



Studiengang Diplomchemie

Diplomarbeit

Heterogen-katalysierte Hydroaminierung von Ethanol

vorgelegt von Andreas Karl Rausch

Erster Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Frank Rößner, Universität Oldenburg

Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Eric van Steen, Universität Kapstadt

Oldenburg, den 14. August 2003

Danksagung

Die Entstehung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung zahlreicher Menschen nicht möglich gewesen. Ihnen allen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Herrn Professor Frank Rößner danke ich für die Überlassung des Themas, die ständige Diskussionsbereitschaft und das hohe Interesse am Gelingen dieser Arbeit. Besonders danke ich ihm dafür, dass er es mir ermöglicht hat, Untersuchungen am Department for Chemical Engineering an der Universität von Kapstadt durchzuführen.

Herrn Professor Eric van Steen danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe in Kapstadt und die Bereitschaft zur Begutachtung dieser Arbeit. Seine Anregungen und seine umfassende Übersicht des Themengebietes waren mir stets eine wertvolle Hilfe.

Der Arbeitsgruppe Technische Chemie II der Universität Oldenburg danke ich für viele anregende Gespräche und gesellige Stunden. Frau Dipl.-Chem. Edith Schneider, Herrn Dipl.-Chem. Arne Kuhlmann und Herrn Frank Rolfes-Busch danke ich für die Einweisung in die Anlage zur Gasphasenhydroaminierung und ihre Hilfe bei deren Umgestaltung.

Allen Mitarbeitern der Catalysis Research Unit des Department for Chemical Engineering der Universität Kapstadt danke ich für die freundliche Aufnahme und die ständige Hilfsbereitschaft. Besonders möchte ich Frau Elvera Viljoen, Herrn Lucrécio Biquiza und Herrn Dr. Michael Claeys für die Einarbeitung in experimentelle und analytische Methoden an der Universität Kapstadt danken. Herrn Dipl.-Chem. Walter Böhringer danke ich dafür, dass ich stets auf seine Erfahrungen zurückgreifen durfte.

Meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Freundin Lena Fischer gilt besonderer Dank für den Rückhalt und die Unterstützung, die ich während meines Studiums erfahren durfte, sowie für ihre Geduld und Liebe.

Dem Internationalen Büro des BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung meines Aufenthalts in Kapstadt. Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für das gewährte Stipendium.

Acknowledgements

The completion of this thesis would not have been possible without the support of numerous people. I would like to use this opportunity to thank all of them.

I would like to thank Professor Frank Rößner for the specification of the research topic, his permanent readiness for discussion and his great interest in the success of this work. I thank him especially for realising my research work at the University of Cape Town.

I would like to thank Professor Eric van Steen for taking me in his research group in Cape Town and his willingness to appraise this thesis. His encouragement and his broad overview over the topic were always an invaluable help to me.

I would like to thank the members of the group Technische Chemie II of the University of Oldenburg for many inspiring talks and social hours. Special thanks are due to Mrs. Dipl.-Chem. Edith Schneider, Mr. Dipl.-Chem. Arne Kuhlmann and Mr. Frank Rolfes-Busch for introducing me to the gasphase amination apparatus and for their support while rearranging it.

I would like to thank all members of the Catalysis Research Unit of the Department for Chemical Engineering of the University of Cape Town for their warm welcome and their continuous helpfulness. In particular I would like to thank Mrs. Elvera Viljoen, Mr. Lucrécio Biquiza and Dr. Michael Claeys for their instruction on how to operate both the experimental and analytical equipment at the University of Cape Town. I thank Mr. Walter Böhringer, for allowing me to call on his great experience whenever needed.

Lastly a special word of thank to my parents, my brother and sister and my partner Lena Fischer for the backing and the support which I experienced during the course of my studies and for their patience and love.

I would like to thank the International Bureau of the Federal Ministry of Education and Research for the financial support for my stay in Cape Town and I am grateful for the scholarship from the German National Academic Foundation.

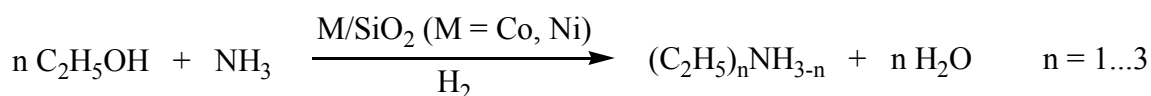
Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	LITERATURÜBERSICHT.....	3
2.1	EIGENSCHAFTEN VON AMINEN.....	3
2.2	ANWENDUNG UND HERSTELLUNG VON AMINEN.....	4
2.3	THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN.....	7
2.4	REAKTIONSMECHANISMUS DER HYDROAMINIERUNG.....	11
2.4.1	<i>Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen.....</i>	<i>11</i>
2.4.2	<i>Entstehung von Nebenprodukten.....</i>	<i>17</i>
2.4.3	<i>Einfluss des molaren Eduktverhältnisses.....</i>	<i>19</i>
2.4.4	<i>Einfluss der Temperatur.....</i>	<i>19</i>
2.4.5	<i>Einfluss von Wasserstoff auf die Produktverteilung.....</i>	<i>22</i>
2.4.6	<i>Einfluss der Raumgeschwindigkeit bzw. der Kontaktzeit.....</i>	<i>23</i>
2.5	KATALYSATORDEAKTIVIERUNG.....	25
2.6	KOBALT ALS KATALYSATOR IN DER FISCHER-TROPSCH-SYNTHESE....	27
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	29
3.1	KATALYSATORPRÄPARATION.....	29
3.2	VERSUCHSAUFBAUTEN UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	30
3.2.1	<i>Integrale durchflussreaktor.....</i>	<i>30</i>
3.2.2	<i>Flüssigphasenhydroaminierung im Autoklaven.....</i>	<i>32</i>
3.3	ANALYTIK UND AUSWERTUNG.....	34
3.4	REPRODUZIERBARKEIT DER MESSWERTE.....	40

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	42
4.1	HYDROAMINIERUNG VON ETHANOL IN DER GASPHASE.....	42
4.1.1	<i>Produkte und deren Ausbeuten.....</i>	42
4.1.2	<i>Katalysatordeaktivierung.....</i>	44
4.1.3	<i>Einfluss der Temperatur.....</i>	46
4.1.4	<i>Geschwindigkeits- und umsatzlimitierende Prozesse.....</i>	49
4.1.5	<i>Einfluss des Wasserstoffanteils.....</i>	51
4.1.6	<i>Einfluss des Ammoniakanteils.....</i>	54
4.1.7	<i>Verhalten bei niedrigen Verweilzeiten.....</i>	55
4.2	HYDROAMINIERUNG VON ETHANOL IN DER FLÜSSIGPHASE.....	58
4.2.1	<i>Vergleich von Gas- und Flüssigphasenreaktionen.....</i>	58
4.2.2	<i>Einfluss des Wasserstoffpartialdruckes.....</i>	59
4.2.3	<i>Einfluss der Temperatur.....</i>	64
4.2.4	<i>Bildung von Kohlenwasserstoffen.....</i>	67
5	ZUSAMMENFASSUNG.....	69
	SYNOPSIS.....	71
6	LITERATUR.....	73
7	ANHANG.....	77
7.1	BERECHNUNGEN.....	77
7.2	MESSERGESBNISSE.....	88
	SELBSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG.....	98

1 Einleitung

Ethylamine stellen wichtige Zwischen- und Endprodukte der chemischen Industrie dar und auf Grund ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten sind Produktionsverfahren zu ihrer Herstellung bereits etabliert. Eine Vielzahl von Herstellungsmöglichkeiten wurden auf ihre technische Anwendbarkeit hin untersucht [1, 2]. Eine dieser Möglichkeiten ist die so genannte **Hydroaminierung**. Als Hydroaminierung wird die Reaktion eines Alkohols mit Ammoniak oder Amin an einem heterogenen Metallkatalysator unter Wasserstoffatmosphäre bezeichnet, wobei in der vorliegenden Arbeit speziell die Reaktion von Ethanol und Ammoniak zu Ethylaminen behandelt wird.



Der Mechanismus dieser Reaktion ist seit langem Gegenstand der Diskussion. So wurde bereits 1939 von Schwoegler und Adkins ein Mechanismus vorgeschlagen [3], der nach weiteren Arbeiten von Baiker *et al.* im Wesentlichen bestätigt wurde [4, 5]. Weiterführende Ergebnisse, die sich nicht unmittelbar mit diesem Mechanismus erklären lassen, wurden von Jones *et al.* bei Experimenten mit isotoopenmarkierten Verbindungen [6], von Sewell bei Untersuchungen zum Wasserstoffeinfluss [7, 8] und von Freese in Messungen bei kurzen Kontaktzeiten [9] gefunden. Darüber hinaus stehen Freeses Resultate, die in der Gasphase erhalten wurden im Gegensatz zu denen, die Biquiza in der Flüssigphase gefunden hat [10].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einen Beitrag zu einem besseren Verständnis der Hydroaminierung von Ethanol zu liefern. Dabei soll die Reaktion von Ethanol mit Ammoniak an einem SiO₂-geträgerten Kobaltkatalysator sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase untersucht werden. Durch Variation der Parameter Wasserstoffpartialdruck, Ammoniakpartialdruck, Temperatur und Kontaktzeit über ein möglichst weites Intervall sollen zunächst die schon dokumentierten Daten zur Hydroaminierung nachvollzogen werden

und schließlich neue Daten gewonnen werden, um die Vorstellung stützen, dass die Bildung der Ethylamine nach einem konsekutiven Mechanismus erfolgt.

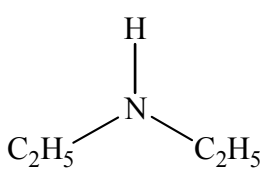
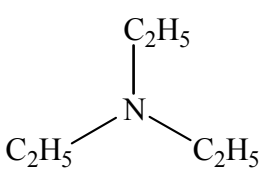
Schlussfolgerungen bezüglich des Mechanismus können auf Grund der beobachteten Produktverteilungen und der auftretenden Nebenprodukte gezogen werden. Insbesondere der Vergleich der Produktspektren aus Gas- und Flüssigphasenreaktion soll Aufschluss darüber geben, ob die Hydroaminierung in beiden Phasen nach dem gleichen Mechanismus abläuft und in wie weit die Ergebnisse der Gasphasenexperimente Schlüsse auf die Flüssigphasenreaktion zulassen.

2 Literaturübersicht

2.1 Eigenschaften von Aminen

Ethylamine sind Beispiele für Alkylamine, die Derivate des Ammoniaks darstellen, in denen ein, zwei oder alle drei Wasserstoffatome durch eine gesättigte Kohlenwasserstoffkette ersetzt sind. Dadurch ergeben sich primäre, sekundäre und schließlich tertiäre Amine, deren Alkylketten unterschiedlich lang sein können. Die leichten Alkylamine, insbesondere die mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen, sind giftige, farblose Gase oder Flüssigkeiten, die hochentzündlich und von unangenehmen Geruch sind. Die niederen Alkylamine sind ebenso wie Ammoniak aufgrund ihres ungepaarten Elektronenpaars gute Basen und reaktive Nucleophile. Sowohl Basizität als auch Nucleophilie steigen mit der Anzahl der Alkyl-Substituenten. Sind jedoch die Alkylreste sterisch besonders anspruchsvoll, so können Basizität und Nucleophilie der höhersubstituierten Amine geringer sein, als die der Amine mit weniger Alkylketten. Tabelle 2.1-1 stellt einige physikalischen Eigenschaften der Ethylamine zusammen [1].

Tabelle 2.1-1: Physikalische Eigenschaften und Basizität der Ethylamine

	Monoethylamin	Diethylamin	Triethylamin
	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$		
Schmelzpunkt in °C	- 81 °C	- 50 °C	- 115 °C
Siedepunkt in °C	16,6 °C	55,5 °C	88,8 °C
pK _B -Wert	3,25	3,89	3,24

2.2 Anwendung und Herstellung von Aminen

Alkylamine finden in der chemischen Industrie eine breite Anwendung in der Produktion von Zwischen- und Endprodukten. Weltweit wurden im Jahr 2001 über 800 000 t Methylamine produziert, und die Kapazität für andere Alkylamine ($C_2 - C_4$) betrug 400 000 t pro Jahr [2]. Monoethylamin wird vor allem zur Herstellung von Herbiziden wie Atrazin und Simetryn aber auch als Katalysator zur Herstellung von Polyurethanschaum verwendet. Diethylamin wird in der Synthese von Korrosionsschutzmitteln, Farbstoffen, Polymerisationsbeschleunigern und auch zur Herstellung von Medikamenten eingesetzt. So ist Diethylamin Grundstoff zur Herstellung der Anästhetika Xylokain, Prokain und Novokain. Auch N,N-Diethyl-*m*-toluamid (DEET), bis heute eines der wirksamsten Insektenabwehrmittel, wird auf der Basis von Diethylamin hergestellt. Triethylamin wird in der pharmazeutischen Industrie zum Beispiel in der Synthese der Antibiotika Penicillin und Ampicillin eingesetzt. Als weitere Anwendungsgebiete sind die Produktion von Herbiziden und Korrosionsschutzmitteln zu nennen [1].

Die Herstellung von Aminen aus Ammoniak und Alkoholen an einem Metallkatalysator wurde erstmals 1909 von Sabatier und Mailhe beschrieben [11]. Heute werden zu ihrer technischen Herstellung folgenden Prozesse angewandt [1]:

1. **Säurekatalysierte Aminierung:** Umsetzung eines Alkohols mit Ammoniak oder einem Amin über einem sauren Katalysator.
2. **Hydroaminierung:** Reaktion eines Alkohols mit Ammoniak oder einem Amin über einem Metallkatalysator oder einem geträgerten Metallkatalysator in wasserstoffhaltiger Atmosphäre.
3. **Reduktive Aminierung:** Reaktion eines Ketons oder eines Aldehyds mit Ammoniak oder einem Amin über einem Hydrierkatalysator.
4. **Alken-Aminierung:** Reaktion eines Alkens mit Ammoniak oder einem Amin.
5. **Aminierung von Halogenkohlenwasserstoffen:** Reaktion eines Alkylhalogenids mit Ammoniak oder einem Amin.
6. **Ritter Reaktion:** Reaktion von Cyanwasserstoff mit einem Alkohol oder Alken in saurem Medium zu einem sekundären oder tertiären Amin.
7. **Nitril-Reduktion:** Reaktion eines Nitrils mit Wasserstoff über einem Hydrierkatalysator.

Abbildung 2.2-1 stellt die Edukte der einzelnen Verfahren zusammen und Abbildung 2.2-2 zeigt den Anteil der Prozesse an der Weltjahresproduktion an Aminen von 1988.

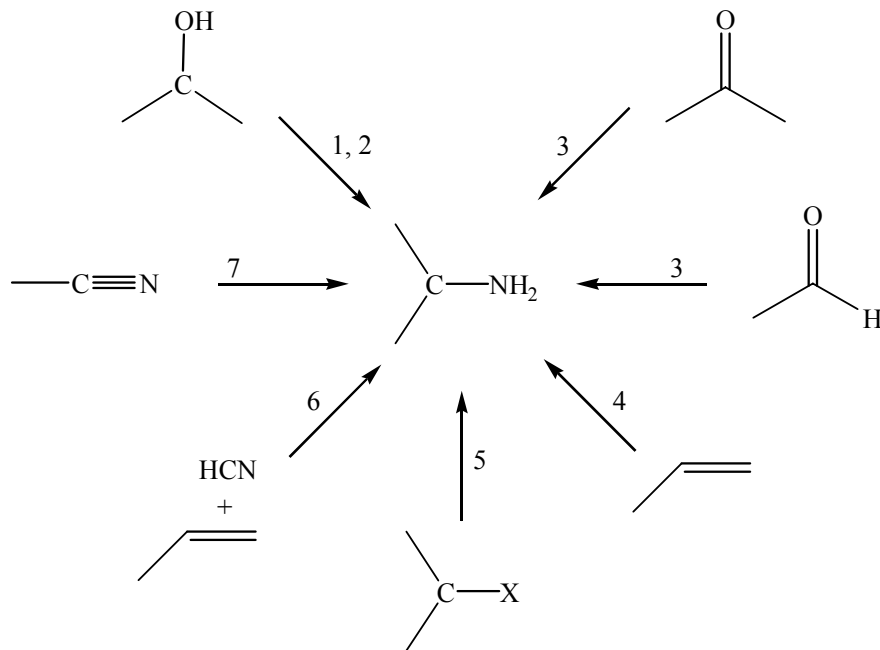


Abbildung 2.2-1: Technisch angewandte Reaktionen zur Aminsynthese

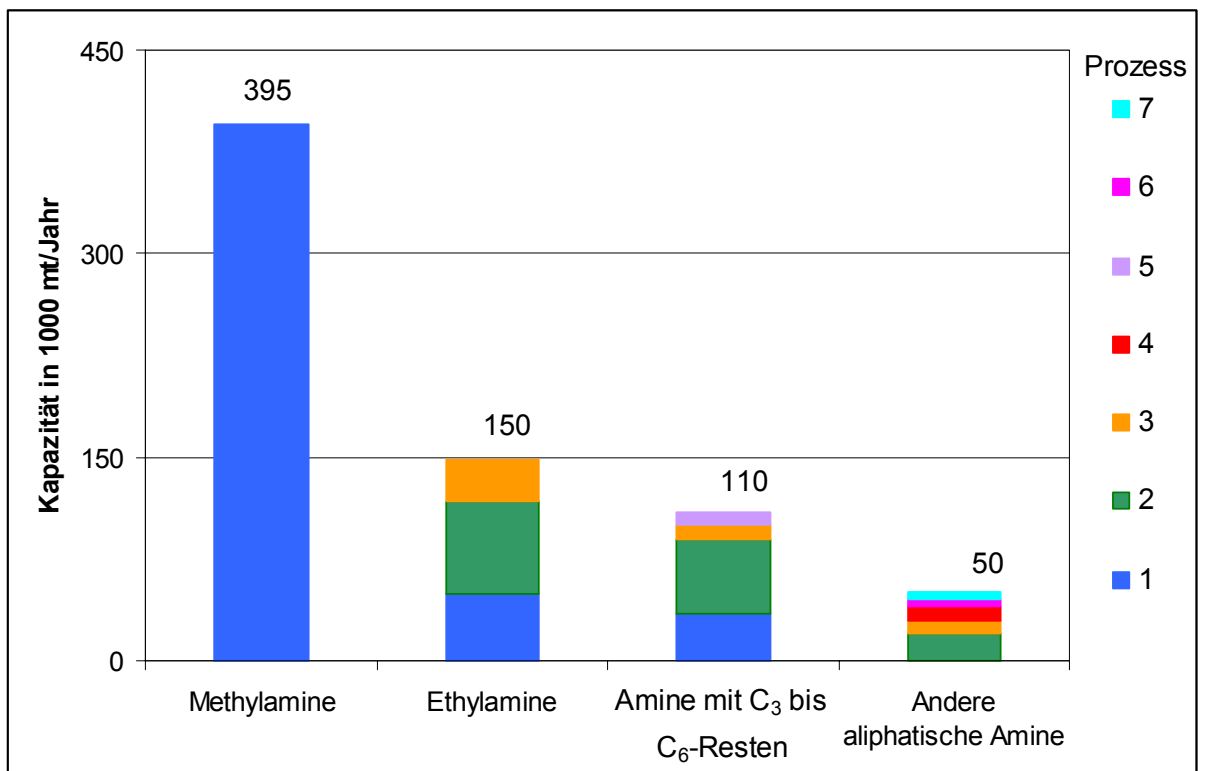


Abbildung 2.2-2: Anteil der verschiedenen Herstellungsprozesse an der Aminproduktion [1]

Die auf Substitutionsreaktionen basierenden Verfahren (1, 2, 5) stellen den mengenmäßig größten Anteil. Die indirekten Methoden (3, 7) gehen von einer relativ hoch veredelten Vorstufe aus, während die Umsetzung von Olefinen (4, 6) die atomökonomischste Methode der Aminsynthese darstellt [12].

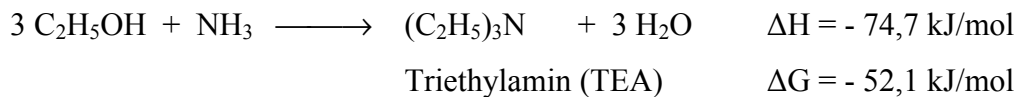
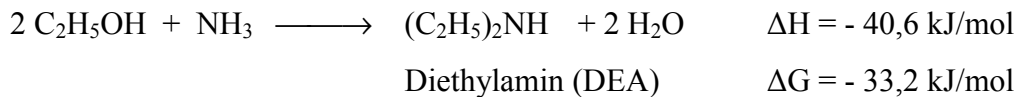
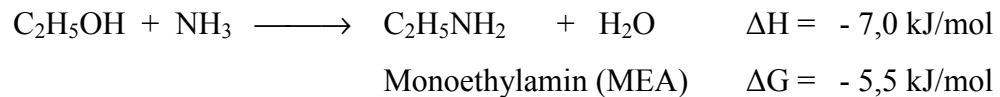
Die Verwendung saurer Katalysatoren gemäß Prozess 1 ist auf kurzkettige Alkohole beschränkt und wird insbesondere bei der Aminierung von Methanol angewandt. Bei längerkettigen Alkoholen dominiert dagegen die Dehydratisierung zum Olefin gegenüber der Aminierungsreaktion.

Höhere Alkohole werden daher an Metallkatalysatoren unter Wasserstoffatmosphäre mit Ammoniak oder Aminen umgesetzt. Diese Reaktion wurde in früherer Literatur oft als Reduktive Aminierung bezeichnet [1, 4, 8]. Diese Bezeichnung ist nicht korrekt, da keine Reduktion während der Bruttoreaktion stattfindet. Da jedoch die Anwesenheit von Wasserstoff zum Durchführen der Reaktion zwingend erforderlich ist, soll die Reaktion in der vorliegenden Arbeit als **Hydroaminierung** bezeichnet werden. Dieser Begriff wurde auch schon für die Alkenaminierung verwendet [12], wobei hier elementarer Wasserstoff gar nicht zum Einsatz kommt, sondern sich das „Hydro“ auf das Wasserstoffatom bezieht, dass von dem Ammoniak bzw. dem Amin auf die Doppelbindung des Alkens übertragen wird.

Als Katalysatoren kommen überwiegend geträgerte Metallkatalysatoren zum Einsatz, wobei Kupfer und die Metalle der achten Nebengruppe wie Kobalt, Eisen, Nickel und Palladium für die Reaktion am besten geeignet sind. Ein Vorteil des Kupfers besteht darin, dass unter Aminierungsbedingungen keine C-C-Bindungsspaltung erfolgt [4, 13]. Als Trägermaterial wird für Aminierungsreaktionen γ -Al₂O₃ oder SiO₂ verwendet.

2.3 Thermodynamische Betrachtungen

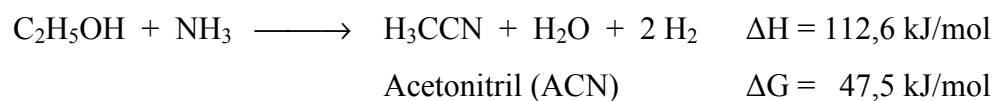
Die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak führt unter Kondensation unter Wasserbildung zu den gewünschten Aminen Monoethylamin (MEA), Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA). Wie aus den Standardreaktionsenthalpien und freien Standardreaktionsenthalpien hervorgeht, ist die Bildung der Amine thermodynamisch begünstigt, wobei die Bildungsreaktionen der höheralkylierten Amine deutlich stärker exotherm und exergonisch sind.



Dies hat zur Folge, dass mit steigender Temperatur die Bildung von MEA begünstigt ist, während DEA und TEA bei niedrigeren Temperaturen höhere Selektivitäten aufweisen. Abbildung 2.3-1 zeigt die Gleichgewichtsverteilung zwischen den drei Ethylaminen als Funktion der Temperatur. Der Ethanolumsatz beträgt bei 423 K 99,6 % und sinkt bis 573 K leicht auf 97 %²⁻¹.

Bei der Berechnung wurde von einer konsekutiven Bildung der Ethylamine in der Gasphase ausgegangen und von den in der vorliegenden Arbeit angewandten Reaktionsbedingungen von einem Ethanol-Partialdruck von 2,3 kPa, einem Ammoniak-Partialdruck von 7 kPa und einem Gesamtdruck von 100 kPa.

Eine während der Hydroaminierung auftretende Nebenreaktion ist die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak zu Acetonitril (Reaktion 2.3-1). Diese Reaktion ist endotherm und bei Normalbedingungen exergonisch und gewinnt erst bei hohen Temperaturen an Bedeutung.



²⁻¹ Berechnung siehe Kapitel 7.1.1

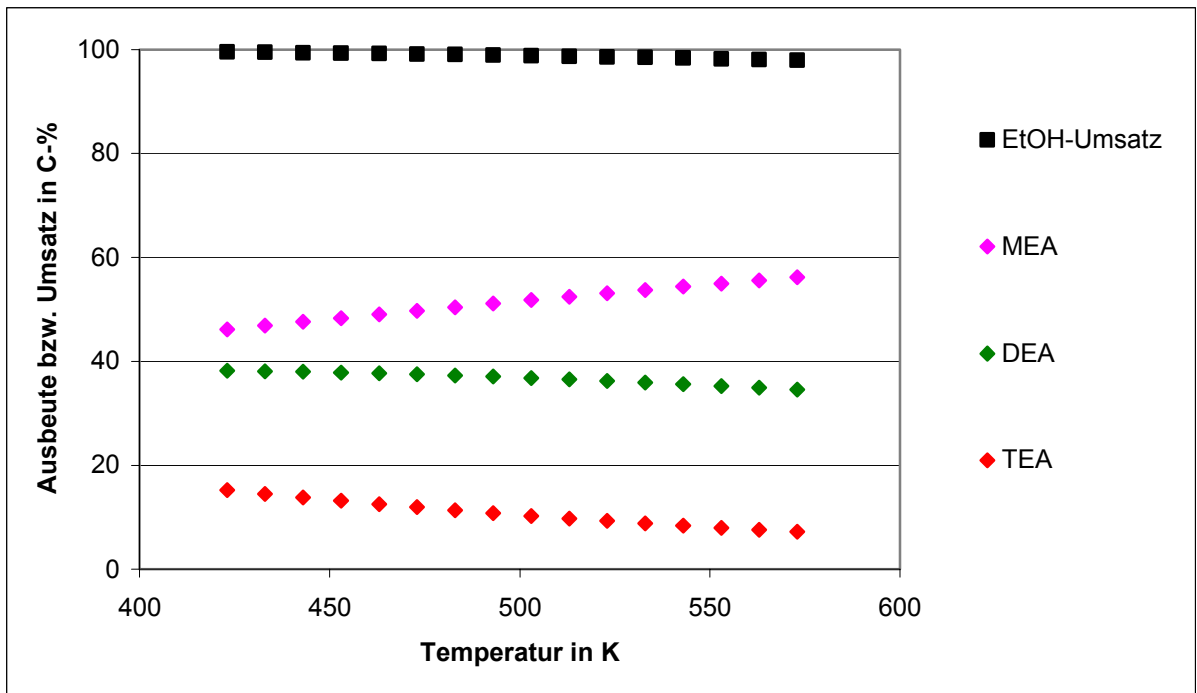


Abbildung 2.3-1: Gleichgewichtsverteilung der Amine als Funktion der Temperatur²⁻¹

In Abbildung 2.3-2 sind die Gleichgewichtsausbeuten unter Berücksichtigung von Acetonitril in Abwesenheit von Wasserstoff dargestellt, und Abbildung 2.3-3 zeigt die Gleichgewichtsausbeuten von Acetonitril in Abhängigkeit des Wasserstoffanteils in der Eduktmischung.

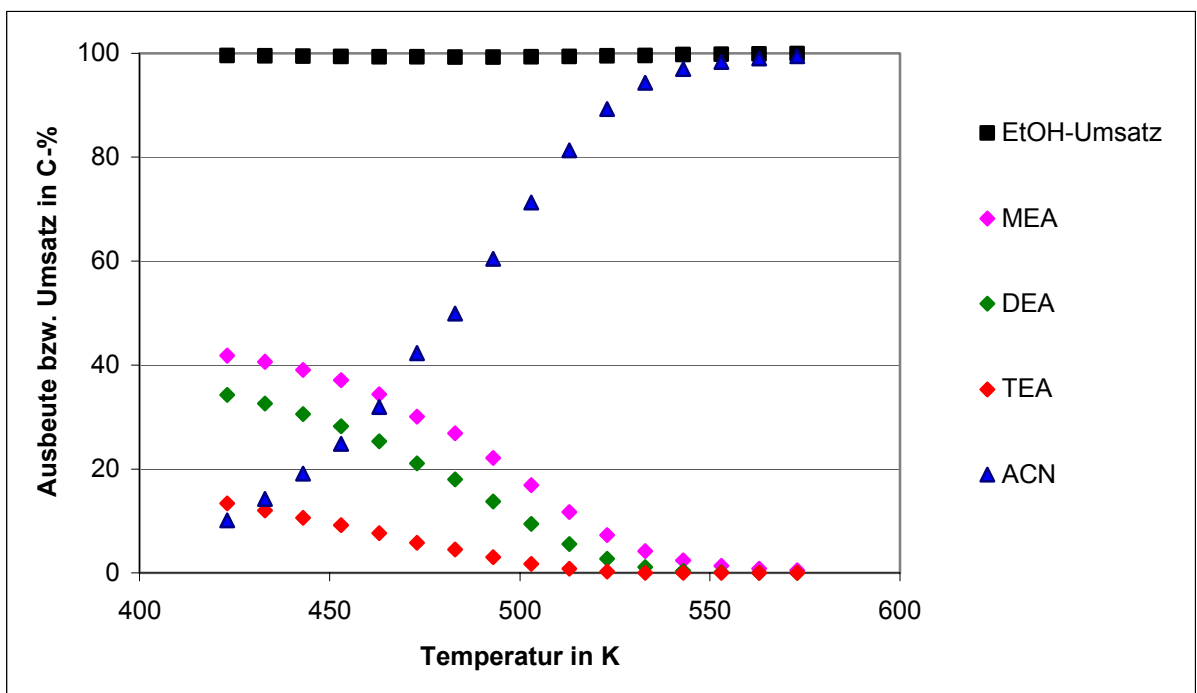


Abbildung 2.3-2: Gleichgewichtsverteilung unter Berücksichtigung von Acetonitril in Abwesenheit von Wasserstoff²⁻¹

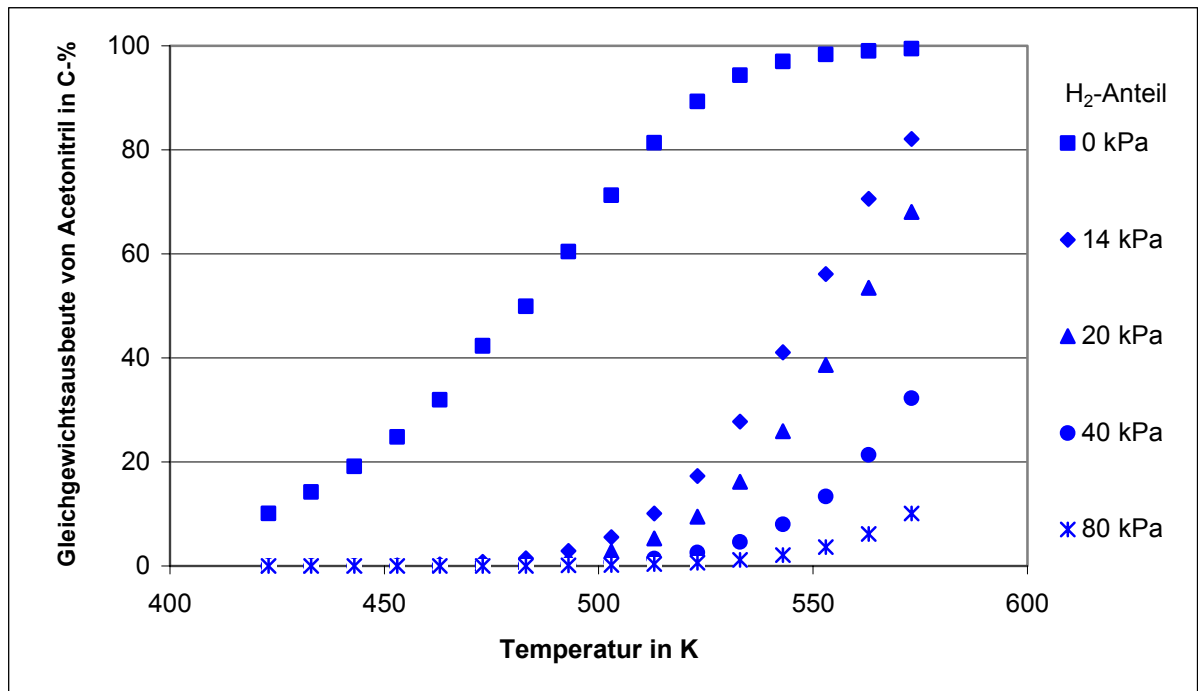


Abbildung 2.3-3: Gleichgewichtsausbeute von Acetonitril in Abhängigkeit des Wasserstoffpartialdrucks bei 100 kPa Gesamtdruck ²⁻¹

Je höher der Wasserstoffanteil im Eduktgemisch gewählt wird, desto höher ist die Temperaturen bei der Acetonitril entsteht. Beträgt die Acetonitrilausbeute noch 0 C-%, so sind die Aminausbeuten identisch mit denen in Abbildung 2.3-1.

Veefkind und Lercher berücksichtigten neben der Aminbildung auch die Entstehung von Ethen, und berechneten für den Temperaturbereich von 550 bis 750 K, dass die Ethenausbeute gegenüber den Aminausbeuten deutlich überwiegt [14]. Abbildung 2.3-4 verdeutlicht, dass die Bildung von Ethen aus Ethanol bei hohen Temperaturen thermodynamisch stark begünstigt ist.

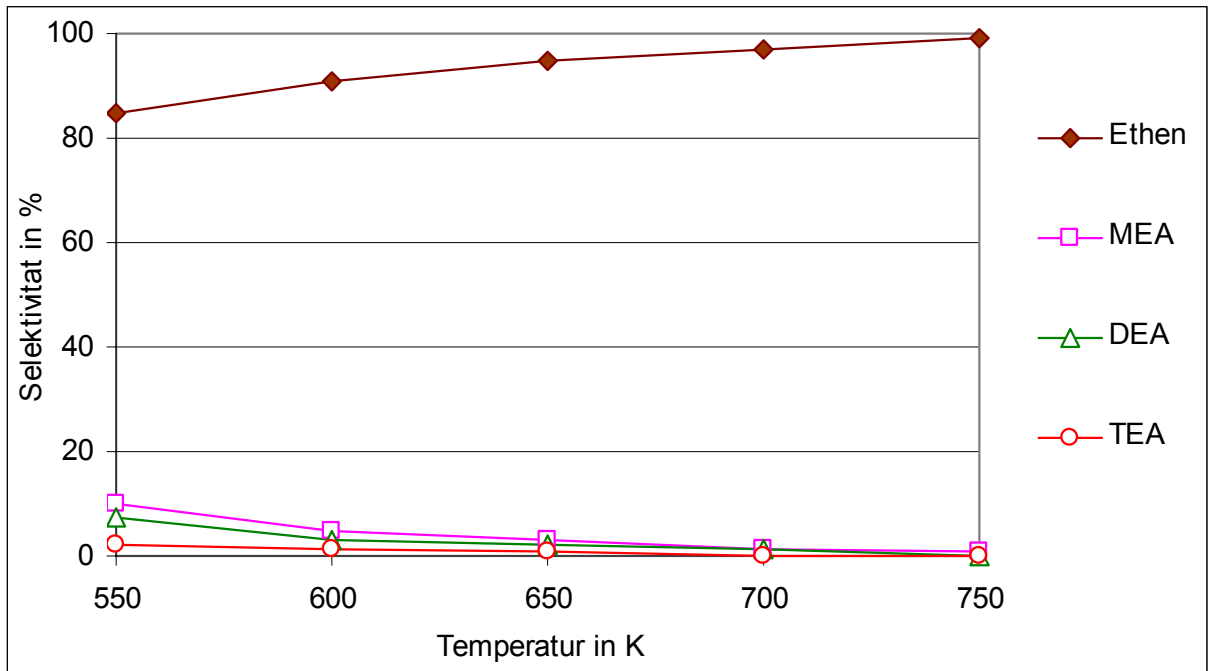


Abbildung 2.3-4: Gleichgewichtsverteilung unter Berücksichtigung von Ethen [14]

Biquiza berechnete die Gleichgewichtsverteilung der Ethylamine in einer Flüssigphasenreaktion, ausgehend von einem Ethanol zu Ammoniak-Verhältnis von 2 : 1 [10]. Tabelle 2.3-1 gibt die Ethylaminausbeuten und den Gleichgewichtsumsatz für verschiedene Temperaturen und Wasserstoffpartialdrücke wieder.

