

Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT



vorgelegt von Alexander Winkler

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

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

Oldenburg, 14. März 2000

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>4</b>
<b>2 Literaturübersicht .....</b>	<b>6</b>
2.1 Homogen katalysierte Fries-Umlagerung.....	6
2.2 Zeolithe als heterogene Katalysatoren.....	8
2.2.1 Allgemeiner Aufbau und Struktur von Zeolithen.....	8
2.2.2 Synthese von Zeolithen.....	10
2.2.3 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen .....	11
2.2.4 Katalytisch aktive Zentren in Zeolithen .....	12
2.3 Heterogen katalysierte Fries-Umlagerung.....	17
2.3.1 Fries-Umlagerung in der Gasphase .....	17
2.3.2 Fries-Umlagerung in der Flüssigphase .....	18
2.3.3 Fries-Umlagerung an unterschiedlichen Zeolithen.....	19
2.3.4 Desaktivierung des Zeoliths .....	21
2.3.5 Katalytische Aktivität der äußeren Zeolithoberfläche.....	24
2.3.6 Acylierung von Aromaten an Kationen-haltigen Zeolithen .....	25
2.3.7 Einfluß von Lösungsmitteln .....	27
2.3.8 Mechanismus der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung .....	28
<b>3 Experimenteller Teil.....</b>	<b>31</b>
3.1 Bezugsliste verwendeter Chemikalien und Katalysatoren .....	31
3.2 Analyse und Auswertung.....	33
3.2.1 Probenahme .....	33
3.2.2 Analyse im Gaschromatographen.....	33
3.2.3 Analyse im Flüssigkeitschromatographen.....	37
3.3 Versuchsaufbau.....	38

---

3.4	Aktivierung des Katalysators.....	40
3.5	Versuchsdurchführung.....	40
3.5.1	Standardreaktionsbedingungen.....	40
3.5.2	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.....	40
3.5.3	Ermittlung des optimalen Elutionsmittels .....	41
3.5.4	Reaktionsbeschreibung der Versuchsreihen .....	43
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>48</b>
4.1	Produktspektrum.....	48
4.2	Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren.....	50
4.3	H-Beta Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen .....	53
4.4	Durch CVD-Verfahren modifizierte H-Beta Zeolithe .....	54
4.5	Metallkation-ausgetauschte Zeolithe .....	56
4.6	Regenerierung deaktivierter Katalysatoren.....	59
4.7	Kinetische Untersuchungen .....	61
4.8	Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Fries-Umlagerung.....	63
4.9	Fries-Umlagerung an Triflat-modifiziertem Kieselgel.....	67
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>71</b>
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>73</b>
<b>7</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>77</b>

# 1 Einleitung

Aromatische Ketone sind wichtige Intermediate in der chemischen Industrie und werden häufig zur Synthese von z. B. Pharmaka (Paracetamol), Parfümen (Moschus-Duft) und Acetophenon-Harzen benötigt [1].

Eine großtechnisch realisierte Möglichkeit zur Synthese von aromatischen Ketonen stellt die in der Regel durch starke Lewisäuren (z. B. Aluminiumchlorid) homogen katalysierte Fries-Umlagerung dar (Abbildung 1-1). Ein entscheidender Nachteil dieses Herstellungsverfahrens liegt jedoch im verwendeten, homogenen „Katalysator“. Dieser muß zum einen in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, zum anderen bilden sich große Mengen an Nebenprodukten. Außerdem wird bei der Aufarbeitung korrosiver Chlorwasserstoff freigesetzt (s. Abbildung 2.1). Daher ist das Auffinden von Alternativen zum homogenen „Katalysator“ von Interesse.

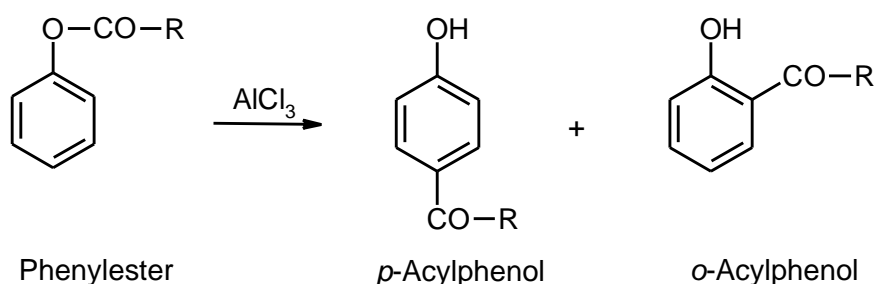


Abbildung 1-1: Homogen katalysierte Fries-Umlagerung.

Eine Alternative könnte die heterogen katalysierte Fries-Umlagerung von Arylestern an Zeolithen darstellen. Diese Festkörpersäuren bieten neben dem Vorteil einer leichten Abtrennbarkeit von der Reaktionslösung auch die Möglichkeit zur Regenerierung. Des weiteren lassen sich bestimmte Eigenschaften von Zeolithen modifizieren (z. B. die Säurestärke), wodurch sie sehr flexibel einsetzbar sind. Außerdem verfügen sie aufgrund ihrer mikroporösen Struktur über formselektive Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich mit der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an zeolithischen Katalysatoren beschäftigt (s. Abbildung 1-2). Ziel war die Untersuchung des Einflusses verschiedener Reaktionsparameter auf Umsatz und Selektivitäten der Fries-Umlagerung, bevorzugtes Produkt war das als Intermediat

häufig benötigte *p*-Hydroxyacetophenon (z. B. Paracetamol: *para*-Acetylaminophenol).

Die Fries-Umlagerung wurde in einem ersten Versuch an unterschiedlichen Zeolithen durchgeführt, wobei sich der Zeolith H-Beta als aktivster Katalysator erwies. In weiteren Versuchsreihen erfolgte die Fries-Umlagerung unter anderem an modifizierten H-Beta Zeolithen (z. B. Metall-ausgetauscht und silaniert), an Trifluormethansulfonsäure-modifiziertem Kieselgel, sowie in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Des weiteren wurden Versuche zur Regenerierung des Katalysators und zur Kinetik des Systems durchgeführt.

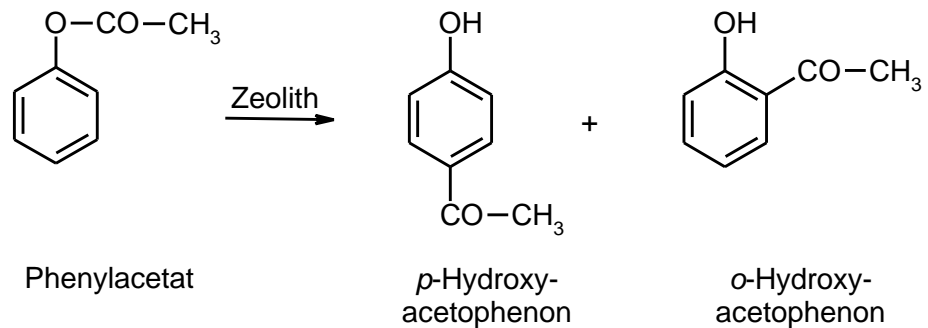


Abbildung 1-2: Heterogen katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat; *p*-Hydroxyacetophenon ist bevorzugtes Produkt.

## 2 Literaturübersicht

### 2.1 Homogen katalysierte Fries-Umlagerung

Bei dieser nach ihrem Entdecker K. Fries (1875-1962, entdeckt 1908) benannten Reaktion werden Phenylester homogen katalytisch mit mindestens equimolaren Mengen an „Katalysator“, in *ortho*- und *para*-Acylphenole umgelagert. Die homogene Katalyse definiert sich dadurch, daß sowohl Katalysator als auch Reaktionssystem in derselben Phase vorliegen. Als Katalysatoren werden im allgemeinen Lewissäuren eingesetzt, in der chemischen Industrie findet bevorzugt Aluminiumchlorid Verwendung [2,3].

Der Mechanismus der Fries-Umlagerung ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Es wird jedoch vermutet, daß während der Reaktion sowohl ein *intra*- als auch ein *intermolekularer* Reaktionsschritt zum *ortho*- beziehungsweise *para*-Produkt durchlaufen werden kann. Welches der bevorzugte Reaktionsschritt ist, hängt von diversen Parametern wie der Struktur des Phenylesters, der Art und Menge der Lewissäure, der Reaktionstemperatur sowie der Polarität und Konzentration des Lösungsmittels ab [4].

Durch geeignete Wahl der Versuchsparameter läßt sich die Selektivität zum gewünschten Isomer innerhalb gewisser Grenzen verschieben. So ist bei Temperaturen oberhalb 373 K das *ortho*-Acylphenol bevorzugtes Produkt, unterhalb 373 K das *para*-Isomer. Weiterhin läßt sich die *para*-Selektivität durch Zugabe eines polaren Lösungsmittels wie Nitrobenzol [3] oder mit zunehmender Lewissäure-Konzentration erhöhen [5].

Untersuchungen zum Mechanismus der Fries-Umlagerung führten unter anderem Ogata *et al.* [5] durch. Phenylacetat wurde homogen katalytisch mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von  $^{14}\text{C}$ -markiertem Essigsäureanhydrid umgesetzt und die Mengen an gebildetem radioaktivem *ortho*- und *para*-Hydroxyacetophenon miteinander verglichen. Sollte es einen simultan ablaufenden Mechanismus geben, so müßte nach Meinung der Autoren das *intermolekular* gebildete *para*-Produkt eine relativ zum *ortho*-Produkt höhere Radioaktivität besitzen. Da dies jedoch nicht der Fall war, wurde eine gleichzeitige *inter*- und *intramolekulare* Wanderung der Acetyl-Gruppe als unwahrscheinlich angesehen.

Der Mechanismus der Fries-Umlagerung ähnelt dem der Friedel-Crafts-Acylierung und ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

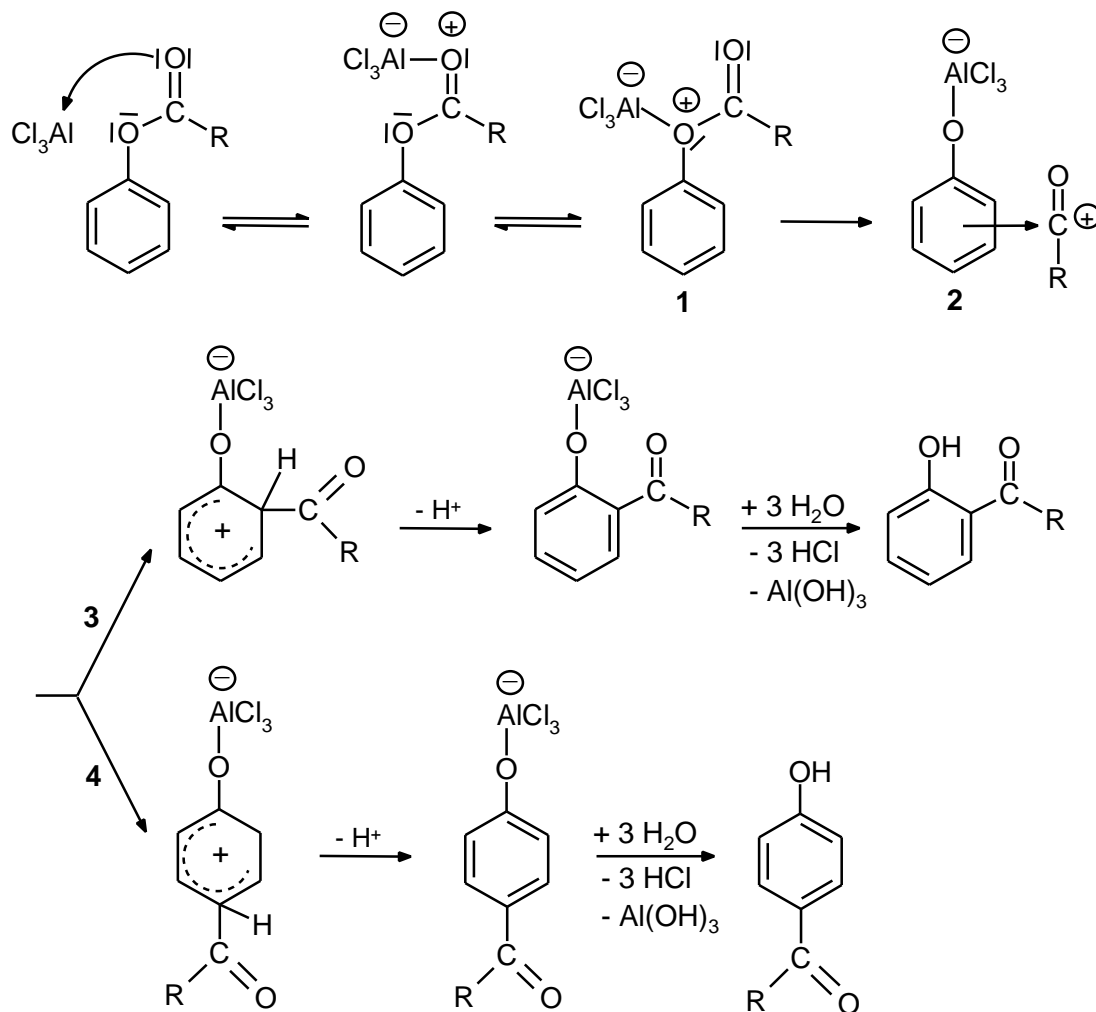


Abbildung 2-1: Mechanismus der homogen katalysierten Fries-Umlagerung [4].

Der anfangs gebildete Lewisäurekomplex (1) ist in der Lage, ein Acyliumion abzuspalten. Daraufhin bildet sich ein  $\pi$ -Komplex (2), der anschließend in einer elektrophilen Substitution in *ortho*- (3) oder *para*-Stellung (4) weiterreagiert. Durch die im letzten Reaktionsschritt erfolgende Hydrolyse wird der acylierte Produkt-Lewisäurekomplex in das entsprechende Acylphenol überführt. Hierbei fällt neben Aluminiumhydroxid auch Chlorwasserstoff als Nebenprodukt an. Aus dem Mechanismus geht hervor, daß die Lewisäure während der ganzen Reaktion am aromatischen Keton koordiniert bleibt und daher stöchiometrische Mengen an „Katalysator“ verwendet werden müssen.

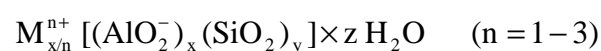
## 2.2 Zeolithe als heterogene Katalysatoren

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse, bei der Katalysator und Reaktionssystem der gleichen Phase angehören, liegen diese in einem heterogen katalysierten System in unterschiedlichen Phasen vor. Der Katalysator ist im allgemeinen ein mikro- oder mesoporöser Feststoff von großer Oberfläche, es gibt jedoch auch Katalysatoren mit geringer Oberfläche, während die Reaktanden sowohl in der flüssigen als auch in der Gasphase vorliegen können [2].

In dieser Arbeit wurden ausschließlich heterogen katalysierte Fries-Umlagerungen in flüssiger Phase an Zeolithen untersucht.

### 2.2.1 Allgemeiner Aufbau und Struktur von Zeolithen

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Ihre Struktur besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk, aufgebaut aus  $[\text{SiO}_4]$ - und  $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern. Diese sind über gemeinsame Sauerstoffatome zu einem regelmäßigen dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpft. Die negative Überschussladung der  $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder wird in natürlich vorkommenden Zeolithen in der Regel durch eingelagerte Alkali- oder Erdalkalitionen kompensiert. In synthetisierten oder modifizierten Zeolithen läßt sich eine Vielzahl anderer Kationen, unter anderem Protonen, Seltenerd- oder auch Übergangsmetallkationen einbauen. Die allgemeine Strukturformel lautet:



Die durch Eckenverknüpfung der  $\text{TO}_4$ -Tetraeder ( $\text{T} = \text{Al}$  oder  $\text{Si}$ ) gebildeten Struktureinheiten werden als sekundäre Baueinheiten (SBU = secondary building unit) bezeichnet. Je nachdem, welche SBU bevorzugt in einem Zeolith vorkommen, lassen sich diese in verschiedene strukturelle Klassen einteilen. Des weiteren können die SBU zu Polyedern, den tertiären Baueinheiten (TBU = tertiary building unit) verknüpft werden, von denen sich wiederum bestimmte Zeolith-Strukturen ableiten lassen. Ein Beispiel ist der  $\beta$ -Käfig als TBU in den Zeolithen A und Y (s. Abbildung 2-2).

Die Klassifizierung der Zeolithe erfolgt primär nach der charakteristischen Geometrie der Hohlräume und Kanäle. Ein anderes Klassifizierungskriterium ist der Durchmesser der Porenöffnungen. Man unterscheidet zwischen weitporigen



(12-Ring, z. B. Zeolith Y; 7,4 Å Porenöffnung), mittelporigen (10-Ring, z. B.: ZSM 5; 5,6 x 5,4 Å Porenöffnung) und engporigen Zeolithen (8-Ring, z. B. Zeolith A; 4,1 Å Porenöffnung) [6,7].

