscht, wenn am Ende des Sättigers der Druck 120 kPa (unter Berücksichtigung des Druckverlustes von 20 kPa) beträgt. Beim Flüssig-Dampf-Gleichgewicht entspricht dies einer Temperatur von 309 K im zweiten Sättiger.

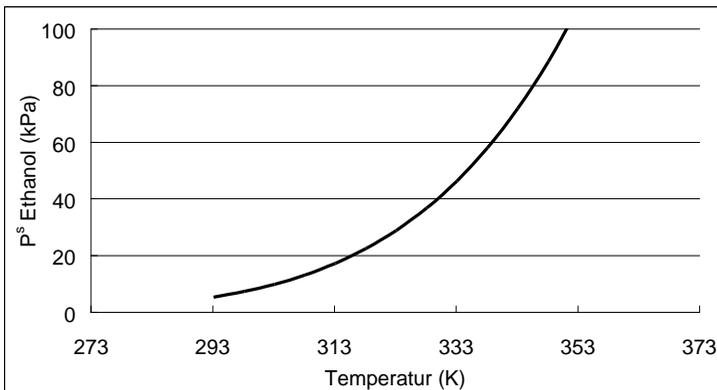


Abbildung 7-2: Abhängigkeit des Partialdrucks von Ethanol von der Temperatur.

Der Gesamtdruck  $P_{Ges}$  setzt sich zusammen aus

$$P_{EtOH} + P_{H_2} = P_{Ges}$$

daraus folgt:

$$P_{H_2} = P_{Ges} - P_{EtOH}$$

Danach ergibt sich mit  $P_{EtOH} = P_{EtOH}^S = 14000 \text{ Pa}$

für  $P_{H_2} = 86000 \text{ Pa}$ .

Die Berechnung des Stoffmengenstroms  $\dot{n}_{H_2}$  ergibt sich entsprechend dem idealen Gasgesetz

$$\dot{n}_{H_2} = \frac{P_{Ges} \cdot \dot{V}_{H_2}}{R \cdot T}$$

mit

$$P_{Ges} = 100000 \text{ Pa}$$

$$R = 8,31441 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$\dot{V}_{H_2} \text{ Wasserstoffstrom} = 14 \text{ mL/min}$$

ergibt sich

$$\underline{\underline{\dot{n}_{H_2} = 0,57 \text{ mmol/min}}}$$

Die Berechnung des Stoffmengenstroms an Ethanol erfolgt folgendermaßen:

Nach dem Daltonschen Gesetz gilt

$$P_i = y_i \cdot P_{Ges}$$

mit

$P_i$ : Partialdruck der Komponente  $i$  in der Mischung.

Durch Umstellen

$$y_i = \frac{P_i}{P_{Ges}}$$

für  $i = H_2$  ergibt sich

$$y_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{Ges}} = 0,86$$

weiterhin gilt

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{(n_{H_2} - n_{EtOH})}$$

durch Auflösen und Einsetzen ergibt sich für

$$n_{EtOH} = \frac{n_{H_2}}{(y_{H_2} - n_{H_2})}$$

$$\underline{\underline{\dot{n}_{EtOH} = 0,09 \text{ mmol/min}}}$$

mit

$$M_{EtOH} = 46 \text{ g/mol}$$

errechnet sich für Ethanol eine zu erwartende Masse von 4,2 mg/min.

Beispiel:

Die zu erwartende Masse nach 81 Minuten beträgt 1,90 g. Mit einer tatsächlich erhaltenen Masse von 2,01 g beträgt die Abweichung 5,6 %.

### Zusammenstellung der wichtigsten katalytischen Ergebnisse zu Kapitel 4.2 Hydroaminierung von Ethanol

Zu 4.2.1 Vorversuche  
zu Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8

*Tabelle 7-3: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O  
Charge 2, getestet April 2001,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EiOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EiOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 101,37   |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 101,17   |
| 393            | 0,71                       | 0,02             | 0,00 | 0,00 | 0,69  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 97,99    |
| 403            | 2,67                       | 0,02             | 0,00 | 0,00 | 2,20  | 0,00 | 0,46  | 0,00   | 99,61    |
| 413            | 5,05                       | 0,04             | 0,00 | 0,00 | 4,27  | 0,00 | 0,74  | 0,00   | 99,44    |
| 423            | 8,44                       | 0,06             | 0,00 | 0,00 | 7,28  | 0,00 | 1,09  | 0,00   | 99,50    |
| 433            | 13,33                      | 0,13             | 0,00 | 0,56 | 10,85 | 0,79 | 1,01  | 0,00   | 98,68    |
| 443            | 17,22                      | 0,26             | 0,00 | 0,73 | 13,83 | 0,91 | 1,50  | 0,00   | 98,89    |
| 453            | 21,82                      | 0,51             | 0,00 | 1,05 | 16,79 | 1,05 | 2,42  | 0,00   | 97,42    |
| 463            | 26,93                      | 0,93             | 0,00 | 1,64 | 19,56 | 1,19 | 3,60  | 0,00   | 96,58    |
| 473            | 33,88                      | 1,90             | 0,00 | 2,52 | 21,07 | 1,56 | 6,75  | 0,07   | 94,57    |
| 483            | 41,36                      | 3,39             | 0,00 | 3,48 | 21,50 | 1,88 | 10,80 | 0,31   | 92,25    |
| 493            | 50,16                      | 5,68             | 0,00 | 4,51 | 21,11 | 2,17 | 16,32 | 0,37   | 90,68    |
| 503            | 59,66                      | 8,69             | 0,00 | 5,34 | 20,35 | 2,37 | 22,37 | 0,55   | 91,03    |
| 513            | 68,93                      | 12,78            | 0,00 | 5,65 | 18,27 | 2,53 | 28,63 | 1,07   | 91,44    |
| 523            | 77,45                      | 17,82            | 0,08 | 5,07 | 15,15 | 2,54 | 34,72 | 2,06   | 92,91    |
| 533            | 85,28                      | 24,49            | 0,11 | 3,59 | 10,57 | 2,44 | 40,24 | 3,84   | 93,17    |
| 543            | 91,10                      | 34,07            | 0,22 | 1,42 | 4,53  | 2,06 | 45,62 | 3,18   | 88,94    |
| 553            | 95,24                      | 42,70            | 0,20 | 0,41 | 2,01  | 1,70 | 45,85 | 2,37   | 89,36    |
| 563            | 97,28                      | 48,80            | 0,19 | 0,14 | 0,81  | 1,49 | 43,33 | 2,51   | 92,46    |
| 573            | 98,02                      | 52,14            | 0,41 | 0,12 | 0,75  | 1,28 | 41,82 | 1,50   | 93,72    |

*Tabelle 7-4: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O,  
Charge 2, getestet August 2000,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T(K)           | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,05                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,05   | 92,85    |
| 383            | 0,05                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,05   | 105,72   |
| 393            | 0,04                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,04   | 106,65   |
| 403            | 1,38                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 1,38  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 103,00   |
| 413            | 4,07                       | 0,00             | 0,00 | 0,38 | 2,74  | 0,00 | 0,95  | 0,00   | 104,77   |
| 423            | 5,79                       | 0,00             | 0,00 | 0,41 | 4,10  | 0,00 | 1,27  | 0,00   | 105,19   |
| 433            | 7,75                       | 0,01             | 0,02 | 0,40 | 5,60  | 0,43 | 1,28  | 0,00   | 104,54   |
| 443            | 10,94                      | 0,12             | 0,03 | 0,66 | 8,03  | 0,51 | 1,60  | 0,00   | 104,60   |
| 453            | 15,59                      | 0,36             | 0,02 | 0,98 | 11,41 | 0,67 | 2,15  | 0,00   | 103,91   |
| 463            | 21,27                      | 0,82             | 0,00 | 1,36 | 14,96 | 0,93 | 3,20  | 0,00   | 102,98   |
| 473            | 28,09                      | 1,63             | 0,00 | 2,14 | 17,95 | 1,22 | 4,96  | 0,19   | 103,26   |
| 483            | 35,13                      | 2,94             | 0,00 | 3,15 | 19,86 | 1,50 | 7,42  | 0,27   | 102,16   |
| 493            | 42,81                      | 4,97             | 0,00 | 4,27 | 20,39 | 1,75 | 9,21  | 2,21   | 101,13   |
| 503            | 50,68                      | 8,05             | 0,00 | 5,14 | 19,49 | 2,00 | 13,31 | 2,69   | 101,13   |
| 513            | 58,63                      | 12,36            | 0,00 | 5,39 | 17,21 | 2,18 | 18,20 | 3,29   | 99,63    |
| 523            | 70,53                      | 14,38            | 0,14 | 4,02 | 13,21 | 2,31 | 35,56 | 0,90   | 88,04    |
| 533            | 77,28                      | 20,48            | 0,22 | 2,58 | 9,38  | 2,33 | 41,17 | 1,12   | 88,09    |
| 543            | 84,02                      | 27,73            | 0,30 | 1,36 | 6,24  | 2,24 | 45,07 | 1,10   | 88,29    |
| 553            | 89,01                      | 35,06            | 0,34 | 0,42 | 3,66  | 2,03 | 46,49 | 1,00   | 89,62    |
| 563            | 91,79                      | 41,08            | 0,37 | 0,00 | 2,05  | 1,83 | 45,28 | 1,18   | 90,04    |
| 573            | 94,25                      | 44,92            | 0,32 | 0,00 | 0,14  | 1,43 | 46,16 | 1,28   | 74,59    |