Tabelle 2.3-1: Gleichgewichtsausbeuten und –umsätze in der Flüssigphase in mol-% [10]

p(H ₂) in MPa	0	0,1	0,5	1			3	6
T in K	473,15	473,15	473,15	423,15	473,15	523,15	473,15	473,15
Y(MEA)	39,2	39,1	39,1	39,1	39,0	39,2	39,1	39,4
Y(DEA)	18,7	18,6	18,6	18,8	18,6	18,4	18,7	18,7
Y(TEA)	7,67	7,70	7,70	7,77	7,70	7,20	7,70	7,57
X(EtOH)	99,5	99,4	99,4	99,9	99,3	97,6	99,5	99,5

2.4 Reaktionsmechanismus der Hydroaminierung

2.4.1 Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen

Die Mechanismen, die heute für die metallkatalysierte Hydroaminierung von Alkoholen diskutiert werden, beruhen alle auf der Annahme, dass die Bildung der Amine konsekutiv, also schrittweise, erfolgt und dass der erste Schritt der Reaktion die Abstraktion des α -Wasserstoffatoms des Alkohols darstellt. Für andere generelle Mechanismen, die zum Beispiel die Bildung eines Alkens durch Dehydratisierung des Alkohols beinhalten, wie es Popov 1952 vorschlug [15], gibt es keine Befunde jüngerer Datums.

Die Grundlage für die heute am meisten verbreitete Vorstellung legten Schwoegler und Adkins 1939 [3]. Ausgehend von der Beobachtung, dass zwar primäre und sekundäre Alkohole mit Ammoniak oder mit Aminen an Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren zu Aminen reagieren, nicht aber tertiäre Alkohole, postulierten sie als ersten Reaktionsschritt die Dehydrierung des Alkohols am Katalysator zu einem Aldehyd oder Keton (I). Diese Carbonylverbindungen reagieren schnell mit Ammoniak oder Aminen (II), wobei für diesen Schritt ein Katalysatorkontakt nicht nötig ist. Die dabei unter Wasserabspaltung gebildeten Imine werden am Metallkatalysator zu den entsprechenden Aminen hydriert (III) (Abbildung 2.4-1).

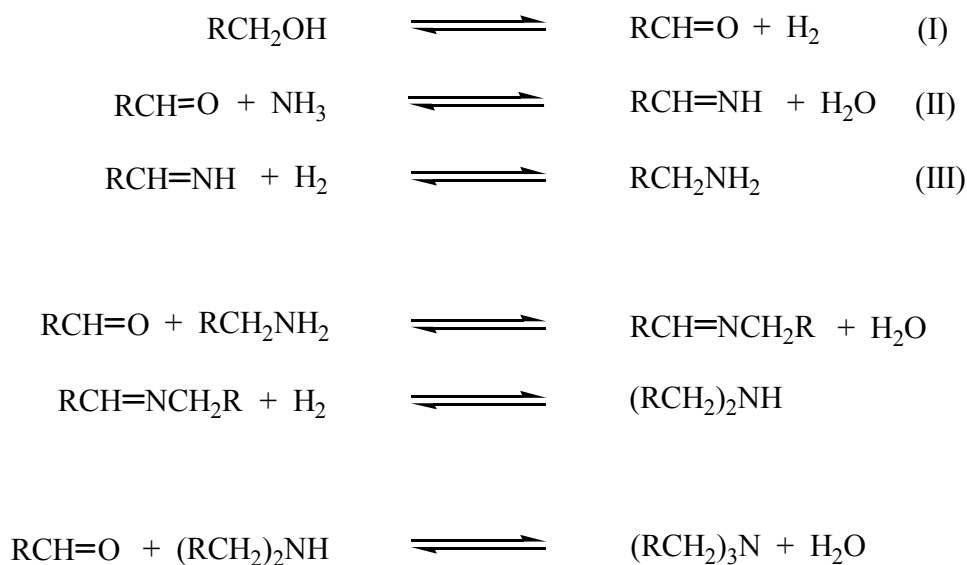


Abbildung 2.4-1: Reaktionsmechanismus nach Schwoegler und Adkins, 1939 [3]

Das sekundäre Amin wird über die gleichen drei Schritte gebildet. Nicht erklärt werden kann mit diesem Mechanismus die Bildung eines tertiärenamins, da die Reaktion eines Aldehyds mit einem sekundären Amin zu einem korrespondierenden Imin nicht möglich ist.

Baiker *et al.* [4] führten Anfang der achtziger Jahre Experimente zur Hydroaminierung von Oktanol und isotoopenmarkiertem Oktanol mit Dimethylamin an einem Cu/Al₂O₃-Katalysator in wasserstoffhaltiger Atmosphäre durch.

Beim Einsatz eines 1 : 1-Gemischs von n-Oktanol und α,α -Dideuterooktanol C₇H₁₅CD₂OH erhielt man bei etwa 20 % Umsatz ein Produktgemisch aus C₇H₁₅CD₂N(CH₃)₂, C₇H₁₅CHDN(CH₃)₂, und C₇H₁₅CH₂N(CH₃)₂ in einem Verhältnis von 0,0 : 1,0 : 1,9.

Das Resultat, das n-Oktanol 1,9mal schneller reagiert als α,α -Dideuterooktanol entspricht dem kinetischen Isotopeneffekt der Dehydrierung von Alkoholen und lässt darauf schließen, dass die α -H-Abstraktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt darstellt. Die Abwesenheit des dideutierten Produktes ist ein weiterer Hinweis darauf, dass eine α -H-Abstraktion wirklich stattfindet. Aufgrund dieses Ergebnisses und der Tatsache, dass der Aldehyd in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden kann, ist die Bildung eines Aldehyds als Zwischenprodukt anzunehmen.

Daraufhin setzten Baiker *et al.* [4] in einem weiteren Experiment dem Eduktgemisch der Reaktion Oktanol zu und beobachteten eine starke Verringerung des Alkoholumsatzes und der Aminausbeuten. Wäre Oktanol wirklich Zwischenprodukt der Reaktion, so wäre eine Erhöhung der Aminausbeuten zu erwarten gewesen. Der Aldehyd ist damit nur ein Nebenprodukt der Reaktion, das die Reaktion sogar inhibiert.

Weiter berichten Baiker *et al.* [4], dass die Bildung des Enamins in der Flüssigphasenreaktion beobachtet werden kann. Wird die Reaktion in der Gasphase durchgeführt, so kann das Enamin nicht beobachtet werden, was die Autoren auf das kleinere Verhältnis der Partialdrücke von Dimethylamin und Wasser in der Gasphase zurückführen.

Baiker *et al.* postulieren den in Abbildung 2.4-2 dargestellten Mechanismus [4].

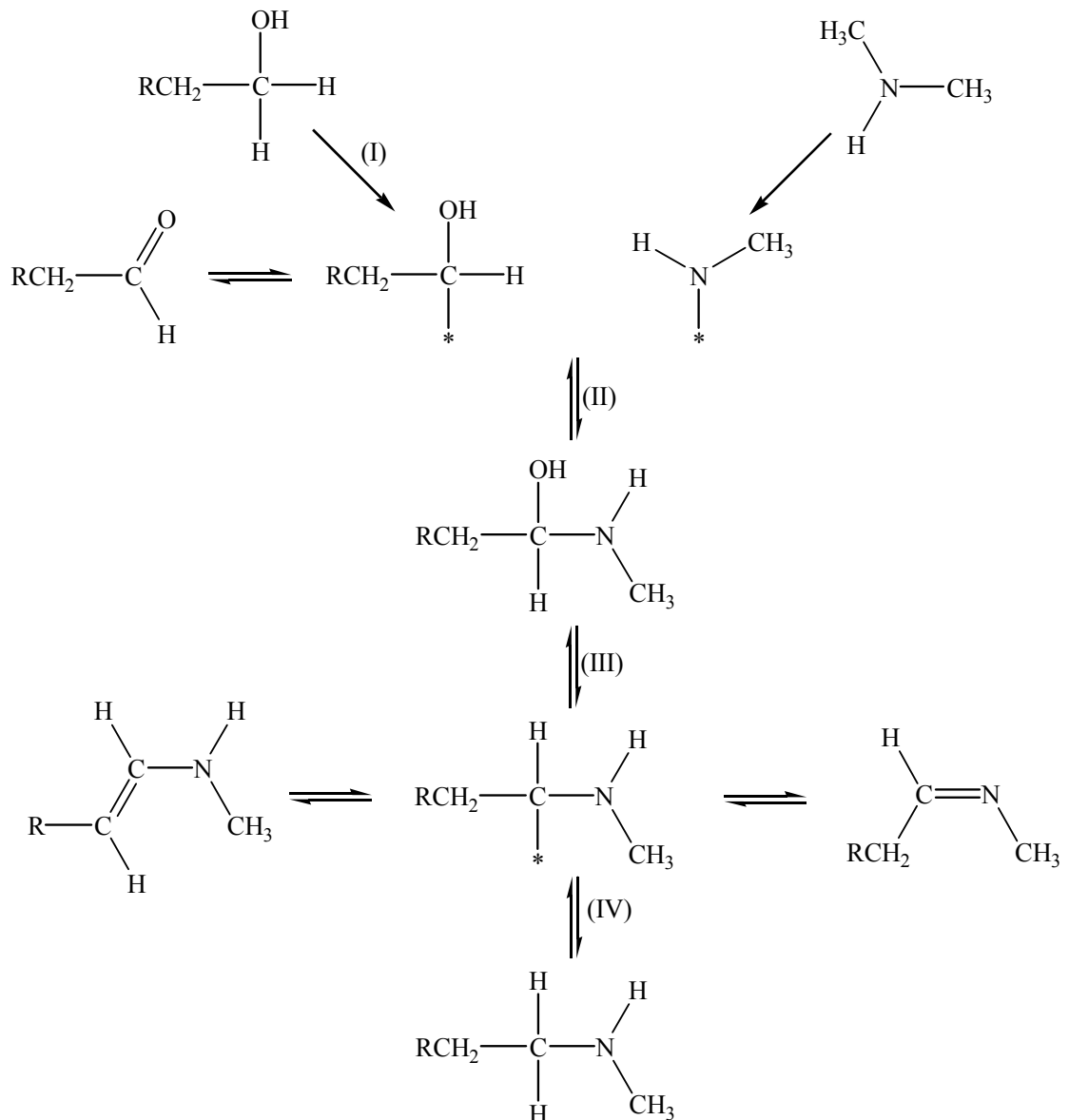


Abbildung 2.4-2: Mechanismus nach Baiker *et al.*, 1983 [4]

Darin wird der Alkohol über α -H-Abstraktion durch den Metallkatalysator aktiviert (I). Die adsorbierte Spezies kann zum Aldehyd weiter dehydriert werden oder mit einem ebenfalls an der Oberfläche adsorbierten Amin zu dem Aminoalkohol reagieren (II). Dieser wird durch Abspaltung der OH-Gruppe erneut am Metall adsorbiert (III) und kann nun, je nach Substituenten des Stickstoffs, zum Enamin oder zum Imin dehydriert werden. Durch Hydrierung erhält man das aliphatische Amin (IV). Durch die Reaktion eines über das Stickstoffatom adsorbierten sekundärenamins mit einem adsorbierten Alkohol ist auch die Bildung tertiärer Amine möglich. Die Reaktionsschritte vom Aldehyd zum Enamin können auch unkatalysiert ablaufen, wobei der Aminoalkohol, der als nicht adsorbiertes Intermediat in diesem Mechanismus auftritt, in der Gasphase nicht nachgewiesen werden kann, da seine Gleichgewichtskonzentration zu gering ist. Eine Abhängigkeit des Reaktionsgeschehen von

der Menge des anwesenden Wasserstoffs ist durch die auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert vorliegenden Wasserstoffatome gegeben.

Einen näheren Einblick in das Reaktionsgeschehen und insbesondere in die Art der adsorbierten Spezies erhielten Jones *et al.* 1994 beim Durchführen von Experimenten mit isoto­penmarkierten Verbindungen [5]. Bei der Aminierung von Ethanol mit Ammoniak über Ni/SiO₂ und Co/SiO₂-Katalysatoren in Wasserstoffatmosphäre erhielten sie für beide Katalysatoren zwischen 383 und 453 K die folgenden Ergebnisse.

- [³H]-Ammoniak wird sowohl in inerte als auch in Wasserstoffatmosphäre adsorbiert, es findet jedoch keine H-Isotopenaustausch am Ammoniak statt.
- Gibt man Diethylamin und [¹⁵N]-Ammoniak in Wasserstoffatmosphäre unter Reaktionsbedingungen zusammen, so sind weder Stickstoffaustausch, noch Disproportionierungen zu beobachten.
- [1-³H]-Ethanol, CH₃CH³OH, wird in inerte Atmosphäre in geringem Maße zu Ethanal umgesetzt, dabei ist ein signifikanter Isotopenaustausch in der Methylengruppe zu beobachten, was die α-H-Abstraktion belegt. Auch ist die α-H-Abstraktion im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert. In Wasserstoffatmosphäre ist hingegen keine Ethanal-Bildung, sondern die Bildung eines leichten Kohlenwasserstoffes zu beobachten.
- Setzt man [1-³H]-Ethanol mit Ammoniak um, so erhält man ausschließlich unmarkierte Amine. Verwendet man [G-²H]-Ethanol²⁻², so beobachtet man einen Isotopenaustausch an beiden C-Atomen des Alkohols, während die Produktamine weitgehend isoto­penfrei sind. Die Geschwindigkeit der Ethylaminbildung unterliegt einem Isotopeneffekt.
- Setzt man nicht markiertes Ethanol mit Ammoniak in [³H]-Wasserstoffatmosphäre um, so erhält man stark markierte Amine. Der Einbau von Isotopen in die Methylgruppe erfolgt aber erst bei hohen Umsätzen.

Diese Resultate erklären Jones *et al.* mit dem Mechanismus in Abbildung 2.4-3, wonach Ethanol durch Abstraktion der Hydroxylgruppe und des α-H-Atoms aktiviert wird (I) und

²⁻² generell ²H-markiertes Ethanol, dabei kann in jedem Molekül ein anderes oder auch mehrere Wasserstoffatome durch ein Deuteriumatom ersetzt sein.

schließlich Ethyliden, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$, an der Oberfläche adsorbiert vorliegt. Da auch ein Isotopenaustausch in der Methylgruppe des Alkohols beobachtet wird, kann darauf geschlossen werden, dass auch das C-Atom der Methylgruppe an der Metalloberfläche adsorbiert werden kann.

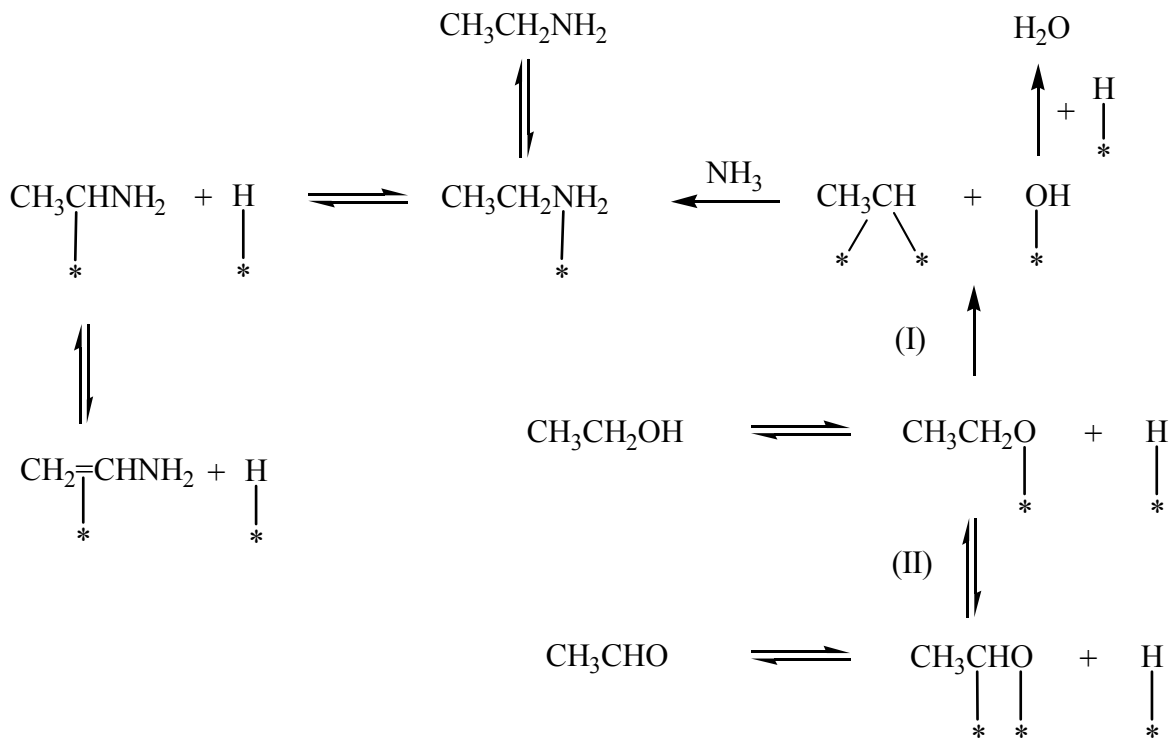


Abbildung 2.4-4: Mechanismus über Ethyliden-Intermediat nach Jones *et al.*, 1994 [6]

Acetaldehyd ist kein Intermediat der Aminbildung, sondern Produkt der Nebenreaktion (II). Analog dem Mechanismus von Baiker erfolgt die Bildung der höheralkylierten Amine konsekutiv, die Bildung tertiärer Amine erfolgt aus einem adsorbierten Amin und einer Ethylidenspezies. Das Reaktionsgeschehen ist wegen der adsorbierten H-Atome durch Wasserstoff beeinflussbar.

Huang und Sachtler untersuchten die Hydrierung von Nitrilen mit Wasserstoff und Deuterium an einem Ru/SiO₂-Katalysator bei 343 und 398 K in einem Strömungsreaktor [16-18]. Bei der Hydrierung von Acetonitril in Deuteriumatmosphäre wurde sowohl Monoethylamin als auch Diethylamin und Triethylamin gebildet. Dabei wiesen die Produktamine nicht nur deuterierte Methylengruppen auf, sondern auch deuterierte Methylgruppen, während an den Stickstoffatomen das leichte ¹H-Wasserstoffisotop angelagert wurde. Die häufigsten Isotopenverteilungen in Mono- und Diethylamin sind ausgehend von CH₃CN unter den gegebenen Bedingungen (CH₃CD₂)₂NH, (CH₃CD₂)-NH-(CD₂CD₃) und (CD₃CD₂)₂NH. Da kein ¹H₂ anwesend war, müssen die ¹H-Atome aus den Methylgruppen anderer Acetonitrilgruppen stammen. Dafür wird ein intermolekularer Transfer von einem Acetonitrilmolekül zu einem Stickstoffatom angenommen, wie er in Abbildung 2.4-5 dargestellt ist, da dies den effektivsten Weg darstellt, um die stabile Stickstoff-Ruthenium-Doppelbindung zu öffnen. Acetonitril verbleibt als Alkylidenspezies an der Oberfläche adsorbiert während das primäre Amin desorbieren kann. Für die Bildung des sekundärenamins nehmen Huang und Sachtler eine *cis*-Insertion einer Alkylgruppe in die N=Ru-Bindung an und durch die Addition einer weiteren Alkylgruppe an das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms ergibt sich ein tertiäres Amin [16].

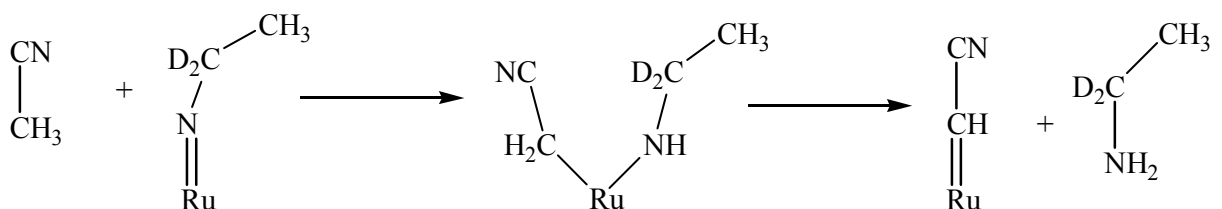


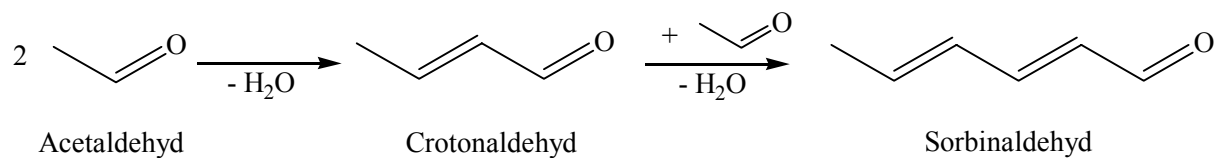
Abbildung 2.4-5: Intermolekularer H-Transfer nach Huang und Sachtler, [16]

Auch wenn dieser Mechanismus nicht für eine Hydroaminierungsreaktion gefunden wurde, sondern für eine Nitrilreduktion, so zeigt er doch auf, dass an Metalloberflächen Alkylidenintermediate und N-gebundene Intermediate angenommen werden können. Alkylidenintermediate wurden bereits 1981 von Somorjai nachgewiesen [19].

2.4.2 Entstehung von Nebenprodukten

Neben der Hydroaminierungsreaktion können auch eine Reihe von unerwünschten Nebenreaktionen auftreten. Als solche kommen Disproportionierung und Fragmentierung der Amine, Reduktion der Amine zu Nitrilen, Enaminen und Iminen, Dehydratisierung des Alkohols zu Ethern und Reduktion des Alkohols zu Aldehyden mit anschließender Aldolkondensation zu höheren Aldehyden in Frage.

Die Reduktion des Alkohols am Katalysator zu Aldehyden wurde in Kapitel 2.4.1 schon aufgezeigt. Geht Acetaldehyd eine Aldolkondensation ein, so entsteht gemäß Reaktion 2.4-1 zunächst Croton- und schließlich Sorbinaldehyd. Die Reaktion findet in der Gasphase ohne Katalysatorkontakt statt.



Reaktion 2.4-1

Von sauren Metalloxiden ist bekannt, dass sie die Reaktion von Alkoholen zu Ethern katalysieren. Sewell [7, 8] und Freese [9] berichten, dass Diethylether bei der Hydroaminierung von Ethanol gebildet werden kann. Da mit dem Trägermaterial alleine unter Reaktionsbedingungen keine Etherbildung beobachtet wird, schlug Freese einen Mechanismus zur Diethylether-Bildung am Metallkatalysator vor.

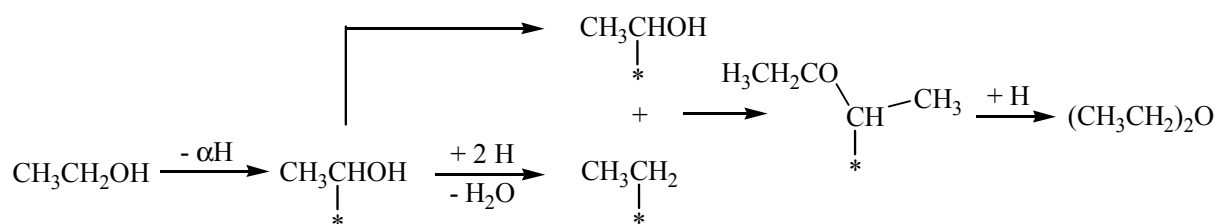


Abbildung 2.4-5: Entstehung von Diethylether nach Freese [9]

Bei den in der Hydroaminierung eingesetzten Metallen handelt es sich um Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren, die auch die Reduktion der gebildeten Amine katalysieren können. So erhält man Acetonitril als Produkt der Hydroaminierung von Ethanol an Co/SiO₂-

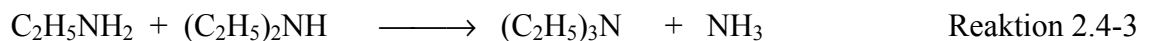
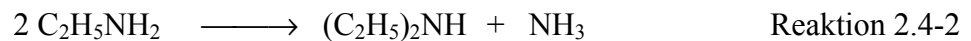
Katalysatoren [9] und setzt man Monoethylamin an porösem Kupfer bei 470 K um, so erhält man ebenfalls als Produkt Acetonitril [20].

Aus Diethylamin wird an porösem Kupfer in der Gasphase bei 470 K auch N-Ethyl-Acetaldimin (Diethylimin, DEI) gebildet, wobei das resultierende Verhältnis von Diethylamin und Diethylimin stark von der Menge des anwesenden Wasserstoffs abhängt [20].

Bei der Reaktion von n-Oktanol mit Dimethylamin an Cu/Al₂O₃ in der Flüssigphase wurde die Bildung des Enamins 1-(N,N-dimethylamino)-okten-1 beobachtet [4].

Die durch die Hydroaminierung gebildeten Amine unterliegen auch Disproportionierungs- und Fragmentierungsreaktionen. Disproportionierungsreaktionen gelten als reversibel und können einen erheblichen Einfluss auf die Selektivität der Produktamine nehmen [20-22].

Pommersheim und Coull setzten Monoethylamin an porösem Kupfer um und konnten dabei zwei Disproportionierungsreaktionen beobachten [20].



Anderson und Clark berichten von der Disproportionierung von Methylamin an einer Reihe von Metallkatalysatoren, darunter auch Kobalt, Nickel und Kupfer. An Kobalt ist in einem Temperaturbereich von 475 bis 614 K sowohl die Disproportionierung zu Dimethylamin und Trimethylamin als auch die Hydrogenolyse zu Methan und die Reaktion zu C₂-, C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen zu beobachten²⁻³ [21].

Baiker *et al.* wiesen ebenfalls die Fragmentierung durch Hydrogenolyse von Methylamin an Kobalt- und Nickelkatalysatoren zu Methan und Ammoniak nach [22].



²⁻³ siehe auch Kapitel 2.6

2.4.3 Einfluss des molaren Eduktverhältnisses

Durch Variation des molaren Verhältnisses der Edukte (Alkohol und Ammoniak bzw. Amin) wird die Selektivität der Produkte beeinflusst. Je nach erwünschter Produktverteilung kann sowohl ein Überschuss des Alkohols als auch der Aminkomponente erforderlich sein. Ein Überschuss an Ammoniak führt zu einer verstärkten Bildung des primärenamins, während der überstöchiometrische Einsatz des Alkohols die Bildung der sekundären und tertiären Amine begünstigt [23]. Sewell variierte den Ammoniakanteil zwischen 0,5 und 5,5 Vol.-% und beobachtete mit zunehmendem Ammoniakanteil eine Erhöhung der MEA-Selektivität und sowohl einen Rückgang der DEA- und TEA-Selektivitäten als auch des Umsatzes (Abbildung 2.4-6). Letzteres wird auf verstärkte Kobaltnitridbildung zurückgeführt²⁻⁴.

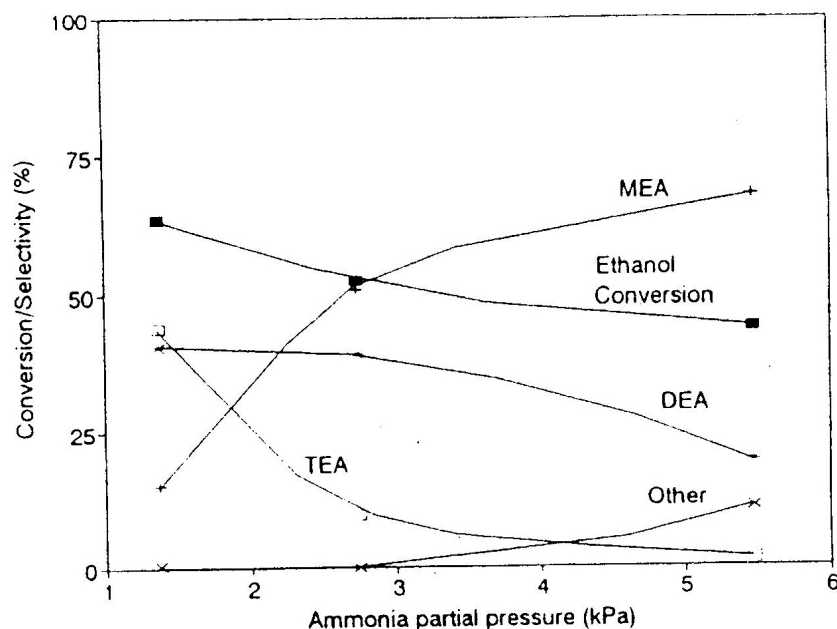


Abbildung 2.4-6: Einfluss von Ammoniak auf die Umsetzung von Ethanol an Co/SiO₂ (WHSV = 0,25 g_{EtOH} / g_{Kat} · h, T = 453 K, EtOH : H₂ = 1 : 10, Gesamtfluss = 300 ml/min) [7]

2.4.4 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionstemperatur für die Hydroaminierung von Alkoholen sollte im Bereich zwischen 413 und 498 K liegen, da unterhalb dieses Temperaturbereiches die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist und oberhalb die Selektivität zu den gewünschten Produkten aufgrund von Nebenreaktionen stark herabgesetzt ist [24]. Als Nebenreaktionen bei erhöhten Temperaturen spielen Dehydratisierung des Alkohols sowie Nitril- und

²⁻⁴ siehe Kapitel 2.5

Kohlenwasserstoffbildung eine Rolle²⁻⁵. Zwar steigt mit steigender Temperatur der Umsatz des Alkohols, doch die Selektivität der Amine geht zurück. Bei Temperaturen oberhalb von 610 K geht schließlich auch der Umsatz zurück, was auf thermische Sinterung des Katalysators zurückgeführt wird [25]. Abbildung 2.4-7 zeigt die Temperaturabhängigkeit von Umsatz und Selektivität der Aminierung von Dodekanol mit Dimethylamin an einem Cu/SiO₂-Katalysator [25].

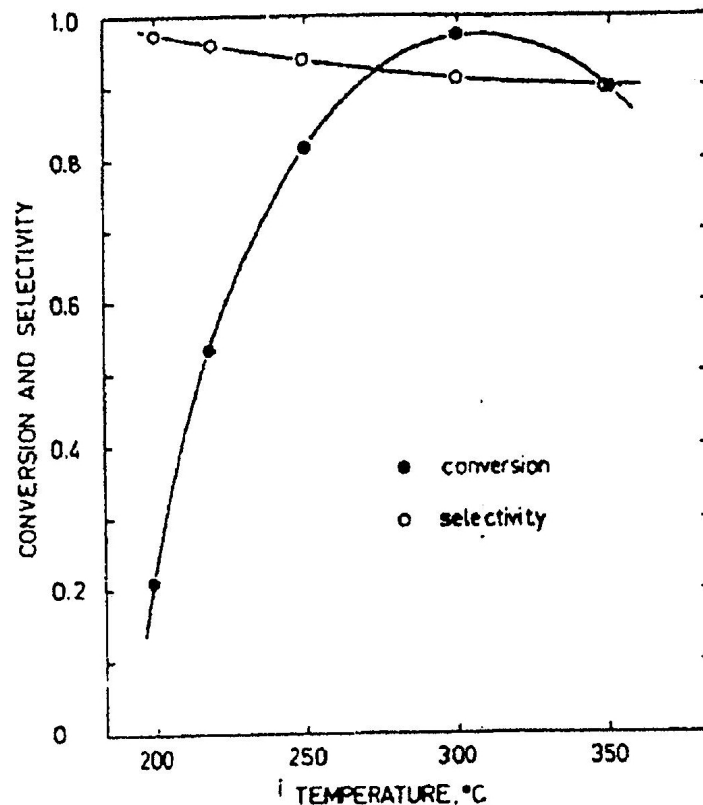


Abbildung 2.4-7: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität [25]

Freese untersuchte die Abhängigkeit der Hydroaminierung von Ethanol an verschiedenen Metallkatalysatoren von der Temperatur [9]. Abbildung 2.4-8 zeigt den Verlauf des Ethanolumsatzes sowie der Ausbeuten an stickstoff- und nichtstickstoffhaltigen Produkten an einem geträgerten Nickel-Kobalt-Katalysator. Mit steigender Temperatur nehmen der Umsatz und die Ausbeute an stickstoffhaltigen Produkten zu. Die Selektivität der Amine wird aber durch die Entstehung von Ethan gemindert.

²⁻⁵ siehe Kapitel 2.4.2

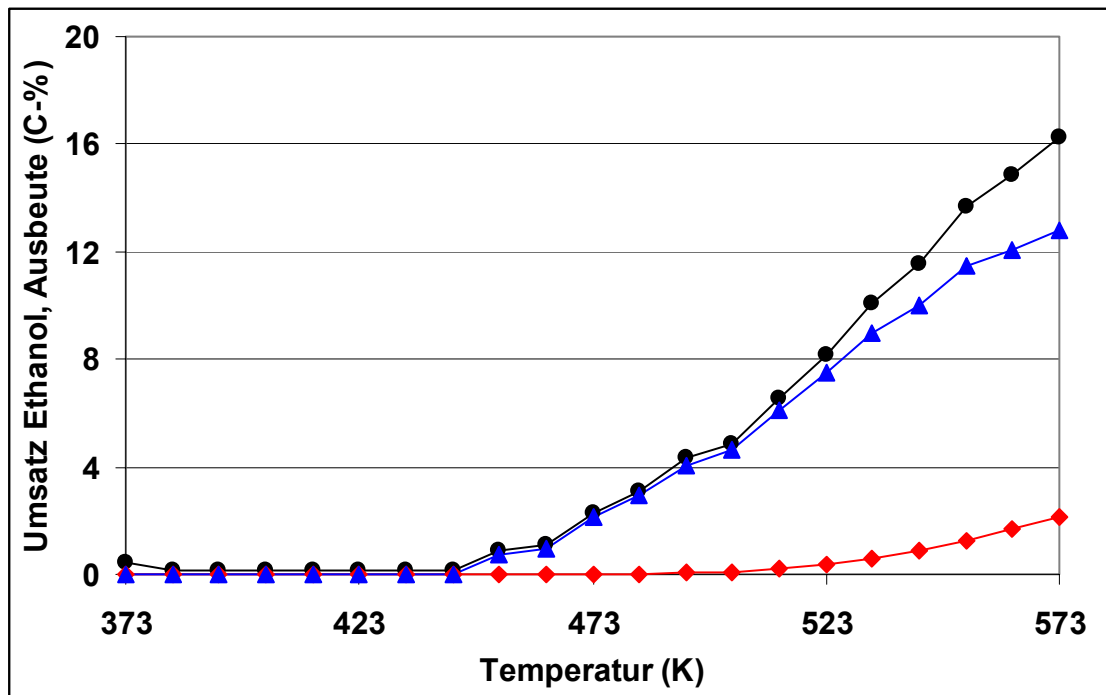


Abbildung 2.4-8: Temperaturabhängigkeit des Ethanolumsatz (●), Ausbeute an N-haltigen Verbindungen (Amine und Acetonitril) (▲) und Ethanausbeute (◆) an 5 Gew.-% Co / 5 Gew.-% Ni/SiO₂ aus den Chloriden (WHSV = 1,3 g_{EtOH} / g_{Kat} h, EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 1 : 3 : 6 : 34, Gesamtfluss = 100 ml/min) [9]

2.4.5 Einfluss von Wasserstoff auf die Produktverteilung

Untersuchungen zum Einfluss von Wasserstoff auf die Selektivitäten der Produkte wurden für die Hydroaminierung von Ethanol mit Ammoniak von Sewell in der Gasphase [7, 8] und von Biquiza in der Flüssigphase [10] durchgeführt.

Auch wenn Wasserstoff, unter rein stöchiometrischem Gesichtspunkt betrachtet, für die Reaktion nicht nötig ist, so ist dennoch ein Einfluss des Wasserstoffs aus den Experimenten klar erkennbar. Beide Untersuchungen zeigen, dass mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck die Selektivitäten der höheralkylierten Amine steigen (Abbildungen 2.4-9 und 2.4-10). Dies ist ein Hinweis auf eine konsekutive Bildung der Amine über Zwischenstufen, die hydriert werden müssen. Ist viel Wasserstoff in der Reaktionsmischung vorhanden, so werden die Zwischenstufen schneller hydriert und die Bildung der höheralkylierten Amine ist begünstigt.

In der Gasphasenreaktion geht der Ethanolumsatz mit geringer werdendem Wasserstoffpartialdruck ebenso zurück wie die Aminselektivitäten. Liegt kein Wasserstoff im Eduktstrom vor, so werden aber dennoch Mono- und Diethylamin gebildet.

In der Flüssigphasenreaktion ist der Umsatz bei Reaktionen ohne Wasserstoff ebenfalls geringer als bei Reaktionen mit Wasserstoff, aber hier werden noch alle drei Amine in Abwesenheit von Wasserstoff gebildet.