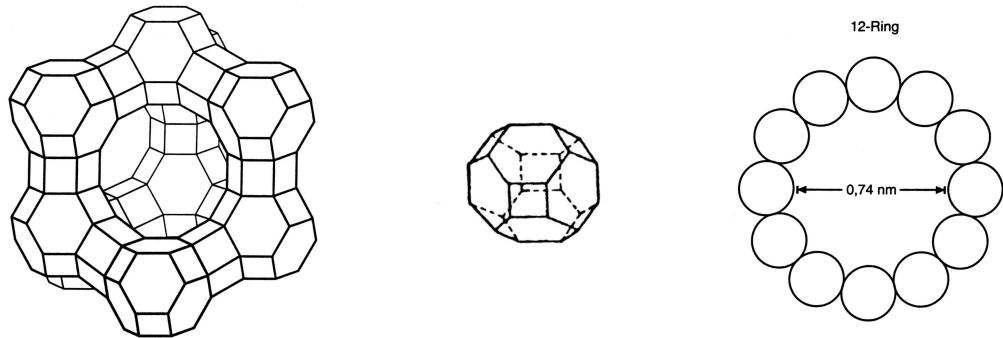


Abbildung 2-2: Zeolith Y (rechts) mit  $\beta$ -Käfig als TBU (mitte) und 12-Ring Porenöffnung (links) [7,8].

Da im Rahmen dieser Diplomarbeit fast ausschließlich mit einem Zeolith des Typs Beta (nach IUPAC Zeolith Nomenklatur: BEA; [9]) gearbeitet wurde, soll dessen Struktur (s. Abbildung 2-3) im Folgenden genauer betrachtet werden.

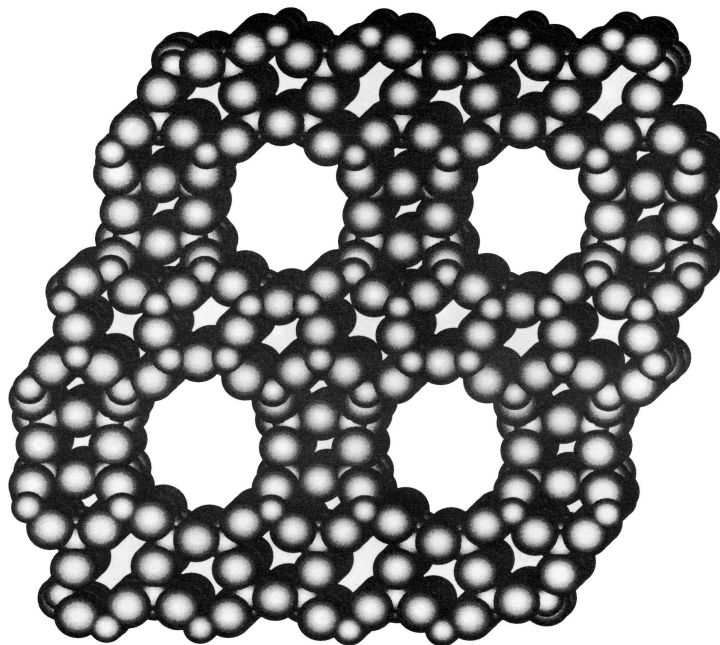


Abbildung 2-3: Gerüststruktur des Zeolith Beta; parallel zur x-Achse betrachtet [10].

Dieser dreidimensionale 12-Ring Zeolith der Formel  $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$  mit  $n < 7$ , besitzt eine aus zwei sehr ähnlichen polymorphen Formen zusammengewachsene Struktur. Die beiden Polytypen unterscheiden sich lediglich in der Stapelreihenfolge der 12-Ring Poren und lassen sich nicht in ihrer reinen Form isolieren

[10]. Aus dieser ineinander gewachsenen Struktur resultiert eine hohe Dichte von Stapelfehlern und Defektstellen [11]. Der Zeolith Beta besitzt ein dreidimensionales, sich kreuzendes Kanalsystem. Zwei senkrecht zueinander stehende, gerade Kanäle mit einem Durchmesser von jeweils  $7,6 \times 6,4 \text{ \AA}$  verlaufen in Richtung der x- und y-Achsen, ein gewundener Kanal von  $5,5 \times 5,5 \text{ \AA}$  Durchmesser verläuft parallel zur z-Achse (s. Abbildung 2-4). Die Porengrößen selbst werden durch die in diesem Zeolith herrschende strukturelle Unordnung jedoch nicht beeinflusst [11,12].

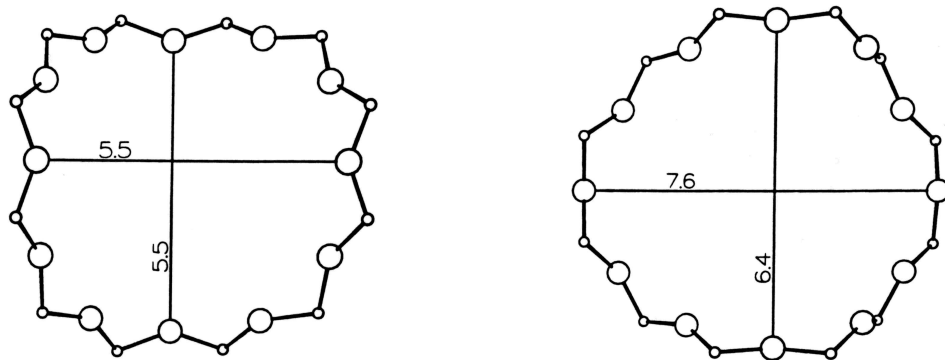


Abbildung 2-4: 12-Ring Porenöffnungen des Zeolith Beta entlang der z-Achse (links) und der x-Achse (rechts) betrachtet. Größenangaben in  $\text{\AA}$ ; die größeren Kugeln repräsentieren Sauerstoff [13].

### 2.2.2 Synthese von Zeolithen

Zur Herstellung von Zeolithen werden wässrig-alkalische Lösungen reaktionsfähiger Silicium- und Aluminium-Verbindungen verwendet. Um die gezielte Kristallisation zu einem bestimmten Zeolith-Typ zu erreichen, müssen Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck, Konzentrationsbereich und Stöchiometrie der Ausgangskomponenten sowie Rührbedingungen auf charakteristische Werte eingestellt und kontrolliert werden. Bei der Gelsynthese erfolgt nach Zusammengeben der flüssigen Phasen die Ausbildung eines reaktionsfähigen Gels. Im weiteren Reaktionsverlauf geht dieses dann in die wässrige Phase über, wobei die amorphen Teilchen in die kristallinen Produkte umgewandelt werden [8].

Zahlreiche neue Zeolith-Strukturen und insbesondere die siliciumreichen Pentasilie (z. B. ZSM-5; Struktur s. Anhang) werden in Gegenwart organischer

Kationen, sogenannten „Templaten“ (engl. für Schablone), synthetisiert. Sehr häufig kommen tertiäre Ammonium-Salze der Form  $\text{NR}_4^+\text{OH}^-$  mit unterschiedlichen organischen Resten zum Einsatz [7]. Der Zeolith H-Beta im Speziellen kann in Gegenwart von Tetrapropylammoniumhydroxid,  $\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{OH}^-$ , unter Gewinnung sehr kleiner Kristallite synthetisiert werden.

### 2.2.3 Formselektive Eigenschaften von Zeolithen

Neben den katalytisch aktiven Zentren verfügen Zeolithe auch über *formselektive Eigenschaften*, da sie mikroporöse Materialien mit Hohlraum- und Kanaldurchmessern im molekularen Bereich darstellen. Nach Weitkamp und Ernst [14] umfaßt die formselektive Katalyse alle Effekte, bei denen die Selektivität einer Reaktion eindeutig von der Porengröße oder der Porenarchitektur des mikroporösen Feststoffes abhängt. Obwohl das Phänomen der Formselektivität komplex ist, lassen sich grundsätzlich drei Arten unterscheiden [15].

Bei der **Reaktand-Selektivität** ist das Verhältnis von Moleküldurchmesser der Edukte zum Durchmesser der Porenöffnung entscheidend. Nur Moleküle, deren kinetische Durchmesser kleiner, gleich oder geringfügig größer sind als die der Porenöffnungen, können in das Innere des Zeoliths diffundieren und an die katalytisch aktiven Zentren gelangen. Da sowohl Moleküle als auch Zeolithgitter keine starren Gebilde sondern schwingende Systeme sind, ist es häufig auch Molekülen mit Durchmessern im Bereich des Porendurchmessers möglich, in das Feststoffinnere (wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit) zu diffundieren [16]. Zunutze wird sich die Reaktand-Selektivität beim formselektiven Reformieren zur Gewinnung von Benzin mit hoher Octanzahl gemacht. Dabei werden unverzweigte und monomethylverzweigte Alkane selektiv aus dem Substanzgemisch herausgespalten und in stärker verzweigte sowie cyclische Isomere umgewandelt [8].

Hat sich in der Pore des Zeoliths ein Produktgemisch gebildet, und nur den kleineren Molekülen ist es möglich aus den Poren zu diffundieren so wird dieses Phänomen als **Produkt-Selektivität** bezeichnet. Diese formselektive Eigenschaft ist besonders bei Zeolithen ausgeprägt, deren Strukturen größere Käfige aufweisen (z. B. Zeolith Y; Struktur s. Tabelle 4-1) [7]. Aber auch nur über Kanäle verfügende Zeolithe wie z. B. H-ZSM-5 weisen diese Eigenschaft an

Kanalkreuzungspunkten auf. Ein Anwendungsbeispiel ist die selektive Toluol-Disproportionierung von Mobil Oil (STDP-Prozeß) zu Benzol und Xylole. Wird diese Reaktion homogen katalysiert, so beobachtet man ein Gemisch aus allen drei Xylol-Isomeren. Wird jedoch ein Zeolith als Katalysator eingesetzt, so entsteht primär das *para*-Xylol. Zwar bilden sich auch die sterisch anspruchsvolleren *ortho*- und *meta*-Xylole in den Poren, jedoch besitzen diese eine deutlich geringere Diffusionsgeschwindigkeit und können zum sterisch weniger anspruchsvollen *para*-Xylol isomerisieren [8, 16].

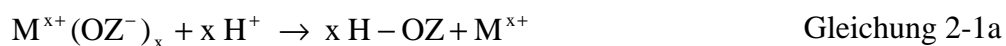
Chemische Reaktionen durchlaufen in der Regel Übergangszustände. Die **Übergangs-Formselektivität** tritt dann auf, wenn aus geometrischen Gründen die Bildung bestimmter Übergangszustände gehemmt ist. Eine Unterscheidung zwischen Übergangsform- und Produktselektivität ist häufig schwierig, da oft nicht eindeutig geklärt werden kann, ob sich ein bestimmtes Produktspektrum aufgrund eines Stofftransport-Phänomens oder einer in den Zeolithporen stattfindenden chemischen Reaktion einstellt [7].

#### 2.2.4 Katalytisch aktive Zentren in Zeolithen

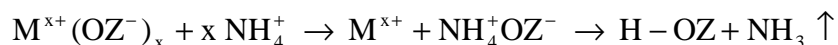
Ein deutlicher Vorteil von Zeolithen gegenüber anderen Katalysatoren ist seine Modifizierbarkeit in weiten Bereichen, wodurch eine Vielzahl unterschiedlicher katalytisch aktiver Zentren erzeugt werden können. Beschränkt man sich lediglich auf eine Betrachtung der heterogen katalytisch relevanten sauren und basischen Zentren, so muß bereits hier zwischen dem Brönsted-Typ (Protonen oder Hydroxyanionen abgebende Zentren) und dem Lewis-Typ (Elektronenpaar aufnehmende oder abgebende Zentren) unterschieden werden. Für einen Großteil der industriell praktizierten Anwendungen werden jedoch Zeolithe mit Brönstedsäurezentren (Brönsted acid sites, BAS) benötigt.

Die wichtigsten Möglichkeiten zur Synthese protonenausgetauschter Zeolithe sind in Gleichung 2-1 dargestellt:

1. Ionenaustausch der Zeolithe mit Protonen in flüssigem brönstedsaurem Medium:

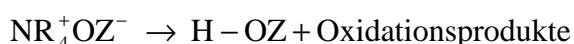


2. Ionenaustausch mit Ammoniumionen und anschließender Calcinierung unter Abspaltung von Ammoniak:



Gleichung 2-1b

3. Calcinierung templatsynthetisierter Zeolite an Luft unter thermischer Zersetzung des Templats:



Gleichung 2-1c

Jede der hier aufgeführten Reaktionen führt zu der Bildung einer *verbrückten Hydroxy-Gruppe* (s. Abbildung 2-5), dargestellt als H-OZ. Diese Gruppen sind die eigentlichen Brönstedtsäuren und katalytisch aktiven Zentren in einem protonenausgetauschten Zeolith [17].

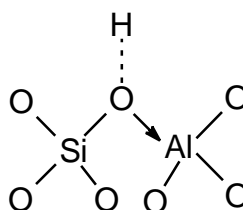


Abbildung 2-5: Verbrückte Hydroxy-Gruppen in Zeolithen bilden katalytisch aktive, Brönstedtsäurezentren [17].

Theoretisch kann für jedes Gerüst-Aluminiumatom eine verbrückte Hydroxy-Gruppe generiert werden. Demnach nimmt mit abnehmendem Modul (definiert als das Verhältnis  $SiO_2/Al_2O_3$ ) beziehungsweise zunehmendem Aluminiumanteil die Anzahl katalytisch aktiver Zentren zu, gleichzeitig nimmt die Säurestärke der katalytisch aktiven Zentren jedoch ab [17]. Weitere Auswirkungen einer Modulvariation auf die Zeolitheigenschaften sind in Tabelle 2-1 aufgeführt.

Das Si/Al-Verhältnis kann nicht kleiner als Eins werden, da es nach der Löwenstein Regel [18] keine direkte Verbindung zwischen Aluminiumtetraedern geben darf. Jeder  $[AlO_4]^-$ -Tetraeder hat demnach in seiner nächsten Koordinationssphäre nur  $[SiO_4]$ -Tetraeder als Nachbarn.

Tabelle 2-1: Trends in den Eigenschaften der Zeolithe in Abhängigkeit vom Si/Al-Verhältnis [8,16].

Eigenschaften des Zeoliths	Zeolithtyp (Verhältnis Si/Al)		
	Zeolith Y (2,5)	Mordenit (5)	ZSM-5 (10)
Anzahl brönsted-saurer Zentren			
Stärke der brönsted-sauren Zentren			
Stabilität gegenüber Säuren			
Stabilität gegenüber Basen			
thermische Stabilität			
hydrophiler Character			
hydrophober Charakter			
Affinität zu polaren Molekülen			
Affinität zu unpolaren Molekülen			

Durch Dealuminierung von Zeolithen läßt sich das Si/Al-Verhältnis weiter erhöhen [16].

In der näheren Umgebung eines katalytisch aktiven Brönstedsäurezentrums befinden sich Sauerstoffatome welche über freie Elektronenpaare mit *lewis-basischen Eigenschaften* verfügen. Zwischen diesem brönstedsauren und den lewisbasischen Zentren (LBS) existiert ein synergetischer Effekt, so daß das katalytisch aktive Zentrum tatsächlich von bifunktionaler Natur ist und sich über einen größeren Bereich (z. B. ein Käfig) erstreckt. Ein innerhalb der Zeolithpore adsorbiertes Molekül wird demnach in einem ersten Schritt vom aciden Wasserstoff der verbrückten Hydroxy-Gruppe protoniert. Anschließend tritt dieses kationische Intermediat in Wechselwirkung mit einem benachbarten lewisbasischen Sauerstoffatom und wird so an das Zeolithgerüst gebunden. Aufgrund der geometrischen Verhältnisse zwischen Zeolithkäfig oder -kanal und

dem protonierten Molekül hängt die Stabilisierung der Spezies durch lewisbasische Zentren nicht unerheblich von der Topologie des Zeoliths ab [17].

Auch katalytisch aktive *Lewissäurezentren* können in einem Zeolith generiert werden, jedoch wird zwischen zwei Typen, den *Lewissäurezentren* (Lewis acid site, LAS) und den in der englischen Sprache als „true Lewis sites“ (TLS) bezeichneten Zentren, unterschieden [19]. Erstere Form läßt sich durch Einbringen von Kationen (z. B. Zn<sup>2+</sup>- oder Ga<sup>+</sup>-Ionen) in den Zeolith synthetisieren. Hierzu stehen mehrere präparative Möglichkeiten wie Flüssigphasen- oder Festkörperionenaustausch zur Verfügung. Die letztere Methode stellt einen relativ einfachen Weg zur Synthese eines metallausgetauschten Zeoliths dar. Voraussetzung ist jedoch zum einen, daß der Zeolith in der protonierten Form vorliegt, zum anderen müssen Zeolithpulver und jeweiliges Oxid oder Halogenid des gewünschten Metalls sehr gut durchmischt sein. Das Gemisch wird anschließend im Vakuum oder Inertgasstrom erhitzt, um flüchtige Reaktionsprodukte wie Wasser oder im Falle eines verwendeten Metallchlorides Chlorwasserstoff auszutreiben [20].



Soll Gallium durch Festkörperionenaustausch in den Zeolith eingebracht werden, so wird das Zeolith-Gallium(III)oxid-Gemisch in einem ersten Schritt im Wasserstoffstrom reduziert, anschließend erfolgt der Austausch eines Protons gegen ein Gallium(I)-Kation [21]. Gallium kann nicht in der Oxidationsstufe (III) gegen Protonen ausgetauscht werden, da in diesem Fall drei Brönstedsäurezentren in direkter Nachbarschaft zueinander liegen müßten. Dies ist im Falle eines Zeoliths mit hohem Si/Al-Verhältnis jedoch sehr unwahrscheinlich.



Erhitzt man die Protonenform eines Zeoliths auf höhere Temperaturen, so erfolgt eine Dehydroxylierung unter Bildung von „true Lewis sites“. Einer der ersten Mechanismen für diese Reaktion wurde von Uytterhoeven, Christner und Hall [22] vorgeschlagen. Nach ihnen soll sich ein trigonal koordiniertes Aluminiumatom mit lewis-sauren Eigenschaften bilden (s. Abbildung 2-6).