*Tabelle 7-5: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O,  
Charge 1, getestet Juni 2000,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 94,22    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,90   |
| 393            | 1,48                       | 0,00             | 0,00 | 0,43 | 1,05  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 96,06    |
| 403            | 4,17                       | 0,00             | 0,00 | 0,79 | 3,38  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 103,11   |
| 413            | 6,25                       | 0,00             | 0,00 | 0,95 | 3,90  | 0,00 | 0,00  | 1,39   | 105,26   |
| 423            | 6,30                       | 0,00             | 0,00 | 0,94 | 5,36  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 105,78   |
| 433            | 8,96                       | 0,00             | 0,00 | 1,14 | 7,82  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 105,35   |
| 443            | 13,74                      | 0,03             | 0,00 | 1,22 | 11,42 | 0,00 | 1,07  | 0,00   | 105,63   |
| 453            | 18,68                      | 0,19             | 0,00 | 1,53 | 15,14 | 0,00 | 1,82  | 0,00   | 106,79   |
| 463            | 23,87                      | 0,46             | 0,00 | 2,07 | 18,29 | 0,00 | 3,06  | 0,00   | 105,66   |
| 473            | 29,77                      | 1,09             | 0,00 | 2,83 | 20,68 | 0,00 | 5,18  | 0,00   | 95,18    |
| 483            | 36,66                      | 2,18             | 0,00 | 3,96 | 21,90 | 0,00 | 8,54  | 0,07   | 101,68   |
| 493            | 43,29                      | 3,85             | 0,00 | 5,09 | 21,44 | 0,00 | 12,76 | 0,16   | 102,72   |
| 503            | 50,38                      | 6,33             | 0,00 | 5,97 | 19,53 | 0,00 | 18,19 | 0,36   | 101,25   |
| 513            | 60,02                      | 10,43            | 0,00 | 6,29 | 16,68 | 1,71 | 24,35 | 0,56   | 103,80   |
| 523            | 67,02                      | 16,02            | 0,00 | 5,61 | 12,76 | 1,60 | 29,99 | 1,03   | 103,19   |
| 533            | 77,42                      | 22,12            | 0,00 | 0,00 | 11,66 | 2,62 | 38,44 | 2,58   | 101,93   |
| 543            | 85,84                      | 24,87            | 0,00 | 0,00 | 9,63  | 3,53 | 44,97 | 2,85   | 100,30   |
| 553            | 90,55                      | 36,17            | 0,12 | 0,00 | 5,27  | 2,50 | 45,19 | 1,30   | 100,73   |
| 563            | 94,13                      | 40,99            | 0,21 | 0,00 | 2,69  | 2,29 | 46,57 | 1,38   | 101,52   |
| 573            | 97,92                      | 49,38            | 0,30 | 0,00 | 0,70  | 2,12 | 44,22 | 1,20   | 99,39    |

**Zu 4.2.2 Katalysatordeaktivierungsverhalten**

zu Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10

*Tabelle 7-6: 10 Co/SiO<sub>2</sub> aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O Langzeitversuch,  
(T = 453, P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|------|--------|----------|
| Zeit<br>(h)    | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 0,25           | 24,55                      | 0,61             | 0,00 | 0,00 | 17,64 | 3,91 | 2,23 | 0,17   | 89,38    |
| 0,50           | 23,37                      | 0,56             | 0,00 | 0,00 | 16,74 | 3,68 | 2,22 | 0,16   | 94,62    |
| 0,75           | 22,37                      | 0,55             | 0,00 | 0,00 | 16,03 | 3,43 | 2,23 | 0,14   | 95,00    |
| 1,00           | 21,58                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 15,46 | 3,26 | 2,19 | 0,13   | 95,34    |
| 1,25           | 21,02                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 15,06 | 3,13 | 2,18 | 0,12   | 95,66    |
| 1,50           | 20,56                      | 0,52             | 0,00 | 0,00 | 14,72 | 3,04 | 2,18 | 0,11   | 95,37    |
| 1,75           | 20,07                      | 0,52             | 0,00 | 0,00 | 14,37 | 2,94 | 2,14 | 0,11   | 96,30    |
| 2,00           | 19,69                      | 0,51             | 0,00 | 0,00 | 14,08 | 2,87 | 2,12 | 0,10   | 96,39    |
| 2,25           | 19,51                      | 0,52             | 0,00 | 0,00 | 13,94 | 2,84 | 2,12 | 0,10   | 96,44    |
| 2,50           | 19,24                      | 0,52             | 0,00 | 0,00 | 13,76 | 2,76 | 2,11 | 0,09   | 95,64    |
| 2,75           | 19,04                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 13,57 | 2,74 | 2,11 | 0,09   | 96,76    |
| 3,00           | 18,83                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 13,44 | 2,70 | 2,07 | 0,09   | 96,63    |
| 3,25           | 18,69                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 13,32 | 2,67 | 2,09 | 0,09   | 96,69    |
| 3,50           | 18,48                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 13,18 | 2,63 | 2,05 | 0,09   | 96,99    |
| 3,75           | 18,42                      | 0,54             | 0,00 | 0,00 | 13,10 | 2,63 | 2,07 | 0,08   | 96,85    |
| 4,25           | 18,26                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 12,99 | 2,60 | 2,06 | 0,08   | 96,12    |
| 4,50           | 18,04                      | 0,54             | 0,00 | 0,00 | 12,89 | 2,57 | 2,05 | 0,00   | 96,92    |
| 4,75           | 17,88                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 12,76 | 2,55 | 2,04 | 0,00   | 95,97    |
| 5,00           | 17,80                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 12,71 | 2,53 | 2,03 | 0,00   | 95,97    |
| 5,70           | 17,69                      | 0,54             | 0,00 | 0,00 | 12,61 | 2,58 | 1,96 | 0,00   | 95,52    |
| 6,53           | 17,52                      | 0,53             | 0,00 | 0,00 | 12,45 | 2,54 | 1,93 | 0,08   | 95,33    |
| 7,03           | 17,40                      | 0,54             | 0,00 | 0,00 | 12,39 | 2,53 | 1,94 | 0,00   | 94,75    |
| 8,05           | 17,24                      | 0,49             | 0,00 | 0,00 | 12,31 | 2,52 | 1,92 | 0,00   | 90,43    |
| 8,97           | 17,13                      | 0,50             | 0,00 | 0,00 | 12,18 | 2,51 | 1,94 | 0,00   | 89,90    |
| 11,15          | 16,49                      | 0,44             | 0,00 | 0,00 | 11,76 | 2,48 | 1,80 | 0,00   | 89,40    |
| 11,35          | 16,16                      | 0,46             | 0,00 | 0,00 | 11,43 | 2,40 | 1,87 | 0,00   | 89,79    |

|       |       |      |      |      |       |      |      |      |       |
|-------|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 13,42 | 16,16 | 0,46 | 0,00 | 0,00 | 11,43 | 2,40 | 1,87 | 0,00 | 89,79 |
| 15,57 | 15,97 | 0,53 | 0,00 | 0,00 | 11,23 | 2,39 | 1,82 | 0,00 | 93,17 |
| 17,73 | 15,77 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 11,06 | 2,36 | 1,81 | 0,00 | 93,08 |
| 19,42 | 15,58 | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 10,90 | 2,36 | 1,77 | 0,00 | 93,59 |
| 21,60 | 15,47 | 0,50 | 0,00 | 0,00 | 10,84 | 2,37 | 1,76 | 0,00 | 89,90 |
| 23,75 | 15,14 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 10,54 | 2,30 | 1,76 | 0,00 | 96,12 |
| 25,92 | 14,98 | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 10,42 | 2,30 | 1,72 | 0,00 | 95,89 |
| 28,08 | 14,92 | 0,55 | 0,00 | 0,00 | 10,34 | 2,31 | 1,72 | 0,00 | 95,52 |
| 29,88 | 14,75 | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 10,22 | 2,29 | 1,70 | 0,00 | 95,23 |
| 31,88 | 14,75 | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 10,21 | 2,26 | 1,75 | 0,00 | 95,51 |
| 33,88 | 14,82 | 0,54 | 0,00 | 0,00 | 10,27 | 2,30 | 1,71 | 0,00 | 95,32 |