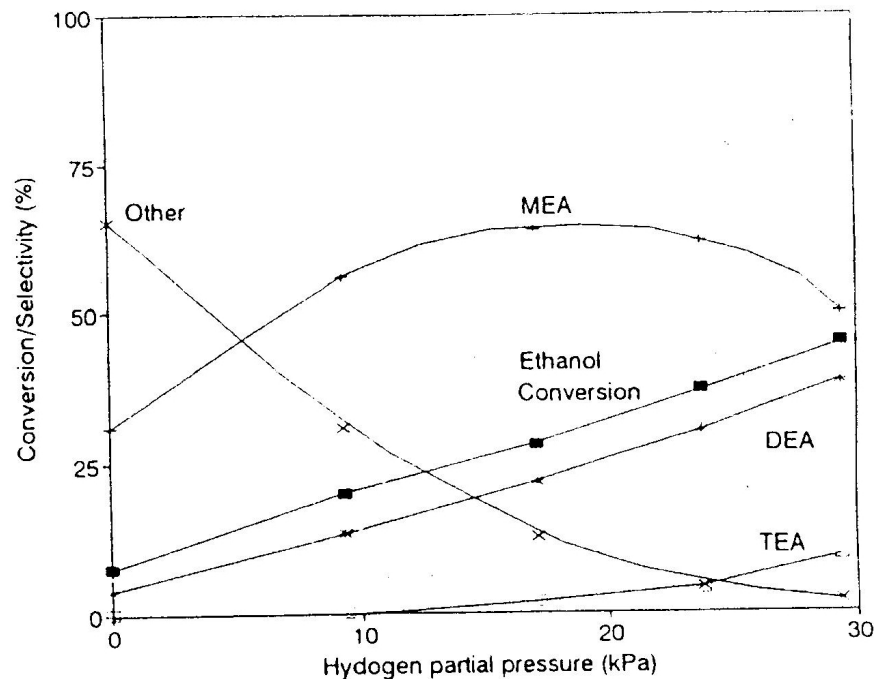


Abbildung 2.4-9: Einfluss von Wasserstoff auf die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak an Co/SiO_2 (WHSV = $0,25 \text{ g}_{\text{EtOH}} / \text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}$, $T = 453 \text{ K}$, $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 2$, Gesamtflow = 300 ml/min) [7]

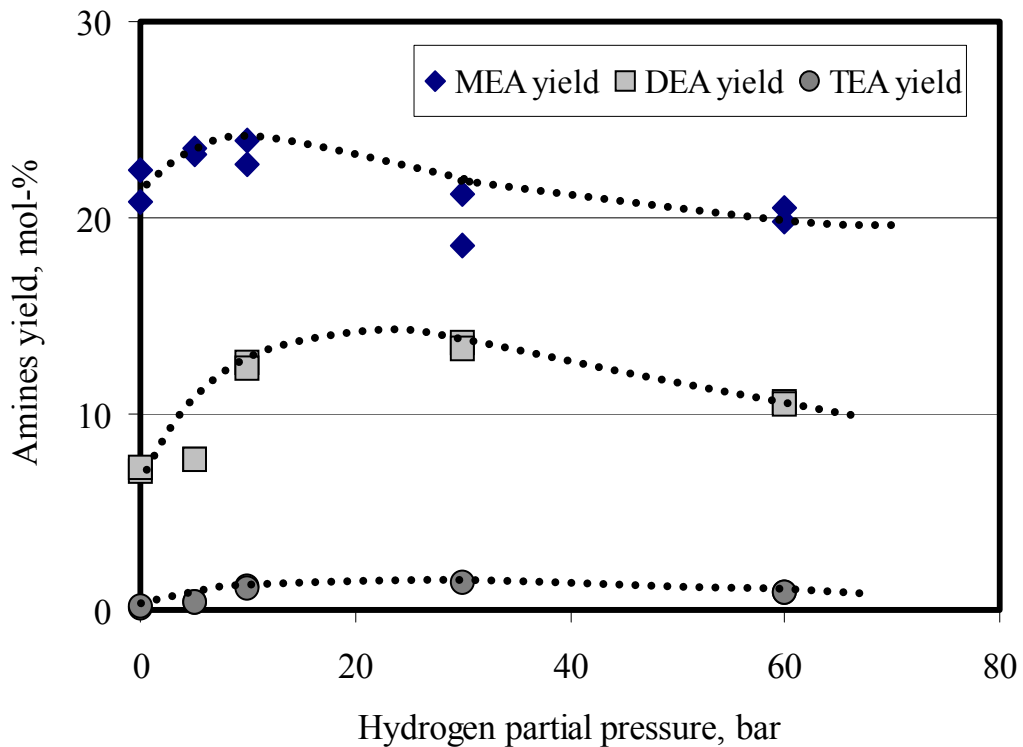


Abbildung 2.4-10: Aminausbeuten als Funktion des Wasserstoffpartialdruckes (Reaktionszeit: 1 h, Katalysatormasse: 10 g, $T = 473$ K, $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 2 : 1$) [10]

2.4.6 Einfluss der Raumgeschwindigkeit bzw. der Kontaktzeit

Primäre Produkte sind solche Produkte, deren Selektivitätskurve bei gegen Null gehendem Umsatz eine positive Steigung aufweist. Die Selektivitätskurve sekundäre Produkte, die Folgeprodukte der primären darstellen, haben bei sehr kleinen Umsätzen eine negative Steigung. Verringert man die Kontaktzeiten der Edukte am Katalysator soweit, dass der Umsatz auf beinahe Null zurückgeht, so kann man zwischen primären und sekundären Produkten unterscheiden, da die sekundäre Produkte, erst bei längeren Kontaktzeiten und dementsprechend höheren Umsätzen auftreten.

Kriterium für Primärprodukte: $\left(\frac{dS}{dX}\right)_{X \rightarrow 0} > 0$

Kriterium für Sekundärprodukte: $\left(\frac{dS}{dX}\right)_{X \rightarrow 0} < 0$

Sewell erhöhte während der Hydroaminierung von Ethanol die gewichtsbezogene Raumgeschwindigkeit WHSV (weight hourly space velocity)²⁻⁶ und fand, dass mit größer werdender WHSV die Selektivität von Monoethylamin zu und die von Di- und Triethylamin abnehmen und gegen Null gehen. Dies stellt einen weiteren Hinweis auf die konsekutive Bildung der höheralkylierten Amine dar. Aus Abbildung 2.4-11 ist ersichtlich, dass Monoethylamin das einzige primäre Produkt ist. Erst wenn dieses schon vorliegt, werden bei höheren Umsätzen auch Diethylamin und Triethylamin gebildet. Die Selektivitäten der Amine nähern sich mit länger werdenden Verweilzeiten den thermodynamischen Gleichgewichtspartialdrücken an.

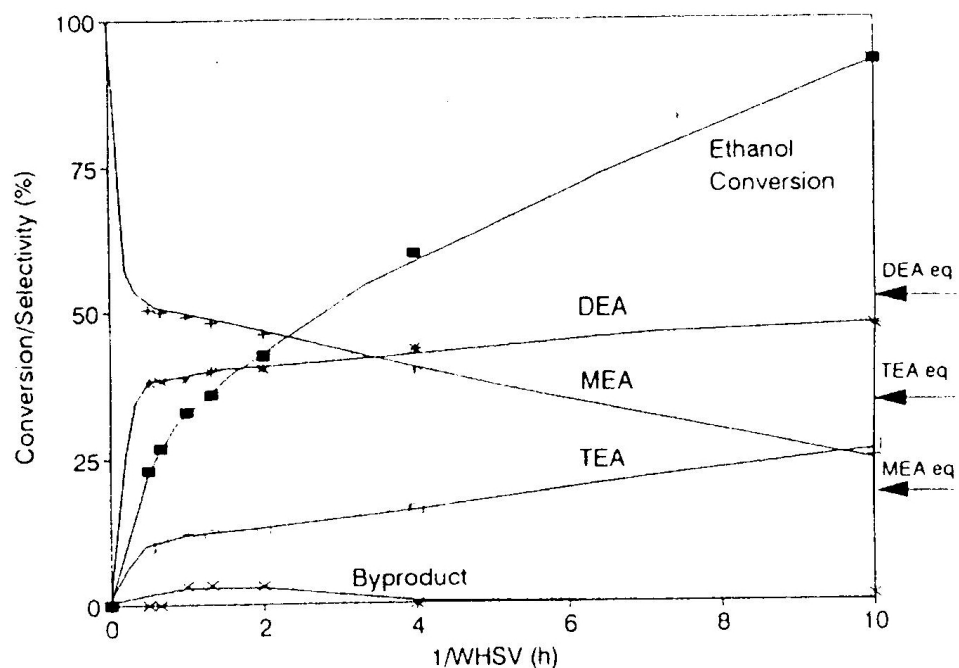


Abbildung 2.4-11: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Umsetzung von Ethanol mit NH_3 an Co/SiO_2 ($\text{WHSV} = 0,25 \text{ g}_{\text{EtOH}} / \text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}$, $T = 453 \text{ K}$, $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 = 1 : 2 : 10$). Die thermodynamischen Gleichgewichtspartialdrücke sind mit Pfeilen am rechten Diagrammrand angegeben. [7]

²⁻⁶ zur Definition siehe Kapitel 7.1.2

2.5 Katalysatordeaktivierung

Deaktivierungsprozesse, die an geträgerten Metallkatalysatoren auftreten, sind irreversible Adsorption von Nebenprodukten, Sinterung aktiver Metallkristallite und Reaktionen zwischen dem Katalysatormetall und adsorbierten Verbindungen.

Sinterung von Kupferpartikeln unter Hydroaminierungsbedingungen, wiesen Baiker und Richarz in Langzeituntersuchungen zur Aminierung von Dodekanol mit Dimethylamin in der Gasphase nach [26]. Nach 1000 h ergaben sich an Cu/Kieselgel und Cu/Al₂O₃-Katalysatoren lediglich Aktivitäts- und Selektivitätsverluste von 2 %. Wird die gleiche Reaktion an einem Cu/Kaolin-Katalysator durchgeführt, so ergibt sich ein Aktivitätsverlust von 95 % auf 65 %. Dass die Deaktivierung des Katalysators tatsächlich auf Sinterung des Kupfers zu größeren Agglomeraten auf der vergleichsweise geringeren Kaolin-Oberfläche zurückzuführen ist, konnte mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen werden.

Für die gleiche Reaktion fand Baiker an einem Cu/Al₂O₃-Katalysator in Abwesenheit von Wasserstoff ein vollkommen anderes Verhalten [27]. Wie Abbildung 2.5-1 zeigt, sind Umsatz und Selektivität im Wasserstoffstrom konstant. Wird jedoch auf Stickstoff als Trägergas umgeschaltet, so sinkt der Dodekanolumsatz und die Aminselektivität geht zu Gunsten der Bildung nicht näher spezifizierter Produkte zurück. Mit dem erneuten Wechsel auf Wasserstoff zeigt sich die Verringerung von Umsatz und Selektivität als reversibel.

Ein Rückgang von Umsatz und Selektivität wurde auch bei der Disproportionierung von Aminen in Abwesenheit von Alkohol von Baiker *et al.* gefunden [22]. Dies spricht dafür, dass die Ursachen der Katalysatordeaktivierung in den Wechselwirkungen der Metalloberfläche mit Aminen und nicht mit Alkoholmolekülen liegen.

Detaillierte Untersuchungen mittels temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und Reduktion (TPR) an deaktivierten Kupferkatalysatoren zeigten drei Prozesse auf, die aus der Metall-Amin-Wechselwirkung resultieren können und die für den Aktivitätsverlust des Katalysators verantwortlich sind [22, 25]. Abbildung 2.5-2 zeigt diese Prozesse auf, die die Bildung von Metallnitriden, Metallcarbiden und Kohlenstoffablagerungen umfassen. An Kupfer-Katalysatoren wurde lediglich die Bildung von Metallnitriden beobachtet, während an Nickel- und Kobalt-Katalysatoren alle drei Deaktivierungsprozesse unter Hydroaminierungsbedingungen stattfinden können. Die Tendenz Nitride zu bilden nimmt in der Reihe Kupfer, Nickel, Kobalt zu [28] und die Einbindung von Stickstoff ins Metallgitter gilt im Fall von Kupfer, Nickel und Kobalt als reversibel [24]. Sowohl thermodynamische

Berechnungen [13] als auch entsprechende Experimente [28] ergeben, dass schon kleine Wasserstoffmengen ausreichen, um einer Nitridbildung entgegenzuwirken.

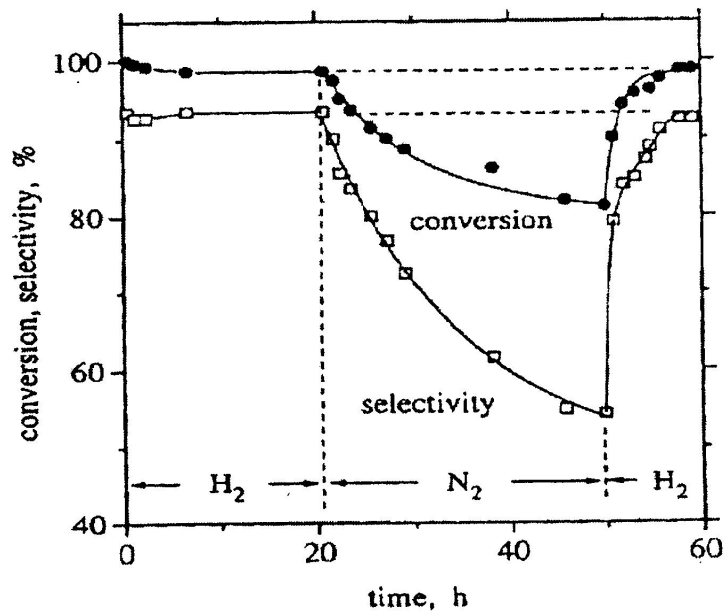


Abbildung 2.5-1: Deaktivierung in Abwesenheit von H_2 an Cu/Al_2O_3 ($T = 510\text{ K}$, Dodekanol : Dimethylamine = 1 : 5) [27]

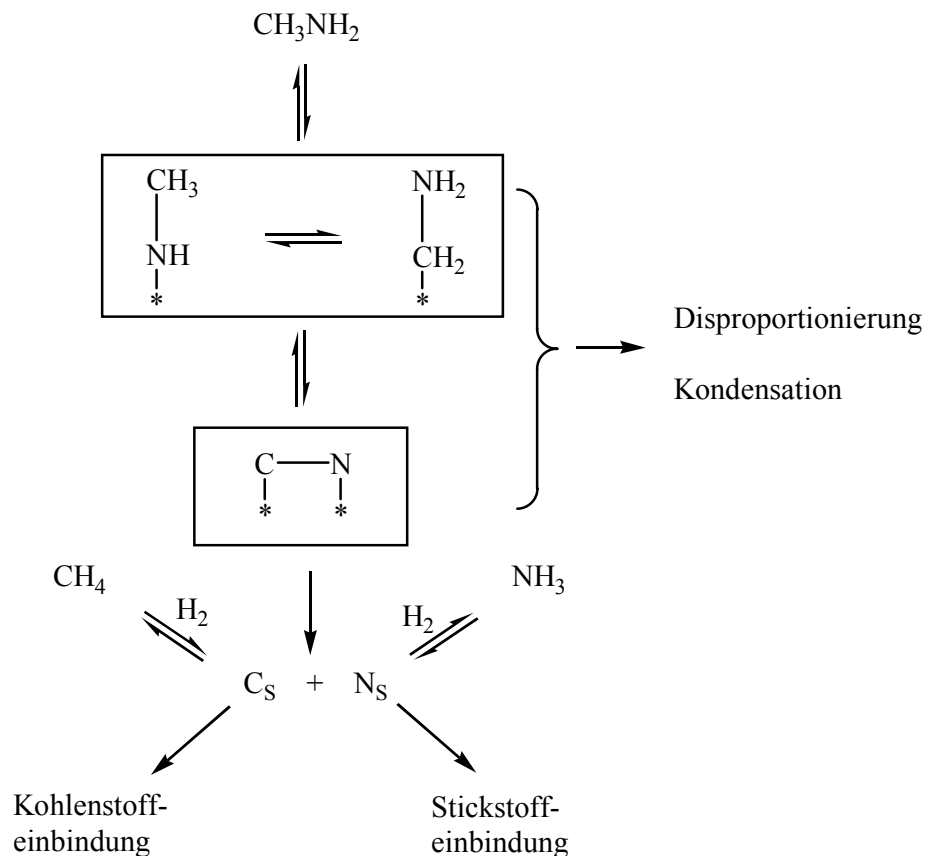
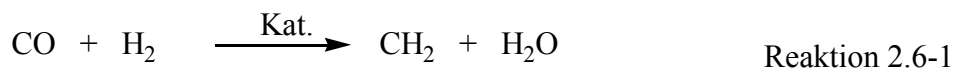


Abbildung 2.5-2: Deaktivierungsprozesse [9]

2.6 Kobalt als Katalysator in der Fischer-Tropsch-Synthese

In der Fischer-Tropsch-Synthese wird Kohlenstoffmonooxid mit Wasserstoff zu langkettigen, linearen Kohlenwasserstoffen und α -Olefinen umgesetzt. Als Katalysatormetalle werden überwiegend Eisen und Kobalt verwendet. Die typischen Reaktionsbedingungen liegen bei Temperaturen zwischen 500 und 630 K und bei Drücken um 2,5 MPa. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet



wobei die „CH₂“-Einheiten die beschriebenen Kohlenwasserstoffe aufbauen [29].

Aufgrund der Gemeinsamkeiten zwischen Fischer-Tropsch-Synthese und Hydroaminierung im Hinblick auf Katalysatormetall und Reaktionsbedingungen soll hier ein Einblick in den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese gegeben werden.

Am weitesten verbreitet ist die Vorstellung, dass aus CO an Eisen- und Kobaltkatalysatoren zunächst durch vollständige Dissoziation ein Metallcarbid gebildet wird, dass mit adsorbierten Wasserstoffatomen schrittweise hydriert wird (Abbildung 2.6-1) [29, 30, 31].

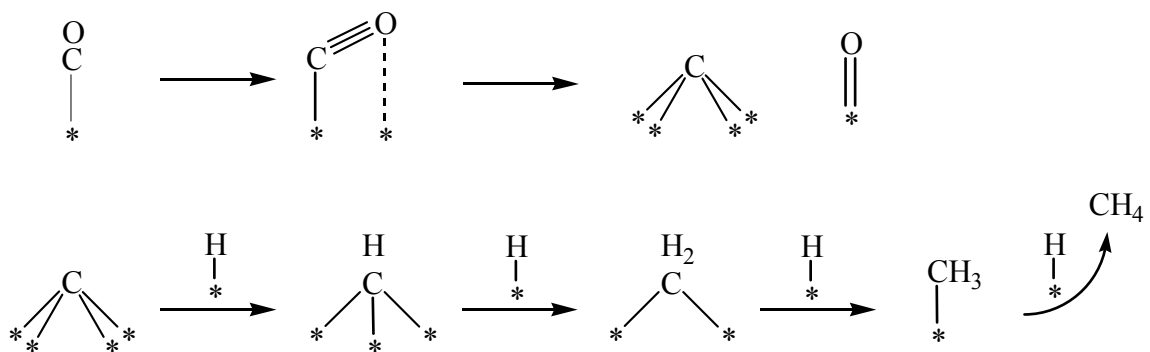


Abbildung 2.6-1: Carbidgebildung und Bildung von Methylen und anderen Spezies [30]

Für das Kettenwachstum kommt nun eine Kombination der Methylengruppen oder eine Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoff-Bindung der Methylenspezies in Frage (Abbildung 2.6-2). Davis zeigte durch Experimente mit isoto­penmarkierten Alkoholen, dass an Eisenkatalysatoren sauerstoffhaltige Zwischenstufen auftreten, das Kettenwachstum also

durch CO-Insertion erfolgt, während an Kobaltkatalysatoren die Produkte über Carbenzwischenstufen gebildet werden [31].

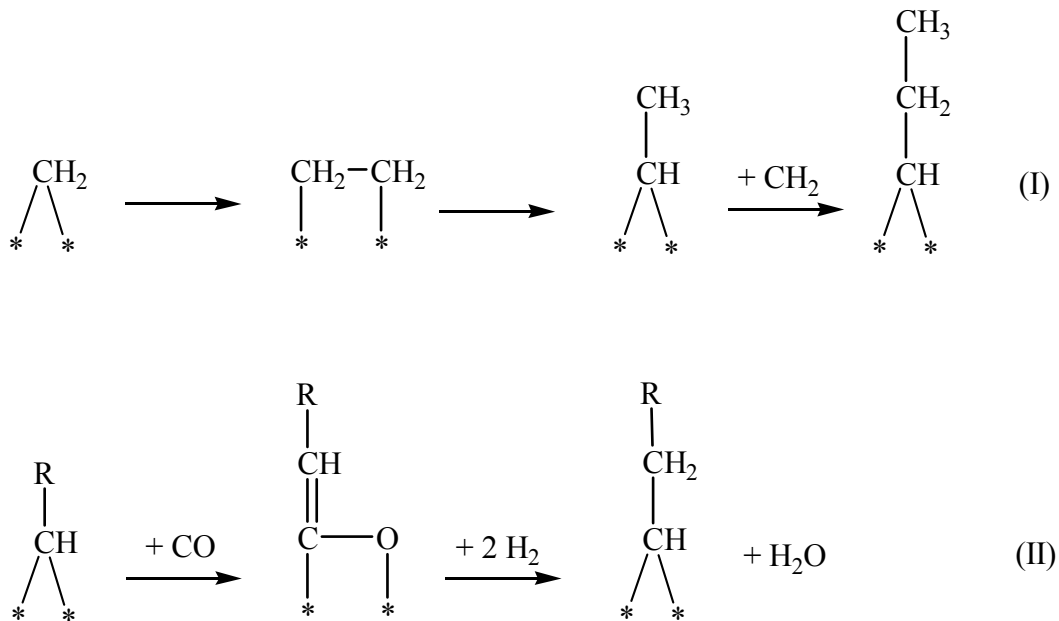


Abbildung 2.6-2: Kettenwachstum durch Methylengruppenkombination (I) und durch CO-Insertion (II) [29]

Für das Kettenwachstum durch Methylengruppenkombination werden auch Metallacyclen als Intermediate postuliert, um zu erklären, dass der geringe Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen der gebildet wird, überwiegend aus Monomethyl-verzweigten Produkten besteht [29, 31].

Da metallisches Kobalt ein besserer Hydrier-/Dehydrierkatalysator ist als Eisen, wird an Kobalt mehr Methan gebildet als an Eisen und entsprechend weniger Olefine. Mit steigender Temperatur steigt auch die Methan-Selektivität [29].

Als Edukt der Fischer-Tropsch-Synthese kann nicht nur CO, sondern auch CO₂ oder Alkohole eingesetzt werden [31]. Auch mit sauerstofffreien, chlorierten Methanderivaten kann unter Fischer-Tropsch-Bedingungen die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden [32].

3 Experimenteller Teil

3.1 Katalysatorpräparation

Für die katalytischen Untersuchungen wurde ein SiO₂-geträgerter Kobalt-Katalysator verwendet. Zur Präparation wurde Siliziumoxid vom Typ Davisil 646, 30 – 60 mesh, 150 Å in einer kobaltionenhaltigen Lösung getränkt [9]. Als Kobaltsalz wurde stets Co(NO₃)₂ · 6 H₂O von Riedl-de-Häen eingesetzt. Da Kobaltnitrat hygroskopisch ist, wurden die angesetzten Lösungen zur Konzentrationsbestimmung mit 0,01 molarer EDTA-Lösung gemäß der Vorschrift [33] gegen Murexid titriert. Die Lösung wurde daraufhin mit soviel Siliziumoxid versetzt, dass ein Massenverhältnis von SiO₂ : Co von 9 : 1 erreicht wurde.

Die Aufschlämmung von SiO₂ in der Metallsalzlösung wurde soweit verdünnt, dass die Menge des Lösungsvolumens (in mL) etwa der dreifachen Menge des Trägermaterials (in g) entsprach. Der Ansatz wurde 5 h bei Raumtemperatur an der Luft gerührt und für 16 h bei 383 K getrocknet. Wird die Trockentemperatur von 383 K deutlich überschritten, so zersetzt sich das Kobaltnitrat zu schwarzen Kobaltoxid Co₃O₄. Das getrocknete, imprägnierte SiO₂ wurde unter einem Druck von 5 MPa verpresst, zerkleinert und gesiebt. In den katalytischen Experimenten wurde, so weit nicht anders erwähnt, die Siebfraktion von 215 – 300 µm eingesetzt.

Für katalytische Experimente wurden meist 200 mg der Kobaltnitrat/Siliziumoxid-katalysatorvorstufe eingesetzt. Vor dem Experiment wurde die Katalysatorvorstufe in einem Wasserstoffstrom von 60 ml/min (NTP)³⁻¹ *in situ* reduziert. Dabei wurde die Temperatur mit 10 K/min auf 773 K erhöht, für 9 Stunden gehalten und in Wasserstoff wieder auf 100°C abgesenkt. Nach der Reduktion und dem Austragen des Nitrat als NO_x verbleiben noch 165 mg an 10 Gew.-%igem Kobalt/Siliziumdioxid-Katalysator³⁻².

³⁻¹ NTP: normal temperature and pressure: 1013,25 hPa, 273,15 K

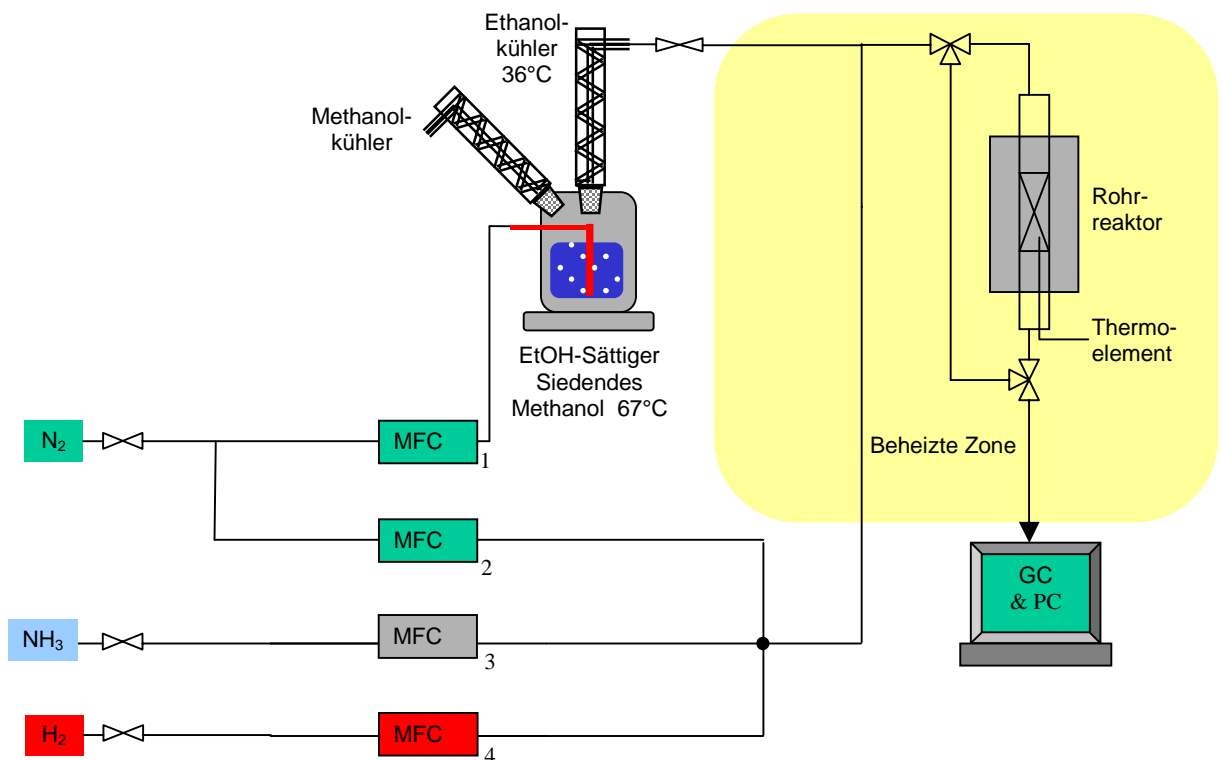
³⁻² Berechnung siehe Kapitel 7.1.3

3.2 Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführung

Die Messungen zur heterogen-katalysierten Hydroaminierung von Ethanol wurden in der Gasphase in einem Integraldurchflussreaktor durchgeführt. Messungen in der Flüssigphase wurden in einem Autoklaven mit Rührwerk realisiert.

3.2.1 Integraldurchflussreaktor

Abbildung 3.2-1 zeigt ein Schema der Anlage zur Hydroaminierung von Ethanol. Kernstück ist der beheizbare Rohrreaktor (3/8“, 20 cm Länge), in den der Katalysator eingebracht wird. Das Ethanol wird über einen Sättiger gasförmig mit einem Stickstoff-Trägergasstrom in die Anlage geführt. In dem Sättiger wird Ethanol durch ein siedendes Heizmedium (Methanol) auf 340 K erwärmt. Stickstoff strömt mit 14 ml/min (NTP) durch eine Porenfritte durch das Ethanol und der Stickstoffstrom sättigt sich mit Ethanol. Der Gasstrom durchfließt mit Atmosphärendruck einen auf 309,2 K temperierten Kühler. Dabei kondensiert wieder etwas Ethanol aus und der Partialdruck des Ethanols im Gasstrom entspricht jetzt dem Sättigungsdampfdruck von Ethanol bei 309,2 K (36,0 °C). Unter der Voraussetzung, dass sich eine theoretische Trennstufe ausbildet, entspricht dies nach der Antoine-Gleichung einem Partialdruck von 14 kPa (2,3 ml/min gasförmiges Ethanol, NTP)³⁻³.



³⁻³ Berechnung siehe Kapitel 7.1.2

Abbildung 3.2-1: Anlagenschema zur Hydroaminierung in der Gasphase

Der Stickstoffstrom von 14 ml/min durch den Sättiger wurde in jedem Versuch konstant gehalten, ebenso wie stets ein Ammoniakstrom von 7 ml/min eingestellt wurde. Das Volumenverhältnis von Ethanol zu Ammoniak betrug somit in jedem Versuch 1 : 3. Durch zwei weitere Massendurchflussregler (mass flow controller, MFC) kann das Verhältnis Wasserstoff- zu Stickstoffstrom beliebig eingestellt werden. Die beiden Ströme addieren sich immer zu 80 ml/min, sodass durch die Anlage ein Gasstrom von 103 ml/min (NTP) fließt. Bei einem Gesamtdruck von 100 kPa in der Anlage, bedeutet dies, dass der Ethanolpartialdruck in der Anlage 2,3 kPa und der Ammoniakpartialdruck 7 kPa beträgt.

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 Vermeidung von Kondensationsprodukten durch Unterschreitung des Taupunktes der Reaktionskomponenten wurden alle Rohrleitungen der Versuchsanlage sowie die Transferleitungen zum Gaschromatographen mit elektrischen Heizbändern auf 423 oder auf 493 K thermostatisiert.

Die Heizbänder, der Ofen, die Magnetventile sowie der Durchflussregler wurde über eine automatische Prozessteuereinheit mit *Work Bench* Software angesteuert und geregelt.

Vor dem katalytischen Experiment der Hydroaminierung in der Gasphase wurden die Metallträger-Katalysatoren jeweils *in situ* der reduktiven Vorbehandlung, die in Kapitel 3.1 beschrieben ist, unterzogen.

Nach der Reduktion, die meist über Nacht erfolgte, wurde der Reaktor mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf die Reaktionstemperatur gebracht. Das Sättigersystem wurde aufgeheizt, die Gasströme eingestellt und bis zur Einstellung konstanter Konzentrationsverhältnisse durch den Bypass geleitet. Nach Einstellen einer stabilen Eduktkonzentration wurden die Reaktionsgase von oben nach unten durch das Katalysatorbett geleitet.

Die *online* Probennahme von Reaktand- und Produktgasen erfolgte über ein Sechs-Wege Ventil mit anschließender Analyse im Gaschromatograph (GC)³⁻⁴. Eine nachgeschaltete Gaswaschflasche mit verdünnter Schwefelsäure diente zur Neutralisierung der basischen Verbindungen.

³⁻⁴ siehe Kapitel 3.3

3.2.2 Flüssigphasenhydroaminierung im Autoklaven

Die Messungen zur heterogen-katalysierten Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase wurden an der University of Cape Town, Department of Chemical Engineering durchgeführt. Abbildung 3.3-2 zeigt ein Schema des dazu eingesetzten Autoklaven, der aus rostfreiem Stahl gefertigt ist und ein Volumen von 600 ml aufweist. Er ist für Drücke bis 20 MPa und Temperaturen bis 533 K ausgelegt.

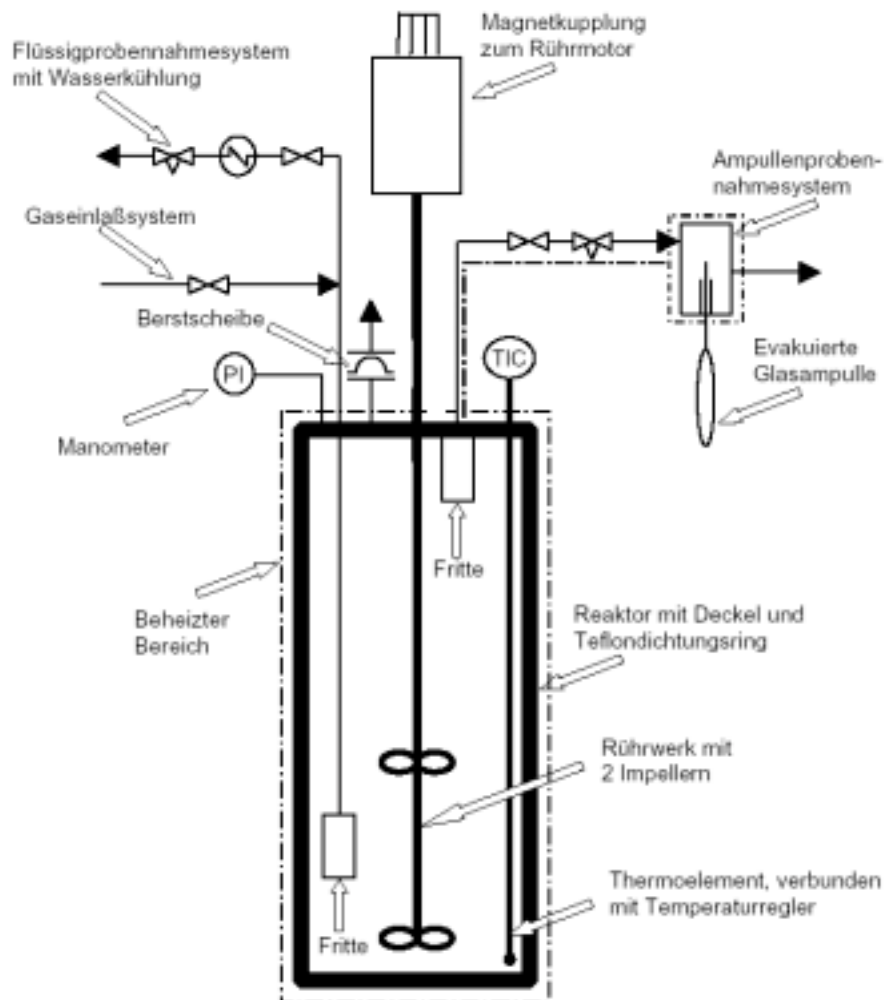


Abbildung 3.2-2: Anlagenschema zur Hydroaminierung in der Flüssigphase.

Der Reaktorinhalt wurde mittels eines mit zwei Impellern bestückten, motorgetriebenen Rührwerks vermischt. Die Temperatur im Reaktor wurde durch ein Thermoelement abgenommen und über ein Kontrollgerät gesteuert. Der Druck konnte an einem Manometer abgelesen werden.

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 selbe Rohr,

aber ein separates Ventil, konnten Proben der flüssigen Phase genommen werden. Die Gasprobennahme erfolgte über einen zweiten Auslass, der ebenfalls durch eine Fritte vor Katalysatorpartikeln geschützt wurde und an dessen Ende ein Hauptventil sowie ein Nadelventil zum Feinregulieren des Gasstroms geschaltet waren.

Der Katalysator wurde unmittelbar vor seiner Verwendung *ex situ* in einem Festbettreaktor nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode reduziert.

Für die Untersuchungen unter Druck in der Flüssigphase wurden Ethanol im Reaktor vorgelegt, der Katalysator unmittelbar nach der Reduktion unter Stickstoffatmosphäre in die Reaktionsmischung überführt und der Autoklav sogleich geschlossen. Der Autoklav wurde im Eisbad gekühlt und Ammoniak wurde einkondensiert. Die Menge des eingebrachten Ammoniaks wurde durch Wiegen ermittelt. Im letzten Schritt wurden Wasserstoff oder Stickstoff eindosiert, wobei die Menge an zugeführtem Gas über den Druckanstieg im Autoklaven ermittelt wurde. Nach der Gaszugabe wurde der Rührer angeschaltet (ca. 500 Umdrehungen/min), der Reaktor auf Reaktionstemperatur erhitzt und bei dieser Temperatur für die gewünschte Reaktionsdauer gehalten.

Zur Probennahme wurde der Autoklav im Eisbad auf unter 283 K abgekühlt, um alle Amine, insbesondere das Monoethylamin, das einen Siedepunkt von 289 K aufweist, auszukondensieren. Durch den Überdruck im Reaktor werden etwa 5 ml der Flüssigphase über das in die Flüssigkeit ragende Rohr aus dem Autoklaven herausgenommen und in kaltem, destilliertem Wasser gelöst. Die so erhaltenen Proben wurden mit einer *Optima 5 Amin* Säule in einem Varian 3300 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Datenauswertung erfolgte mit einem Varian 4290 Integrator.

Proben aus der Gasphase des Autoklaven wurden mit einem Ampullenprobennahmesystem genommen. Dabei umspült ein konstanter Gasstrom aus dem Autoklaven das zugeschmolzene Ende einer evakuierten Glasampulle. Durch Abbrechen dieses Endes wird die Ampulle geöffnet und das Gas strömt in die Ampulle, die daraufhin wieder zugeschmolzen wird. Die Analyse dieser Proben im Hinblick auf stickstofffreie Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einer 100 m langen *OV 1* Säule in einem Varian 3400 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor und angeschlossenen HP 3396 Integrator.