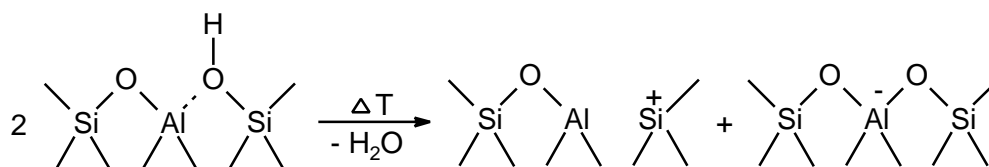


Abbildung 2-6: Mechanismus der TLS-Bildung nach Uytterhoven, Christner und Hall [22].

Kühl [23] führte später Röntgenfluoreszenz-Untersuchungen an dehydroxylierten H-Y Zeolithen durch. Dabei gelang es ihm jedoch nicht, trigonal koordiniertes Aluminium nachzuweisen. Statt dessen konnte er anhand weiterführender Untersuchungen feststellen, daß bei der Dehydroxylierung der protonierten Zeolithe eine Dealuminierung des Zeolithgerüsts erfolgte (s. Abbildung 2-7). Die dabei frei werdenden Aluminiumspezies stellen die TLS dar.

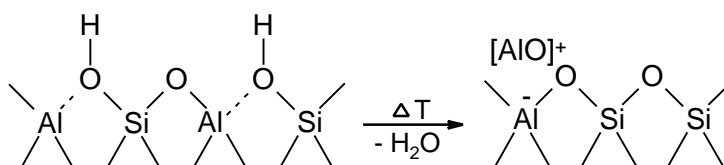
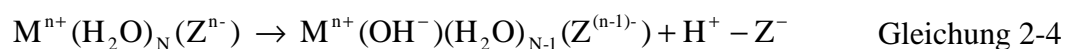


Abbildung 2-7: Mechanismus der TLS-Bildung nach Kühl [23].

Brönsted- und Lewisäurezentren (auch TLS) lassen sich relativ problemlos durch IR-spektroskopische Untersuchungen voneinander unterscheiden, wenn der Zeolith mit der Lewisbase Pyridin behandelt wird. Die BAS protonieren das Pyridin unter Bildung eines Pyridiniumions, welches eine IR-Bande bei ca.  $1540 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Lagert sich Pyridin koordinativ an ein LAS an, so läßt sich im IR-Spektrum eine Absorptionsbande bei  $1450 \text{ cm}^{-1}$  erkennen [17].

In Zeolithen treten *brönstedbaisische Zentren* (BBS), z. B. in Form von basischen Gerüst-OH<sup>-</sup> Gruppen, nicht auf. Basische Hydroxy-Gruppen können jedoch als Liganden von gerüstladungsausgleichenden, mehrwertigen Kationen auftreten (z. B. Erdalaktimetallkationen), wenn der Zeolith hydrolysiert wurde [17] (s. Gleichung 2-4).





Auch Zeolithe mit ausgeprägten *lewisbasischen Eigenschaften* [17] existieren und können demnach als basische Katalysatoren für bestimmte Reaktionen, wie z. B. die Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol, eingesetzt werden. Sie besitzen jedoch im Gegensatz zu sauren Zeolithen noch nicht die großtechnische Relevanz. Lewisbasische Zentren (Lewis basic sites, LBS) finden sich hauptsächlich in mit Alkalimetallkationen ausgetauschten Zeolithen. Die gerüstladungsausgleichenden Alkalimetallkationen sind selbst lewissauer, während die Gerüstsauerstoffatome der  $[AlO_4]^-$ -Tetraeder lewisbasische Eigenschaften aufweisen. Entscheidend ist, daß die negative Gerüstladung durch Kationen mit nur geringer Elektronegativität ausgeglichen wird, demnach steigt die Lewisbasizität dieser Zeolithe von Natrium zu Cäsium an.

## 2.3 Heterogen katalysierte Fries-Umlagerung

Über die heterogen katalysierte Acylierungen von Aromaten ist bereits häufig in der Fachliteratur referiert worden. Die jeweiligen Autoren widmeten sich jedoch bevorzugt der Friedel-Crafts Acylierung während Veröffentlichungen zur Fries-Umlagerung von z. B. Phenylacetat deutlich weniger anzutreffen sind.

### 2.3.1 Fries-Umlagerung in der Gasphase

Frühe Untersuchungen zur Fries-Umlagerung von Phenylacetat (PA) an zeolithischen Katalysatoren erfolgten von Pouilloux *et al.* [24]. Die Autoren führten die Reaktion kontinuierlich bei 673 K in der Gasphase bei Atmosphärendruck durch und setzten unterschiedliche Zeolithe (H-ZSM-5, H-Y) sowie fluoriertes Aluminiumoxid als Katalysatoren ein. Proben wurden nach acht Stunden entnommen. Die Reaktion verlief kaum selektiv, als Hauptprodukt bildete sich Phenol, die gewünschten *o*- und *p*-Hydroxyacetophenone (*o*- bzw. *p*-HAP) waren lediglich in geringer Menge vorliegende Nebenprodukte. In einer späteren Veröffentlichung berichtete dieselbe Gruppe [25] abermals über die Fries-Umlagerung von Phenylacetat, wobei sowohl equimolare Mischungen aus Phenylacetat und Wasser als auch von Phenol und Essigsäure untersucht wurden. Die Versuchsparameter entsprachen ansonsten denen im zuvor publizierten Artikel [24]. Unabhängig vom Katalysator kam es zu geringfügig besseren Umsätzen und Hydroxyacetophenon-Selektivitäten, die Gesamt-HAP-Konzent-

ration ist nach vortgeschrittener Reaktion mit höchstens 4 mol% jedoch immer noch sehr gering. Das Hauptprodukt war auch hier in jedem Fall Phenol. Entscheidendes Problem war, wie schon bei den zuvor durchgeführten Versuchen, eine sehr schnelle Katalysatordeaktivierung durch Verkokung. Die Bildung des Koks wurde auf Ketten, beziehungsweise dessen Folgereaktionsprodukte zurückgeführt, welche bei der Zersetzung von Phenylacetat entstehen sollen.

Neuere Experimente zur Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der Gasphase wurden von Vogt *et al.* [26] durchgeführt. Die Autoren arbeiteten kontinuierlich bei 693 K unter Atmosphärendruck und verwendeten ein breites Spektrum an Zeolithen. Die erzielten Ergebnisse entsprachen denen von Pouilloux *et al.* [25]. Phenol war in jedem Fall das Hauptprodukt und der anfangs hohe Umsatz von bis zu 80 Gew.% am Zeolith H-Beta nach einstündiger Reaktionszeit sank bereits nach kurzer Zeit aufgrund schneller Katalysatordeaktivierung drastisch ab. Die *p*-/*o*-HAP und *p*-Acetoxyacetophenon (*p*-AAP) Selektivitäten waren in jedem Fall sehr gering und das *p*-/*o*-HAP Verhältnis war stets kleiner Eins.

### 2.3.2 Fries-Umlagerung in der Flüssigphase

Cundy *et al.* [27] beschäftigten sich ebenfalls mit der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat. Sie arbeiteten in der Flüssigphase bei 443 K im Batch-Reaktor unter Verwendung zeolithischer Katalysatoren und erhielten das in Abbildung 2-8 dargestellte Produktspektrum.

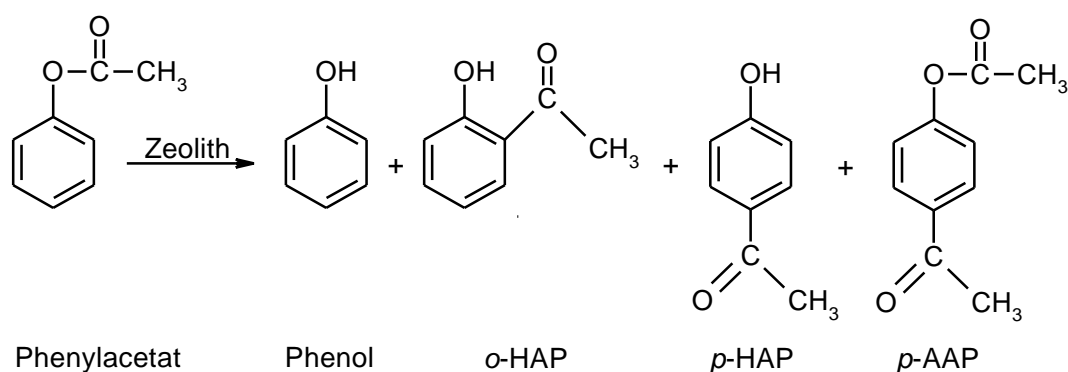


Abbildung 2-8: Produktspektrum der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der Flüssigphase.

Mit 1,5 g H-Nu-2 als verwendetem Katalysator und 7,5 g Phenylacetat setzte sich die Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden aus 14 Gew.%

*p*-HAP, 4 Gew.% *o*-HAP und 5 Gew.% *p*-AAP zusammen. Des Weiteren enthalten waren 20 Gew.% Phenol sowie 30 Gew.% an nicht abreagiertem Phenylacetat; die Angaben beziehen sich auf zurückgewonnenes Produkt. Unabhängig vom Katalysator war Phenol stets das Hauptprodukt, und im Gegensatz zur homogen katalysierten Fries-Reaktion bei gleicher Temperatur lag das *p*-/*o*-HAP Verhältnis in Abhängigkeit vom Katalysator zwischen 2:1 und 6:1.

Während die in Abbildung 2-8 aufgeführten Verbindungen bei der Fries-Umlagerung in der Gasphase mit Ausnahme des Phenols in eher geringen Mengen gebildet wurden, traten bei der in flüssiger Phase durchgeführten Fries-Umlagerung die Produkte in etwa gleichen Größenordnungen auf. Auch hier war Phenol in fast allen Fällen das Hauptprodukt.

### 2.3.3 Fries-Umlagerung an unterschiedlichen Zeolithen

Der Einsatz verschiedenster Zeolithe stand häufig im Mittelpunkt von Untersuchungen der Fries-Umlagerung. Cundy *et al.* [27] verglichen die katalytische Aktivität unterschiedlicher Zeolithe im Batch-Reaktor nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 443 K. Eingesetzt wurden 1,5 g Katalysator und 7,5 g Edukt. Der Zeolith H-Nu-2 zeigte dabei mit 69 Gew.% den höchsten PA-Umsatz, *p*- und *o*-HAP bildeten sich zu jeweils 13,8 und 4,3 Gew.%, das *p*-/*o*-HAP Verhältnis betrug 3,2:1, Phenol war mit 20,5 Gew.% das Hauptprodukt. Zeolith H-ZSM-5, ein mittelporiger Zeolith mit MFI-Struktur, lieferte mit 22 Gew.% deutlich geringere PA-Umsätze, das *p*-/*o*-HAP Verhältnis betrug hier jedoch 3:1. Die schlechtesten Ergebnisse erzielte der Zeolith H-Nu-10. Dieser verfügt über eindimensionale Kanäle von  $5,5 * 4,5 \text{ \AA}$  Durchmesser, und damit im Vergleich zum H-ZSM-5 deutlich kleineren Porenöffnungen. Auch nach verlängerter Reaktionszeit wurden nur 12 Gew.% an Edukt umgesetzt, das *p*-/*o*-HAP Verhältnis lag bei 1:1. Die Autoren erklärten dieses Phänomen damit, daß aufgrund der Größe des Phenylacetats dieses nur sehr langsam in die kleinen Kanäle des Zeoliths diffundieren kann, und innerhalb der Pore nicht genug Platz zum Ablauf der eigentlichen Reaktion ist. Demnach fand die Reaktion vermutlich an der nicht formselektiven äußeren Katalysatoroberfläche statt.

Auch van Bekkum *et al.* [28] untersuchten die katalytischen Eigenschaften diverser Zeolithe. Die Reaktionen wurden bei 453 K im Batch-Reaktor

durchgeführt und die Ergebnisse nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden verglichen. Phenol war stets das Hauptprodukt. Entsprechend dem Ergebnis von Cundy *et al.* [27] erhielt auch diese Arbeitsgruppe mit Zeolith H-Nu-10 die geringsten Umsätze und mit 0,5:1 auch das niedrigste *p/o*-HAP Verhältnis. Widersprüchlich sind die Ergebnisse beim mittelporigen Zeolith H-ZSM-5. Zwar liefert auch dieser bei den verglichenen Zeolithen mit 1,5:1 das höchste *p/o*-HAP Verhältnis, gleichzeitig ist der PA-Umsatz mit 69 Gew.% am größten. Umsätze von 58 Gew.% erzielte der großporige Zeolith H-Beta, das *p/o*-HAP Verhältnis lag bei 0,9:1. Als weiterer großporiger Zeolith wurde H-USY eingesetzt. Der Umsatz von 30 Gew.% und ein *p/o*-HAP Verhältnis von 0,7:1 sind vergleichsweise niedrig. Aus den Ergebnissen schlossen die Autoren, daß eine Zunahme des Porendurchmessers zu einer Verminderung des *p/o*-HAP Verhältnisses führt.

Heidekum *et al.* [29] führten Fries-Umlagerungen in Cumol als Lösungsmittel bei 423 K im Batch-Reaktor durch. Eingesetzt wurden 20 Gew.% Phenylacetat, 2 Gew.% Katalysator und 78 Gew.% Cumol, die Reaktionszeit betrug 18 Stunden. Die höchsten Umsätze erzielten die Zeolithe H-Beta und H-Y mit jeweils ca. 18%, die Zeolithe H-USY und H-ZSM-5 lagen um etwa 8% darunter. Die größten HAP-Selektivitäten wiesen H-USY mit 56% (*p/o*-HAP Verhältnis 1,3:1) und H-Beta mit 50% (*p/o*-HAP Verhältnis 1,3:1) auf, überraschend war die eher geringe HAP-Selektivität des H-ZSM-5 von nur 20% (*p/o*-HAP Verhältnis 2:1). Dieser Wert entsprach in etwa auch der Selektivität des H-Y (*p/o*-HAP Verhältnis 1,6:1).

Auch Heinrich [30] erhielt beim Einsatz von H-ZSM-5 als Katalysator zu den von Cundy [27] und van Bekkum [28] gewonnen Resultaten widersprüchliche Ergebnisse. Er führte Fries-Umlagerungen von Phenylacetat im Batch-Verfahren bei 469 K durch und erzielte mit dem Zeolith H-ZSM-5 lediglich einen Umsatz von unter 2%, dahingegen lieferte der Zeolith H-Beta einen Umsatz von über 25%.

Den siliziumreichen großporigen Zeolith NCl-1 setzten Sasidharan *et al.* [31] als Katalysator ein. Die Reaktion wurde im Batch-Verfahren bei 413 und 453 K mit 5 g Phenylacetat und 1 g Katalysator durchgeführt. Nach 24 Stunden hat sich 5,5 Gew.%, bei höherer Temperatur 7,9 Gew.% an Edukt umgesetzt, das

*p*-/*o*-HAP Verhältnis betrug in beiden Fällen 0,4:1. Die Hauptprodukte waren jeweils *o*-HAP und Phenol, in etwa gleichen Mengen.

Harvey *et al.* [32] untersuchten H-Beta Zeolithe mit Si/Al-Verhältnissen von 25 und 45. Die Batch-Reaktionen wurden mit 55 mmol Edukt und 1,5 g Katalysator bei 453 K durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden waren die Umsätze bei beiden Zeolithen nahezu identisch, die Selektivität (bezogen auf *p*-/*o*-HAP und *p*-AAP) des siliziumreicheren H-Beta hingegen lag mehr als 20% über der des siliziumärmeren. Auch Vogt *et al.* [26] stellten beim Zeolith H-Beta eine Unabhängigkeit des Umsatzes vom Si/Al-Verhältnis fest und schlossen auf einen stark diffusionskontrollierten Reaktionsverlauf. Im Gegensatz zu den H-Beta Zeolithen zeigte sich bei Zeolithen des Typs H-ZSM-5 eine deutlich erhöhte Aktivität mit zunehmendem Aluminiumgehalt. Diese Ergebnisse wurden von Subba Rao *et al.* [33] bestätigt. Sie führten Fries-Umlagerungen an Phenylacetat in der Gasphase bei 523 K durch und stellten ebenfalls bei Verwendung des H-ZSM-5 einen deutlich geringeren Umsatz mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis fest. Zurückgeführt wurde dies auf die geringere Anzahl von Brönstedsäurezentren.

#### 2.3.4 Desaktivierung des Zeoliths

Ein großes Problem beim Einsatz von Zeolithen in der Fries-Umlagerung stellt die schnell eintretende Desaktivierung des Katalysators dar. Dieses Phänomen tritt sowohl bei der Gasphasen- als auch der Flüssigphasenreaktion auf. Heidekum *et al.* [29] machen für die Desaktivierung in erster Linie Keten verantwortlich, welches sich bei der Zersetzung von Phenylacetat oder durch Deacetylierung der Reaktionsprodukte bilden soll. Bei beiden Reaktionen würde sich neben Keten auch Phenol bilden, was erklären würde, warum Phenol bei der Fries-Umlagerung im allgemeinen als Hauptprodukt auftritt. Keten reagiert anschließend in nicht selektiven Folgereaktionen zu diversen hochmolekularen Nebenprodukten (s. Abbildung 2-9), welche den Katalysator „verkoken“ und damit desaktivieren. Vogt *et al.* [26] und Pouilloux *et al.* [25] beschreiben in ihren Veröffentlichungen einen identischen Mechanismus.