### Zu 4.2.3 Einfluss des Metallsalzes

zu Abbildung 4-11

10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34) siehe Tabelle 7-3

*Tabelle 7-7: 10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                         |               |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|-------------------------|---------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub> (C-%) | Acet- aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 423            | 0,02                    | 0,02          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,00   |
| 433            | 0,49                    | 0,03          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,46 | 0,00   | 100,86   |
| 443            | 0,60                    | 0,05          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,55 | 0,00   | 100,93   |
| 453            | 0,71                    | 0,04          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,67 | 0,00   | 100,14   |
| 463            | 0,89                    | 0,05          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,84 | 0,00   | 100,79   |
| 473            | 1,16                    | 0,06          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,10 | 0,00   | 101,18   |
| 483            | 1,39                    | 0,10          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,29 | 0,00   | 100,38   |
| 493            | 1,87                    | 0,21          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,66 | 0,00   | 101,79   |
| 503            | 2,71                    | 0,20          | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,31 | 2,20 | 0,00   | 99,17    |

|     |      |      |      |      |      |      |      |      |        |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 513 | 3,51 | 0,31 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,39 | 2,80 | 0,00 | 102,59 |
| 523 | 4,43 | 0,52 | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,46 | 3,42 | 0,00 | 103,14 |
| 533 | 5,63 | 0,80 | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,59 | 4,17 | 0,00 | 103,42 |
| 543 | 6,43 | 1,04 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,65 | 4,70 | 0,00 | 104,68 |
| 553 | 7,44 | 1,30 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,72 | 5,38 | 0,00 | 104,10 |
| 563 | 7,89 | 1,46 | 0,04 | 0,00 | 0,02 | 0,78 | 5,59 | 0,00 | 103,37 |
| 573 | 8,57 | 1,52 | 0,06 | 0,00 | 0,04 | 0,90 | 6,05 | 0,00 | 103,51 |

#### Zu 4.2.4 Einfluss des Metallgehaltes

zu Abbildung 4-13

*Tabelle 7-8: 0,5 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 473            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,14   |
| 483            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,78   |
| 493            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,89    |
| 503            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,95    |
| 513            | 0,86                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,86 | 0,00   | 101,25   |
| 523            | 1,12                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,12 | 0,00   | 101,10   |
| 533            | 1,43                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,43 | 0,00   | 101,42   |
| 543            | 1,84                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,84 | 0,00   | 100,45   |
| 553            | 2,32                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,32 | 0,00   | 100,06   |
| 563            | 2,91                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,91 | 0,00   | 98,58    |
| 573            | 3,54                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,54 | 0,00   | 97,24    |

*Tabelle 7-9: 2 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,77   |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,79   |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,39   |
| 443            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,17   |
| 453            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,05   |
| 463            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,04    |
| 473            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,27    |
| 483            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,52    |
| 493            | 0,65                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,65 | 0,00   | 100,95   |
| 503            | 0,86                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,86 | 0,00   | 101,50   |
| 513            | 1,30                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,30 | 0,00   | 101,53   |
| 523            | 1,93                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,93 | 0,00   | 100,73   |
| 533            | 2,97                       | 0,06             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,91 | 0,00   | 101,00   |
| 543            | 3,5                        | 0,48             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 4,16 | 0,00   | 99,67    |
| 553            | 4,63                       | 0,92             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,09 | 0,00   | 99,20    |
| 563            | 5,76                       | 1,24             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,60 | 0,00   | 98,80    |
| 573            | 6,01                       | 1,36             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,76 | 0,00   | 97,83    |

*Tabelle 7-10: 6 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 98,16    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 98,88    |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,30    |
| 403            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 98,07    |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 97,84    |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 97,86    |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 97,72    |
| 443            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 97,55    |
| 453            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 96,30    |
| 463            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 96,44    |
| 473            | 0,91                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,91 | 0,00   | 98,19    |
| 483            | 1,19                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,19 | 0,00   | 98,84    |
| 493            | 1,50                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,50 | 0,00   | 98,58    |
| 503            | 1,83                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,83 | 0,00   | 97,24    |
| 513            | 2,32                       | 0,06             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,25 | 0,00   | 96,60    |
| 523            | 2,97                       | 0,20             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,78 | 0,00   | 96,79    |
| 533            | 3,83                       | 0,35             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,47 | 0,00   | 96,82    |
| 543            | 4,81                       | 0,54             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 4,27 | 0,00   | 96,62    |
| 553            | 5,94                       | 0,77             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,17 | 0,00   | 96,65    |
| 563            | 6,86                       | 0,94             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,92 | 0,00   | 95,20    |
| 573            | 7,34                       | 1,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 6,34 | 0,00   | 95,18    |

*10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe (P = 1,2 bar,  
WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)  
siehe Tabelle 7-7*

*Tabelle 7-11: 20 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Beladungsreihe (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 97,59    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,23   |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,43   |
| 403            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,75   |
| 413            | 0,40                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,40 | 0,00   | 101,77   |
| 423            | 0,52                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,52 | 0,00   | 102,09   |
| 433            | 0,63                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,63 | 0,00   | 102,43   |
| 443            | 1,44                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,63 | 0,00 | 0,81 | 0,00   | 102,66   |
| 453            | 2,52                       | 0,10             | 0,00 | 0,00 | 1,23 | 0,00 | 1,18 | 0,00   | 103,01   |
| 463            | 2,82                       | 0,02             | 0,01 | 0,00 | 1,42 | 0,00 | 1,37 | 0,00   | 102,84   |
| 473            | 3,14                       | 0,05             | 0,02 | 0,00 | 1,33 | 0,00 | 1,74 | 0,00   | 102,37   |
| 483            | 3,44                       | 0,09             | 0,02 | 0,00 | 1,13 | 0,00 | 2,21 | 0,00   | 101,61   |
| 493            | 3,90                       | 0,17             | 0,01 | 0,00 | 0,88 | 0,00 | 2,84 | 0,00   | 102,60   |
| 503            | 5,06                       | 0,44             | 0,08 | 0,00 | 0,77 | 0,00 | 3,77 | 0,00   | 102,58   |
| 513            | 6,44                       | 0,68             | 0,09 | 0,00 | 0,06 | 0,89 | 4,72 | 0,00   | 102,50   |
| 523            | 7,20                       | 0,97             | 0,07 | 0,00 | 0,05 | 0,92 | 5,18 | 0,00   | 100,63   |
| 533            | 8,96                       | 1,36             | 0,10 | 0,00 | 0,08 | 1,09 | 6,34 | 0,00   | 101,60   |
| 543            | 9,87                       | 1,67             | 0,10 | 0,00 | 0,07 | 1,18 | 6,84 | 0,00   | 100,74   |
| 553            | 11,10                      | 1,89             | 0,13 | 0,00 | 0,08 | 1,39 | 7,60 | 0,00   | 100,26   |
| 563            | 11,36                      | 1,93             | 0,16 | 0,00 | 0,08 | 1,54 | 7,66 | 0,00   | 100,85   |
| 573            | 11,35                      | 1,69             | 0,00 | 0,00 | 0,11 | 1,60 | 7,21 | 0,00   | 99,76    |

**Zu 4.2.5 Einfluss des Trägermaterials**

zu Abbildung 4-20

*Tabelle 7-12: 10 Gew.-% Co/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sauer) aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 97,79    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 99,20    |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,46   |
| 403            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,80   |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,49   |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,32   |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,50   |
| 443            | 0,47                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,47  | 0,00   | 101,75   |
| 453            | 0,52                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,52  | 0,00   | 102,08   |
| 463            | 0,74                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,74  | 0,00   | 102,51   |
| 473            | 0,78                       | 0,01             | 0,00 | 0,00 | 0,01  | 0,00 | 0,76  | 0,00   | 101,64   |
| 483            | 1,00                       | 0,01             | 0,00 | 0,00 | 0,01  | 0,00 | 0,97  | 0,00   | 102,22   |
| 493            | 1,31                       | 0,01             | 0,00 | 0,00 | 0,02  | 0,00 | 1,28  | 0,00   | 102,30   |
| 503            | 1,85                       | 0,03             | 0,04 | 0,00 | 0,02  | 0,00 | 1,76  | 0,00   | 102,27   |
| 513            | 2,85                       | 0,12             | 0,13 | 0,00 | 0,08  | 0,00 | 2,52  | 0,00   | 102,75   |
| 523            | 4,02                       | 0,19             | 0,19 | 0,00 | 0,10  | 0,00 | 3,54  | 0,00   | 102,57   |
| 533            | 5,77                       | 0,35             | 0,27 | 0,00 | 0,15  | 0,00 | 5,00  | 0,00   | 100,90   |
| 543            | 7,50                       | 0,63             | 0,35 | 0,00 | 0,21  | 0,00 | 6,31  | 0,00   | 99,47    |
| 553            | 10,53                      | 1,18             | 0,50 | 0,36 | 0,35  | 0,00 | 8,14  | 0,00   | 98,08    |
| 563            | 13,16                      | 2,00             | 0,66 | 0,00 | 0,55  | 0,00 | 9,95  | 0,00   | 97,29    |
| 573            | 17,83                      | 3,06             | 0,82 | 0,00 | 1,24  | 0,00 | 12,58 | 0,13   | 97,95    |
| 583            | 21,36                      | 3,72             | 0,80 | 0,00 | 2,01  | 0,96 | 13,80 | 0,07   | 96,12    |
| 593            | 23,15                      | 4,20             | 0,76 | 0,00 | 3,11  | 1,12 | 13,89 | 0,08   | 95,99    |
| 603            | 25,37                      | 4,50             | 0,74 | 0,00 | 4,86  | 1,37 | 13,75 | 0,15   | 97,07    |
| 613            | 27,42                      | 4,90             | 0,66 | 0,00 | 7,76  | 1,59 | 12,37 | 0,15   | 97,02    |
| 623            | 31,58                      | 6,49             | 0,47 | 0,00 | 11,76 | 1,89 | 10,81 | 0,15   | 97,07    |