3.3 Analytik und Auswertung

Die Analyse der Zusammensetzung des Produktgases, das bei der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase erhalten wurde, erfolgte mit einem HP 6890 Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor. Tabelle 3.3-1 führt die gewählten Geräteeinstellungen auf.

Tabelle 3.3-1: GC-Parameter für HP 6890

Detektortemperatur	558 K
Gasströme	Luft 400 ml/min Wasserstoff 30 ml/min Makeup Flow 30 ml/min
Inletttemperatur	523 K
Split	10 : 1

Die gaschromatographische Analyse erfordert eine Säule, die sowohl die Gase Ethan und Ethen als auch die sehr polaren Amine Monoethylamin (MEA), Diethylamine (DEA) und Triethylamin (TEA) trennt. Zusätzlich treten die Verbindungen Acetonitril, Ethanol und N-Ethyl-Acetaldimin (Diethylimin, DEI)³⁻⁵ in erfassbaren Mengen auf. Die Trennung all dieser Verbindungen wird durch das starke Tailing erschwert, das Amine auf den meisten Säulen zeigen. Aufgrund der Komplexität des Trennproblems wurden drei verschiedene Kapillarsäulen auf ihre jeweilige Trennleistung hin überprüft. Die Charakteristiken der erprobten Säulen und die Analysebedingungen sind in Tabelle 3.3-2 zusammengefasst.

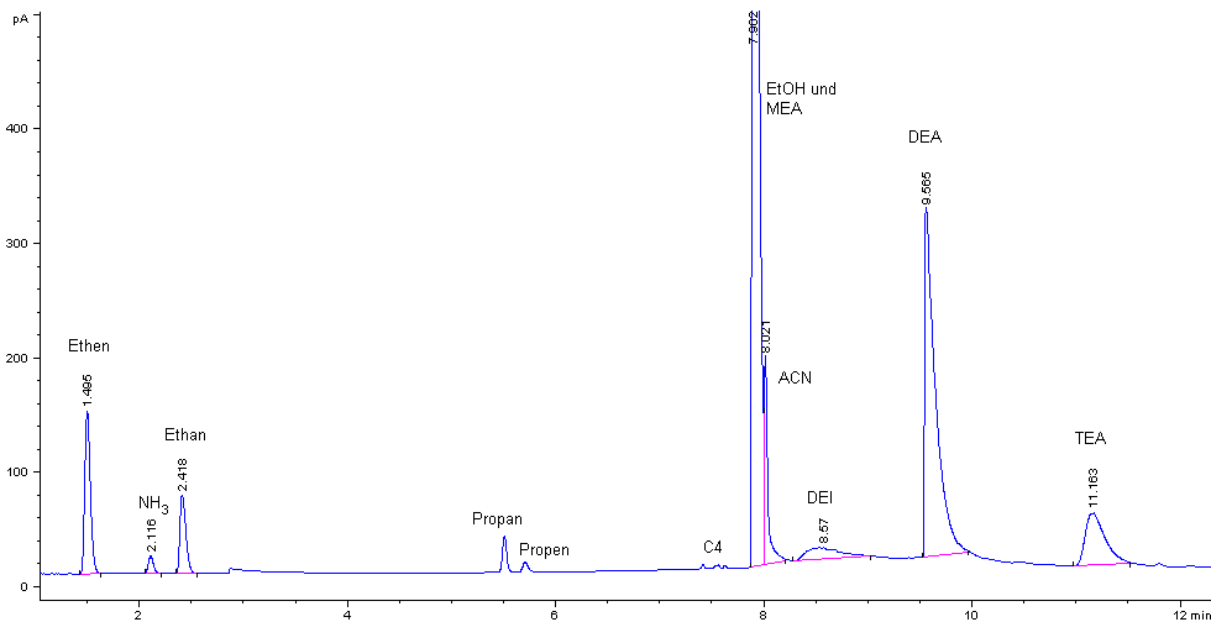
Abbildungen 3.3-1 bis 3.3-3 zeigen Gaschromatogramme eines typischen Produktgases, die nach Injektion über das 6-Wege-Ventil mit den drei verschiedenen Säulen erhalten wurden und bei identischen Versuchsbedingungen aufgenommen wurden. Dabei wurden 200 mg Katalysator bei einer Temperatur von 210°C und einem H₂-Anteil im Eduktstrom von 40 Vol.-% eingesetzt.

³⁻⁵ Zur Charakterisierung des Imins siehe Kapitel 4.1.1

Tabelle 3.3-2: Erprobte Kapillarsäulen

Säule	<i>HP Pora Plot Q</i>	<i>HP 1701</i>	<i>Optima 5 Amin</i>
Stationäre Phase	Divinylbenzol / Styrol-Polymer	14 % Cyanopropylsiloxan, 86 % Methylsiloxan	Phenylsiloxan, Methylsiloxan
Polarität	unpolar	mittelpolar	unpolar
Filmdicke	20 µm	0,25 µm	1 µm
Abmessungen	15 m x 0,32 mm	60 m x 0,32 mm	30 m x 0,32 mm
Trägergas	Wasserstoff 1 ml/min const	Wasserstoff 1 ml/min / 5 → 0,5 ml/min	Wasserstoff 1 ml/min const
Temperaturprogramm	333 K / 6 min → 60 K/min → 483 K / 5 min	313 K / 5 min → 60 K/min → 393 K / 5 min	313 K / 2 min → 5 K/min → 393 K / 5 min

Die Säule *HP Pora Plot Q* ist am besten geeignet um Ethan und Ethen zu trennen, eine Trennung von Ethylamin und Ethanol gelingt jedoch nicht.

**Abbildung 3.3-1:** Analyse mit *HP Pora Plot Q* . Bedingungen siehe Tabelle 3.3-2.

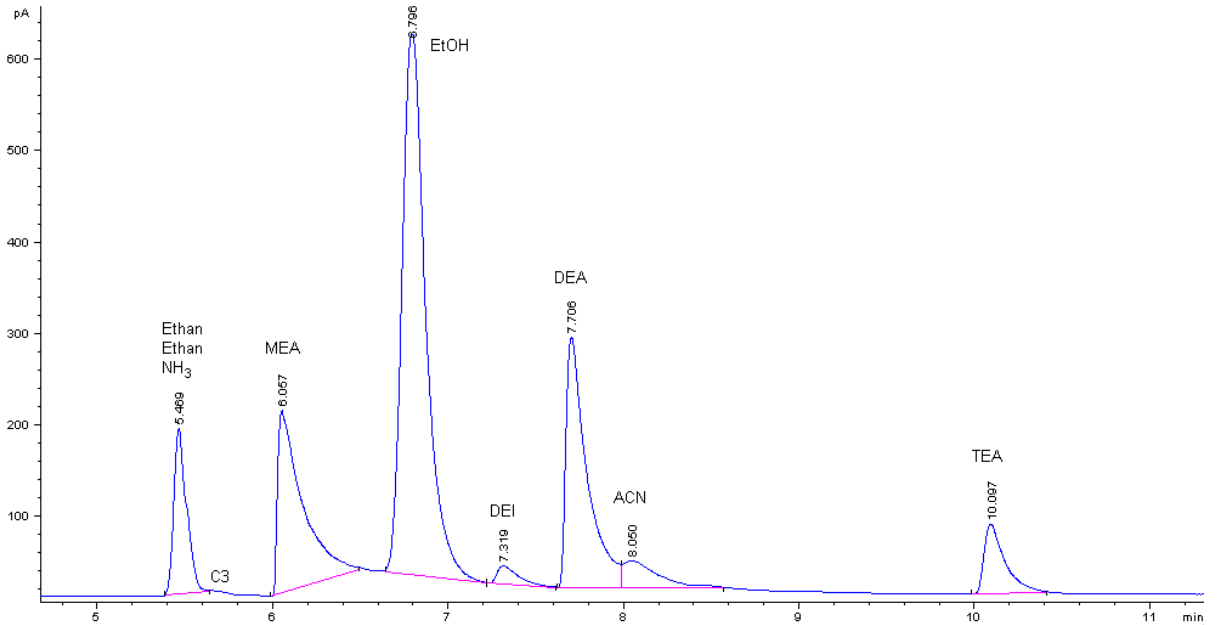


Abbildung 3.3-2: Analyse mit *HP 1701*. Bedingungen siehe Tabelle 3.3-2.

Die Säule *HP 1701* liefert für Ethan und Ethen nur für geringe Mengen zwei getrennte Peaks. Monoethylamin wird von Ethanol getrennt. Der Monoethylamin-Peak weist jedoch ein starkes Tailing auf, und stellt bei kleinen Mengen nur noch eine Schulter des EtOH-Peaks dar. Das Tailing reduziert auch die Auflösung zwischen dem Diethylamin- und dem Acetonitril-Peak.

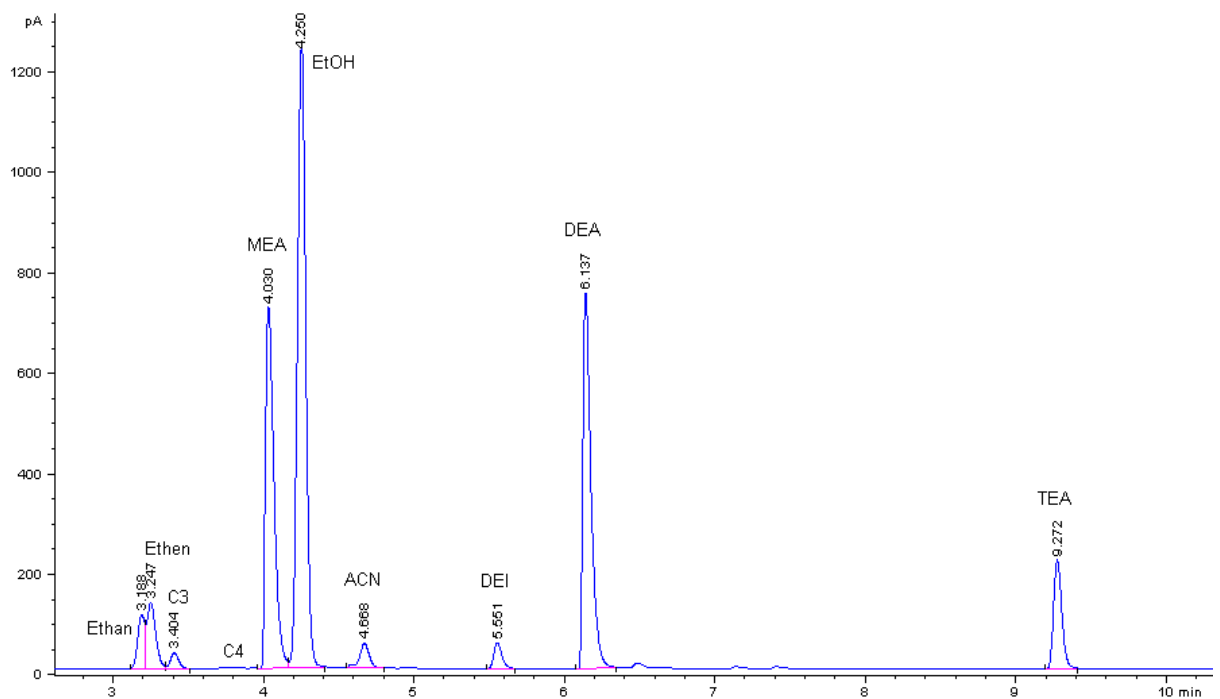


Abbildung 3.3-3: Analyse mit *Optima 5 Amin*. Bedingungen siehe Tabelle 3.3-2.

Die Säule *Optima 5 Amin* wurde vom Hersteller explizit für die Trennung von polyfunktionellen Aminen ausgelegt. Durch eine veränderte Deaktivierung der Säule ist das Tailing der Aminen stark reduziert.

Auf dieser Säule gelingt die Trennung von MEA und Ethanol auch bei kleinen MEA-Partialdrücken. Ethan und Ethen werden nicht getrennt, der auftretende Peak zeigt aber noch bei C₂-Gehalten von bis zu 40 % zwei Spitzen.

Tabelle 3.3-3 zeigt die Retentionszeiten der Verbindungen auf den einzelnen Säulen. Die Zuordnung der Peaks erfolgte durch Vergleich mit Chromatogrammen von Referenzlösungen und mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).

Zur GC-MS-Analyse wurden Proben in einer Gasmaus eingefangen und manuell injiziert.

Tabelle 3.3-3: Retentionszeiten der Hauptprodukte auf den verwendeten Kapillarsäulen

Verbindung	<i>HP Pora Plot Q</i>	<i>HP 1701</i>	<i>Optima 5 Amin</i>
Ethan	1,5	5,5	3,3
Ethen	2,4	5,4	3,2
MEA	7,9	6,1	4,0
EtOH	7,9	6,8	4,2
ACN	8,0	7,7	4,7
DEI	8,6	7,3	5,6
DEA	9,6	8,0	6,2
TEA	11,2	10,1	9,3

Zur Auswertung der Gaschromatogramme werden die Peaks integriert und die erhaltenen Flächen mit einem Responsefaktor multipliziert, der die Anzahl und die Oxidationsstufe der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Verbindung berücksichtigt.

Tabelle 3.3-4: Berechnete Responsefaktoren³⁻⁶

Verbindung	Responsefaktor
Ethan	1,0
Ethen	1,0
Acetaldehyd	2,0
MEA	1,0
EtOH	1,29
ACN	1,0
DEI	0,5
DEA	0,5
TEA	0,33

Da die Responsefaktoren bereits die Anzahl der Kohlenstoffatome berücksichtigen, erhält man die Ausbeuten in Mol-Prozent (mol-%). Die Ausbeute des Produktes P Y_P (in mol-%) berechnet sich dann nach:

$$Y_P = \frac{A_P \cdot R_P}{\sum_{i=1}^k A_i \cdot R_i} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3.3-1}$$

A_P Peakfläche der Komponente P im Chromatogramm

R_P Responsefaktor der Komponente P

k Anzahl der Komponenten im Chromatogramm

Der Umsatz X_{EtOH} der stöchiometrisch begrenzenden Komponente Ethanol ergibt sich zu:

$$X_{\text{EtOH}} = 100 - Y_{\text{EtOH}} \quad \text{Gleichung 3.3-2}$$

Die Selektivität S_P mit der sich ein Produkt P gebildet hat, beträgt:

$$S_P = \frac{Y_P}{X_{\text{EtOH}}} \quad \text{Gleichung 3.3-3}$$

³⁻⁶ Berechnung siehe Kapitel 7.1.4

In den Experimenten zur Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase wurden sowohl flüssige als auch gasförmige Proben bei 283 K aus dem Autoklaven entnommen. Die flüssigen Proben wurden mit der Säule *Optima 5 Amin* unter den in Tabelle 3.3.2 genannten Bedingungen analysiert. Mit den daraus gewonnenen Resultaten wurden die Ausbeuten der Amine und der bei 283 K flüssigen Nebenprodukte berechnet.

Die gasförmigen Proben aus dem Autoklaven wurden nur im Hinblick auf die Entstehung von Kohlenwasserstoffen gaschromatographisch analysiert. Dazu wurde eine *OV 1* Säule verwendet, die zur Analyse von Fischer-Tropsch-Syntheseprodukten ausgelegt ist. Die Tabellen 3.3-5 und 3.3-6 zeigen die Bedingungen der Analyse und die auftretenden Retentionszeiten einiger Produkte.

Tabelle 3.3-5: Bedingungen zur Analyse der gasförmigen Proben aus dem Autoklaven

Säule	<i>OV 1</i>
Stationäre Phase	Dimethylpolysiloxan
Polarität	unpolar
Filmdicke	0,5 µm
Abmessungen	100 m x 0,25 mm
Trägergas	5 min Stickstoff, dann Wasserstoff
Temperaturprogramm	213 K / 5 min → 15 K/min → 238 K / 1 min → 10 K/min → 268 K / 2,5 min → 2,5 K/min → 298 K / 1 min → 5 K/min → 553 K / 50 min

Tabelle 3.3-6: Retentionszeiten (RT) auf der Säule *OV 1*

Verbindung	Methan	Ethen	Ethan	Propen	Propan
RT in Minuten	4,5	4,8	5,1	7,1	7,3
Verbindung	1-Buten	Butan	cis-2-Buten	trans-2-Buten	Ethanol
RT in Minuten	11,0	11,4	12,0	12,6	15,0

Abbildung 3.3-4 zeigt das Produktspektrum nach 5stündiger Reaktion bei 473 K in Abwesenheit von Wasserstoff. Neben den Produkten der Hydroaminierungsreaktion finden sich noch Ethin, Propin, Allen und Butadien. Diese sind thermische Zersetzungsprodukte der Reaktionsprodukte, die beim Abschmelzen der Glasampulle entstehen. Sie treten in stark unterschiedlichen Konzentrationen auf, wobei Ethin immer als stärkstes vertreten ist, da es direkt aus den Ethan, Ethen, Ethanol und den Ethylaminen entstehen kann.

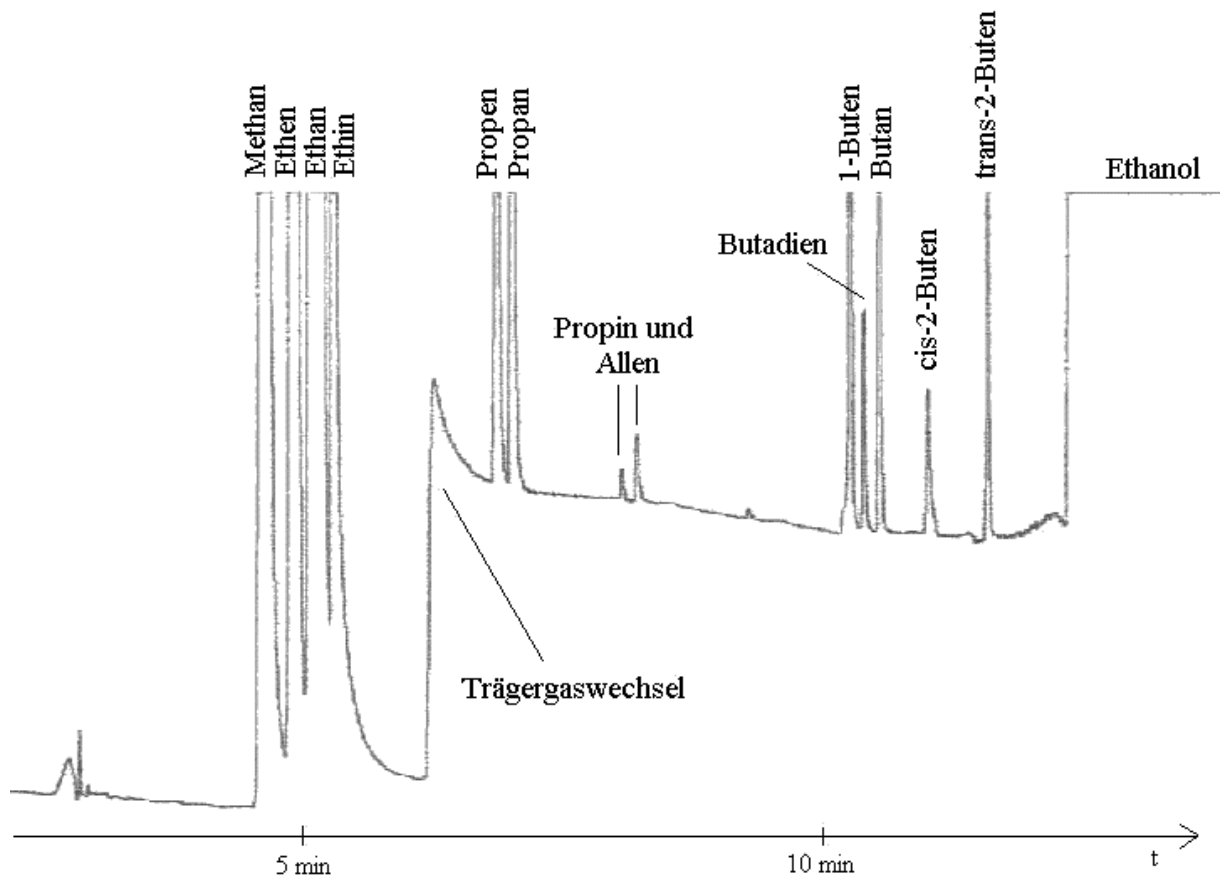


Abbildung 3.3-4: Analyse mit *OV 1*. Bedingungen siehe Tabelle 3.3-5.

3.4 Reproduzierbarkeit der Messwerte

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse der Hydroaminierung in der Gasphase wurde überprüft, indem der Ethanolumsatz im Rohrreaktor am Kobaltkatalysator bei 453 K und variierendem Wasserstoffanteil zweimal gemessen wurde.

Wie Abbildung 3.4-1 zeigt, liegen beide Messreihen um maximal zwei Prozent auseinander. Grund für die unterschiedlichen Messwerte mit einem Katalysator aus einer Charge sind unterschiedliche Standzeiten vor der Probennahme³⁻⁷.

Zusätzlich wurde der Ethanolumsatz des Katalysators aus der ersten hergestellten Charge bei 483 und 513 K mit dem des Katalysators aus einer zweiten Charge verglichen. Die Ethanolumsätze der Messreihen liegen um bis zu acht Prozent auseinander. Als Fehlerquelle kommen hier Unterschiede während der Präparation der verschiedenen Chargen hinzu. So kann es beim Trocknen der beiden Chargen zur Ausbildung unterschiedlicher

³⁻⁷ siehe Kapitel 4.1.2

Kobaltpartikelgrößenverteilungen gekommen sein, was eine unterschiedliche Hydrier-/Dehydrieraktivität der beiden Chargen nach sich ziehen könnte. Dies würde erklären, warum die Abweichungen besonders bei hohen Wasserstoffpartialdrücken hoch sind.

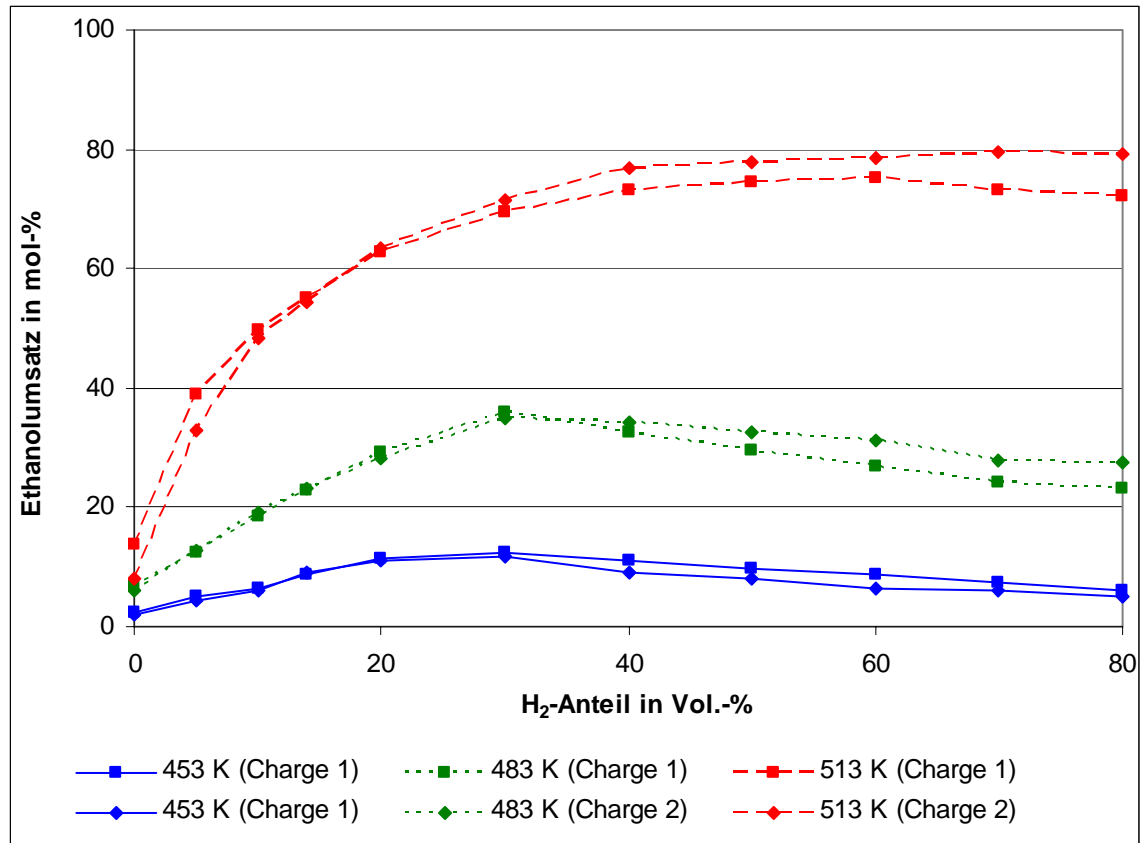


Abbildung 3.4-1: Ethanolumsätze an zwei Chargen eines 10 Gew.-% Co/SiO₂
(WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase

4.1.1 Produkte und deren Ausbeuten

Untersucht wurde der Einfluss von Temperatur und Wasserstoff auf die Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase, sowie das Langzeitverhalten des verwendeten 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysators. Um Aussagen im Hinblick auf den Mechanismus treffen zu können, wurde der Entstehung von Nebenprodukten und möglichen Zwischenprodukten besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Um sicherzustellen, dass die beobachteten Produkte wirklich an der metallischen Komponente des Co/SiO₂-Katalysator entstehen, wurde in einer ersten Versuchsreihe statt des Trägerkatalysators nur Siliziumdioxid eingesetzt. Im Temperaturbereich zwischen 423 und 573 K wurde unter typischen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung von Ethanol und Ammoniak beobachtet.

Abbildung 4.1-1 zeigt das Produktspektrum für 483 K und 40 Vol.-% Wasserstoffanteil im Eduktgas. An stickstoffhaltigen Verbindungen treten die gewünschten Amine Monoethylamin (MEA), Diethylamin (DEA) und Triethylamin (TEA) auf, sowie Acetonitril (ACN) und N-Ethyl-Acetaldimin (Diethylimin, DEI). An nicht stickstoffhaltigen Verbindungen konnten unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen Ethan, Ethen und Acetaldehyd identifiziert werden. Bei Reaktionstemperaturen um 573 K enthält das Produktgas auch Crotonaldehyd und Sorbinaldehyd, die Kondensationsprodukte des Acetaldehyds darstellen, sowie Methan, Propan und Propen und in geringen Anteilen auch Butan und Buten.

Die genannten C₄-Kohlenwasserstoffe sowie die höheren Aldehyde überstiegen in ihren Ausbeuten 0,5 mol-% nicht und werden daher in den folgenden Abbildungen nicht berücksichtigt. Diethylether konnte in einzelnen Versuchen ebenfalls nachgewiesen werden,

die entstandenen Mengen bewegten sich jedoch stets im Bereich der Nachweisgrenze der GC-Analytik die bei etwa 0,1 C-% liegt. Methylamine entstehen bei der Hydroaminierung von Ethanol nicht.

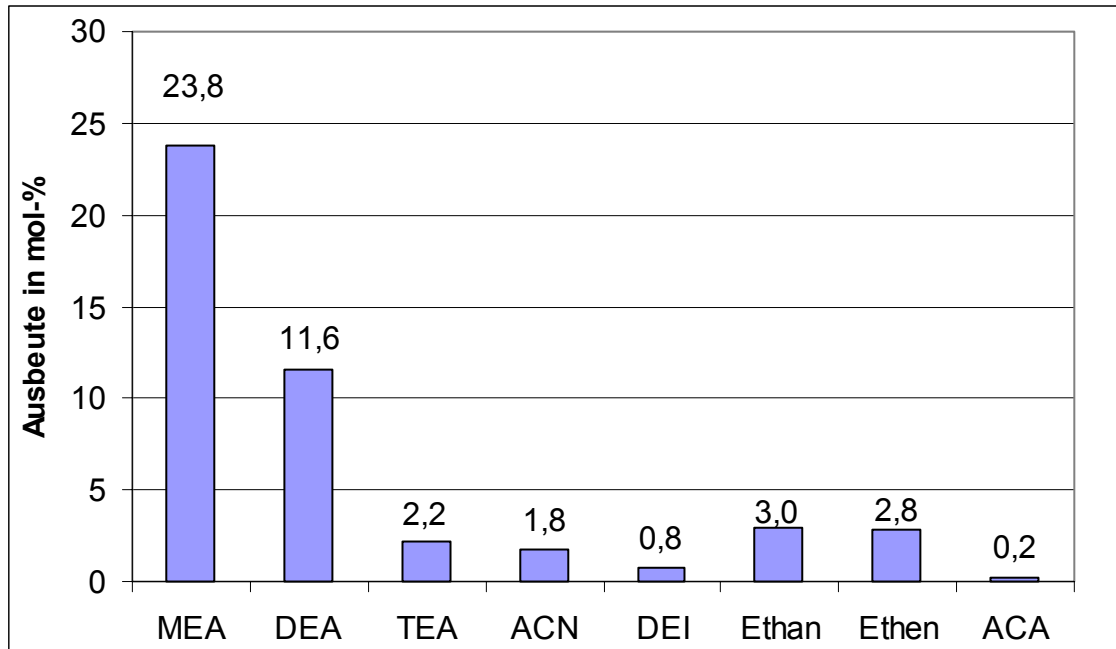
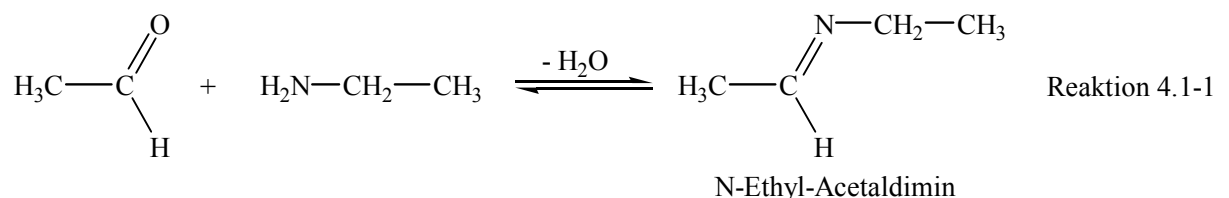


Abbildung 4.1-1: Produktspektrum der Hydroaminierung an 10 Gew.-% Co/SiO₂ bei 483 K (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 40 : 54)

Die Produkte wurden sowohl durch vergleichende GC-Analysen als auch durch GC-MS-Analyse eindeutig charakterisiert. Das Massenspektrum des N-Ethyl-Acetaldimins zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 71$ sowie den erwarteten Basispeak bei $m/z = 56$. N-Ethyl-Acetaldimins konnte neben der GC/MS-Analyse auch durch die Injektion der synthetisierten Referenzsubstanz (Reaktion 4.1-1) identifiziert werden.



Bereits Pommersheim und Coull beschrieben das Entstehen von N-Ethyl-Acetaldimin in der Gasphase aus Monoethylamin an porösem Kupfer [20]. Baiker *et al.* fanden bei der Disproportionierung von n-Oktanol mit Dimethylamin das Enamin zwar in der flüssigen Phase, nicht jedoch in der Gasphase, was Baiker *et al.* darauf zurückführen, dass das

Verhältnis von Dimethylamin und Wasser in der Gasphase geringer ist als in der Flüssigphase [4]. Diese Erklärung schließt jedoch nicht aus, dass sich ein Imin oder Enamin aus leichterflüchtigen Komponenten in der Gasphase bilden kann.

Die Bildung des N-Ethyl-Acetaldimins kann auf drei Wegen erfolgen: Katalytisch aus adsorbierten Monoethylamin und adsorbierten Ethanol, durch katalytische Reduktion von Diethylamin oder durch nichtkatalytische Kondensation von Monoethylamin und Acetaldehyd in der Gasphase. Der Nachweis des Imins belegt somit nicht, dass das Imin auch eine Zwischenstufe der Hydroaminierung ist.

4.1.2 Katalysatordeaktivierung

Zur Untersuchung der Deaktivierung des Katalysators wurde ein Langzeitexperiment durchgeführt, in dem 330 mg 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator bei einem Wasserstoffanteil von 80 Vol.-% für 20 h in der Reaktion eingesetzt wurden. Wie aus Abbildung 4.1-2 ersichtlich ist, erfolgt am Anfang innerhalb von zwei Stunden eine schnelle Deaktivierung der aktivsten Zentren, die auf Verkokung, irreversible Adsorption oder Oxidation der kleinsten Kobaltpartikel durch das gebildete Wasser [34] zurück zu führen ist. Bei diesen hohen H₂-Anteilen (hier 80 Vol.-%) bleiben sowohl Aminselektivität als auch Ethanolumsatz nahezu konstant (siehe Abbildung 4.1-3).

Nach 20 h wurde der Wasserstoff vollständig durch Stickstoff ersetzt. Die Aminselektivität fällt innerhalb von zehn Minuten auf Null. Auch Ethan und Ethen werden nicht mehr gebildet und als einziges Produkt entsteht jetzt Acetonitril, das zuvor nicht als Produkt auftrat. Auch die Acetonitril-Ausbeute fällt mit der Zeit auf unter ein Prozent. Nach 22 h ohne Wasserstoff wird dieser wieder zugeschaltet und der Katalysator erreicht binnen 30 Minuten wieder seine ursprüngliche Aktivität. Auch die Aminselektivitäten erreichen wieder nahezu die vorherigen Werte und behalten diese ohne erkennbare Veränderung für mindestens weitere 20 h bei.

Die Aktivität des Katalysators ist also maßgeblich von dem Vorhandensein von Wasserstoff abhängig. Die Deaktivierung, die ohne Wasserstoff auftritt, ist zum größten Teile reversibel und sollte auf die Bildung von Kobaltnitrid zurückzuführen sein [22, 24]⁴⁻¹.

⁴⁻¹ siehe auch Kapitel 2.5

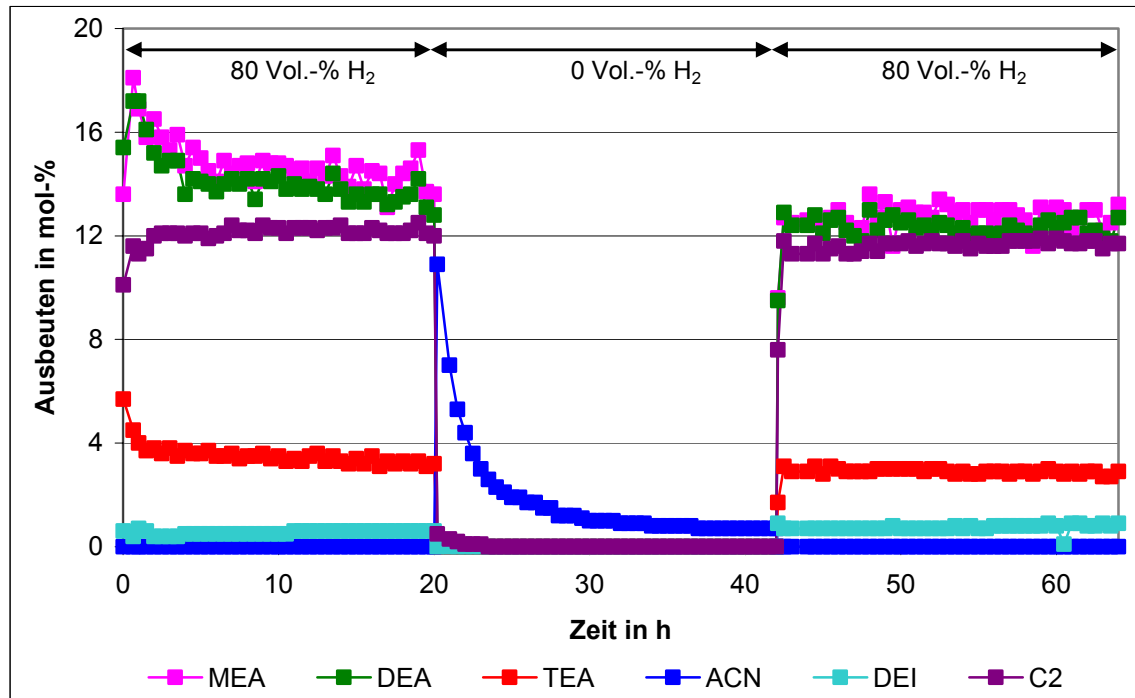


Abbildung 4.1-2: Langzeitexperiment mit Umschalten von H_2 auf N_2

10 Gew.-% Co/SiO_2 bei 483 K ($WHSV = 0,75 \text{ g}_{EtOH} / \text{g}_{Kat} \text{ h}$; $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 2 : 7 : 80 : 14$ bzw. $2 : 7 : 0 : 94$), C_2 umfasst Ethan und Ethen.