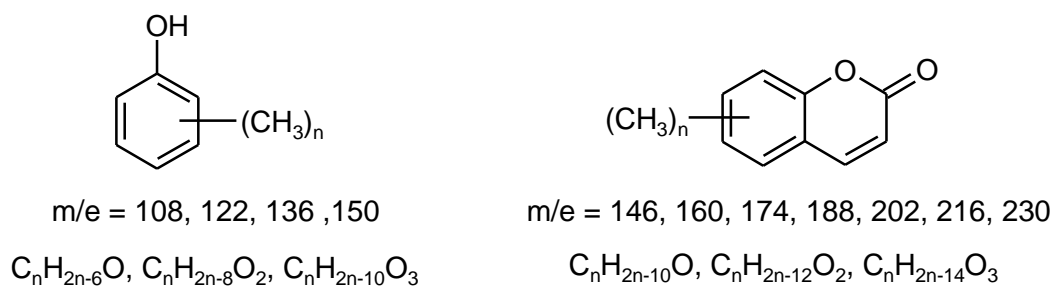


Abbildung 2-9: Organische Komponenten einer desaktivierten, aufgelösten H-Y Probe; allgemeine Formeln und mögliche Strukturbeispiele.

Pouilloux *et al.* [34] widmeten sich in einer frühen Veröffentlichung einer genaueren Untersuchung der Katalysatorrückstände. Die Fries-Reaktion wurde bei 673 K kontinuierlich in der Gasphase durchgeführt, als Katalysatoren kamen die Zeolithe H-Y (Si/Al=20) und H-ZSM-5 (Si/Al=40) zum Einsatz. Nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden wurde der Zeolith H-Y nach der Methode von Magnoux *et al.* [35] aufgelöst und mit Dichlormethan extrahiert, dabei lösten sich jedoch nur 15-20% der Gesamtkoksmenge. Diese Komponenten wurden im GC-MS identifiziert. Neben Phenol wurden diverse hochmolekulare aromatische Verbindungen mit m/e-Werten zwischen 108 und 230 gefunden.

Auch Rohan *et al.* [36] beschäftigten sich eingehender mit dem Problem der raschen Katalysatordesaktivierung. Untersucht wurde ein desaktivierter H-Beta Zeolith (Si/Al=10). Dieser wurde als Katalysator bei der Umsetzung eines Phenol-Phenylacetat Gemisches eingesetzt, die Reaktion erfolgte zwei Stunden im Batch-Verfahren bei 433 K in Sulfolan oder Dodekan als Lösungsmittel. Die Desaktivierung von Zeolithen wurde im allgemeinen schwereren, innerhalb der Zeolithporen oder außerhalb auf der Katalysatoroberfläche befindlichen Sekundärprodukten zugeschrieben. Diese blockieren die Zeolithporen, so daß Reaktanden nicht mehr an die katalytisch aktiven, sauren Zentren gelangen können. Zur genaueren Untersuchung dieser These wurde der desaktivierte Katalysator zunächst von der Reaktionslösung abfiltriert, dann acht Stunden im Soxhlet-Extraktor mit Dichlormethan extrahiert und das Extrakt im GC-MS analysiert. Bei diesem Verfahren wurden ca. 90% des insgesamt am Katalysator befindlichen organischen Materials zurückgewonnen. Das Extrakt setzte sich primär aus den beiden Edukten in einem ungefähren Verhältnis von 1:1 zusammen, wurde Sulfolan als Lösungsmittel eingesetzt, so konnten auch davon größere Mengen nachgewiesen werden. Der Anteil an schweren Produkten lag

unabhängig vom Lösungsmittel unter 0,5 Gew.%. Ein Großteil der katalytischen Aktivität des Zeoliths konnte nach der Extraktion wieder hergestellt werden. Die noch ausstehenden 10% an organischem Material konnten durch Auflösung der Zeolithe in Flußsäure und anschließender Extraktion der Lösung mit Dichlormethan erhalten werden. Unabhängig vom Lösungsmittel war Phenol die Hauptkomponente, Phenylacetat war nur in Spuren vorhanden, und der Anteil an schweren Produkten betrug 1,6 Gew.% bei Sulfolan bzw. 2,1 Gew.% bei Dodekan. Wiederum konnten bei Verwendung von Sulfolan als Lösungsmittel signifikante Mengen von diesem nachgewiesen werden. Aus diesen Ergebnissen schloß die Arbeitsgruppe, daß die schnelle Katalysatordeaktivierung nicht etwa auf die Bildung schwerer Reaktionsprodukte, sondern hauptsächlich auf das sehr polare Phenol zurückzuführen ist. Dieses blockiert die Zeolithporen und verhindert somit den Transport des Phenylacetats an die katalytisch aktiven Zentren.

Derouane *et al.* [37] untersuchten die Katalysatordeaktivierung von Zeolith H-Beta bei der Acetylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid im Batch-Verfahren bei 363 K. Die Bildungsgeschwindigkeit des Hauptprodukts, *p*-Methoxyacetophenon (*p*-MAP), war zu Reaktionsbeginn sehr hoch, nahm jedoch nach 50 min (Ausbeute von 60 mol% *p*-MAP) drastisch ab. Diesen Umstand führten auch diese Autoren eher auf eine Produktinhibierung als auf eine Verkokung des Katalysators durch hochmolekulare Nebenprodukte zurück. Zur Bestätigung dieser Aussage wurde in einer Versuchsreihe bereits vor Reaktionsbeginn *p*-MAP in die Reaktionslösung gegeben und mit den Ergebnissen zuvor durchgeführter Reaktionen verglichen. Sowohl die anfänglichen Bildungsgeschwindigkeiten des *p*-MAP als auch der Umsatz nach längerer Reaktionszeit lagen deutlich unter denen der ursprünglichen Reaktion. Eine kinetische Analyse mit Hilfe des Langmuir-Hinshelwood Ansatzes zeigte, daß *p*-MAP im Vergleich zu allen übrigen Reaktanden eine um den Faktor 6 größere Adsorptionsgleichgewichtskonstante besitzt, des weiteren steigt die daraus resultierende Blockade der intrakristallinen Hohlräume des Zeoliths mit fortschreitender Reaktion rasch an. Die Folge ist eine beschränktere Zugangsmöglichkeit der Edukte zu den katalytisch aktiven Zentren.

In mehreren Artikeln, unter anderem auch bei Heidekum *et al.* [29] wird erwähnt, daß desaktivierte Zeolithe durch oxidative Behandlung bei höheren Temperaturen vollständig regeneriert werden können.

### 2.3.5 Katalytische Aktivität der äußeren Zeolithoberfläche

Harvey *et al.* [11] untersuchten die katalytische Relevanz der äußeren Oberfläche an unterschiedlichen H-Beta Zeolithen mit sehr geringem Verhältnis von interner zu externer Oberfläche (30:1 bis 2:1). Unter solchen Umständen können die Brönstedsäurezentren nahe der äußeren Oberfläche zur gesamt-katalytischen Aktivität des Zeoliths beitragen und die Formselektivität der Reaktion nachteilig beeinflussen. Die Acylierung von 2-Methoxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid bei 373 K in Sulfolan als Lösungsmittel wurde als katalytische Testreaktion durchgeführt. Das lineare 2-Acetyl-6-methoxynaphthalin (2-AC) kann durch die 12-Ringkanäle diffundieren, 1-Acetyl-2-methoxynaphthalin (1-AC) hingegen nicht. Bildet sich dieses innerhalb des Zeoliths, so kann es die Kanäle nicht verlassen und wird in Gegenwart der sauren Zentren wieder zu den Edukten deacyliert. Somit kann 1-AC nur an den äußeren katalytisch aktiven Zentren gebildet werden. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden lag das Verhältnis von 1-AC zu 2-AC in Abhängigkeit des verwendeten H-Beta bei 2,4:1 bis 8:1. Des Weiteren ergaben die Experimente, daß Zeolithe mit kleinerer äußerer Oberfläche geringere Umsätze erzielten, und daß das 1-AC/2-AC Verhältnis mit der äußeren Katalysatoroberfläche zwar nicht linear zunimmt, aber dennoch korreliert. Die Arbeitsgruppe schloß aus diesen Ergebnissen, daß die äußere Katalysatoroberfläche in nicht zu vernachlässigendem Maße katalytisch aktiv ist.

Auch Vogt *et al.* [26] befassten sich näher mit dem Einfluß aktiver Zentren an der äußeren Katalysatoroberfläche. Sie vermuteten, daß sich während der Reaktion polymere Spezies bilden und so den Zugang in das Katalysatorinnere blockieren könnten. Zur Überprüfung der Aussage desaktivierten sie die äußeren sauren Zentren der Zeolithe H-ZSM-5, und H-Beta mit Triphenylchlorsilan und katalysierten mit diesen eine im Batch-Verfahren durchgeführte Fries-Umlagerung von Phenylacetat bei 453 K. Die Ergebnisse wurden mit denen der nicht modifizierten Katalysatoren verglichen, wobei der passivierte Zeolith H-ZSM-5 sowohl einen größeren Umsatz als auch ein erhöhtes *p/o*-HAP



Verhältnis erbrachte. Dieses Resultat wurde dahingehend interpretiert, daß PA an der nicht modifizierten Katalysatoroberfläche unter anderem auch zu polymeren Spezies umgesetzt werden kann, welche ihrerseits wiederum die Porenöffnungen blockieren können. Durch die Passivierung fiel diese Blockierung der Porenmünder weg, auch nach längerer Reaktionszeit kann PA noch in den Zeolith diffundieren und an den katalytisch aktiven Zentren umgesetzt werden. Das erhöhte *p*-/*o*-HAP Verhältnis erklärten die Autoren damit, daß PA an der externen Katalysatoroberfläche scheinbar auch zu *o*-HAP umgesetzt würde, diese Möglichkeit nach der Passivierung jedoch nicht mehr zur Verfügung stünde. Beim passivierten H-Beta lag dagegen der Umsatz niedriger als beim nicht modifizierten Zeolith, das *p*-/*o*-HAP Verhältnis blieb nahezu unverändert. Diese allgemein geringere katalytische Aktivität des passivierten H-Beta wird auf eine teilweise Blockierung der Zeolithporen durch die Reaktion mit Triphenylchlorsilan, zurückgeführt. Daraus resultiert sowohl ein Verlust an Oberfläche als auch an Porenvolumen.

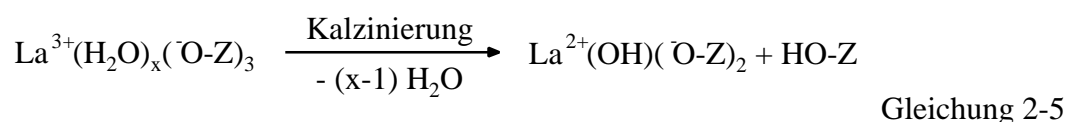
### 2.3.6 Acylierung von Aromaten an Kationen-haltigen Zeolithen

Während die homogen katalysierte Fries-Umlagerung bevorzugt an lewissauren Katalysatoren durchgeführt wird, werden in der Literatur zur heterogen katalysierten Fries-Umlagerung fast ausschließlich die Verwendung protonierter Zeolithe mit brönstedsauren Eigenschaften beschrieben. Der Einsatz Metallausgetauschter Zeolithe als Katalysatoren für die Fries-Umlagerung war bisher selten Bestandteil von Untersuchungen.

Subba Rao *et al.* [33] führten Fries-Umlagerungen von Phenylacetat bei 523 K in der Gasphase durch. Als Katalysatoren kamen H-ZSM-5 (Si/Al=30) sowie Gallium-, Nickel-, Palladium-, Platin-, Samarium- und Wolfram-ausgetauschte ZSM-5 Zeolithe zum Einsatz, die Oxidationsstufen der Metalle wurden von den Autoren nicht angegeben. Proben wurden nach einstündiger Reaktion genommen. Überraschend war die sehr große *o*-HAP Selektivität, während *p*-HAP und *p*-AAP lediglich in Spuren gebildet wurden. Der Umsatz betrug am H-ZSM-5 50 Gew.%, die Ausbeute an Phenol 37 Gew.% und an *o*-HAP 13 Gew.%, damit betrug das molare *o*-HAP/Phenol Verhältnis 0,35:1. Die Umsätze am Gallium-, Palladium-, Platin- und Samarium-ausgetauschten ZSM-5 lagen mit 70-90 Gew.% deutlich

über dem des nicht modifizierten Zeoliths, die molaren *o*-HAP/Phenol Verhältnisse lagen mit 0,27:1 bis 0,44:1 in der Größenordnung des H-ZSM-5. Als unerwartet hoch stellte sich das molare *o*-HAP/Phenol Verhältnis beim Ga-ZSM-5 mit 1,55:1 heraus.

Gaare *et al.* [38] verglichen die Eigenschaften von nicht modifizierten und Lanthan-ausgetauschten H-Y Zeolithen gleichen Si/Al-Verhältnisses bei der Friedel-Crafts Acylierung von Anisol mit Acetylchlorid. Die Reaktion erfolgte bei 343 K im Batch-Verfahren. Nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden betrug die Ausbeute an *para*-Produkt am nicht modifizierten H-Y Zeolith 4 mol%, der 63% Lanthan-ausgetauschte Y Zeolith (Prozent Lanthan-Austausch bezogen auf die theoretisch mögliche Ionenaustausch-Kapazität) hingegen erzielte eine Ausbeute von 28 mol%. Mit zunehmendem Lanthan-Gehalt erhöhte sich die Ausbeute an *para*-Produkt und erreichte beim 93% Lanthan-ausgetauschten Y Zeolith über 40 mol%. Nach den Autoren ist der Lanthan-Austausch mit der Bildung eines neuen Brönstedsäurezentrums verbunden, welches auf die Bildung eines  $\text{La}(\text{OH})^{2+}$ -Kations zurückzuführen ist (s. Gleichung 2-5). Dieses neue Brönstedsäurezentrum verfügt im Vergleich zum nicht modifizierten H-Y Zeolith über eine erhöhte Säurestärke.



Kobayashi *et al.* [39] untersuchten homogen katalysierte Fries-Umlagerungen unterschiedlicher Phenyl- und Naphthylester an lewissauren Scandium-, Titan-, Zirconium- und Hafnium-Triflatsen ( $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{TiCl}(\text{OTf})_3$ ,  $\text{Zr}(\text{OTf})_4$ ,  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ ). Die Reaktionen erfolgten in 12 mol/l  $\text{LiClO}_4\text{-MeNO}_2$  bei 323 K unter Verwendung katalytischer Mengen an Übergangsmetalltriflatsen. Die Probenahme erfolgte nach sechsständiger Reaktionszeit. Wurde Phenylacetat als Edukt eingesetzt, so konnten an  $\text{Sc}(\text{OTf})_4$  *p*-HAP Ausbeuten von 16 mol% und 57 mol% HAP an  $\text{Hf}(\text{OTf})_4$ , mit einem *p*-/*o*-HAP Verhältnis von 10,4:1, erreicht werden. Andere Phenylester ergaben regioselektiv nur *o*-HAP, da der aromatische Ring in *meta*-Position substituiert und eine Acylierung in *para*-Position aus sterischen Gründen ungünstig war. Auch hier erzielte Hafnium-Triflat *o*-HAP Ausbeuten von über 60 mol%, beim Einsatz von Naphthylestern hingegen erbrachte

Scandium-Triflat mit *o*-HAP Ausbeuten von teilweise bis zu 90 mol% stets die besten Ergebnisse.

Es wäre wünschenswert die hohe katalytische Aktivität der Übergangsmetall-triflate auf ein heterogenes System übertragen zu können. Clerici *et al.* [40] beschreiben in ihrem Patent mehrere Methoden zur Verankerung von unter anderem auch Trifluormethansulfonsäure an Kieselgel. Nach den Autoren erfolgt dabei eine Esterbildung zwischen der Trifluoralkylsulfonsäure und den an der Oberfläche des Kieselgels befindlichen Silanolgruppen (s. Abbildung 2-10).

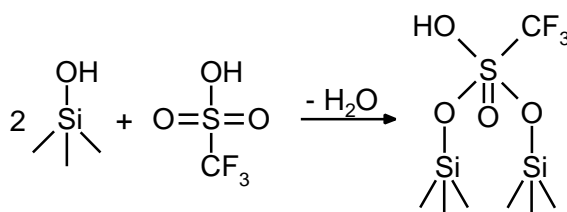


Abbildung 2-10: Reaktionsgleichung zur Bildung von triflatmodifiziertem Kieselgel nach [40].

### 2.3.7 Einfluß von Lösungsmitteln

Van Bekkum *et al.* [28] beschäftigten sich mit dem Einfluß des Lösungsmittels bei der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta. Die Versuche wurden bei 453 K für eine Stunde im Batch-Verfahren durchgeführt, als Lösungsmittel kamen *n*-Dekan, Nitrobenzol und Sulfolan zum Einsatz. Den niedrigsten Umsatz mit nur 2% und das geringste *p/o*-HAP Verhältnis von 0,4:1 erzielte das unpolare *n*-Dekan. Sowohl Nitrobenzol als auch Sulfolan, beides stark polare Verbindungen, zeigten deutlich höhere Umsätze von 34,8% beziehungsweise 43,3%. Während das *p/o*-HAP Verhältnis bei Nitrobenzol mit 0,8:1 bereits über dem des *n*-Dekan lag, war es bei Sulfolan mit 4,9:1 unerwartet hoch. Erhöhter Umsatz und *para*-Selektivität mit zunehmender Lösungsmittelpolarität wurde von der Arbeitsgruppe als Hinweis auf ionische Reaktionen gewertet, welche unter diesen Bedingungen bevorzugt ablaufen.