*Tabelle 7-13: 10 Gew.-% Co/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch) aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 97,95    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 99,69    |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,18   |
| 403            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,14   |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,98   |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 101,28   |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 101,72   |
| 443            | 0,48                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,48  | 0,00   | 101,23   |
| 453            | 0,56                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,56  | 0,00   | 101,85   |
| 463            | 0,67                       | 0,00             | 0,01 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,67  | 0,00   | 101,92   |
| 473            | 0,84                       | 0,00             | 0,01 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,83  | 0,00   | 102,88   |
| 483            | 1,11                       | 0,00             | 0,02 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 1,10  | 0,00   | 103,27   |
| 493            | 1,56                       | 0,00             | 0,03 | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 1,53  | 0,00   | 101,89   |
| 503            | 2,26                       | 0,00             | 0,05 | 0,00 | 0,02  | 0,00 | 2,19  | 0,00   | 101,46   |
| 513            | 3,60                       | 0,09             | 0,15 | 0,00 | 0,08  | 0,00 | 3,30  | 0,00   | 101,41   |
| 523            | 5,26                       | 0,22             | 0,21 | 0,00 | 0,10  | 0,00 | 4,73  | 0,00   | 101,00   |
| 533            | 7,06                       | 0,48             | 0,26 | 0,00 | 0,13  | 0,00 | 6,19  | 0,00   | 99,42    |
| 543            | 10,25                      | 1,03             | 0,39 | 0,00 | 0,20  | 0,28 | 8,35  | 0,00   | 99,20    |
| 553            | 13,76                      | 1,92             | 0,55 | 0,00 | 0,33  | 0,38 | 10,57 | 0,00   | 98,28    |
| 563            | 18,34                      | 3,12             | 0,78 | 0,00 | 0,50  | 0,57 | 13,23 | 0,13   | 98,39    |
| 573            | 22,75                      | 3,94             | 0,90 | 0,00 | 1,45  | 0,92 | 15,33 | 0,21   | 97,20    |
| 583            | 24,01                      | 4,24             | 0,92 | 0,00 | 2,25  | 1,16 | 15,26 | 0,19   | 96,99    |
| 593            | 23,44                      | 4,30             | 0,84 | 0,00 | 3,35  | 1,25 | 13,60 | 0,10   | 96,30    |
| 603            | 24,08                      | 4,14             | 0,79 | 0,00 | 5,25  | 1,62 | 12,12 | 0,17   | 98,10    |
| 613            | 25,55                      | 4,62             | 0,68 | 0,00 | 8,21  | 2,04 | 9,83  | 0,17   | 98,31    |
| 623            | 30,16                      | 6,61             | 0,42 | 0,00 | 12,18 | 2,71 | 8,04  | 0,20   | 98,30    |

*10 Gew.-% Co/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Einfluss des Trägermaterials  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34) siehe Tabelle 7-7*

### Zu 4.2.6 Vergleich von Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Platin- und Platin/Kobalt-Katalysatoren

zu Abbildung 4-15, Abbildung 4-16, Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18

*Tabelle 7-14: 10 Mol% Co/SiO<sub>2</sub> aus Co(Cl<sub>2</sub>)·6 H<sub>2</sub>O, Temperaturabhängigkeit (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |      |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,03    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,57    |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,87   |
| 403            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 102,20   |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,88   |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 102,39   |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 102,41   |
| 443            | 0,37                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,37 | 0,00   | 102,46   |
| 453            | 0,51                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,51 | 0,00   | 102,33   |
| 463            | 0,64                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,64 | 0,00   | 101,94   |
| 473            | 0,71                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,71 | 0,00   | 101,78   |
| 483            | 0,61                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,61 | 0,00   | 102,10   |
| 493            | 0,48                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,48 | 0,00   | 101,90   |
| 503            | 0,59                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,59 | 0,00   | 101,76   |
| 513            | 1,06                       | 0,03             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,03 | 0,00   | 101,82   |
| 523            | 1,90                       | 0,04             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,86 | 0,00   | 101,43   |
| 533            | 3,16                       | 0,04             | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 3,11 | 0,00   | 99,38    |
| 543            | 4,69                       | 0,28             | 0,03 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 4,36 | 0,00   | 99,06    |
| 553            | 5,85                       | 0,56             | 0,04 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 5,21 | 0,00   | 98,22    |

|     |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 563 | 7,94 | 0,83 | 0,10 | 0,00 | 0,07 | 0,86 | 6,07 | 0,00 | 98,61 |
| 573 | 8,38 | 0,91 | 0,12 | 0,00 | 0,06 | 1,08 | 6,21 | 0,00 | 98,48 |
| 583 | 8,67 | 0,96 | 0,13 | 0,00 | 0,06 | 1,23 | 6,30 | 0,00 | 98,32 |
| 593 | 8,92 | 0,96 | 0,22 | 0,00 | 0,00 | 1,36 | 6,38 | 0,00 | 97,95 |
| 603 | 8,99 | 0,91 | 0,26 | 0,00 | 0,00 | 1,50 | 6,32 | 0,00 | 97,68 |
| 613 | 8,90 | 0,83 | 0,30 | 0,00 | 0,00 | 1,66 | 6,11 | 0,00 | 97,80 |
| 623 | 8,99 | 0,60 | 0,30 | 0,00 | 0,00 | 1,78 | 6,30 | 0,00 | 97,71 |

*Tabelle 7-15: 1 Mol% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O, Temperaturabhängigkeit (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 1,95                       | 1,30             | 0,00 | 0,56 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,09   | 99,87    |
| 383            | 3,04                       | 1,30             | 0,00 | 1,16 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,58   | 103,13   |
| 393            | 2,96                       | 1,26             | 0,00 | 1,29 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,41   | 103,04   |
| 403            | 2,95                       | 1,25             | 0,00 | 1,41 | 0,00  | 0,00 | 0,00  | 0,29   | 102,04   |
| 413            | 3,59                       | 1,32             | 0,00 | 1,72 | 0,00  | 0,26 | 0,00  | 0,29   | 102,24   |
| 423            | 3,53                       | 1,26             | 0,00 | 1,73 | 0,01  | 0,27 | 0,00  | 0,26   | 101,78   |
| 433            | 3,88                       | 1,29             | 0,00 | 1,98 | 0,02  | 0,31 | 0,00  | 0,28   | 101,95   |
| 443            | 4,59                       | 1,36             | 0,02 | 2,40 | 0,10  | 0,36 | 0,00  | 0,34   | 100,83   |
| 453            | 6,00                       | 1,56             | 0,09 | 3,10 | 0,30  | 0,50 | 0,00  | 0,44   | 101,40   |
| 463            | 7,37                       | 1,77             | 0,10 | 3,75 | 0,60  | 0,62 | 0,00  | 0,53   | 101,54   |
| 473            | 11,01                      | 2,13             | 0,10 | 3,21 | 2,89  | 0,75 | 1,33  | 0,61   | 100,89   |
| 483            | 13,70                      | 2,68             | 0,11 | 3,80 | 3,93  | 0,90 | 1,59  | 0,69   | 100,57   |
| 493            | 16,92                      | 3,54             | 0,12 | 4,42 | 5,10  | 1,05 | 1,93  | 0,76   | 101,22   |
| 503            | 22,46                      | 5,26             | 0,13 | 5,12 | 7,24  | 1,28 | 2,65  | 0,77   | 90,23    |
| 513            | 26,34                      | 7,06             | 0,14 | 5,60 | 8,06  | 1,48 | 3,15  | 0,84   | 99,80    |
| 523            | 31,96                      | 10,05            | 0,16 | 5,86 | 9,22  | 1,76 | 4,08  | 0,83   | 98,76    |
| 533            | 38,18                      | 14,16            | 0,18 | 5,78 | 9,95  | 2,04 | 5,29  | 0,77   | 99,92    |
| 543            | 45,53                      | 20,03            | 0,20 | 5,13 | 10,26 | 2,28 | 7,00  | 0,63   | 99,07    |
| 553            | 53,56                      | 27,75            | 0,22 | 3,91 | 9,70  | 2,49 | 9,07  | 0,43   | 97,88    |
| 563            | 62,24                      | 37,47            | 0,24 | 2,39 | 8,08  | 2,44 | 11,37 | 0,25   | 95,15    |

|     |       |       |      |      |      |      |       |      |       |
|-----|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 573 | 70,38 | 47,87 | 0,26 | 1,08 | 5,65 | 2,22 | 13,18 | 0,13 | 94,78 |
| 583 | 78,20 | 59,07 | 0,26 | 0,23 | 3,06 | 1,90 | 13,68 | 0,00 | 95,85 |
| 593 | 86,25 | 70,17 | 0,27 | 0,00 | 1,07 | 1,46 | 13,29 | 0,00 | 94,90 |
| 603 | 93,12 | 80,82 | 0,17 | 0,00 | 0,00 | 0,82 | 11,30 | 0,00 | 92,60 |
| 613 | 97,53 | 88,51 | 0,12 | 0,22 | 0,00 | 0,12 | 8,56  | 0,00 | 92,58 |
| 623 | 99,30 | 93,31 | 0,07 | 0,05 | 0,00 | 0,00 | 5,87  | 0,00 | 93,41 |