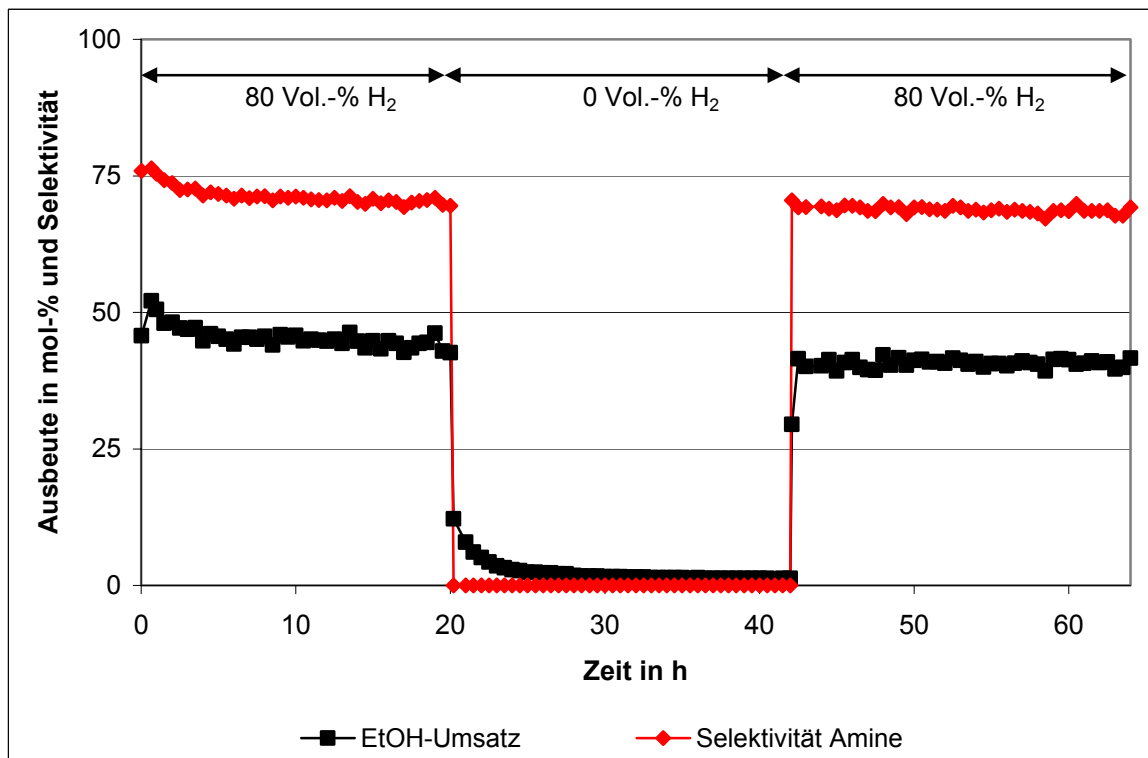


Abbildung 4.1-3: Langzeitexperiment mit Umschalten von H_2 auf N_2

10 Gew.-% Co/SiO_2 bei 483 K ($WHSV = 0,75 \text{ g}_{EtOH} / \text{g}_{Kat} \text{ h}$; $EtOH : NH_3 : H_2 : N_2 = 2 : 7 : 80 : 14$ bzw. $2 : 7 : 0 : 94$)

4.1.3 Einfluss der Temperatur

In den Abbildungen 4.1-5 bis 4.1-8 sind die Ausbeuten der stickstoffhaltigen und der stickstofffreien Produkte der Hydroaminierung in Abhängigkeit der Temperatur bei einem Wasserstoffanteil von 14 Vol.-% und von 40 Vol.-% dargestellt. Jede einzelne Messreihe bei konstantem Wasserstoffanteil wurde bei 423 K begonnen und die Temperatur alle 30 Minuten um 10 K erhöht. Die Probennahme erfolgte jeweils unmittelbar vor der nächsten Temperaturerhöhung. Nach dem letzten Messpunkt wurde der Katalysator ausgetauscht.

Die Ausbeuten der Amine steigen mit der Temperatur, durchlaufen ein Maximum und fallen auf Null ab. Die Bildung von Acetonitril durchläuft ebenfalls ein Maximum, das jedoch bei höheren Temperaturen liegt als die Maxima der Amine. Die sinkenden Ausbeuten der stickstoffhaltigen Verbindungen werden durch die steigenden Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe und Acetaldehyd kompensiert, so dass der Umsatz von Ethanol mit der Temperatur steigt.

Es lassen sich zwei Bereiche voneinander unterscheiden: Im ersteren erfolgt überwiegend Reaktion mit Ammoniak zu stickstoffhaltigen Verbindungen im zweiten Abschnitt erfolgt die Bildung von Kohlenwasserstoffen, wobei die Bildung von Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, Butan und Buten zu beobachten ist.

Nimmt man als Zwischenstufen der Hydroaminierung Ethylidenintermediate an, wie von Jones [6] postuliert, so bedeutet dies, dass unter den gegebenen Konzentrationsverhältnissen bis 543 K (bei 40 Vol.-% H₂) bzw. bis 573 K (bei 14 Vol.-% H₂) eine Kombination der Ethylidenintermediate mit adsorbiertem Ammoniak erfolgt und bei höheren Temperaturen eine Kombination mit adsorbierten H-Atomen bevorzugt ist.

Bei hohen Temperaturen werden Ethylidenintermediate über beide Kohlenstoffatome am Kobaltkatalysator koordiniert, was Jones bereits in Form von Isotopenaustausch an beiden Kohlenstoffatomen des Ethanols beobachtet hat [6]. Liegt eine doppelt koordinierte Zwischenstufe vor, so kann es zur C-C-Bindungsspaltung kommen. Damit können sich carbidähnliche Zwischenstufen ergeben, wie sie für den Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese postuliert werden⁴⁻². Da die bei der Reaktion angewandten Bedingungen weitgehend denen der Fischer-Tropsch-Synthese entsprechen, kann für die Bildung der C₁ bis C₄-Kohlenwasserstoffen während der Hydroaminierung der Fischer-Tropsch-Mechanismus angenommen werden. Für Ethen und Ethan kommt auch eine Bildung durch Dehydratisierung des Ethanols zu Ethen und eine Hydrierung desselben zu Ethan in Betracht.

⁴⁻² siehe Kapitel 2.6

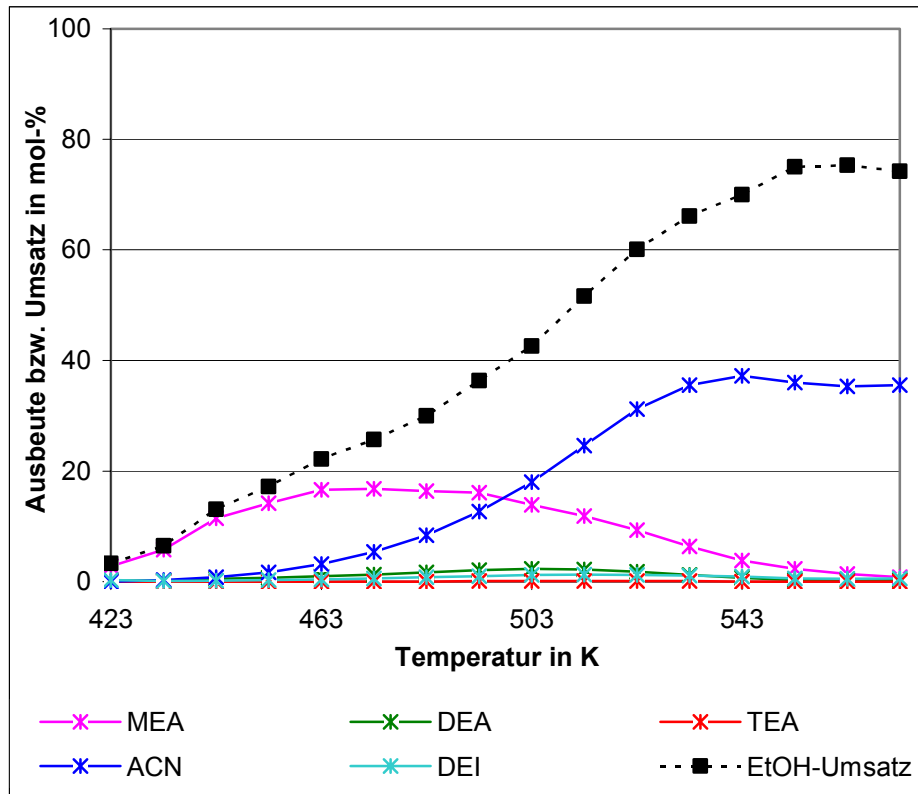


Abbildung 4.1-4: Ausbeute an stickstoffhaltigen Produkten bei 14 Vol.-% H₂ an 10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 14 : 80)

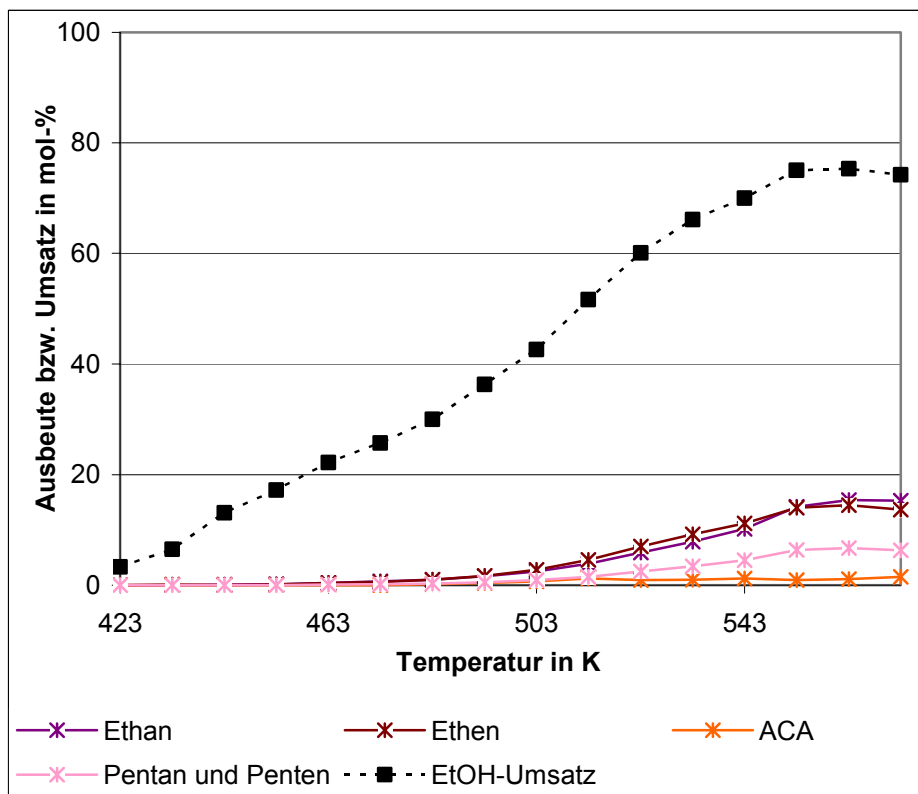


Abbildung 4.1-5: Ausbeute an stickstofffreien Produkten bei 14 Vol.-% H₂ an 10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 14 : 80)

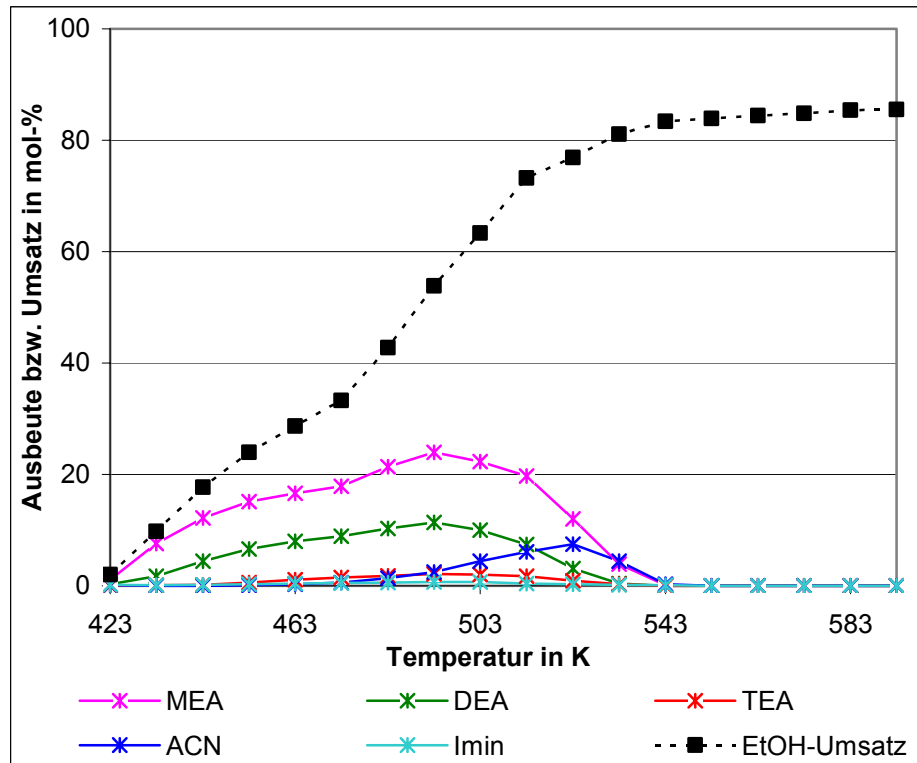


Abbildung 4.1-6: Ausbeute an stickstoffhaltigen Produkten bei 40 Vol.-% H₂ an 10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 40 : 54)

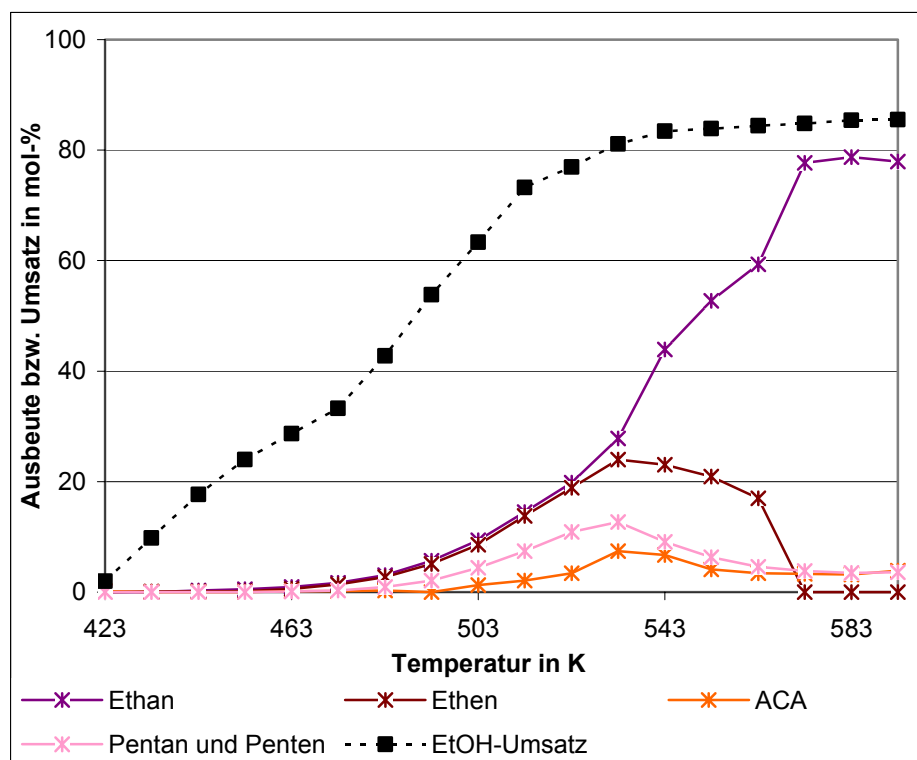


Abbildung 4.1-7: Ausbeute an stickstofffreien Produkten bei 40 Vol.-% H₂ an 10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 40 : 54)

4.1.4 Geschwindigkeits- und umsatzlimitierende Prozesse

In den obigen Abbildungen fällt auf, dass der Ethanolumsatz bei hohen Temperaturen nicht mehr steigt, sondern bei 75 bzw. 85 % stagniert, obwohl der Gleichgewichtsumsatz der Aminierung bei 97 % liegt⁴⁻³ [14]. Aufschlüsse über die Prozesse, die die Geschwindigkeit der Reaktion und damit den Umsatz beeinflussen, erhält man aus Arrhenius-Diagrammen. In diesen wird der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die folgenden Abbildungen zeigen dies für die in Abschnitt 4.1.3 diskutierten Messreihen. Für die Berechnungen wurde angenommen, dass die Hydroaminierung eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Ethanol und eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Ammoniak ist.

Aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Diagramm kann man die scheinbare Aktivierungsenergie E_A der Reaktion ermitteln. Diese sind ebenfalls in den Abbildungen 4.1-8 und 4.1-9 dargestellt⁴⁻⁴. Man spricht von der scheinbaren Aktivierungsenergie, da sie nicht die Höhe einer Energiebarriere wiedergibt, sondern lediglich ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Reaktion darstellt [35].

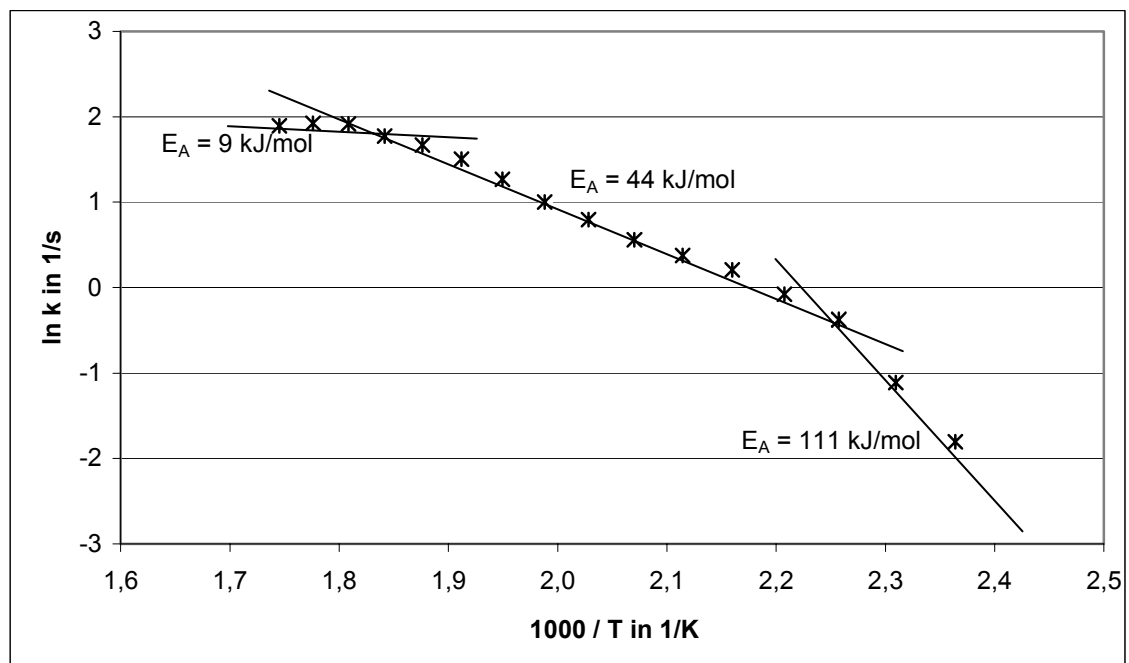


Abbildung 4.1-8: Arrhenius-Diagramm für 14 Vol.-% H_2 -Anteil an 10 Gew.-% Co/SiO_2

⁴⁻³ siehe Kapitel 2.2

⁴⁻⁴ Berechnung siehe Kapitel 7.1.5

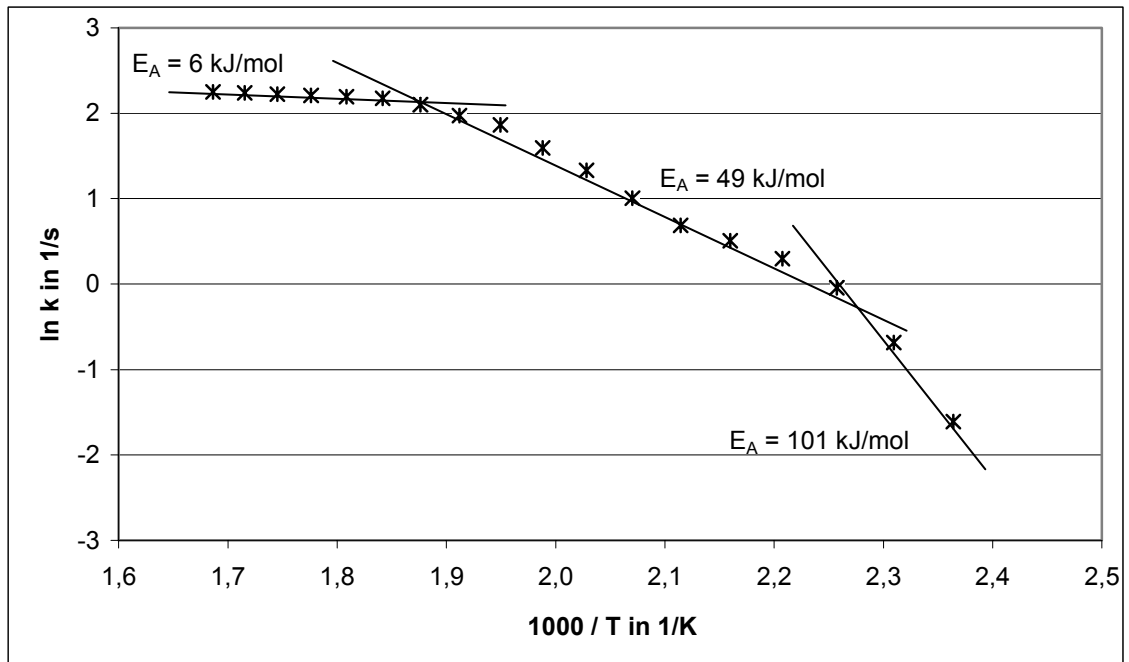


Abbildung 4.1-9: Arrhenius-Diagramm für 40 Vol.-% H₂-Anteil 10 Gew.-% Co/SiO₂

Die scheinbaren Aktivierungsenergien in Abbildung 4.1-8 und 4.1-9 sind in den jeweiligen Temperaturbereichen miteinander vergleichbar. Die auftretenden Abweichungen sind auf die geringe Anzahl an Messpunkten zurückzuführen.

Im ersten Bereich bei Temperaturen von 423 bis 443 K werden scheinbare Aktivierungsenergien von 111 kJ/mol für den Fall des 14 Vol.-%igen Wasserstoffanteils und 101 kJ/mol für den Fall des 40 Vol.-%igen Wasserstoffanteils beobachtet. In diesem Bereich verlaufen die Reaktionen kinetisch kontrolliert.

Bei einer Temperatur von 443 K fällt E_A auf 44 bzw. 49 kJ/mol also auf 40 % bzw. 50 % des vorherigen Wertes ab. Eine Halbierung der Werte ist charakteristisch für eine Porendiffusionshemmung und somit ist die hier gemachte Beobachtung ein starker Hinweis darauf, dass die Reaktion in diesem Bereich durch die Diffusion der Reaktanten durch die Poren des SiO₂-Trägers limitiert wird und nicht mehr durch die Reaktion an den katalytisch aktiven Zentren. Das Porenvolumen des verwendeten SiO₂ beträgt 2,3 ml pro Gramm.

Die berechneten Werte für die Aktivierungsenergien entsprechen den in der Literatur dokumentierten. So fiel bei Sewell die scheinbare Aktivierungsenergie am Co/SiO₂-Katalysator bei 433 K von 77 auf 28 kJ/mol, also auf 37 % und Freese berichtet von einem Rückgang bei 563 K von 79 auf 24 kJ/mol, also auf 30 %.

Dem Temperaturbereich, in dem die innere Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, schließt sich ein Bereich an, in dem E_A sehr klein ist und nur Werte von 6 bis 9 kJ/mol annimmt. Bei diesen hohen Temperaturen verläuft die Reaktion extrem schnell und bestimmend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist jetzt die Diffusion der Edukte durch den Gasfilm, der die Katalysatorkörner umgibt. Diese Filmdiffusion weist typischerweise scheinbare Aktivierungsenergien von weniger als 20 kJ/mol auf [36]. Diese kleinen scheinbaren Aktivierungsenergien bedeuten aber auch, dass die Filmdiffusion kaum temperaturabhängig ist, daher steigt der Umsatz an Ethanol unter den gegebenen hydrodynamischen Bedingungen mit steigender Temperatur auch kaum noch an, sobald der Bereich der äußeren Stofftransportlimitierung erreicht ist.

Um noch weitere Einblicke in die reaktionslimitierende Prozesse zu bekommen, wurde die Korngröße variiert und Versuche mit Korngrößen kleiner 215 μm durchgeführt. Mit Verkleinerung des Partikeldurchmessers verkleinern sich gleichzeitig die Transportwege innerhalb der Katalysatorpartikel und eine Steigerung des Umsatzes sollte erwartet werden. Dennoch zeigte sich eine Verringerung des Umsatzes, was auf die Verringerung der Reynoldszahl der Katalysatorschüttung zurückgeführt werden kann⁴⁻⁵ [37]. Darüber hinaus kam es zu einem zu großen Strömungswiderstand innerhalb des Reaktors, der zu ungleichmäßiger Durchströmung des Katalysatorschüttbettes und zu stark schwankenden Messwerten führte.

4.1.5 Einfluss des Wasserstoffanteils

Zur Bestimmung des Einflusses des Wasserstoffanteils wurde das Eduktgas für 30 min über den auf Reaktionstemperatur erhitzten Katalysator geführt, eine Probe entnommen und unmittelbar darauf der H_2 -Anteil verringert und der Stickstoffanteil entsprechend erhöht, um den Gesamtfluss an Gas konstant zu halten. Um Deaktivierungseffekte am Katalysator gering zu halten, wurde stets mit dem größtmöglichen Wasserstoffanteil von 80 Vol.-% begonnen, da die Deaktivierung bei hohem H_2 -Anteil langsamer fortschreitet als bei niedrigem H_2 -Anteil.

Die Abbildungen 4.1-10 bis 4.1-12 zeigen die Abhängigkeit der Ausbeuten der Hydroaminierungsprodukte von dem Wasserstoffanteil bei den Temperaturen 453 K, 483 K und 513 K. Die angegebenen Werte stellen jeweils den Mittelwert aus zwei Messreihen dar.

⁴⁻⁵ Erläuterung siehe Kapitel 7.1.6

Ist kein Wasserstoff im Eduktgas, so wird bei niedrigem Ethanolumsatz ausschließlich Acetonitril gebildet. Mit steigendem H_2 -Anteil durchläuft die Acetonitrilausbeute ein Maximum bei 5 bis 10 Vol.-% H_2 . Ist Wasserstoff vorhanden, so werden Amine gebildet, wobei Monoethylamin bereits bei einem Wasserstoffanteil von 5 Vol.-% entsteht, während signifikante Mengen an Diethylamin bzw. Triethylamin erst ab 15 bzw. 20 Vol.-% Wasserstoff auftreten. Die Mono- und Diethylaminausbeuten durchlaufen ein Maximum, der Anteil an Triethylamin steigt hingegen kontinuierlich mit dem Wasserstoffanteil an, ebenso wie die Ausbeute der C_2 -Kohlenwasserstoffe Ethan und Ethen.

Diese Untersuchungen belegen, dass Wasserstoff zum einen essentiell für die Aktivität des Katalysators ist, er zum anderen aber auch maßgeblichen Einfluss auf die Produktverteilung hat. Di- und Triethylamin werden nur in der Anwesenheit größerer Mengen Wasserstoff gebildet, was den Mechanismus einer konsekutiven Synthese der höher alkylierten Amine über zu hydrierende Zwischenprodukte bestätigt.

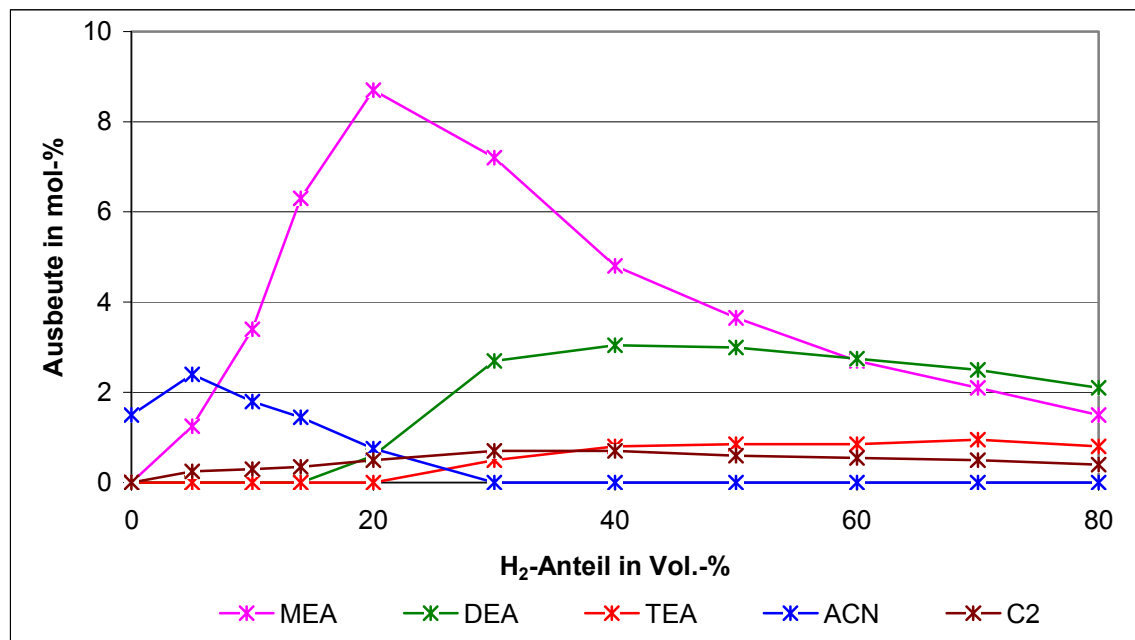


Abbildung 4.1-10: Ausbeuten in Abhängigkeit des H_2 -Anteils bei 453 K
10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

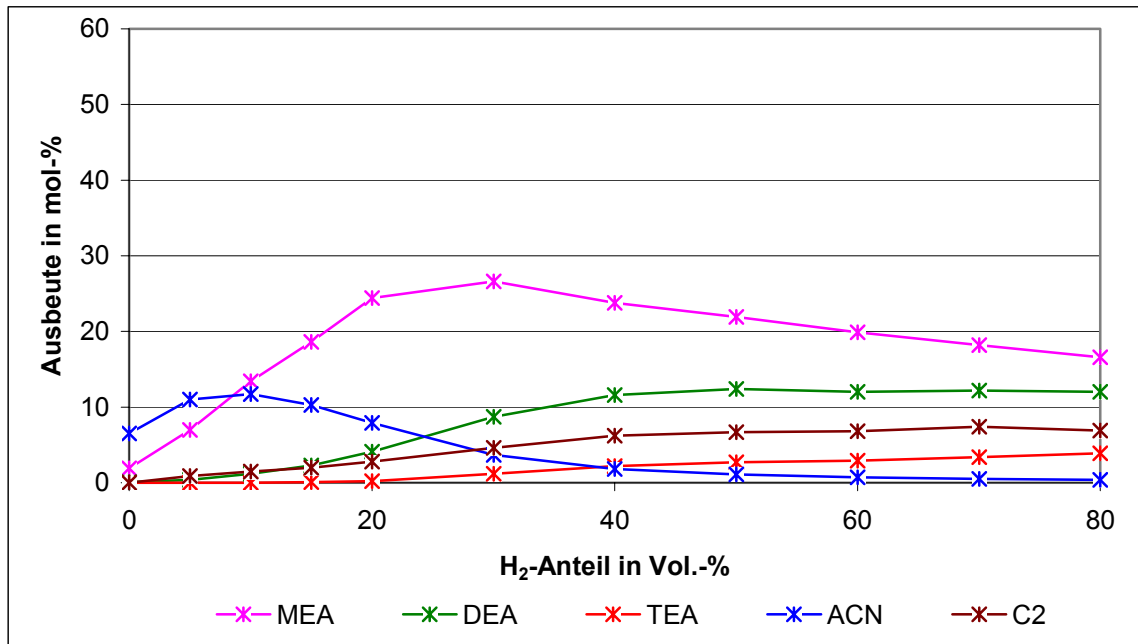


Abbildung 4.1-11: Ausbeuten in Abhängigkeit des H₂-Anteils bei 483 K
10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

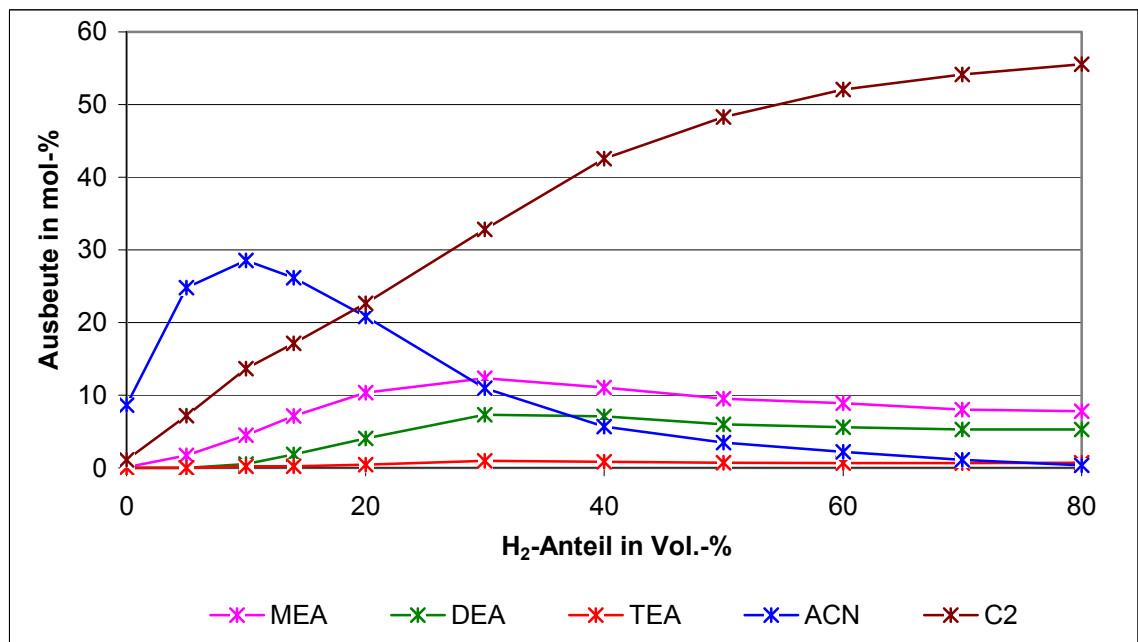


Abbildung 4.1-12: Ausbeuten in Abhängigkeit des H₂-Anteils bei 513 K
10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

4.1.6 Einfluss des Ammoniakanteils

Der Anteil an Ammoniak im Eduktgas wurde über einen Bereich von 0 bis 24 Vol.-% variiert. Abbildung 4.1-13 zeigt die dabei beobachteten Ausbeuten. Bei hohen NH_3 -Anteilen, also bei einem kleinen $\text{EtOH} : \text{NH}_3$ Verhältnis wird vor allem Monoethylamin gebildet, während die höhersubstituierten Amine bei größeren $\text{EtOH} : \text{NH}_3$ Verhältnissen erhalten werden. Der Umsatz des Ethanols variiert im Bereich von 5 bis 24 Vol.-% kaum, was die Annahme einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich des Ammoniaks rechtfertigt. Der Umsatzrückgang bei höheren NH_3 -Anteilen kann mit der verstärkten Adsorption des Ammoniaks auf der Katalysatoroberfläche und einer damit einhergehenden Verdrängung des Ethanols von der Oberfläche erklärt werden. Eine Kobaltnitridbildung ist bei den eingesetzten 60 Vol.-% Wasserstoff weitgehend auszuschließen, da sowohl thermodynamische Berechnungen [13] als auch entsprechende Experimente [28] ergeben haben, dass schon kleine Wasserstoffmengen ausreichen, um einer Nitridbildung entgegenzuwirken.

Liegt kein Ammoniak im Eduktgas vor, so werden bei 483 K nur Ethan und Ethen gebildet.

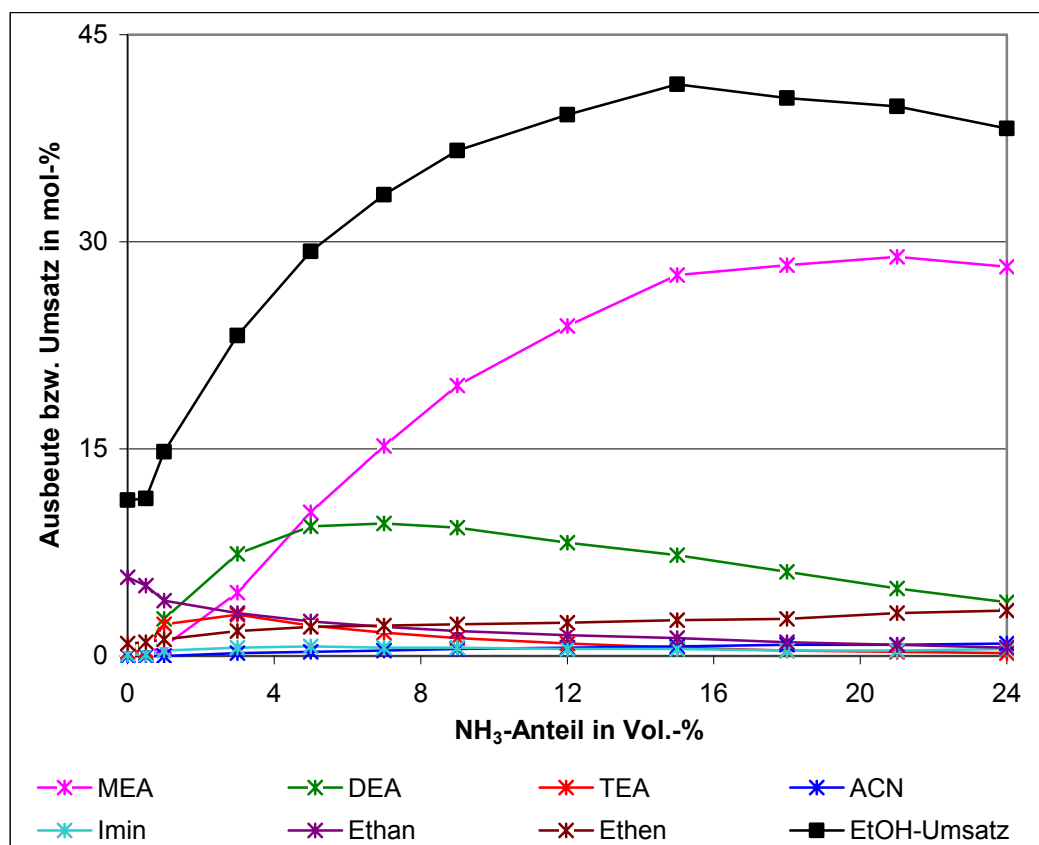


Abbildung 4.1-13: Ausbeuten in Abhängigkeit des NH_3 -Anteils bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO_2 ($\text{WHSV} = 1,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} / \text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}$; $\text{EtOH} : \text{H}_2 = 2 : 60$)

Variiert man die Temperatur in Abwesenheit von Ammoniak, so wird mit zunehmender Temperatur in erster Linie Ethan gebildet. Neben Ethan wird vor allem Ethen gefunden und in geringeren Anteilen von bis zu 5 mol-% Propan, Propen und Acetaldehyd. Die Produktverteilung im Temperaturbereich von 423 bis 573 K zeigt Abbildung 4.1-14.