Auch Jayat *et al.* [41] widmeten sich in ihren Studien dem Lösungsmiteleinfluß. Als Beispielreaktion diente die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Gegenwart einer equimolaren Menge Phenol bei 433 K im Batch-Verfahren. Als Katalysator kam der Zeolith H-Beta zum Einsatz, Dodekan und Sulfolan waren die

verwendeten Lösungsmittel. Entsprechend den Ergebnissen von van Bekkum *et al.* [28] hatten die jeweiligen Lösungsmittel unterschiedlichen Einfluß auf die *o*- bzw. *p*-HAP Bildung. Während in Dodekan das *o*-HAP gegenüber dem *p*-HAP das eindeutig bevorzugte Produkt war, lag das *p*-/*o*-HAP Verhältnis in Sulfolan unabhängig vom PA-Umsatz immer weit über Eins. Nach Ansicht der Arbeitsgruppe geht dieses Ergebnis einher mit Vorschlägen, daß die jeweiligen Produkte der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung nach unterschiedlichen Mechanismen gebildet werden. Demnach entsteht *o*-HAP in einer *intramolekularen* Umlagerung des Phenylacetats, während die Synthese des *p*-HAP in einer *intermolekularen* Reaktion erfolgt. Dabei wird in einem ersten Schritt ein Acyliumion vom Phenylacetat abgespalten, welches sich dann in *para*-Stellung an Phenol anlagern kann (genaue Erläuterung des Reaktionsmechanismus siehe Kapitel 2.3.8). Ein polares Lösungsmittel wie Sulfolan würde das Acyliumion stabilisieren, damit die Dissoziationstendenz von Phenylacetat erhöhen und die bimolekulare Folgereaktion zum *p*-HAP begünstigen. Ein negativer Effekt des Sulfolans ist, daß es aufgrund seiner hohen Polarität mit den Edukten um Adsorption an den katalytisch aktiven Zentren konkurriert (vgl. Kapitel 2.3.4). Während dieser Effekt für die Bildung beider Hydroxyacetophenone von Nachteil ist, wirkt sich der stärker ausgeprägte positive Stabilisierungseffekt des Acyliumions nur auf die Bildung des *p*-HAPs aus. Auch dies wird als weiterer Grund für das sehr hohe *p*-/*o*-HAP Verhältnis bei Sulfolan als Lösungsmittel angegeben.

### 2.3.8 Mechanismus der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung

Einen Vorschlag zum Reaktionsmechanismus der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat machten Freese *et al.* [1] (s. Abbildung 2-11). Danach soll sich das *o*-Hydroxyacetophenon in einer *intramolekularen* Umlagerungsreaktion an einem Brönstedsäurezentrum des Zeoliths bilden. Desweiteren können die sauren Hydroxy-Gruppen den Ester unter Bildung eines am Zeolith adsorbierten Acyliumions und Phenol spalten. Das Acyliumion reagiert in einer *intermolekularen* Reaktion mit Phenol oder Phenylacetat zu Hydroxyacetophenon beziehungsweise zu Acetoxyacetophenon unter Rückbildung des Brönstedsäurezentrums. Das jeweilige *p*-/*o*-HAP Verhältnis ist abhängig von den räumlichen Ausmaßen der intrakristallinen Zeolithstruktur,

wobei diese in der Regel zu klein für die Bildung des *o*-AAP zu sein scheint. *p*-AAP selbst kann ebenfalls an einem katalytisch aktiven Zentrum zu *p*-HAP und einem Acyliumion umgesetzt werden. Letztendlich kann das adsorbierte Acyliumion unter Regenerierung des katalytisch aktiven Zentrums zu Keten zerfallen, welches von der Arbeitsgruppe jedoch nur in Spuren nachgewiesen werden konnte. Freese *et al.* schlußfolgerten, daß Keten unter diesen im Vergleich zur Fries-Umlagerung in der Gasphase milden Reaktionsbedingungen ausschließlich als adsorbierte Spezies vorliegt. Dies steht im Widerspruch zu Aussagen von Heidekum *et al.* [29]. Auch sie führten Fries-Umlagerungen in der Flüssigphase durch und gingen davon aus, daß sich hochreaktives Keten (siehe auch [42]) in irreversiblen Nebenreaktionen zu schweren, den Katalysator verkokenden Nebenprodukten umsetzt.

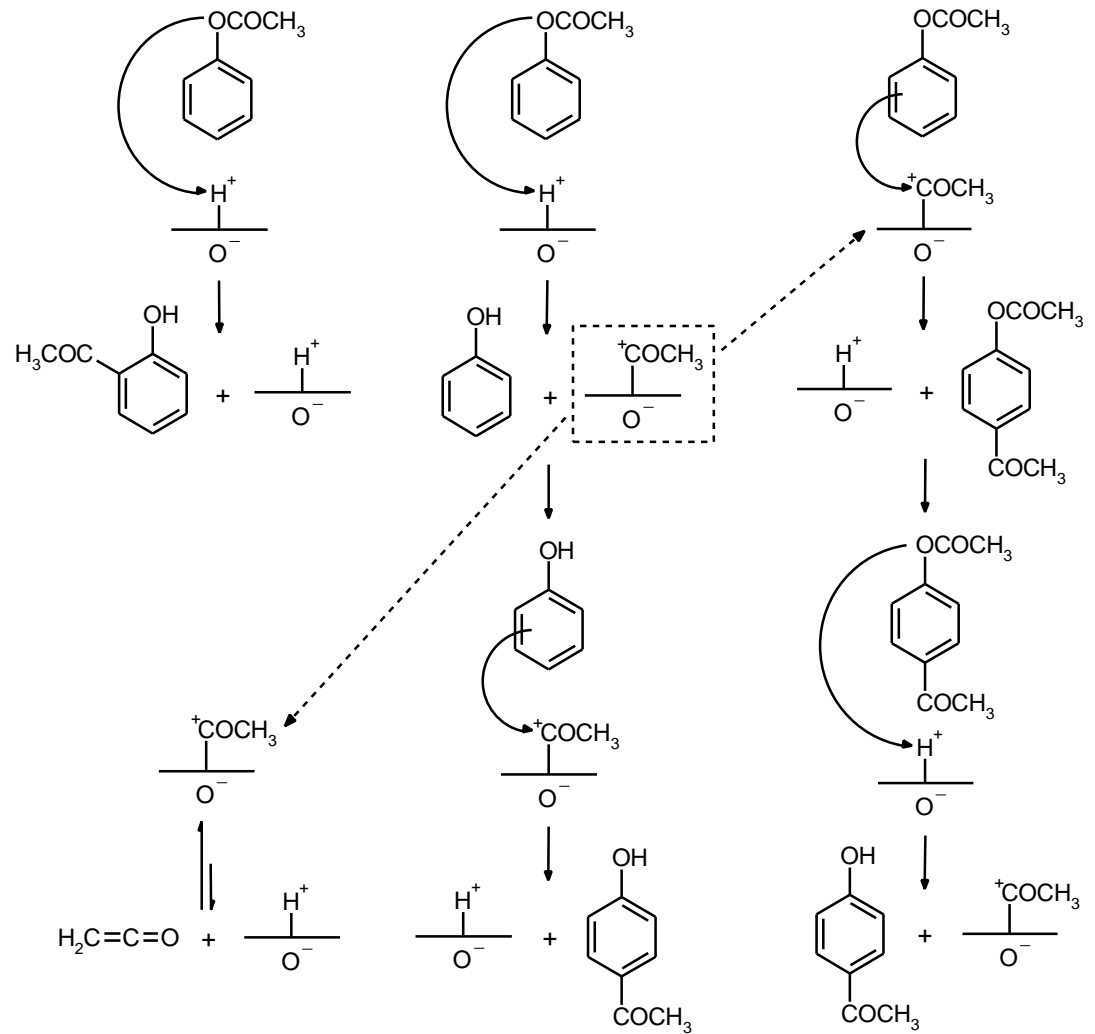


Abbildung 2-11: Möglicher Reaktionsmechanismus für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Bezugsliste verwendeter Chemikalien und Katalysatoren

Tabelle 3–1: Bezugsquellen der Referenzsubstanzen und des Edukts.

Phenylacetat, 99%	Aldrich
Phenol, 99+%	Aldrich
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon, 99%	Aldrich
<i>m</i> -Hydroxyacetophenon, 99%	Aldrich
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon, 99%	Aldrich
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon, 99%	Lancaster
Essigsäure, 99,8%	Aldrich

Tabelle 3–2: Bezugsquellen der verwendeten Katalysatoren.

Valfor CP 811 BL-25 (H-Beta Si/Al=25)	The PQ Corporation
H-BEA-25 powder (H-Beta Si/Al=25)	Süd-Chemie AG
H-Beta dealuminiert Pulver (Si/Al=90)	Süd-Chemie AG
H-BEA-150 powder (H-Beta Si/Al=150)	Süd-Chemie AG
Zeolith H-Pentasil Pulver (H-ZSM-5 Si/Al=k. A.)	Süd-Chemie AG
Al/Si Penta SM27 (H-ZSM-5 Si/Al=27)	VAW aluminium AG
Zeolith H-Y Pulver (Si/Al=k. A.)	Süd-Chemie AG
Silanierte Zeolithe (H-Beta Si/Al=90)	Dr. E. Klemm, Universität Erlangen

Tabelle 3–3: Bezugsquellen der als Heizmedium verwendeten Substanzen und deren Siedepunkte.

Anisol, zur Analyse	Riedel-de Haën	424 K
Furfurylalkohol, zur Synthese	Merck-Schuchardt	430 K
Cyclohexanol, zur Synthese	Merck-Schuchardt	433 K
Ethanolamin, >98%	Fluka	443 K
1,2-Dichlorbenzol, zur Synthese	Merck-Schuchardt	452 K
Dimethylsulfoxid, zur Synthese	Dr. H. M. Rombrecht	462 K

Tabelle 3-4: Bezugsquellen der Lösungsmittel.

Dekalin (cis/trans-Gemisch), 99%	Riedel-de Haën
1,2,4-Trichlorbenzol, reinst	Dr. Theodor Schuchardt
1,2-Dichlorbenzol, zur Synthese	Merck-Schuchardt
Benzophenon, 97%	J. T. Baker
Nitrobenzol, technisch	Chemikalienbörse, GBI
Sulfolan, 99%	Aldrich
Dimethylsulfon, 98%	Aldrich
Diphenylsulfon, 97%	Aldrich
Dimethylsulfoxid, zur Synthese	Dr. H. M. Rombrecht
N-Methyl-2-pyrrolidon, 99%	Aldrich

Tabelle 3-5: Bezugsquellen der Elutionsmittel und des Papierfilters.

Aceton, p. a.	Merck
Dichlormethan, p. a.	Merck
2-Propanol, min. 99,8%	Riedel-de Haën
Anisol, zur Analyse	Riedel-de Haën
Methyl- <i>tert.</i> Butylether, rein	BÜFA
Papierfilter, Blauband, 5,5 cm Ø	Schleicher & Schuell

Tabelle 3-6: Bezugsquellen der Metallsalze.

Natriumchlorid, p. a.	Merck
Zinkoxid, p. A.	Riedel-de Haën
Gallium(III)oxid, 99,99+%	Acros Organics

Tabelle 3-7: Bezugsquellen weiterer verwendeter Chemikalien.

Toluol, analytical grade	Scharlau
Trifluormethansulfonsäure, 99%	Acros Organics
fumed Silica (Kieselgel), 99,8% Oberfläche=380 m <sup>2</sup> /g	Aldrich



## **3.2 Analyse und Auswertung**

### **3.2.1 Probenahme**

Die Probenahme von nur wenigen Tropfen erfolgte mit Hilfe einer Pasteurpipette direkt aus dem Reaktionsgefäß. Eine Abtrennung von Katalysatorpartikeln war unbedingt erforderlich, da diese sich ansonsten im Injektor des Gaschromatographen ablagern und dort zu nicht reproduzierbaren Zersetzungen des Analyten führen können. Zu diesem Zweck wurde die Reaktionslösung filtriert (s. Kapitel 3.5.3).

### **3.2.2 Analyse im Gaschromatographen**

Zu Beginn der Arbeit erfolgte eine Analyse der Reaktionslösung in einem Gaschromatographen des Typs Hewlett-Packard 6890 mit HP-Chemstation unter Windows NT und Quadrupol MSD 5973 Massenspektrometer. Nach Identifizierung der relevanten Substanzen wurden alle weiteren Analysen in einem Hewlett Packard 5890 Series II Gaschromatographen mit HP-Chemstation unter Windows 3.1 durchgeführt. Die Zuordnung der Peaks fand im HP 5890 Series II durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der als Referenzsubstanzen verwendeten Reinstoffe statt. Die Gerätespezifikationen beider GCs sind in Tabelle 3-8, die Retentionszeiten der Produkte in Tabelle 3-9 aufgeführt. Die Probenaufgabe erfolgte mittels einer Mikroliterspritze, dabei wurden stets 1,0  $\mu\text{L}$  Probe mit 2,0  $\mu\text{L}$  Luftpolster in den GC injiziert.

Tabelle 3-8: Gerätespezifikationen und Trennbedingungen.

	<b>HP 5890 Series II GC</b>	<b>HP 6890 GC-MS</b>
Trärgas	H <sub>2</sub>	He
Durchfluß	1,2 mL/min	1,0 mL/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)	Quadrupol Massenspektrometer
Detektortemperatur	573 K	573 K
Brenngase	H <sub>2</sub> /Luft	-
Vordruck H <sub>2</sub>	120 kPa	-
Durchfluß H <sub>2</sub>	35 mL/min	-
Vordruck Luft	220 kPa	-
Durchfluß Luft	245 mL/min	-
Make-up Gas	N <sub>2</sub>	-
Injektor	Split/Splitless	Split/Splitless
Injektortemperatur	563 K	523 K
Split	1:60	1:20
Säule	HP-5 MS	HP-Pona
Säulenlänge	30 m	50 m
Säulendurchmesser	250 µm	200 µm
Stationäre Phase	5% Phenylmethylsiloxan	Methylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm	0,5 µm
Säulenvordruck	55 kPa	174 kPa
Standardtemperaturprofil	Start: 353 K mit 5 K/min auf 443 K 443 K für 1 min halten	Start: 353 K mit 10 K/min auf 443 K 443 K für 15 min halten
Hochtemperaturprofil (ab 533 K begann sich die stationäre Phase der Säule zu zersetzen)	Start: 353 K mit 10 K/min auf 443 K 443 K für 1 min halten mit 10 K/min auf 533 K 533 K für 40 min halten	

Tabelle 3–9: Retentionszeiten von Edukt und Produkten im HP 5890 Series II GC beim Standardtemperaturprofil.

<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeiten (min)</b>
Essigsäure	1,53
Phenol	3,07
Phenylacetat	4,02
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	5,27
<i>m</i> -Hydroxyacetophenon	7,99
m/z = 180	8,07
m/z = 176	8,12
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon	8,85
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon	9,15

Die vom Flammenionisationsdetektor gelieferten Signale sind abhängig von Art und Masse der eluierten Substanzen. Anhand der Peakfläche kann demnach nur eine korrekte Aussage über die in der Reaktionslösung vorhandene Menge einer Substanz getroffen werden, wenn zuvor der für jede Verbindung charakteristische Korrekturfaktor (Responsefaktoren, RF) bestimmt wurde.

Zur Bestimmung der Responsefaktoren wurde eine Stammlösung mit allen für die zukünftige Auswertung relevanten Referenzsubstanzen angefertigt und eine aus fünf Lösungen bestehende Verdünnungsreihe erstellt. Von dieser wurden jeweils drei Proben in den GC injiziert und der Mittelwert aus den erhaltenen Peakflächen gebildet. Die Mittelwerte wurden in einem Diagramm gegen die entsprechende molare Konzentration der jeweiligen Substanzen aufgetragen, die Steigung der resultierenden Gerade stellt den Responsefaktor dar. Abschließend erfolgte die Normierung der RFs, indem der Wert für die Schlüsselkomponente (Phenylacetat) gleich Eins gesetzt und alle anderen Werte darauf bezogen wurden. Tabelle 3-10 faßt die ermittelten Responsefaktoren zusammen.

Tabelle 3–10: Responsefaktoren von Edukt und Produkten beim HP 5890 Series II GC.

<b>Substanz</b>	<b>Responsefaktor</b>
Phenylacetat (Edukt)	1,00
Phenol	1,27
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	1,00
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon	1,12
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon	0,92

Anhand der mit den Responsefaktoren korrigierten Peakflächen lassen sich Umsatz ( $X_S$ ), Ausbeuten ( $Y_P$ ) und Selektivitäten ( $S_P$ ) berechnen (s. Gleichungen 3-1):

$$X_S = 1 - \frac{A_S \cdot R_S}{\sum A_K \cdot R_K} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-1a}$$

$$Y_P = \frac{A_P \cdot R_P}{\sum A_K \cdot R_K} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-1b}$$

$$S_P = \frac{Y_P}{X_S} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 3-1c}$$

mit:  $A_S$  = Peakfläche der Schlüsselkomponente

$R_S$  = Responsefaktor der Schlüsselkomponente

$A_K$  = Peakfläche der Komponente K (alle relevanten Produkte und Schlüsselkomponente)

$R_K$  = Responsefaktor der Komponente K (alle relevanten Produkte und Schlüsselkomponente)

$A_P$  = Peakfläche des jeweiligen Produkts

$R_P$  = Responsefaktor des jeweiligen Produkts

### 3.2.3 Analyse im Flüssigkeitschromatographen

Der Shimadzu HPLC mit gekoppeltem UV/Vis-Spektrometer kam lediglich bei dem zuletzt durchgeführten Versuch (s. Kapitel 4.9) zum Einsatz. Der Vorteil eines HPLC gegenüber dem GC liegt unter anderem in der Möglichkeit, auch diejenigen hochmolekularen organischen Substanzen zu eluieren, welche vom GC nicht mehr eluiert werden können.