Tabelle 7-16: 1 Mol%Pt/10 Mol%Co/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und Co(Cl<sub>2</sub>)-6 H<sub>2</sub>O, Temperaturabhängigkeit  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |       |       |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|-------|-------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN   | MEA   | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 2,37                       | 0,00             | 0,02 | 1,88  | 0,00  | 0,14 | 0,00  | 0,34   | 99,75    |
| 383            | 2,55                       | 0,00             | 0,02 | 1,86  | 0,00  | 0,18 | 0,00  | 0,49   | 99,59    |
| 393            | 4,23                       | 0,00             | 0,03 | 2,94  | 0,00  | 0,26 | 0,00  | 0,99   | 100,64   |
| 403            | 6,73                       | 0,05             | 0,13 | 4,02  | 0,50  | 0,36 | 0,00  | 1,48   | 101,04   |
| 413            | 8,58                       | 0,04             | 0,13 | 5,06  | 0,70  | 0,45 | 0,00  | 1,80   | 101,13   |
| 423            | 10,97                      | 0,06             | 0,13 | 6,38  | 0,90  | 0,55 | 0,00  | 2,22   | 101,00   |
| 433            | 14,15                      | 0,07             | 0,14 | 8,08  | 1,00  | 0,60 | 0,00  | 2,89   | 100,55   |
| 443            | 18,11                      | 0,13             | 0,17 | 8,81  | 3,02  | 0,84 | 1,38  | 3,77   | 100,43   |
| 453            | 23,23                      | 0,24             | 0,21 | 10,89 | 3,88  | 1,10 | 1,97  | 4,95   | 99,75    |
| 463            | 29,96                      | 0,46             | 0,26 | 13,39 | 5,03  | 1,35 | 2,96  | 6,52   | 99,59    |
| 473            | 37,59                      | 0,87             | 0,31 | 15,85 | 6,46  | 1,64 | 4,74  | 7,72   | 98,79    |
| 483            | 46,01                      | 1,59             | 0,36 | 17,86 | 8,01  | 2,01 | 7,73  | 8,46   | 97,60    |
| 493            | 54,62                      | 2,77             | 0,40 | 18,90 | 9,62  | 2,39 | 12,28 | 8,26   | 93,54    |
| 503            | 62,73                      | 4,72             | 0,44 | 18,05 | 10,55 | 2,71 | 18,99 | 7,26   | 92,12    |
| 513            | 69,74                      | 7,62             | 0,50 | 15,35 | 10,67 | 2,95 | 26,81 | 5,84   | 90,28    |
| 523            | 75,43                      | 12,12            | 0,50 | 10,80 | 9,73  | 2,94 | 35,62 | 3,72   | 88,17    |
| 533            | 79,87                      | 18,44            | 0,48 | 5,56  | 7,42  | 2,56 | 43,34 | 2,07   | 85,78    |
| 543            | 82,96                      | 26,33            | 0,45 | 1,89  | 4,39  | 2,04 | 46,64 | 1,23   | 86,12    |
| 553            | 85,15                      | 34,80            | 0,34 | 0,26  | 2,04  | 1,66 | 44,84 | 1,20   | 87,07    |
| 563            | 86,26                      | 42,74            | 0,24 | 0,00  | 0,89  | 1,37 | 40,14 | 0,88   | 88,78    |

|     |       |       |      |      |      |      |       |      |        |
|-----|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|--------|
| 573 | 86,70 | 49,52 | 0,17 | 0,47 | 0,31 | 0,70 | 34,71 | 0,81 | 90,62  |
| 583 | 87,14 | 55,24 | 0,15 | 0,29 | 0,30 | 0,70 | 29,71 | 0,75 | 91,75  |
| 593 | 87,28 | 60,85 | 0,15 | 0,22 | 0,28 | 0,55 | 24,61 | 0,63 | 93,49  |
| 603 | 86,92 | 66,33 | 0,16 | 0,00 | 0,20 | 0,17 | 19,78 | 0,28 | 94,26  |
| 613 | 87,03 | 68,86 | 0,23 | 0,00 | 0,11 | 0,20 | 17,38 | 0,24 | 94,38  |
| 623 | 86,71 | 64,80 | 0,23 | 0,00 | 0,08 | 0,23 | 21,13 | 0,23 | 108,30 |

*Tabelle 7-17: 10 Gew.-% Ni/SiO<sub>2</sub> aus NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |      |      |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|------|------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,07                       | 0,07             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 101,78   |
| 383            | 0,08                       | 0,08             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,94   |
| 393            | 0,07                       | 0,07             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 104,01   |
| 403            | 0,07                       | 0,07             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 103,64   |
| 413            | 0,07                       | 0,07             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 104,95   |
| 423            | 0,06                       | 0,06             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 103,81   |
| 433            | 0,07                       | 0,07             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 104,82   |
| 443            | 0,06                       | 0,06             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 104,73   |
| 453            | 0,04                       | 0,04             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,74   |
| 463            | 0,51                       | 0,01             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,50  | 0,00   | 103,29   |
| 473            | 1,31                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 1,31  | 0,00   | 102,59   |
| 483            | 2,11                       | 0,00             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 2,11  | 0,00   | 102,51   |
| 493            | 3,75                       | 0,31             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 3,44  | 0,00   | 100,94   |
| 503            | 6,22                       | 0,62             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 5,60  | 0,00   | 100,56   |
| 513            | 9,60                       | 1,19             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 8,41  | 0,00   | 99,51    |
| 523            | 13,87                      | 2,14             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 11,73 | 0,00   | 97,66    |
| 533            | 18,96                      | 3,65             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 15,31 | 0,00   | 96,52    |
| 543            | 24,87                      | 5,94             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 18,92 | 0,00   | 94,76    |
| 553            | 31,59                      | 9,42             | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 22,18 | 0,00   | 94,05    |
| 563            | 38,18                      | 13,97            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 24,22 | 0,00   | 93,69    |
| 573            | 44,16                      | 19,60            | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 24,56 | 0,00   | 94,17    |

|     |       |       |      |      |      |      |       |      |       |
|-----|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 583 | 48,60 | 25,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 23,55 | 0,00 | 94,11 |
| 593 | 51,94 | 30,14 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 21,80 | 0,00 | 94,40 |
| 603 | 54,03 | 34,03 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 20,00 | 0,00 | 95,27 |
| 613 | 55,46 | 37,08 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 18,38 | 0,00 | 94,95 |
| 623 | 55,60 | 38,49 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 17,11 | 0,00 | 95,52 |

*Tabelle 7-18: 10 Gew.-% Cu/SiO<sub>2</sub> aus Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h),  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                            |                  |      |       |      |      |       |        |          |
|----------------|----------------------------|------------------|------|-------|------|------|-------|--------|----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub><br>(C-%) | Acet-<br>aldehyd | DEE  | ACN   | MEA  | DEA  | TEA   | Andere | C-Bilanz |
| 373            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 96,85    |
| 383            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 96,99    |
| 393            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 97,40    |
| 403            | 0,03                       | 0,00             | 0,03 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 97,58    |
| 413            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 100,78   |
| 423            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,12   |
| 433            | 0,00                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,00  | 0,00   | 102,14   |
| 443            | 0,58                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 0,58  | 0,00   | 102,62   |
| 453            | 1,22                       | 0,00             | 0,00 | 0,00  | 0,00 | 0,00 | 1,22  | 0,00   | 102,84   |
| 463            | 2,54                       | 0,00             | 0,01 | 0,00  | 0,00 | 0,60 | 1,92  | 0,00   | 103,66   |
| 473            | 3,60                       | 0,00             | 0,02 | 0,00  | 0,00 | 0,72 | 2,76  | 0,09   | 102,13   |
| 483            | 5,29                       | 0,00             | 0,03 | 2,61  | 0,00 | 0,88 | 1,59  | 0,18   | 101,89   |
| 493            | 7,48                       | 0,00             | 0,05 | 4,02  | 0,00 | 1,08 | 2,05  | 0,28   | 102,09   |
| 503            | 10,79                      | 0,00             | 0,06 | 5,37  | 0,94 | 1,33 | 2,67  | 0,42   | 101,12   |
| 513            | 14,84                      | 0,00             | 0,15 | 7,14  | 1,39 | 1,72 | 3,76  | 0,69   | 100,82   |
| 523            | 20,34                      | 0,00             | 0,19 | 9,54  | 1,76 | 2,17 | 5,40  | 1,27   | 100,61   |
| 533            | 26,14                      | 0,00             | 0,25 | 11,54 | 2,14 | 2,62 | 7,60  | 1,98   | 99,58    |
| 543            | 32,63                      | 0,00             | 0,31 | 13,00 | 2,85 | 3,11 | 10,57 | 2,79   | 97,68    |
| 553            | 40,24                      | 0,00             | 0,33 | 13,91 | 4,05 | 3,44 | 14,76 | 3,74   | 96,17    |
| 563            | 48,54                      | 0,00             | 0,31 | 13,32 | 6,05 | 3,62 | 20,71 | 4,54   | 94,34    |
| 573            | 54,78                      | 0,02             | 0,25 | 10,49 | 8,44 | 3,46 | 28,47 | 3,64   | 91,74    |
| 583            | 57,77                      | 0,03             | 0,19 | 5,75  | 9,44 | 2,84 | 37,63 | 1,88   | 89,00    |