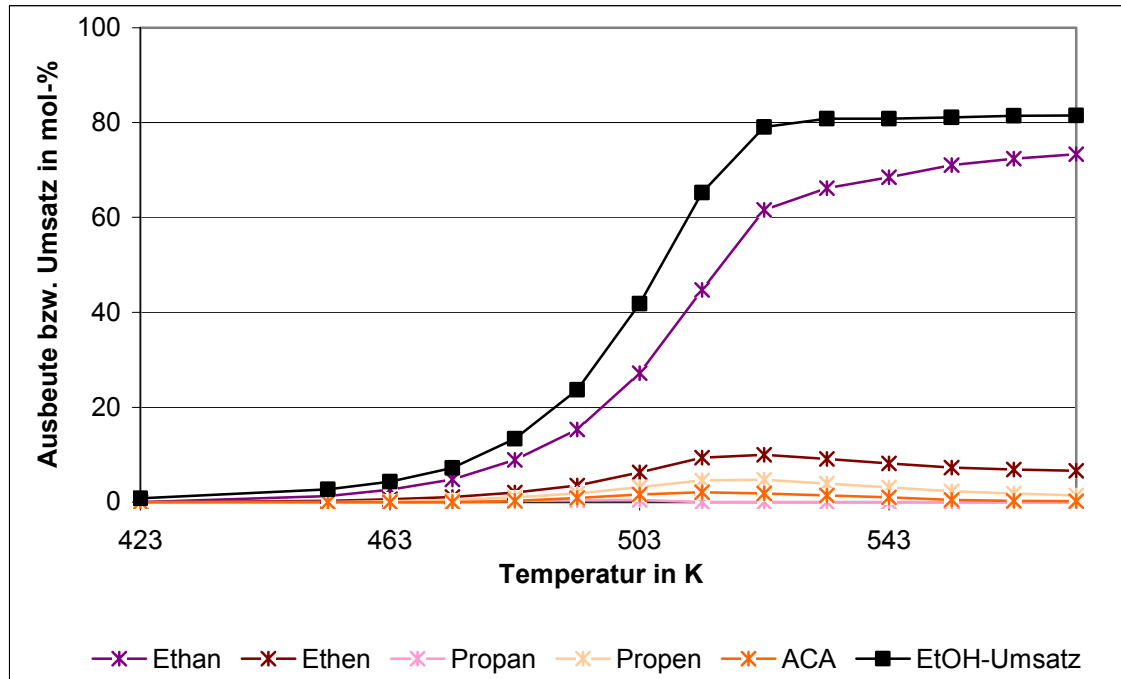


Abbildung 4.1-14: Ausbeuten in Abhängigkeit der Temperatur in Abwesenheit von NH_3 .
10 Gew.-% Co/SiO_2 ($\text{WHSV} = 1,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} / \text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}$; $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 2 : 0 : 60 : 41$)

4.1.7 Verhalten bei niedrigen Verweilzeiten

Um zwischen primären und sekundären Produkten der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase unterscheiden zu können, wurde die Reaktion am 10 Gew.-% Co/SiO_2 -Katalysator in Abhängigkeit von der Verweilzeiten untersucht. Zur Variation der Verweilzeit wurden bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit unterschiedliche Massen an Katalysator eingesetzt, das Volumen der Katalysatorschüttung aber durch Zufügen von SiO_2 konstant gehalten. Nur im Falle der Testreihe mit 330 mg Katalysator war das Katalysatorvolumen doppelt so hoch wie bei den anderen Versuchsreihen. Für jede Katalysatormenge wurden bei 483 K mehrere Messwerte bei unterschiedlichen Wasserstoffanteilen aufgenommen. Abbildung 4.1-15 zeigt die Ausbeuten, die bei Katalysatormengen zwischen 8 und 330 mg und einem H_2 -Anteil von 80 Vol.-% erhalten wurden. Der Umsatz beträgt bei 8 mg eingesetztem Katalysator nur 2 mol-% und steigt bis auf 78 mol-% bei 330 mg Katalysator an. Als Produkte sind bei allen

Katalysatormengen die drei Ethylamine, Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin sowie Ethan, Ethen und Acetaldehyd zu finden. Die Produktmengen befinden sich beim Einsatz von 8 mg Katalysator im Bereich der Nachweisgrenze.

Trägt man die Selektivitäten der stickstoffhaltigen Produkte gegen den Umsatz auf, so erhält man Abbildung 4.1-16.

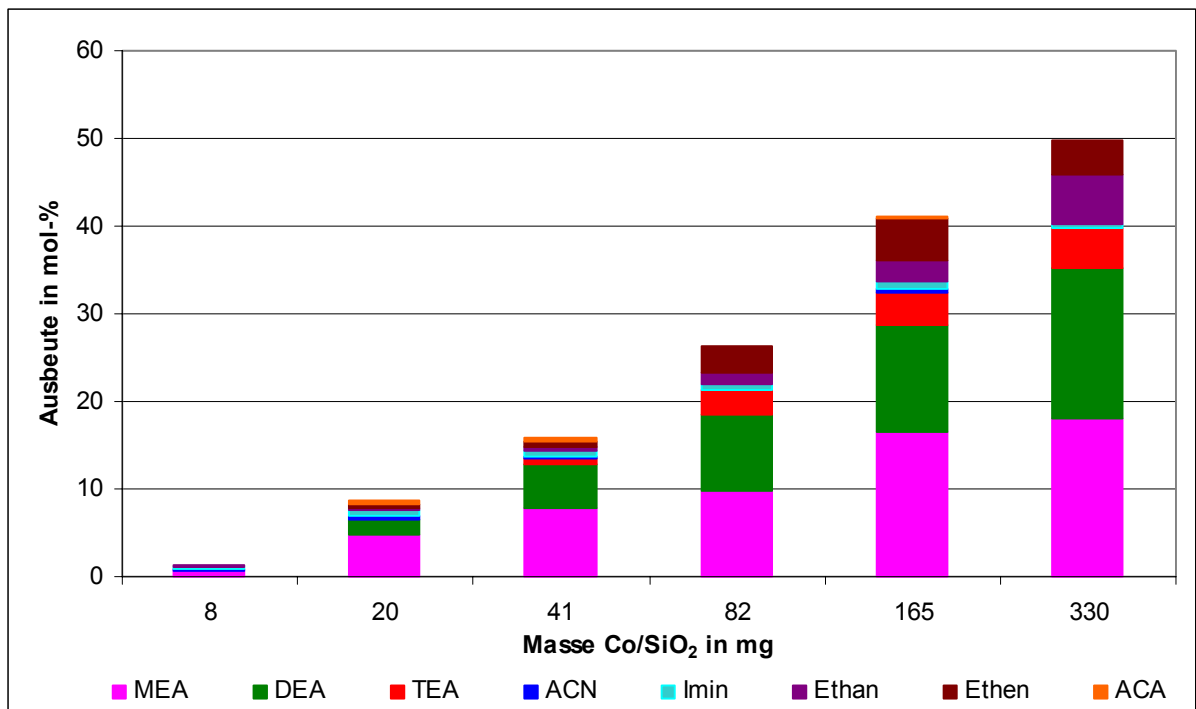


Abbildung 4.1-15: Ausbeuten in Abhängigkeit der eingesetzten Katalysatormasse bei 483 K 10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 80 : 14)

Mit geringer werdendem Umsatz nehmen die Selektivitäten der höheren Amine ab. Bei einem Umsatz von 2 mol-% beträgt die Selektivität von TEA 0,2 % und die von DEA 3 %. Die Selektivität von MEA steigt hingegen mit abnehmendem Umsatz.

Ebenso nehmen die Selektivitäten von Acetonitril und des N-Ethyl-Acetaldimins mit sinkendem Umsatz zu. So beträgt die Iminselektivität bei einem Umsatz von 78 mol-% nur 0,8 % sie steigt jedoch bei 2 mol-% Umsatz auf über 16 % an.

Produkte, deren Selektivitätskurve bei einem gegen Null gehenden Umsatz eine positive Steigung aufweist, bezeichnet man als primäre Produkte. Da gegen werden Produkte, die erst bei höheren Umsätzen gebildet werden als sekundäre Produkte bezeichnet.

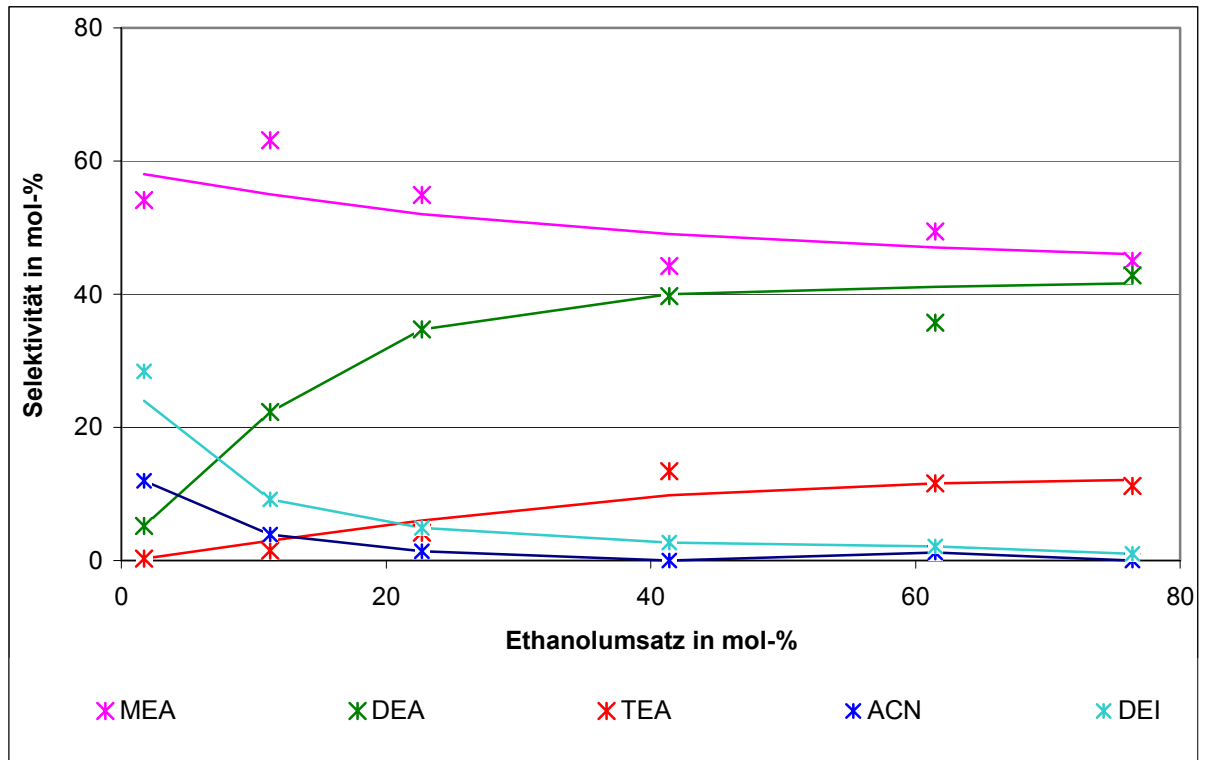


Abbildung 4.1-16: Selektivitäten in Abhängigkeit des Umsatzes bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 80 : 14)

Dem zu Folge sind Monoethylamin, Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin primäre Produkt der Hydroaminierung. Sie müssen jedoch nicht alle drei Primärprodukte der heterogen katalysierten Reaktion sein.

Das Imin kann auch durch die Reaktion von Acetaldehyd und Monoethylamin in der Gasphase ohne Katalysatorkontakt gebildet werden. Auch die Reaktion von Acetaldehyd mit Ammoniak führt zu N-Ethyl-Acetaldimin, wie in einem einfachen Vergleichsexperiment gezeigt werden konnte: Gibt man Acetaldehyd in Ammoniakwasser, so findet sich neben dem Acetaldehyd-Peak nur noch den N-Ethyl-Acetaldimin-Peak im Gaschromatogramm.

Die hohe Acetonitril-Selektivität in Abbildung 4.1-16 ist darauf zurückzuführen, dass die Dehydrierung des Monoethylamins schneller erfolgt als dessen Desorption von der Katalysatoroberfläche.

Für Di- und Triethylamin kann definitiv gesagt werden, dass es sich nicht um primäre Produkte handelt, sondern dass sie erst bei höheren Umsätzen aus einer Vorläuferverbindung entstehen. Über den Mechanismus ihrer Bildung kann aufgrund dieser Ergebnisse keine Aussage getroffen werden.

4.2 Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase

4.2.1 Vergleich von Gas- und Flüssigphasenreaktionen

Bei dem Vergleich von Reaktionen in der Gas- und in der Flüssigphase ist zu beachten, dass einige Parameter stark verschieden sind. So sind die Diffusionskoeffizienten von Gasen um drei bis vier Größenordnungen größer als die von Flüssigkeiten. Ethanoldampf in Wasserstoff zum Beispiel weist bei einem Druck von 0,1 MPa einen Diffusionskoeffizienten von $0,377 \text{ cm}^2/\text{s}$ auf und Ethanol in Wasser bei 298 K einen Diffusionskoeffizienten von nur $1,28 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [38]. Aufgrund der langsameren Diffusion in der Flüssigphase treten Stofftransportlimitierungen hier häufiger auf als in der Gasphase.

Auch die Partialdrücke der Reaktanten liegen in unterschiedlichen Bereichen. So wurde in der vorliegenden Arbeit in der Gasphase immer bei einem Ethanolpartialdruck von 2,3 kPa gearbeitet. Setzt man in der Flüssigphase hingegen Ethanol als Lösungsmittel ein, so hat die Fugazität von Ethanol etwa den gleichen Wert wie der Sättigungsdampfdruck und beträgt bei 473 K 2,95 MPa. Durch den Vergleich wird deutlich, dass die Oberflächenbedeckung von Ethanol am Kobaltkatalysator in der Flüssigphase eine viel höhere ist als in der Gasphase. Umgekehrt ist die Oberflächenbedeckung von Wasserstoff in der Flüssigphase geringer als in der Gasphase. Zwar finden im Gasphasenexperiment Wasserstoffpartialdrücke von lediglich 80 kPa Anwendung und in der Flüssigphase hingegen Partialdrücke von bis zu 2 MPa, aber durch die geringe Löslichkeit von Wasserstoff in Ethanol und dem sehr hohen Ethanolsättigungsdampfdruck fällt die Wasserstoffadsorption in der Flüssigphase geringer aus. Zusätzlich kann angenommen werden, dass die Oberflächenbedeckung insgesamt in der Flüssigphase höher ist als in der Gasphase und dass somit in der Gasphase mehr freie Adsorptionsstellen an der Katalysatoroberfläche verbleiben als in der flüssigen Phase. Auch dies kann Einfluss darauf nehmen, welche Reaktion am Katalysator bevorzugt abläuft.

Letztlich ist die molare Zusammensetzung des Eduktgemisches bei den gewählten Versuchsbedingungen eine andere. In einem Standardexperiment in der Gasphase, betrug das Ethanol-Ammoniak-Verhältnis 1 : 3 und der Wasserstoffanteil wurde zwischen null und dem bis zu 40fachen der Stoffmenge an Ethanol variiert. In jedem Experiment in der Flüssigphase wurden 1,9 mol Ethanol und 1,1 mol Ammoniak eingesetzt. Bei einem Wasserstoffdruck von 1 MPa bei 293 K befinden sich 0,2 mol Wasserstoff im Autoklaven und das Ethanol-Ammoniak-Wasserstoffverhältnis beträgt 19 : 11 : 2.

4.2.2 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks

Die Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase wurde bereits von Biquiza an der Universität Kapstadt untersucht [10]. Seine Versuche wurden für die vorliegende Arbeit an der Universität Kapstadt mit identischen Geräten wiederholt. Durch den Einsatz der Kapillarsäule *Optima 5 Amin* in der gaschromatographischen Analytik wurde die Trennung der Amine verbessert und die Detektion von Nebenprodukten ermöglicht.

Die Abbildungen 4.2-1 und 4.2-2 zeigen den Verlauf der Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes mit der Zeit für eine Reaktion unter 1 MPa Wasserstoff und eine Reaktion ohne Wasserstoff, die zur Vergleichbarkeit der Reaktionsbedingungen unter 1 MPa Stickstoff durchgeführt wurde. Während jeder Messreihe wurden vier Proben von etwa 5 ml Volumen aus der Flüssigphase entnommen. Dazu wurde der Autoklav jedes Mal auf unter 483 K abgekühlt. Proben aus der Gasphase des Autoklaven wurden mittels der Ampullentechnik und meist nur nach 5 h entnommen. Da nicht bei jeder Probennahme auch eine gasförmige Probe genommen wurde, sind die Ergebnisse der Gasphasenanalyse in den folgenden Diagrammen nicht dargestellt. Da die Umsetzung von Ethanol zu gasförmigen Produkten ohnehin nur gering ist, bleibt der Ethanolumsatz von der Berücksichtigung der Gasphasenanalyse nahezu unberührt.

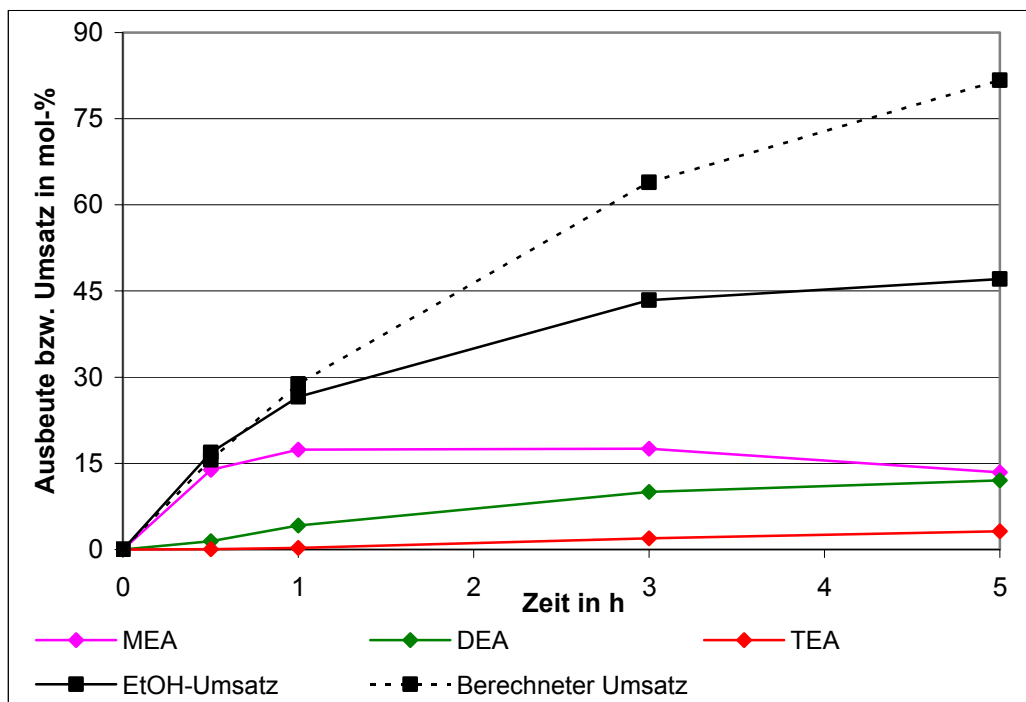


Abbildung 4.2-1: Produktausbeuten und Ethanolumsatz bei 473 K im Verlauf der Reaktion in Anwesenheit von H_2 . (5 g Co/SiO₂, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, $p(H_2)$ = 1 MPa)

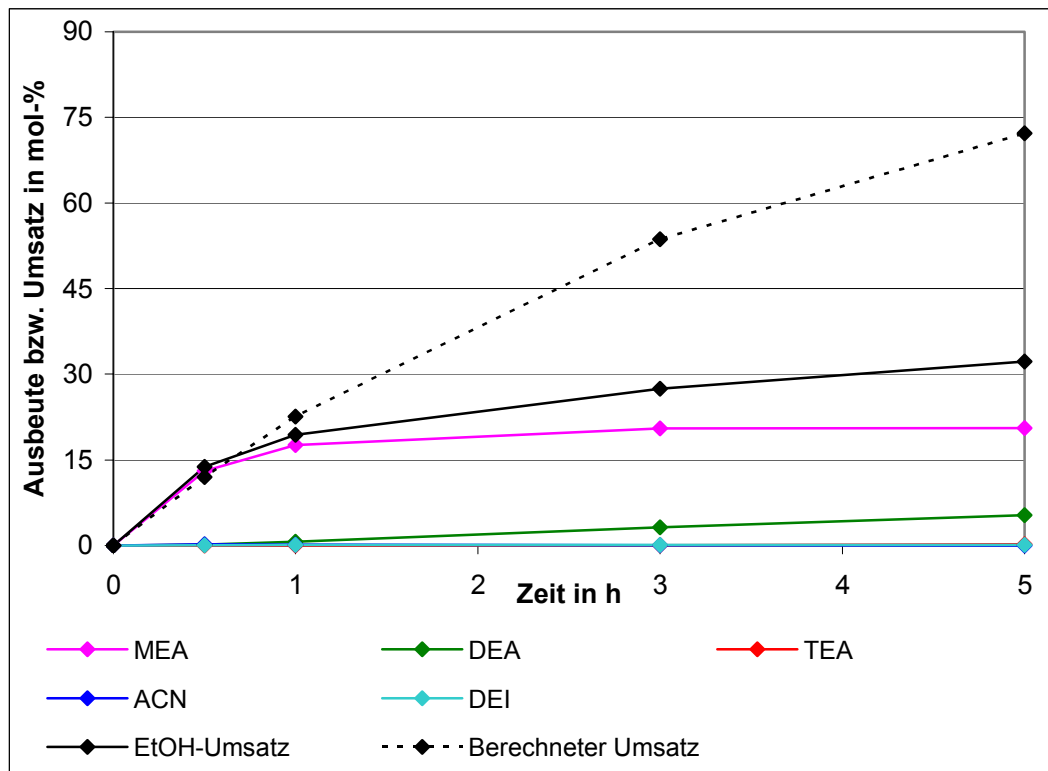


Abbildung 4.2-2: Produktausbeuten und Ethanolumsatz bei 473 K im Verlauf der Reaktion in Abwesenheit von H_2 . (5 g Co/SiO₂, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, $p(N_2)$ = 1 MPa)

Für die Abhängigkeit der Hydroaminierung von dem im Autoklaven angelegten Wasserstoffpartialdruck und von der Reaktionszeit wurden die gleichen Beziehungen erhalten wie sie bereits Biquiza [10] gefunden hat⁴⁻⁶. Wie die Abbildungen 4.2-1 und 4.2-2 zeigen, steigt der Ethanolumsatz mit der Zeit an, aber nicht in dem Maße, in dem es für eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Ethanol zu erwarten ist. Die Berechnung des Ethanolumsatzes erfolgte mit dem Mittelwert aus den Geschwindigkeitskonstanten, die aus den Messwerten nach 0,5 h und 1 h erhalten wurden. Dass der Umsatz niedriger ausfällt als berechnet, ist unter anderem mit der Entnahme von Proben aus dem Autoklaven verbunden. Durch die Verringerung des Flüssigkeitsvolumens im Autoklaven wird die Durchmischung durch den Rührer verschlechtert und die Umsatzrate sinkt. Wie Biquiza zeigen konnte, findet man nach 5 h Reaktionszeit höhere Umsätze, wenn man zu diesem Zeitpunkt die erste Probe nimmt und nicht bereits die vierte Probe [10]. Einen weiteren Einfluss auf den Ethanolumsatz hat das gebildete Wasser. Wie Ihmels zeigen konnte, ist der Co/SiO₂-Katalysator in Wasser als Lösungsmittel für die Hydroaminierung inaktiv [39]. Je mehr Wasser im Laufe der Reaktion gebildet wird, desto stärker schreitet die Deaktivierung voran. Der Sättigungsdampfdruck von

⁴⁻⁶ siehe Kapitel 2.4.5

Wasser bei 473 K beträgt 1,5 MPa [40]. Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 1 MPa kann das maximale Wasserstoff-Wasser-Verhältnis 1 : 1,5 betragen.

Die Aminausbauten steigen ebenfalls mit der Zeit. Die Monoethylaminausbauten steigt jedoch mit zunehmender Zeit immer weniger an und kann sogar wieder zurückgehen, was auf eine Weiterreaktion zu Diethylamin zurückzuführen ist. Sowohl der Ethanolumsatz als auch die Ausbeuten der höher substituierten Amine sind in Anwesenheit von Wasserstoff deutlich höher als in Abwesenheit von Wasserstoff. Die Nebenprodukte Acetonitril (ACN) und N-Ethyl-Acetaldimin (Diethylimin, DEI) können nur beobachtet werden, wenn die Hydroaminierung im Autoklaven ohne Wasserstoff durchgeführt wird. In Abwesenheit von Wasserstoff sind die Ausbeuten von ACN, DEI und TEA stets kleiner als 1 mol-%.

Abbildung 4.2-3 zeigt die Abhängigkeit der Hydroaminierung von dem Wasserstoffpartialdruck und gleichzeitig einen Vergleich zwischen der Zusammensetzung der Gas- und der Flüssigphase, wobei sowohl Ergebnisse dieser Arbeit, als auch Ergebnisse von Biquiza [10] berücksichtigt wurden.

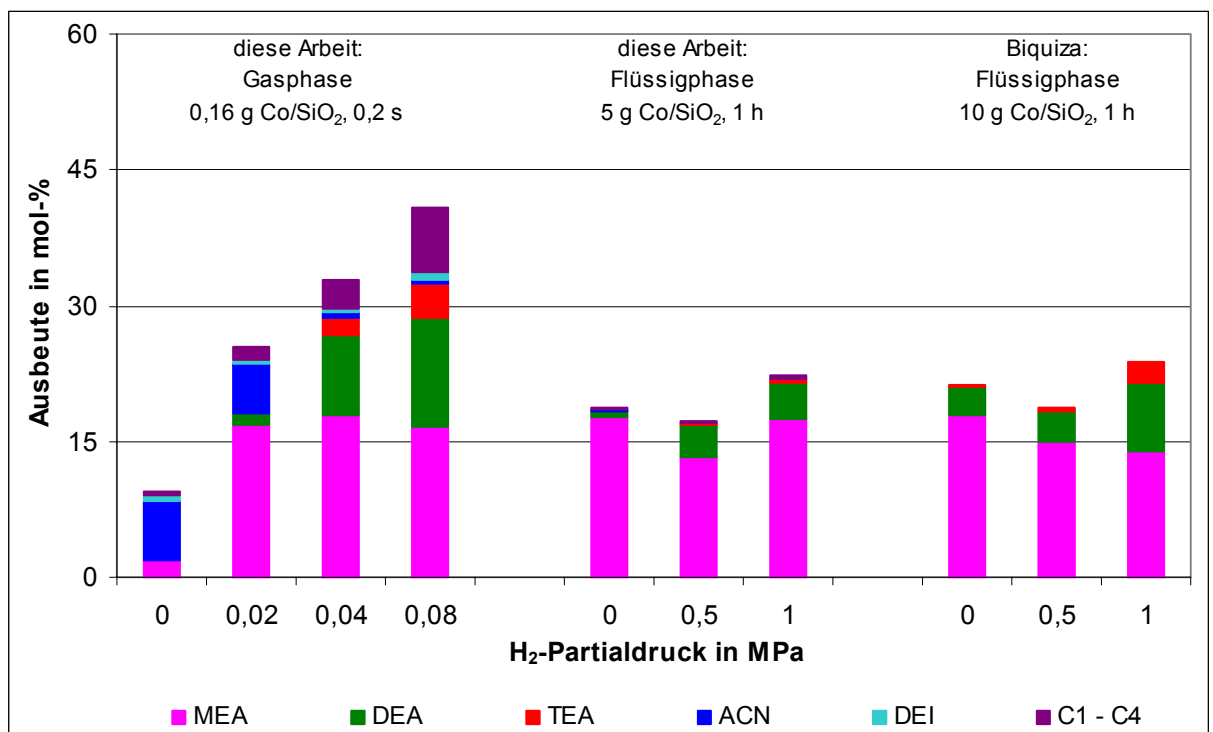


Abbildung 4.2-3: Vergleich der Ausbeuten von Gas- und Flüssigphasenhydroaminierung bei 473 K. Messwerte von Biquiza [10] wurden in mol-% umgerechnet.

Als erstes fällt in Abbildung 4.2-3 auf, dass die Ausbeuten der Gas- und der Flüssigphase in der gleichen Größenordnung liegen, obwohl in der Gasphasenreaktion die Kontakzeit am Katalysator nur 0,2 s betrug und die Messwerte der Flüssigphasenreaktion erst nach einstündiger Reaktion gemessen wurden. Die Reaktion in der Flüssigphase verläuft also viel langsamer als in der Gasphase.

In beiden Phasen steigt die Ausbeute der höhersubstituierten Ethylamine mit dem Wasserstoffpartialdruck, während die Ausbeute von Monoethylamin keine starke Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck zeigt. Wird die Reaktion ohne Wasserstoff durchgeführt, so zeigt sich in der Gasphase ein starker Umsatzrückgang, der in der Flüssigphase nicht zu verzeichnen ist. Die Anwesenheit von Wasserstoff scheint also nur in der Gasphase einer Deaktivierung entgegenzuwirken. Bei diesem Vergleich muss berücksichtigt werden, dass der Anteil an Wasserstoff bezogen auf Ethanol in der Gasphase über 100mal höher ist als in der Flüssigphase. Ein Wasserstoffpartialdruck von 1 MPa bei 293 K im Autoklaven, hat ein Wasserstoff-Ethanol-Verhältnis von etwa 1 : 10 zur Folge. In der Gasphasenreaktion hingegen wird mit einem Wasserstoffpartialdruck von 0,02 MPa ein Wasserstoff-Ethanol-Verhältnis von 10 : 1 erreicht, also 100mal höher als in der Flüssigphase. Sortiert man die Messwerte aus Abbildung 4.2-3 nach größer werdendem Wasserstoff-Ethanol-Verhältnis, so muss man die Werte aus den Flüssigphasenexperimenten zwischen den Werten der Gasphasenreaktion bei 0 und 0,02 MPa H_2 -Partialdruck einordnen. Daraus wird einerseits deutlich, dass die Wasserstoffmenge eventuell noch nicht ausreicht um einer Deaktivierung und damit einer Verlangsamung der Reaktion entgegenzuwirken, aber andererseits in der Flüssigphase ein viel geringerer Wasserstoffanteil benötigt wird um die Bildung von Di- und Triethylamin signifikant zu erhöhen.

In Übereinstimmung mit Biquiza [10] wurde gefunden, dass in der Flüssigphasenreaktion in Anwesenheit von Wasserstoff außer den Ethylaminen keine anderen, bei 283 K flüssigen Produkte gebildet werden. Bei Abwesenheit von Wasserstoff werden in der Flüssigphase im Gegensatz zur Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase alle drei Ethylamine gebildet und die Ethylaminausbeuten sind ein Vielfaches höher, was aber auf die längere Reaktionszeit in der Flüssigphase zurückgeführt werden kann..

Auch in der Flüssigphase können Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin als Produkte der Hydroaminierung nachgewiesen werden, jedoch nur wenn die Reaktion ohne Wasserstoff durchgeführt wird. Ihre Ausbeuten sind jedoch geringer als entsprechende Werte der

Gasphasenreaktion. Als weitere Produkte werden Kohlenwasserstoffe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen in Gasphasenproben aus dem Autoklaven gefunden. Durch Vergleich des Kohlenwasserstoffanteils im Gasraum des Autoklaven mit dem Ethanol dampfanteil, der durch die Temperatur im Autoklaven festgelegt ist und nach der Antoine-Gleichung berechnet werden kann, ergibt sich, dass bei 473 K und einem Wasserstoffpartialdruck von 1 MPa im Autoklaven jedoch nur 0,4 mol-% des Ethanols zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wurden. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen fällt damit in der Flüssigphase viel niedriger aus als in der Gasphase. Daten von Biquiza stehen für diesen Vergleich nicht zur Verfügung, da er die Gasphase im Autoklaven nicht untersucht hat.

Die Beobachtung, dass die Verbindungen ACN, DEI und die Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase kaum gebildet werden, kann mit der hohen Oberflächenbedeckung des Katalysators in der Flüssigphase erklärt werden. Durch diese sind Reaktionen, zu deren Ablauf mehr als eine Koordinationsstelle an der Oberfläche benötigt werden, benachteiligt. Für die Bildung der Doppelbindungen in ACN und DEI kann ein Übergangszustand angenommen werden, der zwei Koordinationsstellen auf der Oberfläche benötigt und dessen Bildung bei hoher Oberflächenbedeckung erschwert ist.

Auch ist die Oberfläche des Katalysators in der Flüssigphase vor allem mit dem Lösungsmittel Ethanol und mit Ammoniak, aber weniger mit Wasserstoff bedeckt. Für die Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe ist aber adsorbierter Wasserstoff erforderlich. Daher kann die geringe Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase sowohl auf die geringere Oberflächenbedeckung mit Wasserstoff zurückgeführt werden, als auch auf das bereits erläuterte geringere Wasserstoff-Ethanol-Verhältnis im Autoklaven.

4.2.3 Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase wurde unter einem Wasserstoffpartialdruck von 0 und 1 MPa untersucht. Die Bildung von Kohlenwasserstoffen konnte bei jeder Temperatur beobachtet werden, wird aber gesondert in Kapitel 4.2.4 diskutiert, da der Bildung von Kohlenwasserstoffen höchstens 0,5 mol-% des Ethanolumsatzes zu Grunde lagen.

Die Abbildung 4.2-4 zeigt den Verlauf des Ethanolumsatzes mit der Zeit für die Reaktion unter 1 MPa Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen. Nur die Messwerte nach einer Reaktionsdauer von 0,5 h und 1 h zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Bei hohen Temperaturen verläuft der Anstieg des Umsatzes steiler, aber die Kurven verflachen auch früher als diejenigen bei niedrigeren Temperaturen, so dass die Messwerte nach 3 h und 5 h bei allen vier Temperaturen nahezu identisch sind. Dieses Verhalten wird auch bei Reaktionen ohne Wasserstoff beobachtet und lässt sich auf die Deaktivierung des Katalysators durch das gebildete Wasser zurückführen [39]. Für die folgenden Betrachtungen werden deshalb nur die Messwert nach 0,5 und 1 h berücksichtigt.

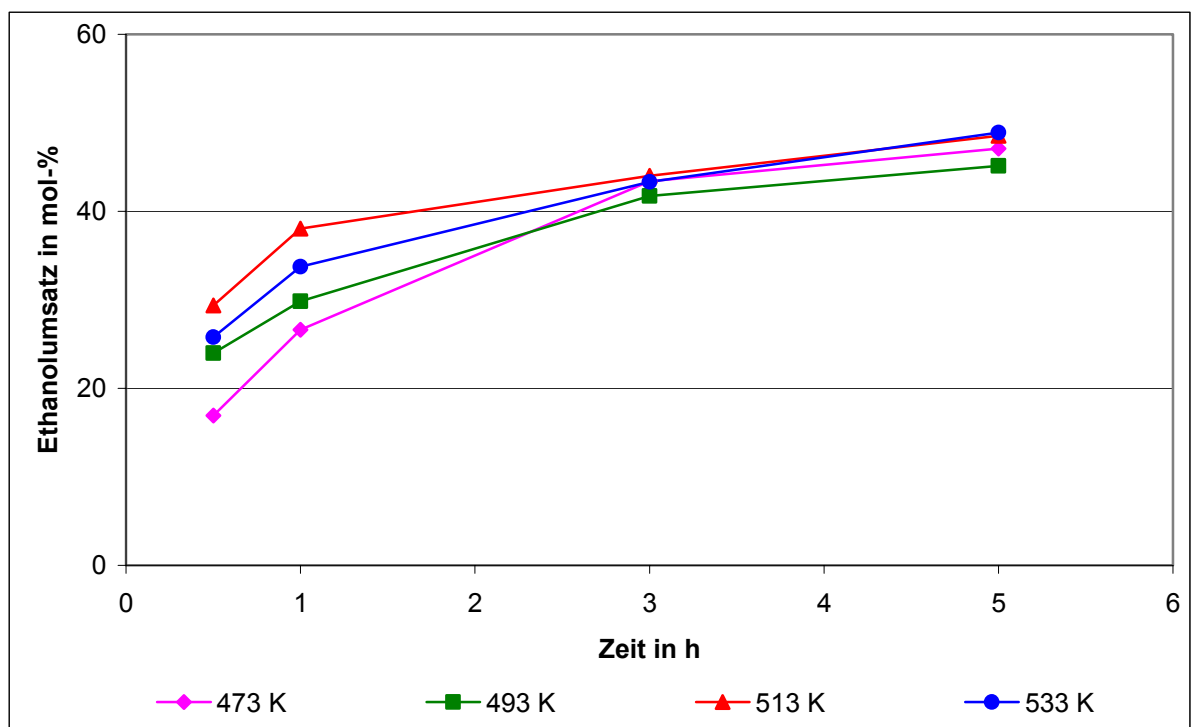


Abbildung 4.2-4: Abhängigkeit des Ethanolumsatzes von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

Die Abbildungen 4.2-5 und 4.2-6 zeigen den Ethanolumsatz und die Ausbeuten der Amine nach einer Reaktionszeit von 0,5 h in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 473 bis 533 K.