Die Probenaufgabe erfolgte mittels einer Probenschleife, somit wurde immer eine konstante Menge an Flüssigkeit in die Säule überführt. Gerätespezifikationen und Trennbedingungen sind in Tabelle 3-11 aufgeführt, die Identifizierung der aus der GC-Analyse bekannten Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten (s. Tabelle 3-12) mit Referenzsubstanzen.

*Tabelle 3-11: Gerätespezifikationen und Trennbedingungen.*

<b>Shimadzu HPLC mit Photodioden Array Detektor</b>	
Detektor	UV/Vis-Spektrometer
Meßbereich	190-800 nm
Säule	EC 250/4 Nucleosil 100-5 C18
Säulenlänge	250 mm
Säulendurchmesser	4 mm
Stationäre Phase	reverse polarity
Durchfluß	1,5 mL/min
Zusammensetzung des Elutionsmittels	
Start:	24% Acetonitril (ACN), 75% Wasser, 1% Puffer (pH4)
nach 10 min:	99% ACN, 1% Puffer (pH4)
Gesamtmeßdauer:	12 min

Tabelle 3–12: Retentionszeiten von Edukt und Produkten im Shimadzu HPLC mit Photodioden Array Detektor.

<b>Substanz</b>	<b>Retentionszeiten (min)</b>
Essigsäure	1,05
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon	3,15
Phenol	4,74
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon	6,06
Phenylacetat	6,78
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	7,04
Diverse nicht näher identifizierte Substanzen mit teilweise im sichtbaren Wellenlängenbereich des Lichts liegenden Absorptionsbanden.	7,32-10,91

Eine nähere Auswertung der Chromatogramme erfolgte nicht. Die Proben sollten lediglich auf weitere, im GC nicht detektierbare hochmolekulare Verbindungen untersucht werden und eine grobe Abschätzung über deren Anteil in der Reaktionslösung liefern.

### 3.3 Versuchsaufbau

Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei Reaktionsgefäße zum Einsatz. Entweder ein mit Rückflußkühler, Thermometer und Magnetrührer bestückter 250 mL Dreihalskolben (s. Abbildung 3-1, Versuchsaufbau 1), beheizt über einen Heizpilz (Stufe 2), oder ein speziell angefertigtes doppelwandiges Reaktionsgefäß (s. Abbildung 3-2, Versuchsaufbau 2). Sowohl der äußere Mantel als auch das innere Gefäß sind mit Thermometer, Rückflußkühler und Magnetrührer ausgestattet; das Volumen des inneren Gefäßes beträgt ca. 200 mL. Der Vorteil dieser Konstruktion gegenüber einem normalen Kolben liegt in der Möglichkeit, die Temperatur im inneren Reaktionsgefäß auf einen gewünschten Wert einzustellen. Ermöglicht wird dies durch den äußeren Mantel, in den ein Heizmedium mit definierter Siedetemperatur eingebracht wird. Die Temperatur im inneren Reaktionsgefäß entspricht somit exakt der Siedetemperatur des Heizmediums und unterliegt keinen nennenswerten Schwankungen.

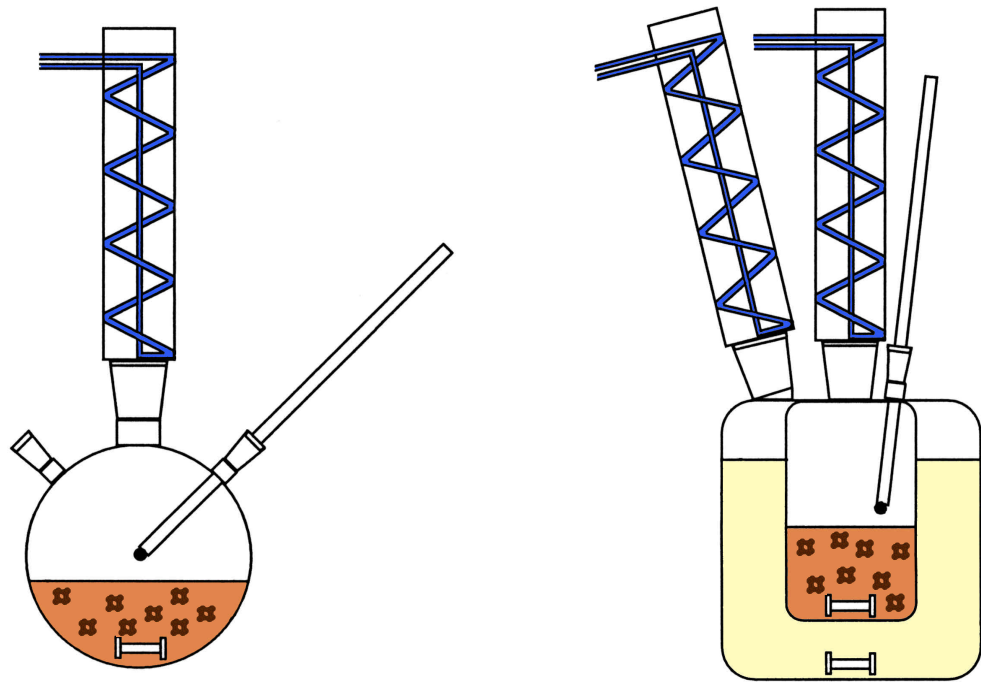


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus; links: 250 mL Dreihalskolben (Versuchsaufbau 1), rechts: ummanteltes Reaktionsgefäß (Versuchsaufbau 2).



Abbildung 3-2: Photo eines typischen Versuchsaufbaus mit ummanteltem Reaktionsgefäß (rechts vergrößert dargestellt); bräunliche Reaktionslösung im inneren Gefäß, Heizmedium im äußeren Mantel.

### **3.4 Aktivierung des Katalysators**

Zeolithe können in hohem Maße Wasser adsorbieren. Dieses würde bei der Fries-Umlagerung ebenfalls reagieren (s. Kapitel 4.1) und die Meßergebnisse verfälschen. Daher erfolgte standardmäßig eine Aktivierung aller Zeolithe unter folgenden Bedingungen: Der Katalysator wurde im Aktivierungsrohr bei 623 K im Stickstoffstrom kalziniert (Aufheizrate 14 K/min auf 623 K, 2 h gehalten), ohne definiertes Temperaturprogramm auf 473 K abgekühlt und zügig in die Reaktionslösung überführt. Dabei wurde der Zeolith kurzfristig der Raumluft ausgesetzt. Abweichungen von den Standardkalzinierungsbedingungen werden im Abschnitt zu den jeweiligen Versuchen erwähnt.

### **3.5 Versuchsdurchführung**

#### **3.5.1 Standardreaktionsbedingungen**

Für alle Reaktionen wurden 0,35 mol Phenylacetat vorgelegt und 2 g frisch kalzinierter Katalysator hinzugefügt. Während der ersten Stunde nach Reaktionsbeginn erfolgte die Probenahme viertelstündlich, anschließend in halbstündigen Abständen. Die erste Probe wurde 15 Minuten nach Zugabe des Katalysators genommen. Die Reaktionsdauer betrug 240 min, alle Reaktionen wurden in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Erfolgte die Reaktion im Versuchsaufbau 1, so wurde die Lösung erst nach Hinzufügen des Katalysators mit einem Heizpilz (Stufe 2) unter Rückfluß erhitzt. Im Versuchsaufbau 2 hatte die Reaktionslösung bereits bei Zugabe des Katalysators die durch das Heizmedium bedingte Reaktionstemperatur. Die Siedetemperaturen der im Versuchsaufbau 1 erhitzten Reaktionslösungen können voneinander abweichen, da ihre Zusammensetzung je nach verwendetem Katalysator variiert.

Abweichungen von den Standardbedingungen werden in den jeweiligen Abschnitten zu den einzelnen Versuchen aufgeführt.

#### **3.5.2 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse**

Um einen Eindruck über die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu erhalten, wurden zwei Vergleichsversuche unter denselben Reaktionsbedingungen durchgeführt und ausgewertet. Die Reaktionsdurchführung erfolgte im



Versuchsaufbau 1 und entsprach den Standardbedingungen. Als Katalysator wurde ein nach Standardbedingungen kalzinierter H-Beta Zeolith (Si/Al=90) eingesetzt, die Reaktionstemperatur lag bei 469 K. Als Elutionsmittel für die mit Kieselgel gefüllten Filterpipetten (s. Kapitel 3.5.3) wurde Isopropanol verwendet.

Die in Abbildung 3-3 dargestellten Umsatz-Zeit Kurven verlaufen nahezu identisch, kleinere Abweichungen liegen innerhalb der durch die gaschromatographische Analyse und die Probenahme bedingten Fehlertoleranz. Eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse scheint damit gewährleistet zu sein.

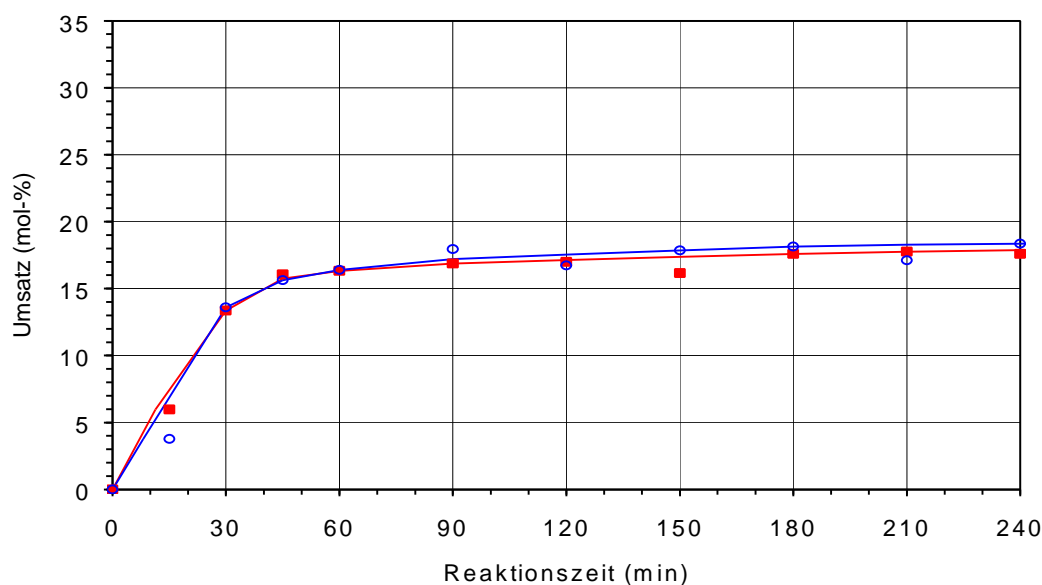


Abbildung 3-3: Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionszeit beim ersten (■) und zweiten (○) Vergleichsversuch.

### 3.5.3 Ermittlung des optimalen Elutionsmittels

Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, müssen die der Reaktionslösung entnommenen Proben zur Abtrennung von Katalysatorpartikeln gefiltert werden. Die dazu verwendeten Filterpipetten enthielten Kieselgel, ein gutes Adsorbens, an dem die in der Reaktionslösung enthaltenen Substanzen adsorbiert werden können. Daher mußte nach Probenaufgabe mit einem Lösungsmittel gespült werden, welches alle in der Reaktionslösung enthaltenen Substanzen möglichst gut eluiert. Zweck dieser Versuchsreihe war die Ermittlung des am besten geeigneten Elutionsmittels.

Die Reaktionsdurchführung entsprach der im Kapitel 3.5.2 beschriebenen, allerdings erfolgte während der Reaktion keine Probenahme. Nach beendeter Reaktion und Abkühlung der Reaktionslösung wurden, weiterhin in Stickstoffatmosphäre, insgesamt 10 Proben genommen und mit je 1 bzw. 2 mL der in Tabelle 3-5 angegebenen Elutionsmittel durch die Filterpipette gespült. Zusätzlich wurde eine Probe über einen normalen Rundfilter ohne Zugabe eines Lösungsmittels filtriert. Da die Reaktionsprodukte in diesem Fall nicht durch Adsorption zurückgehalten werden sollten, dienen diese Ergebnisse als Referenzwerte. Die Partikelabtrennung konnte nicht generell anhand einer Filtration mit einem Rundfilter erfolgen, da hierfür eine zu große Menge an Probensubstanz benötigt würde.

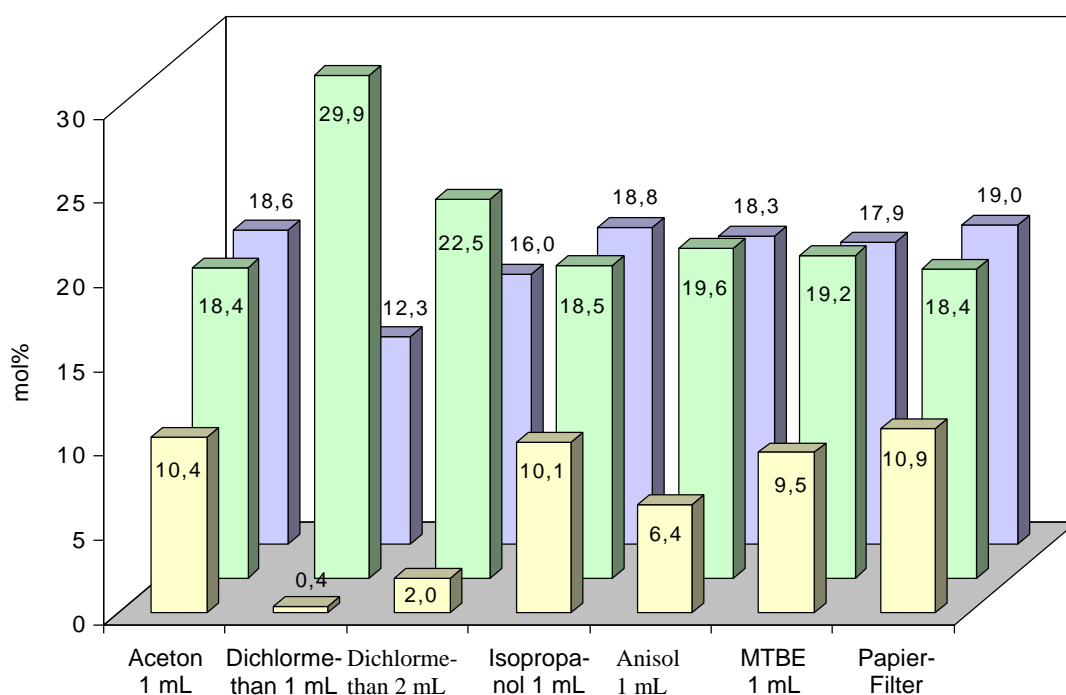


Abbildung 3-4: Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (□) in Abhängigkeit vom Elutionsmittel.

Abbildung 3-4 enthält einige repräsentative Beispiele, die gesamten Daten sind im Anhang (Tabelle 7-4) zusammengefasst. Als am wenigsten geeignetes Elutionsmittel hat sich Dichlormethan erwiesen. Selbst nach Zugabe von 2 mL blieb ein beträchtlicher Anteil an *p*-HAP aber auch an Phenol und *p*-AAP am Kieselgel adsorbiert. Anisol eluierte *p*-HAP ebenfalls nur mäßig gut. Bei allen anderen Substanzen änderten sich Umsätze und Selektivitäten bei Zugabe von 2 mL Lösungsmittel in nicht nennenswertem Maße; demnach scheint bereits 1 mL

auszureichen, um die Reaktionsprodukte vollständig vom Kieselgel zu desorbieren. Ein Vergleich der Ergebnisse von Aceton, Isopropanol und *tert.*-Butylmethylether (MTBE) mit denen der Filtration bestätigen dies.

Sowohl die Eluate als auch das Filtrat waren klare, farblose Flüssigkeiten, lediglich bei Verwendung von Aceton war das Eluat gelblich gefärbt und leicht trüb. Die Färbung könnte auf hochmolekulare, an der äußeren Zeolithoberfläche adsorbierte Nebenprodukte zurückzuführen sein, welche sich zum Teil in Aceton lösen. Die Trübung könnte auf eine Mischungslücke zurückgeführt werden.

Anhand der erzielten Ergebnisse wurde bei den mit Kieselgel gefüllten Filterpipetten standardmäßig Isopropanol als Elutionsmittel eingesetzt. Im Verlauf der Arbeit wurde jedoch eine neue Filtriertechnik angewendet, bei der handelsübliches Küchenpapier in eine Pasteurpipette gegeben und fest angedrückt wurde. Das Durchspülen der Proben erfolgte mit Dichlormethan. In einem Vergleichsversuch wurden jeweils einige Tropfen derselben Probe über eine mit Kieselgel und eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette filtriert. Die nach Analyse im GC erhaltenen Ergebnisse waren nahezu identisch. Die Art der verwendeten Filterpipette wird in den jeweiligen Versuchsbeschreibungen erwähnt.