|     |       |      |      |      |      |      |       |      |       |
|-----|-------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 593 | 58,52 | 0,04 | 0,16 | 1,57 | 6,70 | 2,00 | 46,78 | 1,26 | 86,94 |
| 603 | 58,20 | 0,06 | 0,18 | 0,00 | 2,10 | 1,27 | 53,71 | 0,89 | 85,32 |
| 613 | 57,97 | 0,07 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,65 | 56,55 | 0,57 | 84,73 |
| 623 | 57,96 | 0,10 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,43 | 57,15 | 0,15 | 84,20 |

### Zu 4.3.1 Stofftransportlimitierungen / Formalkinetische Betrachtungen

Ausgehend von der allgemeinen Definition der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  gilt für heterogen katalysierte Reaktionen unter der Annahme eines Zeitgesetzes 1.Ordnung [140], [158], [159].

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m_{Kat} \cdot dt} = k \cdot p_i \quad (7-1)$$

$n_i$ : Stöchiometrische Zahl (-1 für die Abreaktion von Ethanol)

$n_i$ : Stoffmenge (mol)

$p_i$ : Partialdruck (Pa)

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  erfolgte ausgehend vom Umsatz unter Annahme einer volumenkonstanten Reaktion 1. Ordnung für den Integralreaktor entsprechend nachfolgender Gleichung:

$$k = - \frac{\ln\left(\frac{100 - X}{100}\right)}{t} \quad (7-2)$$

$k$ : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (mmol/(g<sub>Kat</sub>·min))

$X$ : Umsatz von Ethanol (C-%)

$t$ : Verweilzeit ((g<sub>Kat</sub>·min)/mmol)

mit

$$t = \frac{m_{Kat}}{\bullet n_0} \quad (7-3)$$

$m_{Kat}$ : Katalysatormasse (g)

•

$n_0$ : Molenstrom Ethanol am Reaktoreingang (mmol/min).

Für  $k$  gilt nach Arrhenius für die Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  nachfolgender Zusammenhang:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (7-4)$$

$k_0$ : präexponentieller Faktor (mmol/(g<sub>Kat</sub>·min))

$E_A$ : Aktivierungsenergie (kJ/mol)

$R$ : allgemeine Gaskonstante (J/(mol·K))

$E_A$  kann berechnet werden, indem obige Gleichung logarithmiert wird und Messpunkte eingesetzt werden.

$$\ln k = \ln \left( \frac{-\ln \left( \frac{100 - X}{100} \right)}{t} \right) = \ln k_0 - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7-5)$$

Durch Auftragen von  $\ln k$  gegen  $1/T$  erhält man aus der Steigung  $-E_A/R$ . Die Aktivierungsenergie  $E_A$  wird bestimmt durch Einsetzen zweier Messwerte ( $X_1, T_1$ ) und ( $X_2, T_2$ ) unter Verwendung von Gleichung 7-2 in nachfolgender Gleichung.

$$E_A = - \frac{\ln \left( \frac{k_2}{k_1} \right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot R \quad (7-6)$$

10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34) siehe Tabelle 7-14

1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34) siehe Tabelle 7-15

1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] · 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34) siehe Tabelle 7-16

### Zu 4.2.7 Bildung von Ethan

*Tabelle 7-19: 5 Gew.-% Co/5 Gew.-%Ni/SiO<sub>2</sub>, aus CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O und aus NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O, Bildung von Ethan (P = 1,2 bar, WHSV = 1,3 g<sub>EtOH</sub>/(g<sub>Kat</sub>·h), EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| Ausbeute (C-%) |                         |       |             |      |      |      |      |      |        |           |
|----------------|-------------------------|-------|-------------|------|------|------|------|------|--------|-----------|
| T (K)          | X <sub>EtOH</sub> (C-%) | Ethan | Acet- dehyd | DEE  | ACN  | MEA  | DEA  | TEA  | Andere | C- Bilanz |
| 373            | 0,42                    | 0,00  | 0,15        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,26   | 96,13     |
| 383            | 0,16                    | 0,00  | 0,16        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 99,92     |
| 393            | 0,17                    | 0,00  | 0,17        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,52    |
| 403            | 0,18                    | 0,00  | 0,18        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,35    |
| 413            | 0,17                    | 0,00  | 0,17        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,50    |
| 423            | 0,17                    | 0,00  | 0,17        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,17    |
| 433            | 0,17                    | 0,00  | 0,17        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 100,99    |
| 443            | 0,16                    | 0,00  | 0,16        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00   | 101,54    |
| 453            | 0,86                    | 0,00  | 0,15        | 0,00 | 0,18 | 0,00 | 0,00 | 0,52 | 0,00   | 101,39    |
| 463            | 1,10                    | 0,00  | 0,15        | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,96 | 0,00   | 101,41    |
| 473            | 2,27                    | 0,00  | 0,16        | 0,00 | 0,00 | 0,75 | 0,00 | 1,36 | 0,00   | 100,10    |
| 483            | 3,11                    | 0,03  | 0,16        | 0,00 | 0,21 | 1,05 | 0,00 | 1,67 | 0,00   | 98,84     |
| 493            | 4,33                    | 0,06  | 0,19        | 0,00 | 0,26 | 1,21 | 0,00 | 2,55 | 0,07   | 98,58     |
| 503            | 4,82                    | 0,10  | 0,11        | 0,01 | 0,23 | 1,14 | 0,00 | 3,23 | 0,00   | 97,54     |
| 513            | 6,54                    | 0,20  | 0,27        | 0,00 | 0,14 | 1,19 | 0,00 | 4,74 | 0,00   | 97,00     |

|     |       |      |      |      |      |      |      |       |      |       |
|-----|-------|------|------|------|------|------|------|-------|------|-------|
| 523 | 8,15  | 0,34 | 0,35 | 0,00 | 0,00 | 1,21 | 0,00 | 6,26  | 0,00 | 96,42 |
| 533 | 10,09 | 0,58 | 0,44 | 0,11 | 0,00 | 1,05 | 0,00 | 7,91  | 0,00 | 95,94 |
| 543 | 11,56 | 0,85 | 0,60 | 0,10 | 0,00 | 0,82 | 0,00 | 9,19  | 0,00 | 94,66 |
| 553 | 13,64 | 1,28 | 0,80 | 0,11 | 0,00 | 0,59 | 0,00 | 10,86 | 0,00 | 94,01 |
| 563 | 14,85 | 1,70 | 0,99 | 0,11 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 12,04 | 0,00 | 93,57 |
| 573 | 16,23 | 2,12 | 1,19 | 0,13 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 12,79 | 0,00 | 92,42 |

### Zu 4.3.2 Verweilzeitreihen ohne Ammoniak

*Tabelle 7-20: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 483 K         |      |       |
|-------------------|------|-------|
| m Kat (g)         | 0,1  | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,5  | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,23 | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 8,33 | 13,33 |
| Acetaldehyd (C-%) | 1,82 | 3,96  |
| DEE (C-%)         | 6,21 | 8,53  |
| Andere (C-%)      | 0,43 | 1,32  |

*Tabelle 7-21: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 503 K         |       |       |
|-------------------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,1   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,5   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,225 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 10,22 | 21,13 |
| Acetaldehyd (C-%) | 2,73  | 6,3   |
| DEE (C-%)         | 7,33  | 12,99 |
| Andere (C-%)      | 0,3   | 2,48  |

*Tabelle 7-22: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 523 K         |       |       |
|-------------------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,1   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,5   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,225 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 8,91  | 25,93 |
| Acetaldehyd (C-%) | 2,05  | 7,35  |
| DEE (C-%)         | 6,66  | 15,31 |
| Andere (C-%)      | 0,23  | 3,7   |