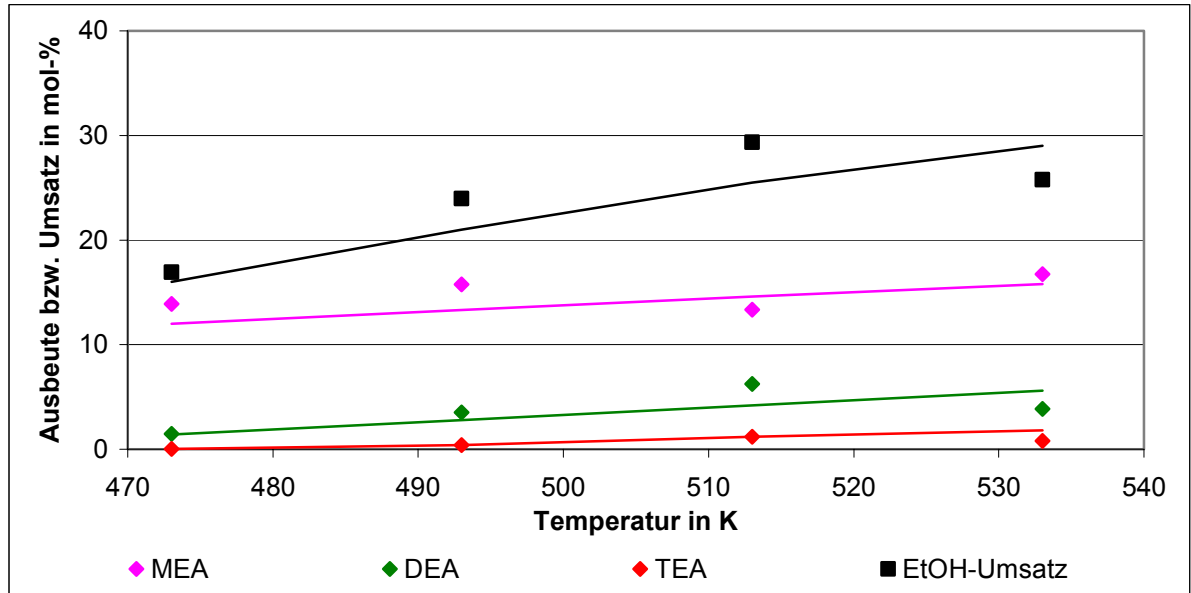


Abbildung 4.2-5: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes von der Temperatur in Anwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, t = 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

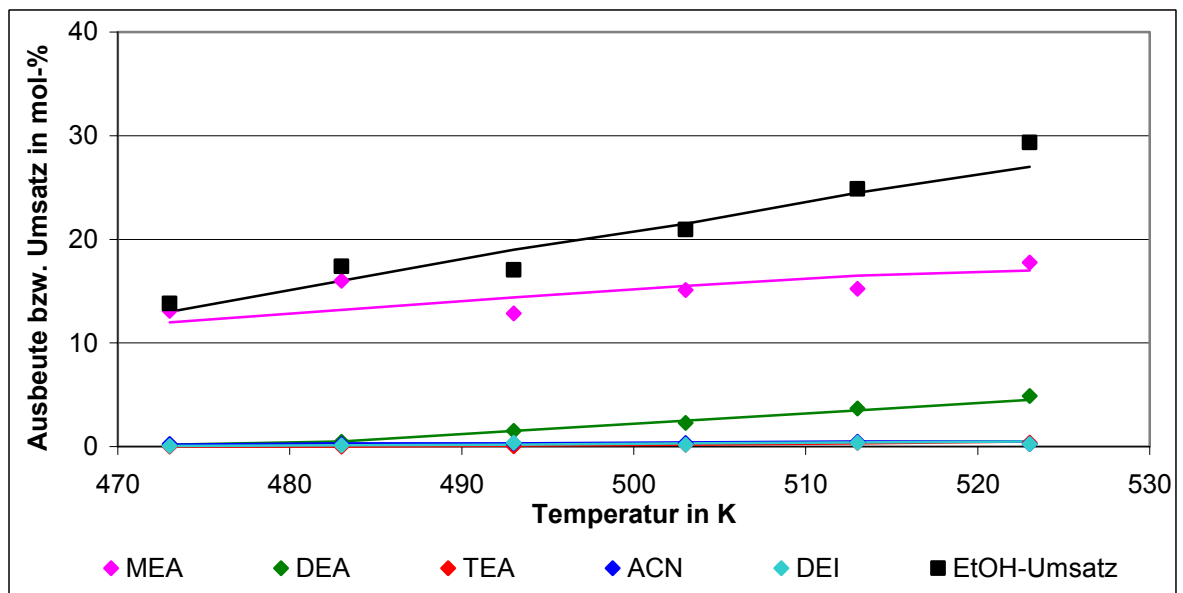


Abbildung 4.2-6: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes von der Temperatur in Abwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, t = 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(N₂) = 1 MPa)

Sowohl Umsatz als auch Ausbeuten steigen mit der Temperatur an. In Abwesenheit von Wasserstoff ist die Triethylaminausbeute bei 533 K um 4 mol-% niedriger als in Anwesenheit von Wasserstoff, während die MEA- und DEA-Ausbeuten vergleichbar groß sind. Wird kein Wasserstoff in den Reaktor gegeben, so wird die Bildung von Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin beobachtet. Jedoch bleiben deren Ausbeuten unter 1 mol-% und zeigen keine Temperaturabhängigkeit wie sie in der Gasphasenreaktion für Acetonitril zu beobachten war.

Aus den gemessenen Ethanolumsätzen wurde unter der Annahme, dass die Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase ebenso wie in der Gasphase eine Reaktion erster Ordnung bezüglich Ethanol und eine Reaktion nullter Ordnung bezüglich Ammoniak ist, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k der Reaktion berechnet⁴⁻⁷. Mit dieser wurden die Arrhenius-Diagramme für die Reaktion mit und ohne Wasserstoff gezeichnet. Aus der Steigung der erhaltenen Geraden ergibt sich die scheinbare Aktivierungsenergie der Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase.

Abbildung 4.2-7 zeigt das Arrhenius-Diagramm, das aus den Messwerten der Reaktion in der Abwesenheit von Wasserstoff nach einer Reaktionsdauer von 1h erhalten wurde.

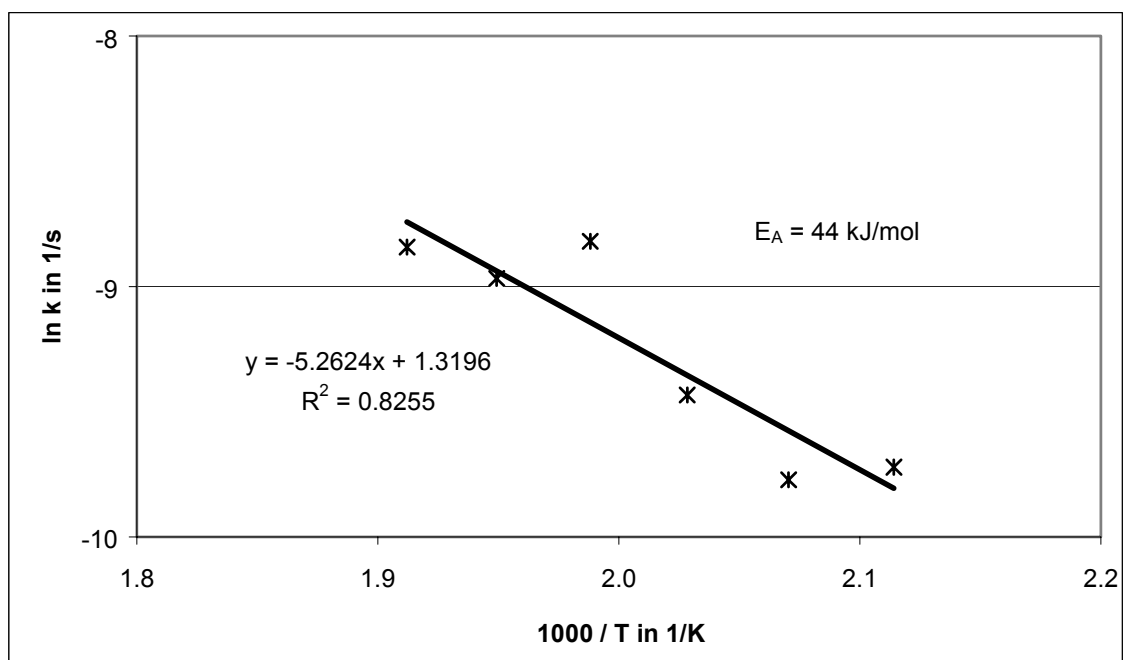


Abbildung 4.2-7: Arrheniusdiagramm für die Hydroaminierung in der Flüssigphase in der Abwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, t = 1 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(N₂) = 1 MPa)

⁴⁻⁷ analog zu der Berechnung in Kapitel 7.1.4

Aus der Steigung ergibt sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 44 kJ/mol. Gleichzeitig ist die hohe Streuung der errechneten Punkte um die Ausgleichsgerade zu erkennen. Die hohe Streuung der Messwerte ist vor allem auf die geringe Reproduzierbarkeit der Aufheizzeiten bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Dadurch ergeben sich auch in den anderen Messreihen Abweichungen, die dazu führen, dass für die scheinbare Aktivierungsenergie der Hydroaminierung Werte von 33 bis 44 kJ/mol erhalten werden und dies sowohl für die Reaktion mit als auch ohne Wasserstoff.

Für die Gasphasenreaktion wurden scheinbaren Aktivierungsenergien von ca. 100 kJ/mol und von ca. 50 kJ/mol für den Fall der inneren Stofftransportlimitierung gefunden⁴⁻⁸. Die für die Flüssigphase gefundenen scheinbaren Aktivierungsenergien liegen damit in einem Bereich der auf innere Stofftransportlimitierung schließen lässt. Diese Schlussfolgerung wird dadurch bestärkt, dass in der Flüssigphase Stofftransportlimitierungen durch die kleineren Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase eher auftreten als in der Gasphase. Da bereits in der Gasphasenreaktion für den Temperaturbereich von 453 bis 533 K starke Hinweise auf eine innere Stofftransportlimitierung gefunden wurden, ist der Nachweis einer solchen Limitierung im gleichen Temperaturbereich in der Flüssigphase nahe liegend.

Da die scheinbaren Aktivierungsenergien in der Gas- und in der Flüssigphase im Rahmen der Messgenauigkeit den gleichen Wert haben, kann gefolgert werden, dass die Hydroaminierung von Ethanol in beiden Phasen nach dem gleichen Mechanismus verläuft.

4.2.4 Bildung von Kohlenwasserstoffen

Die Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase liefert bei Temperaturen oberhalb von 500 K als Produkte C₁ bis C₄-Kohlenwasserstoffe. Bei einem Wasserstoffanteil von 40 Vol.-% und Temperaturen über 543 K werden ausschließlich Kohlenwasserstoffe gebildet⁴⁻⁹.

Auch während der Hydroaminierung von Ethanol in der Flüssigphase werden Kohlenwasserstoffe gebildet, jedoch beträgt ihre Ausbeute maximal 0,5 mol-% und ihr Selektivität maximal 2,5 mol-%. Die Abbildungen 4.2.8 und 4.2.9 zeigen, dass unabhängig davon, ob Wasserstoff zugegen ist oder nicht, Kohlenwasserstoffe in vergleichbaren Ausbeuten gebildet werden. Die gefundenen Messwerte schwanken im Bereich zwischen 0,2 und 0,5 mol-%. Dies liegt im Bereich der Fehlertoleranz und somit ist keine Abhängigkeit der

⁴⁻⁸ siehe Kapitel 4.1.4

⁴⁻⁹ siehe Abbildungen 4.1.6 und 4.1.7

Kohlenwasserstoffausbeuten von der Temperatur erkennbar. Ethan wird unter allen Bedingungen mit der höchsten Selektivität gebildet, gefolgt von Methan und Ethen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe zu. Unter den C₄-Kohlenwasserstoffen werden nur lineare Verbindungen gefunden, was mit dem Fischer-Tropsch-Mechanismus im Einklang steht⁴⁻¹⁰.

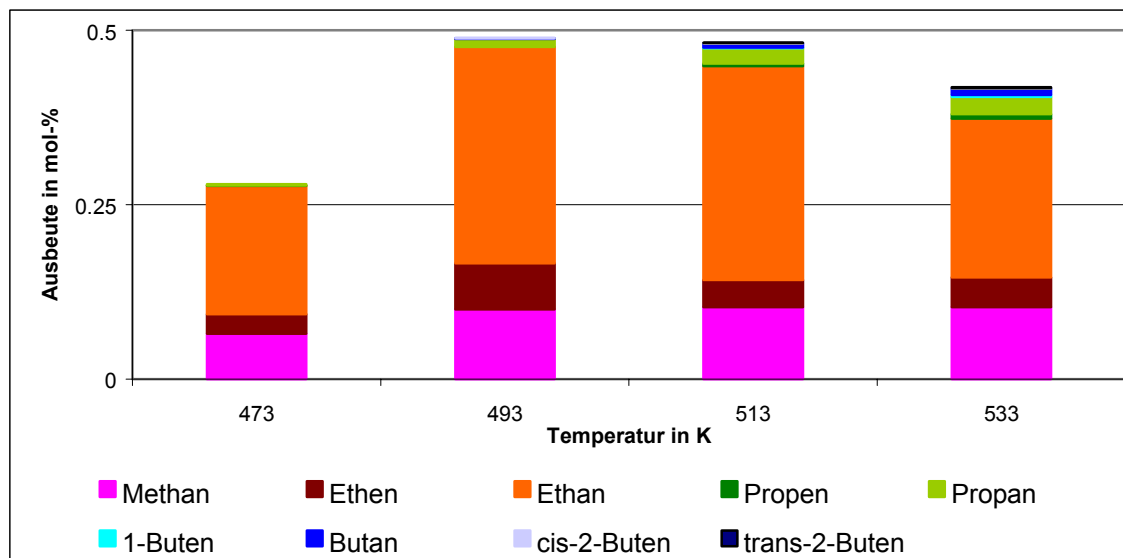


Abbildung 4.2-8: Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Temperatur in Anwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, t = 5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

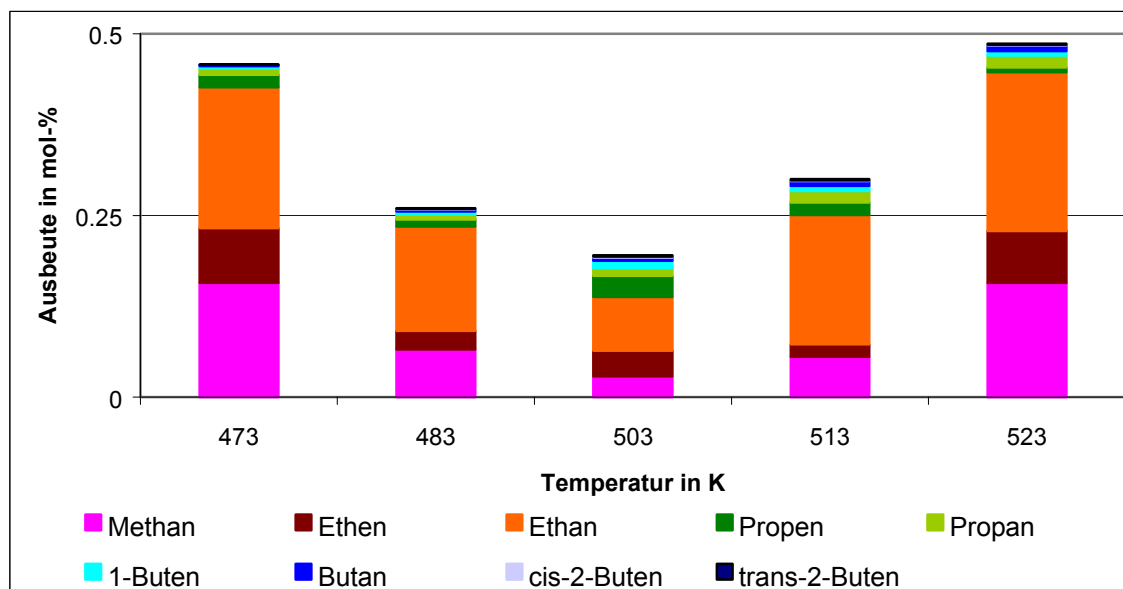


Abbildung 4.2-9: Ausbeuten der Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Temperatur in Abwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, t = 5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(N₂) = 1 MPa)

⁴⁻¹⁰ siehe Kapitel 2.6

5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Umsetzung von Ethanol mit Ammoniak an einem 10 Gew.-% Co/SiO₂-Katalysator in der Gasphase und in der Flüssigphase untersucht. Variiert wurden die Temperatur, der Wasserstoffpartialdruck und die Kontaktzeit.

Als Produkte der Aminierung konnten neben den Aminen Mono-, Di- und Triethylamin auch Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin nachgewiesen werden. Die Selektivität der höhersubstituierten Amine konnte durch Erhöhen des Wasserstoffpartialdrucks und durch Erhöhen der Temperatur gesteigert werden. Bei Temperaturen oberhalb von 523 K sank die Aminselektivität und es wurden verstärkt Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich Ethan und Ethen, gebildet.

Die Umsetzung von Ethanol in der Gasphase weist für Temperaturen bis 483 K eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 100 kJ/mol auf und oberhalb dieser Temperatur eine scheinbare Aktivierungsenergie von 45 kJ/mol. Diese Halbierung ist ein starker Hinweis darauf, dass die Reaktion oberhalb von 483 K durch inneren Stofftransport limitiert wird. Durch Experimente mit unterschiedlichen Katalysatorpartikelgrößen könnte diese Schlussfolgerung noch weiter untermauert werden. Oberhalb von 543 K sinkt die scheinbare Aktivierungsenergie auf Werte unter 10 kJ/mol. Hier scheint äußere Stofftransportlimitierung vorzuliegen.

In Umschaltexperimenten wurde die Bedeutung des Wasserstoffs für die Aktivität des Katalysators verdeutlicht. Während in Anwesenheit von 80 Vol.-% Wasserstoff die Ethylaminselektivitäten bei 483 K über 70 % betragen, sanken sie nach Umschalten von Wasserstoff auf Stickstoff innerhalb von zehn Minuten auf 0 % und Acetonitril wurde als einziges Produkt gebildet. Auch dessen Ausbeute ging mit fortschreitender Reaktion ohne Wasserstoff von 12 auf weniger als 1 mol-% zurück. Durch erneutes Umschalten auf Wasserstoff wurde die Aktivität des Katalysators wieder vollständig hergestellt. Die Deaktivierung erwies sich somit als reversibel und sollte auf die Bildung von Kobaltnitrid zurückzuführen sein.

Durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormassen wurde auch die Kontaktzeit des Reaktionsgases am Katalysator variiert. Bei kurzen Kontaktzeiten nahm der Ethanolumsatz ab, was mit einer Änderung des Produktspektrums einherging. So wurden bei einem Ethanolumsatz von 2 mol-% neben Monoethylamin nur noch Acetonitril und N-Ethyl-Acetaldimin als Produkte erhalten. Di- und Triethylamin wurden erst bei höheren Umsätzen gebildet. Diese Beobachtung belegt die Annahme, dass die Bildung der höhersubstituierten Amine konsekutiv aus Monoethylamin erfolgt.

Die konsekutive Bildung von Di- und Triethylamin und die Bildung der Kohlenwasserstoffe lassen auf C-gebundene Oberflächenspezies schließen, wie sie von Baiker [4] und Jones [6] postuliert werden.

Die Hydroaminierung von Ethanol wurde auch in der Flüssigphase in einem Autoklaven untersucht. Dabei wurden die gleichen Produkte gefunden wie in der Gasphasenreaktion. Die Selektivität der Ethylamine ist in der Flüssigphase jedoch viel höher, da die Produkte Acetonitril, N-Ethyl-Acetaldimin und die Kohlenwasserstoffe nur in geringen Ausbeuten gebildet werden. Dies lässt sich mit dem geringeren Wasserstoff-Ethanol-Verhältnis und der geringeren Anzahl freier Koordinationsstellen auf der Katalysatoroberfläche in der Flüssigphase erklären.

Auch für die Temperaturabhängigkeit des Ethanolumsatzes wurden in beiden Phasen die gleichen Beziehungen gefunden und scheinbare Aktivierungsenergien von 35 bis 45 kJ/mol wurden gemessen. Dies entspricht der scheinbaren Aktivierungsenergie, die in der Gasphase für den Temperaturbereich der inneren Stofftransporthemmung gefunden wurde. Auf Grund der höheren Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase ist es nahe liegend, auch für diese Phase eine Reaktionslimitierung durch inneren Stofftransport anzunehmen.

Die vergleichbaren Produktspektren und die identischen Aktivierungsenergien in Gas- und Flüssigphase sind Hinweise darauf, dass die Hydroaminierung von Ethanol in beiden Phasen nach dem gleichen Mechanismus abläuft.

Weitere Erkenntnisse zum Mechanismus können erhalten werden, wenn man Alkohole einsetzt, die kein α -H-Atom aufweisen, wie zum Beispiel *tert.*-Butanol. Auch oberflächenanalytische Methoden können zur Aufklärung des Mechanismus beitragen.

Weiterhin stehen Untersuchungen zur Deaktivierung des Katalysators noch aus. So ist der Einfluss von Wasser auf die Deaktivierung noch ebenso unklar, wie die Frage, ob Kobaltnitrid als Katalysator für die Aminierung wirklich inaktiv ist.

Synopsis

In the present thesis the conversion of ethanol with ammonia on a 10 wt-% Co/SiO₂ catalyst was investigated in both the gas phase and the liquid phase. Temperature, hydrogen partial pressure and contact time were the main parameters which were varied.

As products of the hydroamination, the amines mono-, di- and triethylamine were found as well as acetonitrile and diethylimine. The selectivity of the higher alkylated amines increased with increasing hydrogen partial pressure and temperature. At temperatures above 523 K the selectivity of the amines decreased and hydrocarbons, especially ethane and ethene, were formed.

The conversion of ethanol in the gas phase shows for temperatures up to 483 K, apparent activation energies of approximately 100 kJ/mol and above this temperature, apparent activation energies of 45 kJ/mol. This bisection of the value is a strong indication for internal mass transfer limitations. Experiments with different catalyst particle sizes would probably verify this conclusion. Above 543 K, the apparent activation energy drops below 10 kJ/mol. At this temperature external mass transfer limitations seem to be present.

In switch experiments, the importance of the role of hydrogen for the activity of the catalyst became clear. During the presence of 80 vol-% hydrogen the selectivity of the ethylamines was 70 %. After switching from hydrogen to nitrogen, the selectivity dropped to 0 % within ten minutes and acetonitrile was formed as the only product. However, the acetonitrile yield itself decreased with the progression of the reaction from 12 to less than 1 mol-%. By switching to hydrogen again, the activity of the catalyst and the amine selectivity were recovered completely. The deactivation appears to be reversible and is attributed to cobalt nitride formation.

By feeding different catalyst masses into the tubular reactor, the contact time of the reaction gas at the catalyst was varied. At low contact times, the ethanol conversion decreased and the product spectrum changed at the same time. At an ethanol conversion of 2 mol-% besides

monoethylamine only acetonitrile and diethylamine were found as products. Di- and triethylamine were only formed at higher conversions. This observation verifies the hypothesis that the formation of the higher substituted amines arises via a consecutive reaction of monoethylamine.

What can be concluded from the consecutive formation of di- and triethylamine and the formation of the hydrocarbons is that C-bonded surface species can be assumed, as originally postulated by Baiker [4] and Jones [6].

In addition, the hydroamination of ethanol was investigated in the liquid phase in an autoclave. The same products were found as in the gas phase reaction. The selectivity of ethylamines is much higher in liquid phase due to the low yields of the by-products acetonitrile, diethylamine and hydrocarbons. This is explained by the lower hydrogen-ethanol-ratio and the lower amount of free coordination sites on the catalyst surface in the liquid phase.

The same correlation was found in both phases for the temperature dependence of the ethanol conversion. Apparent activation energies of 35 to 45 kJ/mol were measured for the liquid phase. This corresponds to the apparent activation energy which was found in the gas phase for the temperature range of internal mass transfer limitations. Because of the higher diffusion coefficients in the liquid phase, internal mass transfer limitations are most likely in this phase as well.

The comparable product spectrums and the identical apparent activation energies in gas and liquid phase are indications of the hypothesis that the mechanism of hydroamination of ethanol is the same in both the gas and the liquid phase.

Further insights into the mechanism can be obtained by experiments with alcohols without an α -H-atom, i.e. *tert.*-butanol. Investigations of the catalyst with surface-science methods can assist the elucidation of the mechanism.

Additionally, the mechanism of catalyst deactivation has not yet been investigated completely. The influence of water on the deactivation is not clear, as well as the question of whether cobalt nitride is really inactive for amination reactions.

6 Literatur

- [1] Turcotte, M.G.; Johnson, T.A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 4th Ed.; Kroschwitz, I; Hoowe-Grant, M.; Othmer D.F., Hrsg.; John Wiley & Sons: New York, 1992, Bd. 2; 369 - 386
- [2] Hayes, K.S. *Applied Catalysis*, **2001**, 221, 187-195
- [3] Schwoegler, E.J; Adkins, H. *J.Am.Chem.Soc.* **1939**, 61, 3499-3502
- [4] Baiker, A.; Caprez, W.; Holstein, W.L. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1983**, 22, 217-225
- [5] Mallat, T.; Baiker, A. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G.; Knözinger, W.L.; Weitkamp, J., Hrsg.; VCH: Weinheim, 1997, Bd. 5; 2334-2338
- [6] Jones, J.R.; Sharratt, A.P.; Jackson, S.D.; Gladden, L.F.; Webb, G. *Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds 1994*; Allen, J., Hrsg.; John Wiley & Sons: New York, 1995, Bd. 5; 751-759
- [7] Sewell, G.; O'Connor, C.; van Steen, E. *Appl. Catal. A: General* **1995**, 125, 99-112
- [8] Sewell, G. *The Reductive Amination of Ethanol using Supported Metal Catalysts*, Doktorarbeit, Universität Kapstadt, Januar 1996
- [9] Freese, U. *Mechanistische Aspekte zur heterogen katalysierten Hydroaminierung von C₂-Alkoholen*, Doktorarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Dezember 2001

- [10] Biquiza, L.D. *Hydro-Amination of Low Alcohols*, Master Thesis, Universität von Kapstadt, August 2002
- [11] Sabatier, P.; Mailhe, A. *Comptes Rendus* **1909**, *148*, 898-901
- [12] Hartung, C.G. *Katalytische Aminierung von Alkenen und Alkinen*, Doktorarbeit, Universität Rostock, Juli 2001
- [13] Baiker, A.; Kijenski, J. *Cat. Rev. Sci. Eng.* **1985**, *27*, 653-697
- [14] Veefkind, V.A.; Lercher, J.A. *J.Catal.* **1998**, *180*, 258 - 269
- [15] Popov, M.A., Habilitationsschrift, Institute of General Chemistry of the USSR Academy of Science, Moscow, 1952
- [16] Huang, Y.Y.; Sachtler, W. *J. Catal.*, **2000**, *190*, 69-74
- [17] Huang, Y.Y.; Sachtler, W. *J. Catal.*, **1999**, *184*, 247-261
- [18] Huang, Y.Y.; Sachtler, W., *Appl. Catal. A: General*, **1999**, *182*, 365-378
- [19] Somorjai, G.A. *Chemistry in two dimensions: Surfaces*, Cornell Univ. Press Ithaca, NY/London, 1981, 278
- [20] Pommersheim, J.M.; Coull, J. *AIChE Journal*, **1971**, *17*, 1075-1080
- [21] Anderson, J.R.; Clark, N.J. *J. Catal.*, **1966**, *5*, 250-263
- [22] Baiker, A.; Monti, D.; Fan, Y.S. *J. Catal.*, **1984**, *88*, 81-88
- [23] Fowlkes, R.L.; Pinillos, J.V.M. de *EPA 0 013 176 A1*, **1980**
- [24] Gardner, D.A.; Clark, R.T. *US Patent 4,255,357*, **1981**

- [25] Baiker, A. Richarz, W. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1977**, *16*, 261-266
- [26] Baiker, A.; Richarz, W. *Helv. Chim. Acta*, **1978**, *61*, 1169-1174
- [27] Baiker, A. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1981**, *20*, 615-618
- [28] Baiker, A.; Monti, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 602-605
- [29] Dry, M.E. *Applied Catalysis A: General*, **1996**, *138*, 319-344
- [30] Maitlis, P.M.; Quyoum, R.; Long, H.C.; Turner, M.L. *Applied Catalysis A: General*, **1999**, *186*, 363-374
- [31] Davis, B.H. *Fuel Processing Technology*, **2001**, *71*, 157-166
- [32] van Barneveld, W.A.A.; Ponc, V. *J. Catal.*, **1984**, *88*, 382-387
- [33] Jäger, E.-G.; Schöne, K.; Werner, G. *Lehrwerk Chemie, Arbeitsbuch 5, Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*, VEB: Leipzig, 1977, 193.
- [34] van Berge, P. J.; van de Loosdrecht, J.; Barradas, S.; van der Kraan, A. M. *Catalysis Today*, **2000**, *58*, 321-334
- [35] Brehm, A. Praktikumsskript der Technischen Chemie Universität Oldenburg: „Formalkinetik“, 1997
- [36] Brehm, A. Praktikumsskript der Technischen Chemie Universität Oldenburg: „Reaktionskinetik heterogener Systeme“, 1997
- [37] Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons: New York, 1999, 293 - 311
- [38] Howard, P.H.; Meylan, W.M. *Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals*, CRC Lewis Publishing: Boca Raton, New York, 1997

- [39] Ihmels, C.W. *Reaktionskinetische Untersuchungen zur metallkatalysierten Aminierung von Ethylenglykol in der flüssigen Phase*, Diplomarbeit, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg, März 2000
- [40] Dauber, T; Danner, R. *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals - Data compilation*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1991
- [41] Sandler, S.I. *Peng-Robinson equation of state program for mixtures for use in chapter 8 of the second edition of Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1987
- [42] Sandler, S.I. *Chemical and Engineering Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1999, S. 641-644
- [43] Gmehling, J. *Dortmunder Datenbank*, DDBST GmbH, Oldenburg, 1999
- [44] Brehm, A. *Praktikumsskript der Technischen Chemie Universität Oldenburg: „Verweilzeitverhalten“*, 1997

7 Anhang

7.1 Berechnungen

7.1.1 Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts

Für die Bildung der Ethylamine und Acetonitril wurden die thermodynamischen Gleichgewichtsausbeuten im Temperaturintervall von 423 bis 573 K berechnet. Die zu Grunde liegenden Reaktionen sind Reaktionen 7.1-1 bis 7.1-4 mit den Gleichgewichtskonstanten K_{p1} bis K_{p4} . Tabelle 7.1-1 gibt die molaren Standardreaktionsenthalpien der Reaktionen wieder und Tabelle 7.1-2 stellt die stöchiometrische Tabelle des Reaktionssystems dar.

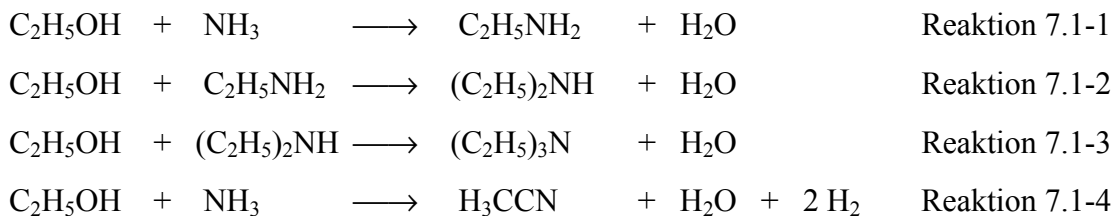


Tabelle 7.1-1: Thermodynamische Größen der Reaktionen [40]

	Gleichgewichtskonstante	ΔH^{298} in kJ/mol
Reaktion 7.1-2	K_{p1}	-7,5
Reaktion 7.1-2	K_{p2}	-33,7
Reaktion 7.1-3	K_{p3}	-34,6
Reaktion 7.1-4	K_{p4}	112,6

Definition der Umsätze X_1 bis X_4 :

X_1 : Stoffmenge an Ethanol, die zu Monoethylamin umgesetzt wird.

X_2 : Stoffmenge an Monoethylamin, die zu Diethylamin umgesetzt wird.

X_3 : Stoffmenge an Diethylamin, die zu Triethylamin umgesetzt wird.

X_4 : Stoffmenge an Ethanol, die zu Acetonitril umgesetzt wird.

Tabelle 7.1-2: Stöchiometrische Tabelle zur Ethylamin- und Acetonitrilbildung

Verbindung	zu Reaktionsbeginn	im Gleichgewicht
Ethanol	$N_{\text{EtOH},0}$	$N_{\text{EtOH},0} \cdot (1 - X_1 - X_2 - X_3 - X_4)$
Ammoniak	$N_{\text{NH}_3,0}$	$N_{\text{NH}_3,0} - N_{\text{EtOH},0} \cdot (X_1 + X_4)$
Wasserstoff	$N_{\text{H}_2,0}$	$N_{\text{H}_2,0} + 2 \cdot N_{\text{EtOH},0} \cdot X_4$
Monoethylamin	0	$N_{\text{EtOH},0} \cdot (X_1 - X_2)$
Diethylamin	0	$N_{\text{EtOH},0} \cdot (X_2 - X_3)$
Triethylamin	0	$N_{\text{EtOH},0} \cdot X_3$
Acetonitril	0	$N_{\text{EtOH},0} \cdot X_4$
Wasser	0	$N_{\text{EtOH},0} \cdot (X_1 + X_2 + X_3 + X_4)$
Gesamt	$N_{\text{T},0}$	$N_{\text{T}} = N_{\text{T},0} + 2 \cdot N_{\text{EtOH},0} \cdot X_4$

Gleichgewichtskonstanten K_{p1} bis K_{p4} :

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte mit den Partialdrücken, da eine Abschätzung der Fugazitäten nach Sandler [41] Fugazitätskoeffizienten von fast 1 ergab.

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{MEA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}}$$

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{DEA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{MEA}}}$$

$$K_{p3} = \frac{p_{\text{TEA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{DEA}}}$$

$$K_{p4} = \frac{p_{\text{ACN}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}}$$

Die Gleichgewichtskonstanten K_p wurden mit der van't Hoff Gleichung (Gleichung 7.1-1) für verschiedene Temperaturen berechnet. Für das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten bei den Temperatur T_1 und T_2 gilt Gleichung 7.1-2 [42].

$$\left(\frac{d \ln K_p}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H_{\text{rxn}}^0(T)}{RT^2} \quad \text{Gleichung 7.1-1}$$

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_{\text{rxn}}^0(T)}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H_{\text{rxn}}^0(T)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Gleichung 7.1-2}$$

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta H_{rxn}^0(T)$ ist durch Gleichung 7.1-3 gegeben.

$$\Delta H_{rxn}^0(T) = \Delta H_{rxn}^0(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{T_2} \Delta C_p(T) dT \quad \text{Gleichung 7.1-3}$$

Die Wärmekapazität C_p ist selbst temperaturabhängig und wird meist in der Form von Gleichung 7.1-4 mit den Parametern a, b, c und d angegeben. Ist dies nicht der Fall, so muss sie in diese Form umgewandelt werden.

$$C_p(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 \quad \text{Gleichung 7.1-4}$$

Damit kann 7.1-2 gelöst werden und man erhält Gleichung 7.1-5 [42].

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} &= \frac{\Delta a}{R} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R} \cdot (T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{6R} \cdot (T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R} \cdot (T_2^3 - T_1^3) \\ &+ \frac{1}{R} \left[-\Delta H_{rxn}^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 \right] \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \end{aligned}$$

Gleichung 7.1.5

Mit den so berechneten Werten für K_{p1} bis K_{p4} wurde mit folgendem POLYMATH-Programm für jede Temperatur die Umsätze X_1 bis X_4 ermittelt.