### **3.5.4 Reaktionsbeschreibung der Versuchsreihen**

#### **zu Kapitel 4.2: Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren**

Die Reaktionsdurchführung erfolgte im Versuchsaufbau 1 und entsprach den Standardbedingungen. Als Katalysatoren wurden die unter Standardbedingungen kalzinierten Zeolithe H-Beta (Si/Al=90), Al/Si Penta SM27 (H-ZSM-5; Si/Al=27), H-Pentasil (H-ZSM-5; Si/Al=k. A.) und H-Y (Si/Al=k. A.) verwendet. Die Reaktionstemperaturen betragen je nach verwendetem Katalysator 470 K, 466 K, 466 K und 467 K (Temperaturen sind entsprechend der Katalysatorreihenfolge angegeben). Die Filtration der Proben erfolgte über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.3: H-Beta Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen**

Die Reaktion wurde nach Standardbedingungen im Versuchsaufbau 1 durchgeführt. Verwendete Katalysatoren waren H-Beta (Si/Al=90), H-Beta

Si/Al=25; The PQ Corporation), H-Beta (Si/Al=150), sowie ein dealuminiertes H-Beta (Si/Al=90). Dealuminiert wurde bei 813 K für 2,5 h bei 100 Torr im Stickstoffstrom. Alle Katalysatoren wurden nach Standardbedingungen kalziniert, die Reaktionstemperaturen betragen je nach verwendetem Katalysator 470 K, 471 K, 471 K und 471 K (Temperaturen sind entsprechend der Katalysatorreihenfolge angegeben). Die Filtration der Proben erfolgte über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.4: Durch CVD-Verfahren modifizierte H-Beta Zeolithe**

Die Reaktion wurde nach Standardbedingungen im Versuchsaufbau 1 durchgeführt. Verwendete Katalysatoren waren H-Beta (Si/Al=90) sowie zwei bei unterschiedlichen Temperaturen (373 K, 573 K) silanierte H-Beta Zeolithe (Si/Al=90). Alle Katalysatoren wurden nach Standardbedingungen kalziniert, die Reaktionstemperaturen betragen je nach verwendetem Katalysator 470 K, 470 K und 469 K (Temperaturen sind entsprechend der Katalysatorreihenfolge angegeben). Die Filtration der Proben erfolgte über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.5: Metallkation-ausgetauschte Zeolithe**

In dieser Versuchsreihe erfolgte die Fries-Umlagerung an Natrium-, Zink- und Gallium-ausgetauschten Zeolithen. Die Zeolithe wurden wie folgt modifiziert:

##### *Natrium-ausgetauschter Zeolith:*

2,5 g H-Beta (Si/Al=90) wurden mit 2 Gew.% (bzw. 6 Gew.%) NaCl gemörsert und im Aktivierungsrohr 2 h bei 773 K im Stickstoffstrom erhitzt (Aufheizrate 14 K/min). Anschließend wurde der Katalysator in Raumluft abgekühlt, mit 100 mL destilliertem Wasser gewaschen und für 1,5 h im Trockenschrank bei ca. 373 K getrocknet. Für die Reaktion wurden 2 g des modifizierten Katalysators eingesetzt.

##### *Zink-ausgetauschter Zeolith:*

2 g H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation) wurden mit 1,5 Gew.% (bzw. 3 Gew.%) ZnO gemörsert, im Aktivierungsrohr 2 h bei 773 K im Stickstoffstrom

erhitzt (Aufheizrate 14 K/min) und ohne definiertes Temperaturprogramm in Raumluft abgekühlt.

#### *Gallium-ausgetauschter Zeolith:*

4 g H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation) wurden mit 3 Gew.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  fein gemörsert, im Stickstoffstrom mit 20 K/min auf 773 K erhitzt und 4 h bei dieser Temperatur im Wasserstoffstrom gehalten (Reduktion des  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  zu  $\text{Ga}_2\text{O}$ ). Anschließend erfolgte das Abkühlen ohne definiertes Temperaturprogramm auf Raumtemperatur in Wasserstoffatmosphäre. Für die Reaktion wurden 2 g des modifizierten Katalysators eingesetzt.

Die Reaktionen erfolgten nach Standardbedingungen im Versuchsaufbau 1, alle Zeolithe wurden zuvor unter Standardbedingungen kalziniert. Zusätzlich wurde noch ein bei hoher Temperatur geglühter (3 h im Muffelofen bei 1023 K in Raumluft) H-Beta (Si/Al=90) verwendet, wobei dieser im Muffelofen auf ca. 473 K abgekühlt und in die Reaktionslösung gegeben wurde. Die Reaktionstemperaturen betragen je nach verwendetem Katalysator 469 K (2 Gew.% NaCl), 467 K (6 Gew.% NaCl), 470 K (1,5 Gew.% ZnO), 468 K (1,5 Gew.% ZnO), 469 K (3 Gew.%  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) und 468 K (geglühter Zeolith). Die Filtration der Proben erfolgte bei den Versuchen am Zink- und Gallium-ausgetauschten Zeolith über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette, bei den Restlichen Versuchen dieser Reihe wurde eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette verwendet.

#### **zu Kapitel 4.6: Regenerierung desaktivierter Katalysatoren**

Insgesamt drei Reaktionen wurden am H-Beta (Si/Al=90) im Versuchsaufbau 1 zur Verkokung des Katalysators durchgeführt. (Kalzinierung und Reaktion erfolgten unter Standardbedingungen).

Im ersten Regenerierungsversuch wurde die Reaktionslösung nach beendeter Reaktion abdekantiert, der desaktivierte Katalysator mit 0,35 mol frischem Phenylacetat versetzt und die Reaktion abermals unter Standardbedingungen durchgeführt.

Im zweiten Regenerierungsversuch wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 50 mL Toluol gewaschen (die ersten 50 mL Toluol waren gelblich gefärbt, die Färbung nahm bei der zweiten und dritten Fraktion jeweils ab), im

Trockenschrank bei ca. 343 K über Nacht getrocknet, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann abermals (ohne Kalzinierung) für eine unter Standardbedingungen durchgeführte Reaktion eingesetzt.

Im dritten Regenerierungsversuch wurde der abfiltrierte Katalysator 3 h bei 773 K im Muffelofen oxidativ behandelt, anschließend unter Standardbedingungen kalziniert und abermals für eine unter Standardbedingungen durchgeführte Reaktion eingesetzt .

Die Filtration der Proben erfolgte jeweils über eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.7: Kinetische Untersuchungen**

Die Reaktionsdurchführung entsprach den Standardbedingungen und erfolgte im Versuchsaufbau 2, wobei jeweils die in Tabelle 3-4 aufgeführten Substanzen als Heizmedien verwendet wurden. Als Katalysator wurde ein unter Standardbedingungen kalzinierter Zeolith des Typs H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) verwendet. Die Reaktionsdauer betrug jeweils 90 Minuten, die erste Probenahme erfolgte 10 Minuten nach Zugabe des Katalysators zur Reaktionslösung und dann in 10-minütigen Intervallen. Die Temperatur der Reaktionslösung entsprach der des Heizmediums. Die geringe Siedetemperatur des Furfurylalkohols ist auf eine Zersetzung der Substanz während des Siedens zurückzuführen. Da die Temperatur während der Reaktion für 70 Minuten jedoch konstant blieb, wurde der Versuch trotz kürzerer Reaktionszeit mit in die Auswertung übernommen. Die Filtration der Proben erfolgte über eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.8: Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Fries-Umlagerung**

Die nach Standardbedingungen durchgeführte Reaktion erfolgte im Versuchsaufbau 2, als Katalysator wurde stets ein nach Standardbedingungen kalzinierter H-Beta Zeolith (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) verwendet. Zusätzlich wurden jeweils 40 mL (im Falle eines Feststoffes 40 g) der in Tabelle 3-3 aufgeführten Verbindungen als Lösungsmittel zur Reaktionslösung gegeben. Als Heizmedium

wurde *o*-Dichlorbenzol (Sdp.: 452 K) verwendet. Die Filtration der Proben erfolgte über eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette.

#### **zu Kapitel 4.9: Fries-Umlagerung an Triflat-modifiziertem Kieselgel**

##### *Modifizierung des Kieselgels:*

2 g Kieselgel wurden in einem 100 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff für 24 h bei 673 K in Raumluft im Muffelofen kalziniert (Aufheizrate 14 K/min), auf 423 K abgekühlt und mit 20 Gew.% Trifluormethansulfonsäure versetzt. Das Gemisch wurde im geschlossenen Kolben für 44 h bei 423 K im Muffelofen erhitzt (Kieselgel war grau gefärbt), und anschließend direkt in die Reaktionslösung gegeben.

Die Reaktionsdurchführung entsprach den Standardbedingungen und erfolgte im Versuchsaufbau 2 (Heizmedium *o*-Dichlorbenzol, Sdp.: 452 K). Als Katalysator wurde neben mit Trifluormethansulfonsäure modifiziertem auch nicht modifiziertes Kieselgel eingesetzt. Das nicht modifizierte Kieselgel wurde im Muffelofen für 2 h bei 623 K in Raumluft kalziniert (Aufheizrate 14 K/min) auf ca. 473 K abgekühlt und in die Reaktionslösung gegeben. Die Filtration der Proben erfolgte jeweils über eine mit Küchenpapier gefüllte Pipette.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Produktspektrum

Die in Abbildung 4-1 aufgeführten Produkte traten bei nahezu allen durchgeführten Versuchen auf. Nach beendeter Reaktion war nicht umgesetztes Phenylacetat (PA) Hauptbestandteil der Reaktionslösung, Hauptprodukt war stets Phenol (P). Daneben bildeten sich größere Mengen an *p*-Acetoxyacetophenon (*p*-AAP), das Verhältnis von *p*-Hydroxyacetophenon (*p*-HAP) zu *o*-Hydroxyacetophenon (*o*-HAP) lag in der Regel unter Eins. Nebenprodukte waren *m*-Hydroxyacetophenon (*m*-HAP) und Essigsäure (ES).

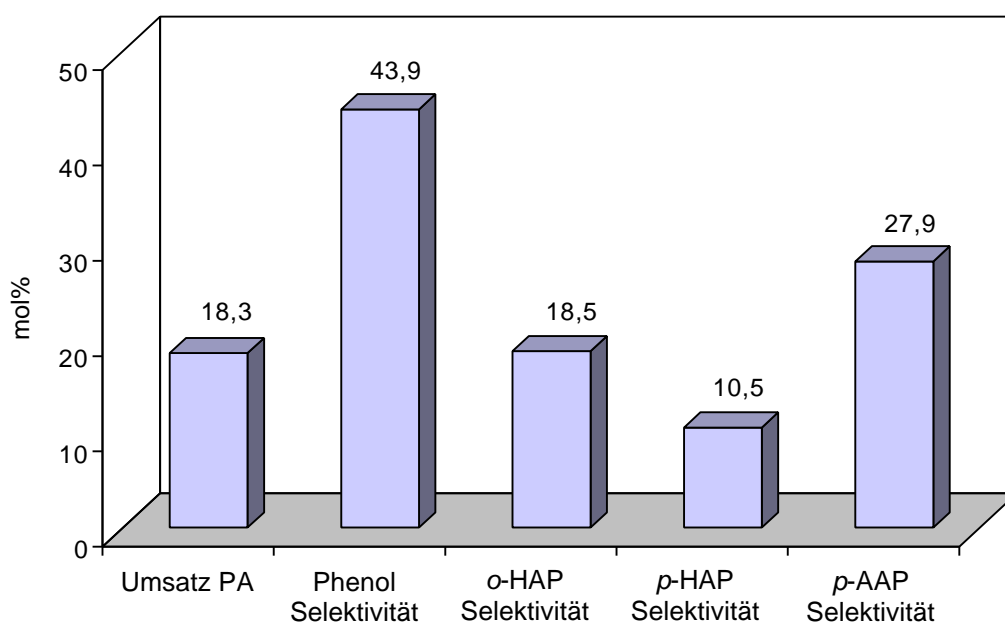


Abbildung 4-1: Umsatz und Selektivitäten bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta (Si/Al=90); zweiter Vergleichsversuch.

Die Identifizierung aller Verbindungen erfolgte durch GC-MS-Analyse, wobei die Reaktionslösung ebenfalls geringe Mengen von zwei nicht näher identifizierten Substanzen mit *m/e*-Verhältnissen von 180 und 176 enthielt. Da alle Nebenprodukte in vernachlässigbar kleinen Mengen vorlagen (Selektivitäten insgesamt kleiner 2%), wurden sie nicht mit in die Auswertung einbezogen. Hochmolekulare schwersiedende Substanzen konnten auch nach Veränderung des GC-Temperaturprofils zu höheren Endtemperaturen hin (s. Kapitel 3.2.2) nicht in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß



die maximale Ofentemperatur von 523 K (bei höherer Temperatur begann sich die stationäre Phase der Säule zu zersetzen) zur Desorption dieser Verbindungen von der Säule nicht ausreichend ist.

Der von Freese *et al.* [1] vorgeschlagene Mechanismus zur heterogenen Fries-Umlagerung von PA (s. Kapitel 2.3.8) erklärt die Bildung der in Abbildung 4-1 dargestellten und oben diskutierten Produkte. Die relativ große Menge an gebildetem *o*-HAP könnte unter anderem auf nicht formselektiv Brönstedsäurezentren an der Katalysatoroberfläche des Zeolith H-Beta zurückgeführt werden [12], welche die Reaktion katalysieren.

Essigsäure entsteht vermutlich durch eine sauer katalysierte hydrolytische Spaltung der Estergruppe am PA oder *p*-AAP durch Spuren von Wasser, während sich *m*-HAP wahrscheinlich *intermolekular* durch die Anlagerung eines Acyliumions an Phenol bildet. Da die Hydroxy-Gruppe des Phenols eine Zweitsubstitution am aromatischen Kern lediglich in *ortho*- und *para*-Stellung begünstigt, bildet sich das *meta*-substituierte HAP nur als Nebenprodukt.

Ebenfalls charakteristisch für die heterogen katalysierte Fries-Umlagerung ist die in Abbildung 3-3 dargestellte Entwicklung des Umsatzes mit fortschreitender Reaktionszeit. Während der Umsatz zu Beginn der Reaktion sehr stark ansteigt, ändert sich dieser nach ca. einer Stunde nur noch marginal, so daß sich innerhalb der ersten 60 Minuten über 85% der insgesamt abreagierenden Menge an Phenylacetat umsetzen. Verantwortlich für das Abflachen der Umsatz-Zeit Kurve ist wahrscheinlich die rasch eintretende, vermutlich durch zwei Effekte bedingte Desaktivierung des Katalysators:

- (a) Es muß berücksichtigt werden, daß neben dem Edukt auch die Produkte an den katalytisch aktiven Zentren des Zeoliths adsorbiert werden können, wodurch PA mit diesen um die Brönstedsäurezentren konkurrieren muß.
- (b) Es könnte aus dem Acyliumion gebildetes, sehr reaktives Keten (s. Abbildung 2-11) durch Reaktion mit sich selbst (s. Abbildung 4-2) oder anderen in der Lösung befindlichen Molekülen, irreversibel zu diversen hochmolekularen Nebenprodukten reagieren [26, 29]. Des weiteren könnte die Bildung dieser Produkte auch auf Di- oder Trimerisierungsreaktionen der Arylverbindungen zurückgeführt werden. Die hochmolekularen Nebenprodukte können ihrerseits

die Zeolithporen blockieren und PA davon abhalten, an die katalytisch aktiven Zentren zu gelangen.

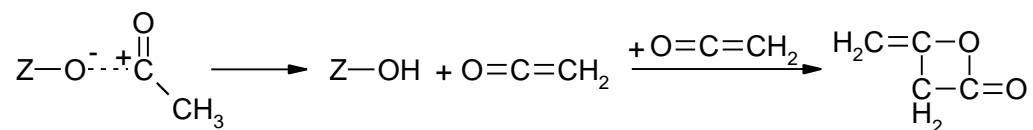


Abbildung 4-2: Bildung von Diketen [42].

Ein Hinweis auf derartige Nebenprodukte wäre die stets eintretende rasche bräunliche Verfärbung des Katalysators, da insbesondere komplexere aromatische Substanzen mit zusätzlichen  $\pi$ -Bindungssystemen häufig farbige Verbindungen darstellen.

## 4.2 Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

In der Literatur [28, 29, 30] werden häufig voneinander abweichende Ergebnisse in Bezug auf die katalytische Aktivität unterschiedlicher Zeolithe bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat angegeben. Aus diesem Grunde wurde eine eigene Versuchsreihe unter Verwendung verschiedener Katalysatoren durchgeführt.

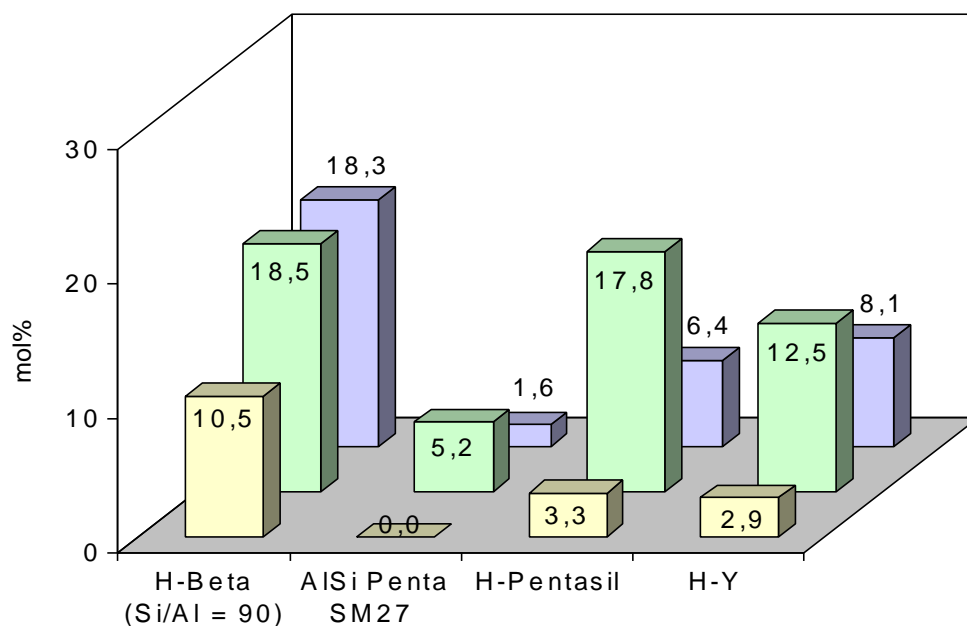


Abbildung 4-3: Selektivitäten ( $\square$  *p*-HAP;  $\square$  *o*-HAP) und Umsätze ( $\square$ ) an unterschiedlichen Katalysatoren.