*Tabelle 7-23: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 483 K         |       |      |      |      |      |       |
|-------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1  | 0,2  | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50    | 25   | 5    | 2,5  | 1,3  | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01  | 0,02 | 0,11 | 0,23 | 0,45 | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 0,45  | 2,35 | 2,37 | 4,44 | 7,22 | 11,96 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,1   | 0,71 | 1,19 | 2,3  | 3,82 | 7,56  |
| DEE (C-%)         | 0,35  | 1,6  | 1,18 | 2,14 | 3,34 | 4,25  |
| Andere (C-%)      | 0     | 0,04 | 0    | 0    | 0,07 | 0,15  |

*Tabelle 7-24: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 503 K         |       |      |      |      |      |       |
|-------------------|-------|------|------|------|------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1  | 0,2  | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50    | 25   | 5    | 2,5  | 1,3  | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01  | 0,02 | 0,11 | 0,23 | 0,45 | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 0,88  | 4,45 | 4,56 | 8,67 | 14,9 | 25,03 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,28  | 1,86 | 2,93 | 5,51 | 9,92 | 18,81 |
| DEE (C-%)         | 0,59  | 2,51 | 1,63 | 3,15 | 4,94 | 6,11  |
| Andere (C-%)      | 0     | 0    | 0    | 0    | 0,03 | 0,12  |

*Tabelle 7-25: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 523 K         |       |      |      |       |       |       |
|-------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005 | 0,01 | 0,05 | 0,1   | 0,2   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50    | 25   | 5    | 2,5   | 1,3   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01  | 0,02 | 0,11 | 0,23  | 0,45  | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 1,66  | 7,84 | 6,65 | 15,24 | 27,88 | 45,57 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,69  | 4,26 | 4,96 | 11,35 | 21,6  | 38,74 |
| DEE (C-%)         | 0,94  | 3,44 | 1,69 | 3,89  | 6,26  | 6,72  |
| Andere (C-%)      | 0     | 0,13 | 0    | 0     | 0,02  | 0,11  |

*Tabelle 7-26: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 483 K         |       |      |       |       |       |
|-------------------|-------|------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005 | 0,01 | 0,05  | 0,1   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50    | 25   | 5     | 2,5   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01  | 0,02 | 0,11  | 0,23  | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 6,21  | 13   | 16,04 | 17,72 | 14,23 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,88  | 3,63 | 7,63  | 9,11  | 9,17  |
| DEE (C-%)         | 5,28  | 9,24 | 7,69  | 7,37  | 4,22  |
| Andere (C-%)      | 0,13  | 0,57 | 1,65  | 2,28  | 1,03  |

*Tabelle 7-27: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 503 K         |         |        |        |       |       |
|-------------------|---------|--------|--------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005   | 0,01   | 0,05   | 0,1   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50      | 25     | 5      | 2,5   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01125 | 0,0225 | 0,1125 | 0,225 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 9,5     | 16,87  | 32,44  | 36,95 | 30,45 |
| Acetaldehyd (C-%) | 1,54    | 4,03   | 16,53  | 21,73 | 19,69 |
| DEE (C-%)         | 7,9     | 12,74  | 12,36  | 11,61 | 6,62  |
| Andere (C-%)      | 0,12    | 0,24   | 5,42   | 6,18  | 5,23  |

*Tabelle 7-28: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 0 : 6 : 37)*

| T = 523 K         |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,005 | 0,01  | 0,05  | 0,1   | 0,5   |
| WHSV (g/(g*h))    | 50    | 25    | 5     | 2,5   | 0,5   |
| VWZ (s)           | 0,01  | 0,02  | 0,11  | 0,23  | 1,13  |
| X EtOH (C-%)      | 13,78 | 23,35 | 46,27 | 51,59 | 50,31 |
| Acetaldehyd (C-%) | 2,58  | 6,06  | 26,33 | 33,49 | 38,8  |
| DEE (C-%)         | 10,99 | 17    | 16,57 | 14,71 | 4,53  |
| Andere (C-%)      | 0,22  | 0,35  | 5,06  | 5,72  | 9,96  |

**Zu 4.3.3 Verweilzeitreihen mit Ammoniak**

*Tabelle 7-29: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 483 K         |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| m Kat (g)         | 0,10 | 0,20 | 0,50 | 1,00 | 2,00 |
| m EtOH (g/h)      | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,50 | 1,25 | 0,50 | 0,25 | 0,12 |
| VWZ (s)           | 0,23 | 0,45 | 1,13 | 2,25 | 4,50 |
| X EtOH (C-%)      | 0,48 | 0,52 | 0,83 | 1,02 | 3,83 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,02 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| DEE (C-%)         | 0,04 | 0,04 | 0,03 | 0,00 | 0,13 |
| ACN (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| MEA (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 1,12 |
| DEA (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| TEA (C-%)         | 0,42 | 0,47 | 0,80 | 0,99 | 2,57 |
| Andere (C-%)      | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

*Tabelle 7-30: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 503 K         |      |      |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| m Kat (g)         | 0,10 | 0,20 | 0,50 | 1,00 | 2,00 |
| m EtOH (g/h)      | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,50 | 1,25 | 0,50 | 0,25 | 0,12 |
| VWZ (s)           | 0,23 | 0,45 | 1,13 | 2,25 | 4,50 |
| X EtOH (C-%)      | 0,79 | 0,82 | 1,66 | 1,98 | 7,49 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,15 |
| DEE (C-%)         | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,00 | 0,09 |
| ACN (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| MEA (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,03 | 1,77 |
| DEA (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,51 |
| TEA (C-%)         | 0,76 | 0,79 | 1,62 | 1,91 | 4,97 |
| Andere (C-%)      | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |

*Tabelle 7-31: 10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,23 – 4,5 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 250 K         |      |      |      |      |       |  |
|-------------------|------|------|------|------|-------|--|
| m Kat (g)         | 0,10 | 0,20 | 0,50 | 1,00 | 2,00  |  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25  |  |
| WHSV (g/(g*h))    | 2,50 | 1,25 | 0,50 | 0,25 | 0,12  |  |
| VWZ (s)           | 0,23 | 0,45 | 1,13 | 2,25 | 4,50  |  |
| X EtOH (C-%)      | 2,14 | 2,00 | 2,90 | 3,37 | 10,33 |  |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,03 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,42  |  |
| DEE (C-%)         | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,00 | 0,07  |  |
| ACN (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  |  |
| MEA (C-%)         | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,05 | 1,55  |  |
| DEA (C-%)         | 0,79 | 0,75 | 0,65 | 0,73 | 0,57  |  |
| TEA (C-%)         | 1,29 | 1,19 | 2,18 | 2,57 | 7,72  |  |
| Andere (C-%)      | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00  |  |

*Tabelle 7-32: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 483 K         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,01  | 0,01  | 0,03  | 0,05  | 0,20  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 49,94 | 24,97 | 9,99  | 4,99  | 1,25  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,011 | 0,023 | 0,056 | 0,113 | 0,450 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 0,03  | 2,17  | 5,17  | 12,20 | 13,40 | 21,49 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,03  | 0,29  | 0,56  | 1,17  | 0,95  | 2,33  |
| DEE (C-%)         | 0,00  | 0,00  | 0,01  | 0,12  | 0,01  | 0,10  |
| ACN (C-%)         | 0,00  | 0,41  | 1,53  | 4,80  | 4,69  | 7,09  |
| MEA (C-%)         | 0,00  | 0,00  | 1,09  | 2,47  | 4,80  | 7,80  |
| DEA (C-%)         | 0,00  | 0,75  | 0,44  | 0,75  | 0,57  | 0,65  |
| TEA (C-%)         | 0,00  | 0,72  | 1,33  | 1,89  | 1,57  | 2,16  |
| Andere (C-%)      | 0,00  | 0,00  | 0,20  | 1,00  | 0,83  | 1,36  |

*Tabelle 7-33: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 503 K         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,01  | 0,01  | 0,03  | 0,05  | 0,20  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 49,94 | 24,97 | 9,99  | 4,99  | 1,25  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,011 | 0,023 | 0,056 | 0,113 | 0,450 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 0,42  | 4,29  | 9,14  | 17,96 | 19,86 | 36,36 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,10  | 0,87  | 1,63  | 2,97  | 2,52  | 6,25  |
| DEE (C-%)         | 0,00  | 0,05  | 0,09  | 0,12  | 0,00  | 0,11  |
| ACN (C-%)         | 0,00  | 0,77  | 2,32  | 5,90  | 5,75  | 10,83 |
| MEA (C-%)         | 0,00  | 0,51  | 2,07  | 4,11  | 7,33  | 12,41 |
| DEA (C-%)         | 0,00  | 1,10  | 0,87  | 1,26  | 0,87  | 1,08  |
| TEA (C-%)         | 0,31  | 0,99  | 1,92  | 2,65  | 2,56  | 3,70  |
| Andere (C-%)      | 0,00  | 0,00  | 0,24  | 0,94  | 0,83  | 1,98  |