Nicht lineare Gleichungen:

$$[1] \quad f(X_1) = p_{\text{MEA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - K_{p1} \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}$$

$$[2] \quad f(X_2) = p_{\text{EA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - K_{p2} \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{MEA}}$$

$$[3] \quad f(X_3) = p_{\text{TEA}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - K_{p3} \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{DEA}}$$

$$[4] \quad f(X_4) = p_{\text{ACN}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} - K_{p4} \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}$$

Expilzite Gleichungen

$$[1] \quad K_{p1} = [\text{Gebe den Wert von } K_{p1} \text{ ein}]$$

$$[2] \quad K_{p2} = [\text{Gebe den Wert von } K_{p2} \text{ ein}]$$

$$[3] \quad K_{p3} = [\text{Gebe den Wert von } K_{p3} \text{ ein}]$$

$$[4] \quad K_{p4} = [\text{Gebe den Wert von } K_{p4} \text{ ein}]$$

[5] $NEtOH_0 = [\text{Gebe die Stoffmenge von EtOH ein}]$

[6] $NNH3_0 = [\text{Gebe die Stoffmenge von NH}_3 \text{ ein}]$

[7] $NH_2_0 = [\text{Gebe die Stoffmenge von H}_2 \text{ ein}]$

[8] $NN_2_0 = [\text{Gebe die Stoffmenge von N}_2 \text{ ein}]$

[9] $NT = NEtOH_0 + NNH3_0 + NH_2_0 + NN_2_0 + 2 * NEtOH_0 * X_4$

[10] $pEtOH = NEtOH_0 * (1 - X_1 - X_2 - X_3 - X_4) / NT$

[11] $pNH_3 = (NNH3_0 - NEtOH_0 * (X_1 + X_4)) / NT$

[12] $pH_2O = NEtOH_0 * (X_1 + X_2 + X_3 + X_4) / NT$

[13] $pMEA = NEtOH_0 * (X_1 - X_2) / NT$

[14] $pDEA = NEtOH_0 * (X_2 - X_3) / NT$

[15] $pTEA = NEtOH_0 * X_3 / NT$

[16] $pACN = NEtOH_0 * X_4 / NT$

[17] $pH_2 = (NH_2_0 + 2 * NEtOH_0 * X_4) / NT$

7.1.2 Berechnung des Ethanol-Stroms und der Katalysatorbelastung

Mit der Antoine-Gleichung (Gleichung 7.1-6) und den für Ethanol spezifischen Parametern A, B und C kann der Partialdruck von Ethanol bei jeder Temperatur berechnet werden.

$$\log_{10} P [\text{Torr}] = A - \frac{B}{C + T [^{\circ}\text{C}]} \quad \text{Gleichung 7.1-6}$$

für Ethanol gilt [43]:

$$A = 7,68117 \quad B = 1332,04 \quad C = 199,177$$

Sättigertemperatur und Gasströme wurden nicht selbst gewählt, sondern aus den Dokumentationen analoger Untersuchungen übernommen [8, 9]. Für eine Sättigertemperatur von 309 K (36 °C) ergibt sich nach der Antoine-Gleichung ein Ethanol-Partialdruck von 14 kPa. Der Gesamdruck im Sättiger beträgt 100 kPa, so dass sich für Stickstoff ein Partialdruck von 86 kPa ergibt. Dieser Partialdruck entspricht einem Stickstoffstrom von 14 ml/min, entsprechend muss der Ethanol-Partialdruck von 14 kPa einem Strom von 2,3 ml/min ergeben. Das Ethanol-Stickstoff-Verhältnis im Sättiger beträgt somit 1 : 6.

Für einen Volumenstrom von 2,3 ml gasförmigen Ethanols pro Minute berechnet sich – unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes (Gleichung 7.1-7) – bei 309 K und 100 kPa Gesamtdruck ein Stoffmengenstrom von 0,09 mmol/min oder 5,37 mmol/h. Multipliziert man diesen Wert mit der molaren Masse von Ethanol von 46,02 g/mol, so ergibt sich ein Massenstrom von 0,247 g/h.

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \quad \text{Gleichung 7.1-7}$$

mit der Gaskonstanten $R = 8,314 \text{ J / K mol}$

Die WHSV (weight hourly space velocity) für Ethanol ergibt sich nach Gleichung 7.1-8. Für eine Katalysatormasse von 165 mg ergibt sich eine WHSV für Ethanol von 1,5 g/g_{Kat} h. Das bedeutet, dass jedes Gramm Katalysator pro Stunde mit 1,5 g Ethanol belastet wird.

$$\text{WHSV} [\text{g} / \text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}] = \frac{\text{Massenstrom des Eduktes} [\text{g/h}]}{\text{Masse des Katalysators} [\text{g}_{\text{Kat}}]} \quad \text{Gleichung 7.1-8}$$

Anschaulicher als die WHSV ist jedoch die GHSV (gas hourly space velocity), die sich aus Gleichung 7.1-9 ergibt.

$$\text{GHSV} [\text{min}^{-1}] = \frac{\text{Gesamtvolumenstrom} [\text{ml}/\text{min}]}{\text{Volumen der Katalysatorschüttung} [\text{ml}]} \quad \text{Gleichung 7.1-9}$$

Der Ethanolstrom von 2,3 ml/min wird in der Anlage durch die Gasströme von Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff verdünnt und es wird in jedem Experiment ein Gesamtvolumenstrom von 103 ml/min erreicht. Bei einem Katalysatorvolumen von 0,35 ml ergibt sich daraus eine GHSV von 300 min^{-1} oder 5 s^{-1} . Der Kehrwert der GHSV ist die Kontaktzeit. Das bedeutet, dass der Katalysator 300mal pro Minute bzw. fünfmal pro Sekunde mit neuem Gas bestückt wird. Ein Gasmolekül verweilt also statistisch (ohne Berücksichtigung von Adsorptionseffekten) eine fünftel Sekunde lang innerhalb der Katalysatorschüttung.

7.1.3 Berechnung des Massenverlustes während der Katalysatorreduktion

Vor jedem Experiment wurde der Katalysator durch *in situ* Reduktion im Reaktor aus der Katalysatorvorstufe erhalten. Während der Reduktion wird das Kobaltnitrat auf der Katalysatorvorstufe zu metallischem Kobalt umgesetzt und das Nitrat in Form von NO_x ausgetragen. Durch den NO_x -Austrag resultiert ein Massenverlust, der im Folgenden für das Beispiel von 200 mg Katalysatorvorstufe berechnet wird.

In der Synthese wurden Co und SiO_2 im Massenverhältnis 1 : 9 eingesetzt.

$$m(\text{Co}) : m(\text{SiO}_2) = 1 : 9$$

$$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) + m(\text{SiO}_2) = 200 \text{ mg}$$

$$n(\text{Co}) \cdot M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) + 9 \cdot n(\text{Co}) \cdot M(\text{Co}) = 200 \text{ mg}$$

Mit $M(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 182,95 \text{ g/mol}$ und $M(\text{Co}) = 58,93 \text{ g/mol}$ ergibt sich:

$$n(\text{Co}) = 0,28 \text{ mmol}$$

Damit betragen die in 200 mg Katalysatorvorstufe enthaltenen Massen:

$$m(\text{Co}) = 16,5 \text{ mg}$$

$$m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) = 51,3 \text{ mg}$$

$$m(\text{SiO}_2) = 148,7 \text{ mg}$$

$$\text{Vor der Reduktion: } m(\text{Co}(\text{NO}_3)_2) + m(\text{SiO}_2) = 200 \text{ mg}$$

$$\text{Nach der Reduktion: } m(\text{Co}) + m(\text{SiO}_2) = 165,2 \text{ mg}$$

7.1.4 Berechnung der Responsefaktoren für die gaschromatographische Analyse

Alle gaschromatographischen Analysen der vorliegenden Arbeit wurden mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Dabei wird dem Trägergas am Säulenende Wasserstoff als Brenngas beigemischt. Gleichzeitig wird synthetische Luft so in den Detektor eingeleitet, dass der Wasserstoff an einer feinen Düse verbrennen kann. Alle organischen Substanzen, die vom Trägergas von der Säule eluiert werden, verbrennen in der Wasserstoffflamme, wobei Ionen gebildet werden, die das Detektorsignal verursachen. Die Wasserstoffflamme selbst ist kaum ionisiert. Gelangen aber Verbindungen in die Flamme, so werden über die Radikalreaktion 7.1-5 Ionen und Elektronen gebildet, die durch das elektrische Feld der Sammelelektrode aufgefangen werden und den Signalstrom liefern.



Die Menge der gebildeten Ionen und Elektronen und damit die Größe des Detektorsignals hängt nicht nur von der Menge, sondern auch von der Art der jeweiligen Verbindung ab. So liefern Verbindungen die bereits Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen enthalten ein kleineres Signal pro Kohlenstoffatom, als sauerstofffreie Verbindungen. Die Signale, die der Flammenionisationsdetektor liefert, müssen somit noch mit einem Korrekturfaktor, dem Responsefaktor multipliziert werden, um die Stoffmengenverhältnisse der Verbindungen zu erhalten. Für einfache Verbindungen, die nur die Elemente C, H, O und N enthalten, können die Responsefaktoren für einen Flammenionisationsdetektor berechnet werden. Der molare Responsefaktor ist der Kehrwert der Anzahl der effektiv detektierten Kohlenstoffatome. Um diese Anzahl zu erhalten, addiert man die Anzahl der Kohlenstoffatome der Verbindung, wobei folgende Faktoren berücksichtigt werden:

Anzahl der vollständig angezeigten Kohlenstoffatome: Faktor 1
(C-Atome die nur an C, H oder N binden)

Kohlenstoffatome mit einer C-O-Einfachbindung: Faktor 0,55

Kohlenstoffatome mit zwei C-O-Einfachbindungen oder mit einer C=O-Doppelbindung: Faktor 0

Die erhalten Responsefaktoren können auf einen beliebigen Wert normiert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Responsefaktoren auf den von Monoethylamin normiert.

Tabelle 7.1-3 gibt die Berechnung der Faktoren wieder, die auch in Tabelle 3.3-4 angegeben sind.

Tabelle 7.1-3: Berechnung der Responsefaktoren

	EtOH	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	Ethan	ACA
C, Faktor 1	1	2	4	6	2	4	2	1
C-O, Faktor 0,55	1	0	0	0	0	0	0	0
O-C-O oder C=O, Faktor 0	0	0	0	0	0	0	0	1
effektiv detektierte C-Atome	1,55	2	4	6	2	4	2	1
molarer Responsefaktor	0,65	0,5	0,25	0,16	0,5	0,25	0,5	1
Normiert auf MEA	1,29	1	0,5	0,33	1	0,5	1	2

Multipliziert man den molaren Responsefaktor mit der Anzahl der Kohlenstoffatome, so erhält man einen massenspezifischen Responsefaktor, der wiederum normiert werden kann. Tabelle 7.1-4 zeigt diese Responsefaktoren normiert auf Ethanol und vergleicht diese mit den von Freese [9] experimentell ermittelten Responsefaktoren.

Tabelle 7.1-4: Berechnung der massenspezifischen Responsefaktoren

	EtOH	MEA	DEA	TEA	ACA
effektiv detektierte C-Atome	1,55	2	4	6	2
molarer Responsefaktor	0,65	0,5	0,25	0,16	0,5
massenspez. Responsefaktor	1,29	1	1	1	2
Normiert auf EtOH	1	0,78	0,78	0,78	1,55
Freese, experimentell [9]	1	0,83	0,82	0,86	1,29

7.1.5 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der scheinbaren Aktivierungsenergie in der Gasphase

Zur Darstellung der Arrhenius-Diagramme in Abbildung 4.1.9 und 4.1.10 wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umsetzung von Ethanol und die scheinbare Aktivierungsenergie berechnet.

Zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde angenommen, dass die Reaktion erster Ordnung bezüglich Ethanol und nullter Ordnung bezüglich Ammoniak verläuft. Damit ergibt sich insgesamt eine Reaktion erster Ordnung, die dem Geschwindigkeitsgesetz 7.1-10 folgt.

$$p_i = p_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Gleichung 7.1-10}$$

Durch Auflösen nach k erhält man Gleichung 7.1-11, in der für den Ausgangspartialdruck für Ethanol 100 und für den Partialdruck zum Zeitpunkt i ($100 - X_{\text{EtOH}}$) eingesetzt werden kann. Für die Kontaktzeit t wird der Kehrwert der GHSV eingesetzt, der für 165 mg Katalysator 0,204 s beträgt.

$$k = \frac{-\ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right)}{t} = \frac{-\ln\left(\frac{100 - X_{\text{EtOH}}}{100}\right)}{t} \quad \text{Gleichung 7.1-11}$$

Die Arrhenius-Gleichung (Gleichung 7.1-12) gibt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wieder.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gleichung 7.1-12}$$

A: präexponentieller Faktor E_A : Aktivierungsenergie R: allgemeine Gaskonstante

Logarithmiert man die Gleichung so erhält man Gleichung 7.1-13, aus der die scheinbare Aktivierungsenergie E_A der Reaktion berechnet werden kann. Trägt man nämlich den natürlichen Logarithmus von k gegen die reziproke Temperatur auf, so erhält man eine Gerade, deren Steigung E_A/R beträgt. Durch Multiplikation dieses Wertes mit der allgemeinen Gaskonstante R und mit -1 erhält man E_A .

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gleichung 7.1-13}$$

7.1.6 Abhängigkeit des Umsatzes von der Partikelgröße bei sehr kleinen Partikelgrößen

Die Reynoldszahl Re für ein Katalysatorschüttbett berechnet sich nach Gleichung 7.1-14 [37]:

$$Re = \frac{d_p \cdot u \cdot \rho}{\mu} \quad \text{Gleichung 7.1-14}$$

d_p : Durchmesser der Katalysatorpartikel

u : Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch das Schüttbett

ρ : Dichte des Gases bei der Temperatur der Katalysatorschüttung

μ : dynamische Viskosität des Gases bei der Temperatur der Katalysatorschüttung

In dem Rohrreaktor für die Gasphasenhydroaminierung gilt für einen Gesamtfluss von 103 ml/min und einer Temperatur von 473 K:

$$d_p = 215 \text{ bis } 300 \text{ } \mu\text{m}$$

$$\rho = 0,63 \text{ g/L}$$

$$u = 0,06 \text{ m/s}$$

$$\mu = 220 \text{ kPa s}$$

Damit berechnet sich eine Reynoldszahl von 0,36 bis 0,5. Für kleinere Partikelgrößen ergeben sich noch kleinere Reynoldszahlen.

Abbildung 7.1-1 gibt den Zusammenhang zwischen der Reynoldszahl eines Schüttbetts und dem Quotienten $D \varepsilon / u d_p$ wieder. Darin sind D der Dispersionskoeffizient und ε ein Faktor, der die Zwischenräume in der Katalysatorschüttung berücksichtigt.

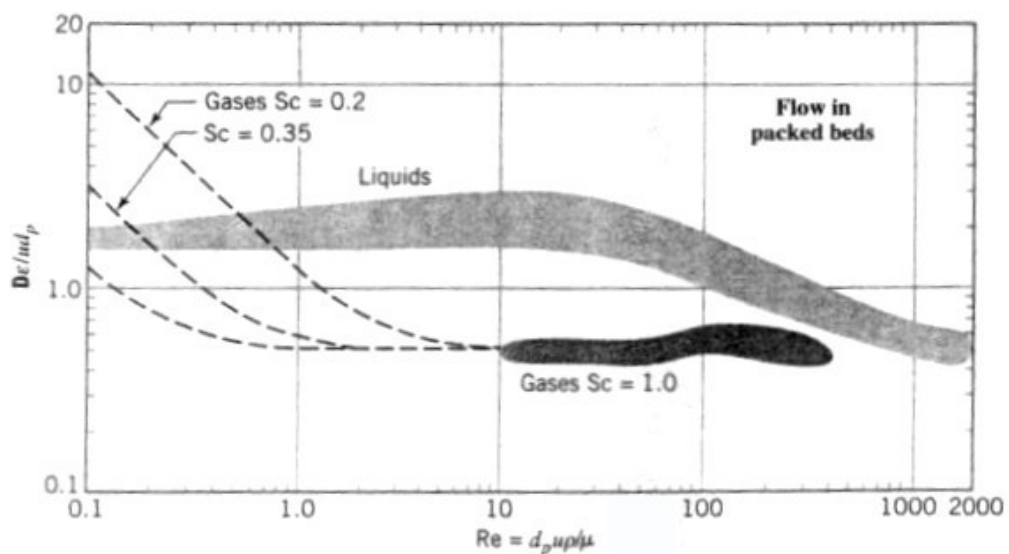


Abbildung 7.1-1: Experimentelle Werte für die Dispersion in Abhängigkeit der Reynoldszahl eines Schüttbettes [37]

Verringert sich die Reynoldszahl, weil der Partikeldurchmesser d_p verringert wird, während u konstant bleibt, so nimmt der Quotient $D \varepsilon / u d_p$ und damit auch D selbst zu. Mit größer werdendem Dispersionskoeffizienten D verhält sich der Rohrreaktor aber zunehmend wie eine Rührkesselkaskade aus N Rührkesseln, wobei die äquivalente Kesselzahl N mit steigendem D fällt. Damit geht auch der Umsatz in dem Rohrreaktor zurück, denn eine Rührkesselkaskade weist immer einen geringeren Umsatz auf, als ein plug-flow-Reaktor, was Abbildung 7.1-2 nochmals verdeutlicht.

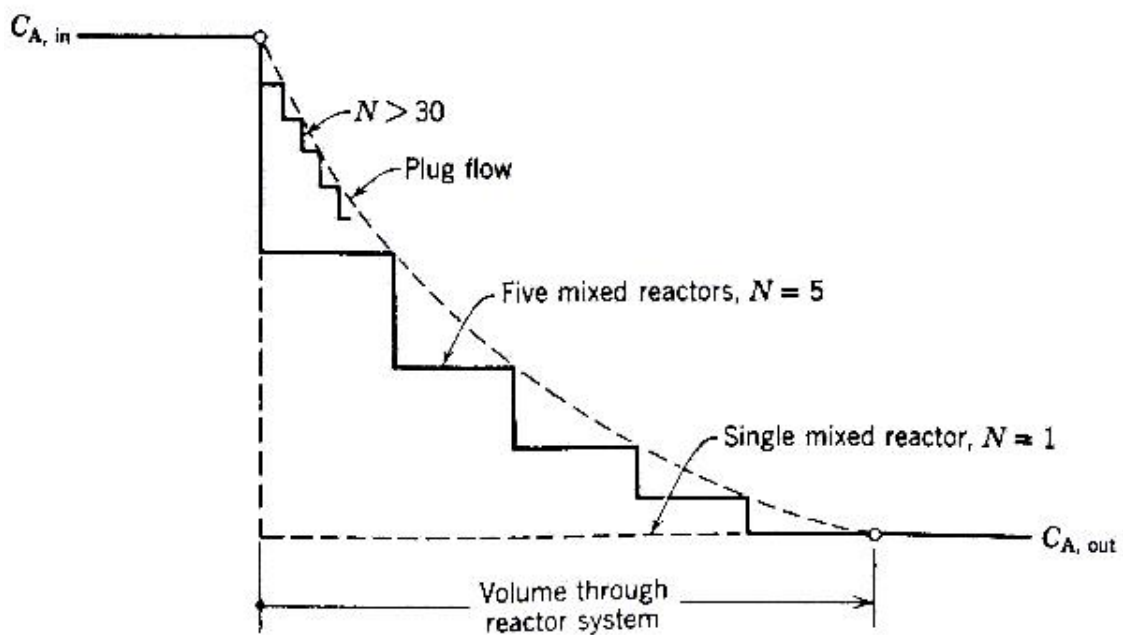


Abbildung 7.1-2: Konzentrationsverlauf nach dem Kaskadenmodell für $N = 1, 5$ und > 30 und für einen plug-flow-Reaktor [44]

7.2 Messergebnisse

7.2.1 Versuche zur Reproduzierbarkeit

zu **Abbildung 3.4-1**: Ethanolumsätze an zwei Chargen eines 10 Gew.-% Co/SiO₂

(WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

H ₂ Partialdruck / kPa	0	5	10	14	20	30	40	50	60	70	80
	Ethanolumsätze in mol-%										
453 K (Charge 1)	2,4	5	6,5	8,6	11,4	12,3	11,1	9,6	8,6	7,3	5,9
453 K (Charge 1)	1,9	4,3	6	9,2	11,2	11,6	9,1	8	6,5	6	4,9
483 K (Charge 1)	6,7	12,5	18,3	22,9	29,2	36	32,6	29,5	26,8	24,3	23,2
483 K (Charge 2)	6	12,63	19,1	23,2	28,3	35	34,2	32,4	31,3	28	27,4
513 K (Charge 1)	13,9	38,9	49,6	54,9	62,6	69,5	73,3	74,4	75,3	73	72,1
513 K (Charge 2)	8	33	48,4	54,5	63,3	71,5	76,7	77,8	78,6	79,6	79,3

7.2.2 Katalysatordeaktivierung

zu **Abbildung 4.1-2**: Langzeitexperiment mit Umschalten von H₂ auf N₂ 10 Gew.-% Co/SiO₂

bei 483 K (WHSV = 0,75 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 80 : 14 bzw. 2 : 7 : 0 : 94), C2 umfasst Ethan und Ethen.

Zeit in h	Ausbeute in mol-%						
	EtOH	MEA	DEA	TEA	DEI	C2	ACN
0,016	54,3	13,6	15,4	5,7	0,6	10,1	0
0,66	47,9	18,1	17,2	4,5	0,4	11,6	0
1	49,5	16,9	17,2	4	0,7	11,3	0
2	51,8	16,5	15,2	3,8	0,4	12	0
4	55,2	14,7	13,6	3,7	0,5	12	0
6	55,8	14,1	13,7	3,5	0,5	12	0
8	54,4	14,8	14,2	3,5	0,5	12,2	0
10	54,2	14,8	14,3	3,5	0,5	12,3	0
12	55,3	14,1	13,9	3,5	0,6	12,3	0

14	55,3	14,3	13,8	3,3	0,6	12,4	0
16	55,2	14,5	13,6	3,5	0,6	12,3	0
18	55,7	14,4	13,5	3,3	0,6	12,1	0
20	57,4	13,6	12,8	3,2	0,6	12	0
20,2	87,8	0	0	0	0	0,5	10,9
21	92,1	0	0	0	0	0,3	7
22	94,9	0	0	0	0	0,1	4,4
24	97,1	0	0	0	0	0	2,3
26	97,7	0	0	0	0	0	1,7
28	98,2	0	0	0	0	0	1,2
30	98,4	0	0	0	0	0	1
32	98,5	0	0	0	0	0	0,9
34	98,6	0	0	0	0	0	0,8
36	98,6	0	0	0	0	0	0,8
38	98,7	0	0	0	0	0	0,7
40	98,7	0	0	0	0	0	0,7
42	98,7	0	0	0	0	0	0,7
42,1	70,5	9,6	9,5	1,7	0,9	7,6	0
42,5	58,5	12,7	12,9	3,1	0,7	11,8	0
43	59,9	12,5	12,4	2,9	0,7	11,3	0
44	59,8	12,6	12,4	2,9	0,7	11,3	0
46	58,7	13	12,7	3	0,7	11,6	0
48	57,8	13,6	13	2,9	0,7	11,7	0
50	58,8	13	12,5	3	0,7	11,7	0
52	59,3	12,7	12,2	3	0,7	11,8	0
54	59	13	12,3	2,9	0,7	11,8	0
56	59,8	12,6	12	2,9	0,8	11,6	0
58	59,5	12,6	12,1	2,9	0,8	11,8	0
60	58,7	13,1	12,3	2,9	0,8	11,9	0
62	59,2	13	12,1	2,9	0,8	11,8	0
64	58,4	13,2	12,7	2,9	0,9	11,7	0

7.2.3 Einfluss der Temperatur

zu **Abbildung 4.1-4 und 4.1-5**: Produkte bei 14 Vol.-% H₂

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 14 : 80)

Temp. in °C	Ausbeute in mol-%									Umsatz EtOH
	Ethan	Ethen	C3	ACA	MEA	ACN	DEI	DEA	TEA	
423	0	0	0	0	2,8	0	0,3	0,2	0	3,8
433	0	0,1	0	0	5,8	0,3	0,1	0,2	0	6,8
443	0,1	0	0	0	11,5	0,8	0,2	0,5	0	13,8
453	0,2	0,1	0	0	14,2	1,7	0,3	0,7	0	18,2
463	0,4	0,4	0,1	0	16,6	3,2	0,4	1	0	23,5
473	0,7	0,6	0,2	0	16,8	5,4	0,6	1,3	0	27,5
483	1	1	0,3	0,2	16,4	8,4	0,8	1,7	0	32,3
493	1,6	1,7	0,5	0,4	16,1	12,7	1	2,1	0,1	39,5
503	2,5	2,8	0,9	0,7	13,9	18	1,2	2,3	0,1	46,1
513	3,9	4,6	1,5	1,2	11,9	24,6	1,3	2,2	0,1	55
523	5,9	7	2,5	0,9	9,3	31,2	1,2	1,8	0,1	63,1
533	7,9	9,2	3,4	1	6,4	35,5	1,1	1,2	0,1	68,3
543	10,2	11,2	4,5	1,2	3,8	37,2	0,9	0,7	0	71,3
553	14,2	14	6,4	0,9	2,3	36	0,6	0,3	0	75,6
563	15,4	14,5	6,7	1,1	1,4	35,3	0,5	0,3	0	76
573	15,3	13,7	6,3	1,5	0,8	35,5	0,6	0,3	0	74,9

zu **Abbildung 4.1-6 und 4.1-7**: Produkte bei 40 Vol.-% H₂

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 40 : 54)

Temp. in °C	Ausbeute in mol-%									Umsatz EtOH
	Ethan	Ethen	C3	ACA	MEA	ACN	DEI	DEA	TEA	
423	0	0	0	0,2	1,1	0,1	0,2	0,3	0	2,4
433	0	0,1	0	0	7,6	0	0,1	1,7	0,1	11,6
443	0,3	0,1	0	0	12,2	0	0,2	4,4	0,2	22,4
453	0,5	0,2	0	0	15,1	0,1	0,3	6,6	0,6	31,5

463	0,9	0,6	0,1	0,2	16,6	0,3	0,4	8	1,1	38,8
473	1,7	1,4	0,3	0,2	17,9	0,6	0,5	8,9	1,5	45,4
483	3,1	2,7	0,9	0,3	21,4	1,4	0,6	10,3	1,8	57
493	5,7	5,1	2,1	0	24	2,5	0,7	11,4	2,1	69,9
503	9,4	8,6	4,4	1,3	22,3	4,4	0,7	10	2	77,8
513	14,5	11	6,4	2,1	19,7	6,1	0,4	7,4	1,7	80,5
523	19,8	18,9	10,9	3,4	12	7,5	0,3	3,1	0,9	82
533	27,8	24	12,7	7,4	3,9	4,4	0,2	0,4	0,3	82,3
543	43,9	23,1	9,1	6,7	0,1	0,3	0,1	0	0	83,4
553	52,7	20,9	6,3	4,1	0	0	0	0	0	84
563	59,3	17	4,6	3,4	0	0	0	0	0	84,3
573	77,7	0	3,8	3,3	0	0	0	0	0	84,8
583	78,7	0	3,5	3,2	0	0	0	0	0	85,4
593	77,9	0	3,6	3,9	0	0	0	0	0	85,4

7.2.4 Einfluss des Wasserstoffanteils

zu **Abbildung 4.1-10**: Ausbeuten in Abhängigkeit des H₂-Anteils bei 453 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

H ₂ -Anteil in Vol.-%	Ausbeute in mol-%				
	MEA	DEA	TEA	ACN	C2
0	0	0	0	1,5	0
5	1,25	0	0	2,4	0,25
10	3,4	0	0	1,8	0,3
14	6,3	0	0	1,45	0,35
20	8,7	0,6	0	0,75	0,5
30	7,2	2,7	0,5	0	0,7
40	4,8	3,05	0,8	0	0,7
50	3,65	3	0,85	0	0,6
60	2,7	2,75	0,85	0	0,55
70	2,1	2,5	0,95	0	0,5
80	1,5	2,1	0,8	0	0,4

zu **Abbildung 4.1-11**: Ausbeuten in Abhängigkeit des H₂-Anteils bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

H ₂ -Anteil in Vol.-%	Ausbeute in mol.-%				
	MEA	DEA	TEA	ACN	C2
0	1,9	0,1	0	6,5	0
5	7	0,4	0	11	0,9
10	13,4	1,2	0	11,7	1,5
15	18,6	2,3	0,1	10,3	2
20	24,4	4,1	0,2	7,9	2,8
30	26,6	8,7	1,2	3,7	4,6
40	23,8	11,6	2,2	1,8	6,2
50	21,9	12,4	2,7	1,1	6,7
60	19,9	12	2,9	0,7	6,8
70	18,2	12,2	3,4	0,5	7,4
80	16,6	12	3,9	0,4	6,9

zu **Abbildung 4.1-12**: Ausbeuten in Abhängigkeit des H₂-Anteils bei 513 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ = 2 : 7)

H ₂ -Anteil in Vol.-%	Ausbeute in mol.-%				
	MEA	DEA	TEA	ACN	C2
0	89,05	0,1	0	0	8,65
5	64,05	1,7	0	0	24,8
10	51	4,5	0,55	0,2	28,55
14	45,3	7,15	1,85	0,2	26,15
20	37,05	10,35	4,05	0,45	20,85
30	29,5	12,35	7,3	0,95	10,95
40	25	11,05	7,1	0,85	5,7
50	23,9	9,5	6	0,7	3,5
60	23,05	8,9	5,6	0,65	2,2
70	23,7	8	5,3	0,65	1,1
80	24,3	7,8	5,3	0,7	0,35

7.2.5 Einfluss des Ammoniakanteils

zu **Abbildung 4.1-13**: Ausbeuten in Abhängigkeit des NH₃-Anteils bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : H₂ = 2 : 60)

NH ₃ -Anteil in Vol.-%	Ausbeute in mol-%								EtOH Umsatz
	Ethan	Ethen	ACA	MEA	ACN	DEI	DEA	TEA	
0	5,7	0,9	2,6	0	0	0,1	0,1	0,3	11,5
0,5	5,1	1	2,5	0,2	0	0,1	0,2	0,4	11,6
1	4	1,2	1,7	0,7	0	0,4	2,7	2,3	21,8
3	3,1	1,8	1	4,6	0,2	0,6	7,4	3	36,5
5	2,5	2,1	0,6	10,4	0,3	0,7	9,4	2,2	43,2
7	2,1	2,2	0,4	15,2	0,4	0,6	9,6	1,7	46,2
9	1,8	2,3	0,3	19,6	0,5	0,6	9,3	1,3	48,5
12	1,5	2,4	0,2	23,9	0,6	0,5	8,2	0,9	48,9
15	1,3	2,6	0,1	27,6	0,7	0,5	7,3	0,6	49,7
18	1	2,7	0	28,3	0,8	0,4	6,1	0,4	47
21	0,8	3,1	0	28,9	0,8	0,4	4,9	0,3	45,1
24	0,6	3,3	0	28,2	0,9	0,5	3,9	0,2	42,4

zu **Abbildung 4.1-14**: Ausbeuten in Abhängigkeit der Temperatur in Abwesenheit von NH₃

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 0 : 60 : 41)

Temperatur in K	Ausbeute in mol-%				
	Ethan	Ethen	Propan	Propen	ACA
423	0	0	0	0	0
453	1,3	0,3	0	0	0
463	2,6	0,6	0	0,2	0
473	4,8	1,1	0	0,5	0
483	8,9	2	0,3	1	0,3
493	15,3	3,5	0,4	1,8	0,9
503	27,2	6,3	0,5	3,2	1,6
513	44,7	9,4	0	4,6	2,1

523	61,6	10	0	4,7	1,8
533	66,2	9,1	0	3,9	1,4
543	68,5	8,2	0	3,1	1
553	71	7,3	0	2,3	0,5
563	72,4	6,9	0	1,8	0,3
573	73,3	6,6	0	1,4	0,2

7.2.6 Verhalten bei niedrigen Verweilzeiten

zu **Abbildung 4.1-16**: Ausbeuten in Abhängigkeit von m (Katalysator) bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 80 : 14)

m(Co/SiO ₂) in mg	Ausbeute in mol-%									Umsatz EtOH
	Ethan	Ethen	C3	ACA	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	
8	0,05	0,03	0	0,08	0,63	0,06	0,004	0,14	0,33	1,722
20	0,3	0,3	0	0,4	4,8	1,7	0,113	0,3	0,7	11,239
41	0,4	0,6	0	0,4	7,9	5	0,6	0,2	0,7	22,7
82	1,4	2,9	0	0	9,7	8,7	2,939	0	0,6	41,417
165	2,5	4,7	0,7	0,2	16,6	12	3,9	0,4	0,7	62,2
330	5,6	4	0	0	18,1	17,2	4,5	0	0,4	76,4

zu **Abbildung 4.1-17**: Selektivitäten in Abhängigkeit des Umsatzes bei 483 K

10 Gew.-% Co/SiO₂ (WHSV = 1,5 g_{EtOH} / g_{Kat} h; EtOH : NH₃ : H₂ : N₂ = 2 : 7 : 80 : 14)

Umsatz EtOH	Ausbeute in mol-%				
	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI
1,7	54,1	5,2	0,3	12	28,4
11,2	63,1	22,3	1,5	3,9	9,2
22,7	54,9	34,7	4,2	1,4	4,9
41,4	44,2	39,7	13,4	0	2,7
62,2	49,4	35,7	11,6	1,2	2,1
76,4	45	42,8	11,2	0	1

7.2.7 Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks in der Flüssigphasenreaktion

zu **Abbildung 4.2-1**: Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes im Verlauf der Reaktion in Anwesenheit von H₂. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

Zeit in h	Ausbeute in mol-%					Umsatz EtOH
	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	
0,5	13,89	1,46	0,04	0,00	0,00	16.92
1	17,37	4,19	0,28	0,00	0,00	26.59
3	17,55	10,03	1,92	0,00	0,00	43.39
5	13,44	12,02	3,20	0,00	0,00	47.08

zu **Abbildung 4.2-2**: Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes im Verlauf der Reaktion in Abwesenheit von H₂. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 0 MPa)

Zeit in h	Ausbeute in mol-%					Umsatz EtOH
	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	
0,5	13,09	0,18	0,00	0,25	0,05	13.80
1	17,65	0,69	0,00	0,19	0,11	19.42
3	20,56	3,22	0,08	0,05	0,12	27.52
5	20,57	5,35	0,24	0,00	0,12	32.22

7.2.8 Einfluss der Temperatur

zu **Abbildung 4.2-4**: Abhängigkeit des Ethanolumsatzes von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

Temperatur in K	Ethanolumsatz in mol-% nach			
	0,5 h	1 h	3 h	5 h
473	16,92	26,59	43,39	47,08
493	23,96	29,83	41,74	45,14
513	29,36	38,04	44,01	48,52
533	25,76	33,74	43,34	48,90

zu **Abbildung 4.2-5**: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes von der Temperatur in Anwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

Temperatur in K	Ausbeute in mol-%					Umsatz EtOH
	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	
473	13,89	1,46	0,04	0,00	0,00	16,92
493	15,75	3,51	0,39	0,00	0,00	23,96
513	13,33	6,24	1,19	0,00	0,00	29,36
533	16,75	3,87	0,42	0,00	0,00	25,76

zu **Abbildung 4.2-6**: Abhängigkeit der Produktausbeuten und des Ethanolumsatzes von der Temperatur in Abwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit 0,5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 0 MPa)

Temperatur in K	Ausbeute in mol-%					Umsatz EtOH
	MEA	DEA	TEA	ACN	DEI	
473	86,43	13,09	0,18	0,00	0,25	0,05
483	83,17	16,01	0,45	0,00	0,26	0,11
493	84,92	12,85	1,53	0,04	0,31	0,36
503	81,90	15,10	2,28	0,18	0,35	0,20
513	79,89	15,22	3,67	0,36	0,48	0,37
523	76,52	17,75	4,88	0,37	0,24	0,24

4.2.4 Bildung von Kohlenwasserstoffen

zu **Abbildung 4.2-8**: Ausbeuten der gebildeten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Temperatur in Anwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit: 5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 1 MPa)

Temperatur in K	Ausbeute in mol-%								
	Methan	Ethen	Ethan	Propen	Propan	1Buten	Butan	cis- 2Buten	trans- 2Buten
473	0,065	0,028	0,184	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
493	0,100	0,066	0,310	0,000	0,011	0,000	0,001	0,000	0,000
513	0,103	0,039	0,306	0,004	0,022	0,001	0,006	0,000	0,001
533	0,103	0,043	0,227	0,007	0,025	0,003	0,009	0,001	0,001

zu **Abbildung 4.2-9**: Ausbeuten der gebildeten Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Temperatur in Abwesenheit von Wasserstoff. (5 g Co/SiO₂, Kontaktzeit: 5 h, EtOH : NH₃ = 1,7 : 1, p(H₂) = 0 MPa)

Temperatur in K	Ausbeute in mol-%								
	Methan	Ethen	Ethan	Propen	Propan	1Buten	Butan	cis- 2Buten	trans- 2Buten
473	0,157	0,075	0,194	0,018	0,009	0,003	0,002	0,000	0,000
483	0,066	0,025	0,144	0,010	0,007	0,004	0,003	0,000	0,001
503	0,029	0,035	0,074	0,029	0,010	0,010	0,005	0,001	0,002
513	0,055	0,017	0,178	0,017	0,016	0,007	0,007	0,001	0,002
523	0,157	0,072	0,218	0,007	0,016	0,006	0,008	0,001	0,002

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, 14. August 2003

Andreas Rausch