*Tabelle 7-34: 1 Mol.-% Pt/SiO<sub>2</sub> aus H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,01 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 523 K         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,01  | 0,01  | 0,03  | 0,05  | 0,20  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 49,94 | 24,97 | 9,99  | 4,99  | 1,25  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,011 | 0,023 | 0,056 | 0,113 | 0,450 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 1,85  | 7,78  | 13,95 | 25,95 | 28,85 | 54,08 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,32  | 2,20  | 3,74  | 6,92  | 6,01  | 14,94 |
| DEE (C-%)         | 0,00  | 0,13  | 0,10  | 0,15  | 0,04  | 0,12  |
| ACN (C-%)         | 0,00  | 1,11  | 2,72  | 6,13  | 6,32  | 12,21 |
| MEA (C-%)         | 0,00  | 1,00  | 3,00  | 5,97  | 9,68  | 16,17 |
| DEA (C-%)         | 1,02  | 1,66  | 1,36  | 1,88  | 1,26  | 1,68  |
| TEA (C-%)         | 0,52  | 1,63  | 2,77  | 4,08  | 4,73  | 6,99  |
| Andere (C-%)      | 0,00  | 0,06  | 0,25  | 0,81  | 0,81  | 1,96  |

*Tabelle 7-35: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 483 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 483 K         |        |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,00   | 0,01  | 0,05  | 0,10  | 0,20  | 0,30  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25   | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 249,71 | 49,94 | 4,99  | 2,50  | 1,25  | 0,83  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,002  | 0,011 | 0,113 | 0,225 | 0,450 | 0,675 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 2,48   | 4,38  | 20,33 | 24,96 | 46,01 | 66,80 | 76,59 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,03   | 0,09  | 1,19  | 1,46  | 1,59  | 1,85  | 1,87  |
| DEE (C-%)         | 0,07   | 0,18  | 1,49  | 1,20  | 0,36  | 0,15  | 0,13  |
| ACN (C-%)         | 0,00   | 0,58  | 5,11  | 7,11  | 17,86 | 28,34 | 33,95 |
| MEA (C-%)         | 0,00   | 0,00  | 0,92  | 1,97  | 8,01  | 15,88 | 21,13 |
| DEA (C-%)         | 1,59   | 1,72  | 3,83  | 3,99  | 2,01  | 1,25  | 1,00  |
| TEA (C-%)         | 0,78   | 1,52  | 5,39  | 5,89  | 7,73  | 8,48  | 6,70  |
| Andere (C-%)      | 0,00   | 0,29  | 2,41  | 3,34  | 8,46  | 10,84 | 11,81 |

*Tabelle 7-36: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 503 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 503 K         |        |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,00   | 0,01  | 0,05  | 0,10  | 0,20  | 0,30  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25   | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 249,71 | 49,94 | 4,99  | 2,50  | 1,25  | 0,83  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,002  | 0,011 | 0,113 | 0,225 | 0,450 | 0,675 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 3,66   | 7,02  | 30,82 | 37,96 | 62,73 | 80,02 | 84,84 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,17   | 0,30  | 3,65  | 4,35  | 4,72  | 5,48  | 5,87  |
| DEE (C-%)         | 0,11   | 0,31  | 3,04  | 2,10  | 0,44  | 0,17  | 0,11  |
| ACN (C-%)         | 0,00   | 0,89  | 5,90  | 7,91  | 18,05 | 24,40 | 26,99 |
| MEA (C-%)         | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 1,73  | 10,55 | 18,28 | 22,63 |
| DEA (C-%)         | 2,33   | 3,02  | 5,79  | 6,04  | 2,71  | 1,79  | 1,54  |
| TEA (C-%)         | 1,02   | 2,33  | 9,52  | 11,68 | 18,99 | 22,32 | 20,36 |
| Andere (C-%)      | 0,03   | 0,17  | 2,92  | 4,15  | 7,26  | 7,59  | 7,34  |

*Tabelle 7-37: 1 Mol.-% Pt/10 Mol.-% Co/SiO<sub>2</sub> aus  
H<sub>2</sub>[PtCl<sub>2</sub>] × 6 H<sub>2</sub>O und CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O,  
(P = 1,2 bar, T = 523 K t = 0,002 – 1,125 s,  
EtOH : NH<sub>3</sub> : H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 1 : 3 : 6 : 34)*

| T = 523 K         |        |       |       |       |       |       |       |
|-------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| m Kat (g)         | 0,00   | 0,01  | 0,05  | 0,10  | 0,20  | 0,30  | 0,50  |
| m EtOH (g/h)      | 0,25   | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| WHSV (g/(g*h))    | 249,71 | 49,94 | 4,99  | 2,50  | 1,25  | 0,83  | 0,50  |
| VWZ (s)           | 0,002  | 0,011 | 0,113 | 0,225 | 0,450 | 0,675 | 1,125 |
| X EtOH (C-%)      | 5,23   | 11,13 | 46,03 | 52,56 | 75,43 | 92,35 | 94,20 |
| Acetaldehyd (C-%) | 0,44   | 0,75  | 9,70  | 11,18 | 12,12 | 14,41 | 14,80 |
| DEE (C-%)         | 0,20   | 0,54  | 5,28  | 3,36  | 0,50  | 0,14  | 0,09  |
| ACN (C-%)         | 0,00   | 1,31  | 5,32  | 6,14  | 10,80 | 12,77 | 14,59 |
| MEA (C-%)         | 0,00   | 0,00  | 0,00  | 1,01  | 9,73  | 16,80 | 19,88 |
| DEA (C-%)         | 3,09   | 4,61  | 7,62  | 7,62  | 2,94  | 1,89  | 1,67  |
| TEA (C-%)         | 1,38   | 3,65  | 15,41 | 20,33 | 35,62 | 43,30 | 40,12 |
| Andere (C-%)      | 0,12   | 0,26  | 2,70  | 2,93  | 3,72  | 3,04  | 3,06  |

### **Zusammenstellung der wichtigsten katalytischen Ergebnisse zu Kapitel 4.4 Hydroaminierung von Ethylenglykol**

Zu 4.4.3 Hydroaminierung von Ethylenglykol in der Gasphase

*Tabelle 7-38: Produktspektrum der heterogen katalysierten Gasphasenumsetzung von Ethylenglykol in Wasserstoff*

| Retentionszeit (min) | Molekulargewicht | Gehalt (%) | Verbindung  |
|----------------------|------------------|------------|-------------|
| 10,16                | 44               | < 1        | Acetaldehyd |
| 10,8                 | 32               | 8,6        | Methanol    |
| 12,7                 | 46               | 82,6       | Ethanol     |
| 12,9                 | 58               | 1,6        | Aceton      |
| 13,4                 | 60               | < 1        | Isopropanol |
| 14,3                 | 60               | 1,6        | Propanol    |
| 14,8                 | 60               | 3,0        | Essigsäure  |
| 16,5                 | 76               | < 1        | Ethen       |

*Tabelle 7-39: Produktspektrum der heterogen katalysierten Gasphasenhydroaminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak im Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch*

| Retentionszeit (min) | Molekulargewicht | Gehalt (%) | Verbindung   |
|----------------------|------------------|------------|--|
| 5,0                  | 17               | 2          | Ammoniak   |
| 8,8 – 11,2           | 18               | < 1        | Wasser   |
| 10,2                 | 44               | < 1        | Acetaldehyd  |
| 10,8                 | 32               | 4,0        | Methanol   |
| 12,6                 | 46               | 8,0        | Ethanol  |
| 14,1                 | 71               | 1,0        | Ethylisocyanat (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NCO) oder N-Verbindung (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N), Aziridinethanol (C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO) |
| 14,5                 | 73               | < 1        | Methylethylamin  |
| 14,8                 | 60               | 4,0        | Essigsäure   |
| 15,2                 | 73               | < 1        | Diethylamin  |
| 16,2                 | 62               | 77,0       | Ethylenglykol  |
| 16,73                | 59               | 2,0        | Acetamid   |
| 17,2                 | 73               | < 1        | N-Methylacetamid   |
| 17,85                | 87               | 1,0        | N-Ethylacetamid  |
| 18,0                 | 115              | < 1        | Pyrazolderivat C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> )   |

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Oldenburg, 17. November 2001

Ute Freese

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Ute Freese  
Geburtsdatum: 5. April 1969  
Geburtsort: Emden

## Schulbildung

August 1975 – Juli 1985  
Inselschule Juist  
Abschluss: Erweiterter  
Sekundarabschluss I  
August 1985 – Juni 1990  
Ulrichsgymnasium Norden  
Abschluss: Abitur

## Hochschulbildung

Oktober 1990 – Mai 1997  
Immatrikulation an der Carl  
von Ossietzky Universität  
Oldenburg im Studienfach  
Chemie  
September 1993  
Diplomvorprüfung  
Juni 1996  
Diplomhauptprüfung  
Juli 1996 – Mai 1997  
Diplomarbeit im Fachbereich  
der Technischen Chemie an der  
Universität Oldenburg

## Promotion

Seit Juli 1997  
Promotion im Fachbereich  
der Technischen Chemie an  
der Universität Oldenburg

Oldenburg, 17. November 2001