Den größten Umsatz sowie das höchste *p*-/*o*-HAP Verhältnis von 0,56:1 (*p*-HAP ist gewünschtes Produkt) konnte am Zeolith H-Beta erzielt werden, alle anderen Zeolithe erbrachten deutlich weniger Umsätze und geringere *p*-/*o*-HAP Verhältnisse (s. Abbildung 4-3). Sowohl AlSi Penta SM27 (Si/Al=27) als auch H-Pentasil (Si/Al nicht bekannt) sind mittelporige Zeolithe und besitzen beide die gleiche MFI-Struktur. Sie wurden allerdings von unterschiedlichen Firmen synthetisiert. Das *p*-/*o*-HAP Verhältnis lag beim H-Pentasil mit 0,19:1 deutlich unter dem vom Zeolith H-Beta, am AlSi Penta SM27 konnte kein *p*-HAP nachgewiesen werden. Zeolith H-Y gehört zwar wie auch H-Beta zu den großporigen 12-Ring Zeolithen, allerdings wurde auch hier ein geringerer Umsatz und ein niedrigeres *p*-/*o*-HAP Verhältnis von 0,23:1 erhalten.

Das im Vergleich zum H-Beta geringer ausfallende *p*-/*o*-HAP Verhältnis am H-Y läßt sich folgendermaßen erklären: Obwohl beides 12-Ring Zeolithe sind, verfügen sie jedoch über voneinander abweichende Strukturen. So münden die Kanäle im H-Y in sehr große Käfige. In denen kann die Fries-Umlagerung zwar ablaufen, allerdings unter nahezu vollständigem Verlust der Formselektivität.

Die schlechteren Ergebnisse bei Verwendung der Zeolithe AlSi Penta SM27 und H-Pentasil könnten auf den geringen Porendurchmesser zurückzuführen sein. Ein Vergleich der Tabellen 4-1 und 4-2 zeigt, daß Phenylacetat allein von den Abmessungen her nur schwerlich imstande sein sollte in die Poren eines H-ZSM-5 Zeoliths zu diffundieren. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß sowohl der Zeolith als auch die Substanzen schwingende Systeme darstellen. Eine, wenn auch vermutlich mit geringer Geschwindigkeit verlaufende Diffusion des PA in den Zeolith kann daher nicht ausgeschlossen werden. Die geometrischen Abmessungen innerhalb des Zeoliths sind jedoch vermutlich zu gering für die Ausbildung der sterisch anspruchsvolleren Übergangszustände. Die Reaktion wird daher wahrscheinlich nur an der äußeren, nicht formselektiven Katalysatoroberfläche stattfinden. Dies würde auch die geringeren Umsätze erklären, da sich an der äußeren Oberfläche im Vergleich zur inneren deutlich weniger Brönstedsäurezentren befinden. Bemerkenswert ist, daß die Ergebnisse beider Zeolithe trotz gleicher Struktur derart stark voneinander abweichen. Dieser Umstand könnte auf ein unterschiedliches Si/Al-Verhältnis zurückgeführt werden. Läge dies beim AlSi Penta SM27 über dem des H-Pentasil, würde sich die Anzahl

reaktiver Zentren auch an der äußeren Oberfläche verringern so daß der Umsatz abermals abnehme.

*Tabelle 4-1:* Porendurchmesser [13] und Volumina der Kanalschnittpunkte [43] unterschiedlicher Zeolithe.

<b>Zeolith</b>	<b>Porendurchmesser (Å)</b>	<b>Volumen im Kanalschnittpunkt (Å<sup>3</sup>)</b>
AlSi Penta SM 27	5,3 x 5,6 [010] <sup>*</sup>	150
H-Pentasil	5,1 x 5,5 [100]	
H-Beta	7,6 x 6,4 [001]	310
	5,5 x 5,5 [100]	
H-Y	7,4 x 7,4 [111]	1700 (Käfige)

\* Millersche Indizes; Indexkombination zur eindeutigen Lagebeschreibung von Gitterebenen [2]

*Tabelle 4-2:* Polarität, Abmessungen<sup>\*</sup> und Volumina [44] von Edukt und Produkten.

<b>Substanz</b>	<b>Polarität (D)</b>	<b>Abmessungen (Å)</b>	<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>
Phenylacetat	1,53 [45]	9,4 x 6,3 x 5,1	162,7
Phenol	1,50 [46]	7,3 x 6,2 x 3,4	116,4
<i>o</i> -HAP	3,16 [47]	10,4 x 6,3 x 3,9	161,3
<i>p</i> -HAP	3,61 [48]	9,0 x 6,8 x 4,0	159,1
<i>p</i> -AAP	k.A.	11,3 x 6,2 x 5,2	207,6

\* Länge, Breite und Höhe des kleinsten Kastens, in den daß Molekül paßt.

Heinrich [30] setzte Phenylacetat an Zeolithen des Typs H-ZSM-5 und H-Beta um, wobei er in Bezug auf Umsatz und *p*-/*o*-HAP Verhältnis ähnliche Ergebnisse erhielt. Er führte seine Ergebnisse jedoch auf das Vorhandensein sogenannter „interner“ Silanol-Gruppen [49] zurück, welche die Reaktion hauptsächlich katalysieren würden. Dies sollen nach Auffassung des Autors Hydroxy-Gruppen mittlerer Säurestärke innerhalb des Zeoliths sein. Diese sind zwar schwächer als verbrückte Hydroxy-Gruppen, aber deutlich stärker sauer als endständige, katalytisch inaktive OH-Gruppen an der äußeren Oberfläche des Kristalls (keine Umsätze bei Fries-Umlagerung an Kieselgel, vgl. Kapitel 4.9). FTIR-Untersuchungen zeigten, daß H-Beta im Gegensatz zu H-ZSM-5 über eine wesentlich größere Anzahl „interner“ Silanol-Gruppen verfügt und demzufolge auch höhere

Umsätze erzielen müsse. Zur Bestätigung dieser These führte er *in situ* DRIFT Adsorptionsexperimente mit Essigsäureanhydrid durch. Im Verlauf der Reaktion nahm die Intensität genau derjenigen Banden bei  $3733\text{ cm}^{-1}$  und  $3515\text{ cm}^{-1}$  ab, die den „internen“ Silanol-Gruppen zugeordnet wurden.

Als katalytisch aktivster Zeolith hat sich H-Beta erwiesen. Dieser wurde, teilweise in modifizierter Form bei allen weiteren Reaktionen verwendet.

### 4.3 H-Beta Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen

Die katalytischen Eigenschaften von Zeolithen können maßgeblich durch das Verhältnis von Silizium zu Aluminium beeinflusst werden. Ob sich dieses auch auf die katalytische Aktivität von H-Beta Zeolithen bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat auswirkt, wurde in dieser Versuchsreihe untersucht.

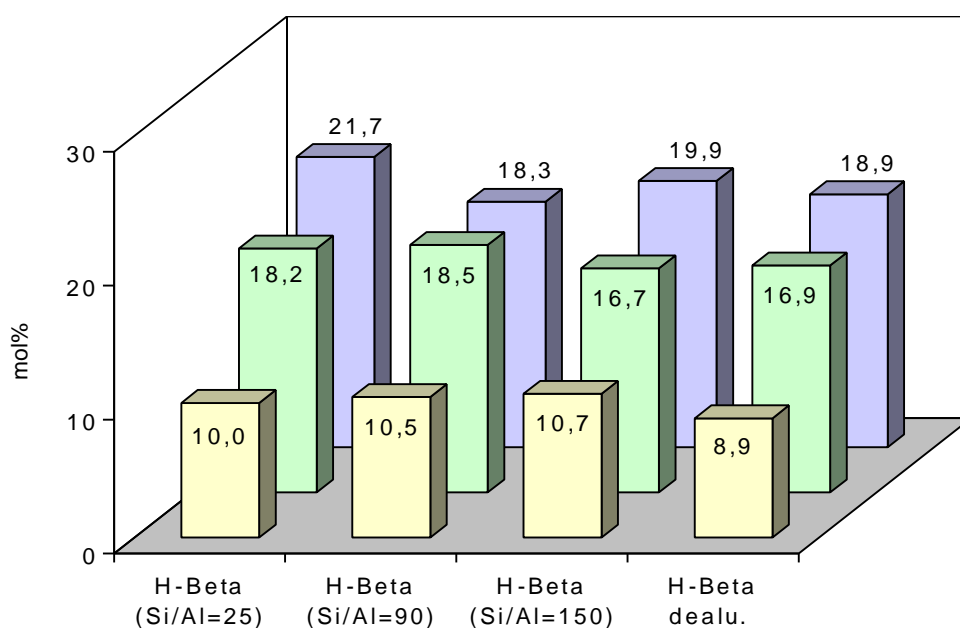


Abbildung 4-4: Selektivitäten ( $\square$  *p*-HAP;  $\square$  *o*-HAP) und Umsätze ( $\square$ ) in Abhängigkeit des Si/Al-Verhältnisses; dealuminert wurde ein H-Beta Si/Al=90.

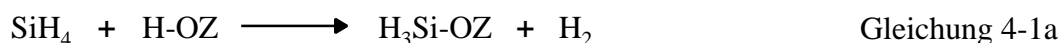
Aus den in Abbildung 4-4 dargestellten Ergebnissen wird kein Trend sichtbar. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Reaktion insgesamt diffusionskontrolliert abläuft und damit stofftransportlimitiert ist. Kleinere Unterschiede in den Ergebnissen könnten somit auf unterschiedliche Kristallitgrößen zurückgeführt werden. Demnach variieren die Strecken, welche Edukt- und Produkt-Moleküle zu den

katalytisch aktiven Zentren hin beziehungsweise von diesen weg zurücklegen müssen. Als Folge davon verringert sich bei kleineren Kristalliten die für Diffusionsvorgänge benötigte Zeit; innerhalb einer gewissen Zeitspanne könnte demnach z. B. mehr an Edukt umgesetzt werden.

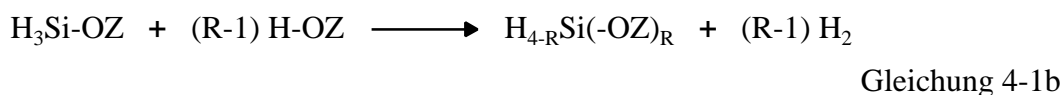
#### 4.4 Durch CVD-Verfahren modifizierte H-Beta Zeolithe

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Deposition) von Silan an sauren Zentren (s. Gleichungen 4-1) stellt eine postsynthetische Modifizierung dar, mit der unter anderem bei bestimmten heterogen katalysierten Reaktionen eine Selektivitätssteigerung erreicht werden kann [50]. Durch ein im Inneren an den katalytisch aktiven, sauren Zentren des mikroporösen Materials abgeschiedenes Deposit verengen sich die Porendurchmesser, wodurch formselektive Effekte erzwungen bzw. verstärkt werden können. Eine Abscheidung an der äußeren Kristallitoberfläche blockiert dort vorhandene, nicht formselektive acide Zentren. Die Fries-Umlagerung an zwei silanierten H-Beta Zeolithen (Si/Al=90; Silanierungstemperaturen 373 K und 573 K) sollte in einer Verschiebung der Selektivität zugunsten des *p*-HAPs resultieren. Die erhöhte Silanierungstemperatur müßte einen stärkeren Belegungsgrad der katalytisch aktiven Zentren und damit eine abermals erhöhte *p*-HAP Selektivität zur Folge haben.

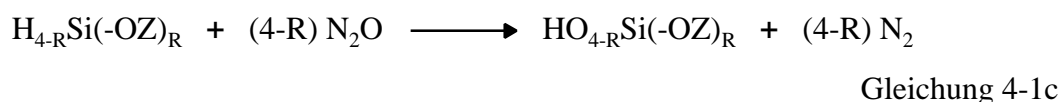
Primärreaktion:



Sekundärreaktion:



Stabilisierung durch Oxidation:



Die nach Stabilisierung durch Oxidation gebildeten Silanol-Gruppen (s. Gleichung 4-1c) sind nur schwach sauer und dürften nahezu keine katalytische Relevanz besitzen. Ein Vorteil dieser Methode liegt des weiteren in der Möglichkeit, nur monomolekulare Belegungen zu erzielen. Erst nach Stabilisierung der verankerten Silane durch Oxidation stehen neue Silanolgruppen für weitere Silanierungen zur Verfügung.

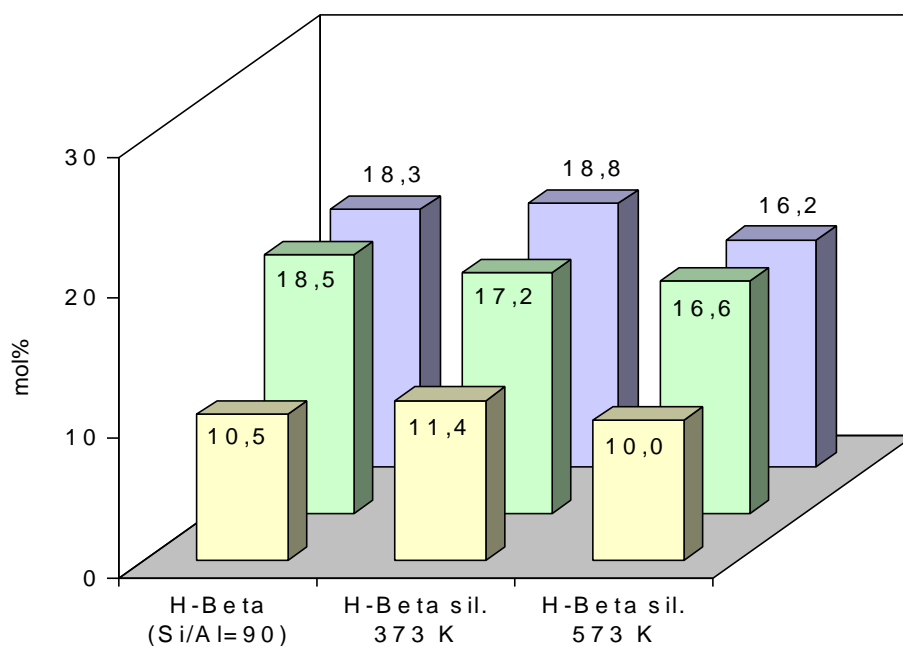


Abbildung 4-5: Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (□) an nicht modifiziertem und silanierem Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Zusätzlich zu den in Abbildung 4-5 dargestellten Ergebnissen an silanierten Zeolithen, wurden die Ergebnisse am nicht modifizierten H-Beta als Referenz mit angegeben. Die nur sehr geringfügig voneinander abweichenden Werte und insbesondere die fast identischen *p*-HAP Selektivitäten entsprechen nicht den erwarteten Resultaten. Das unerwartete Ergebnis könnte wie folgt erklärt werden:

Damit ein erhöhter formselektiver Effekt beobachtet werden kann muß sich das katalytisch aktive Zentrum in einer räumlich stärker eingeschränkten Umgebung, d. h. in direkter Nähe zu einer silanierten Hydroxy-Gruppe befinden. Wird jedoch das sehr hohe Si/Al-Verhältnis von 90:1 berücksichtigt, so ist sehr unwahrscheinlich überhaupt zwei verbrückte Hydroxy-Gruppen in direkter Nachbarschaft anzutreffen. Demnach können silanierte Brönstedsäurezentren keinen sterischen Einfluß auf die katalytisch aktiven Zentren ausüben, weil sich in ihrer Nähe vermutlich keine befinden werden.

## 4.5 Metallkation-ausgetauschte Zeolithe

In der homogen katalysierten Fries-Umlagerung kommen größtenteils „Katalysatoren“ mit lewissauren Eigenschaften, wie zum Beispiel Aluminiumchlorid zum Einsatz. Bei der heterogenen Katalyse hingegen finden bevorzugt protonierte Zeolithe Verwendung. Ziel dieser Versuchsreihe war die Ermittlung der Aktivität lewissaurer Zeolithe bei der Fries-Umlagerung.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Natrium-Kationen mittels Festkörperionenaustausch in den Zeolith eingebracht und gegen Protonen ausgetauscht. Die Lewisacidität von Natriumkationen ist gering. Werden diese in einen protonierten Zeolith eingebracht und gegen Protonen ausgetauscht so verringert sich die Brönstedacidität, allerdings ohne daß der Zeolith lewissaure Eigenschaften hinzugewinnt. Demnach sollte der Austausch mit Natriumionen eine insgesamt verminderte Aktivität des Zeoliths zur Folge haben. In der nächsten Versuchsreihe wurden die Protonen der Brönstedsäurezentren gegen  $\text{Zn}^{2+}$ - bzw.  $\text{Ga}^+$ -Ionen ausgetauscht, welche im Vergleich zu Natrium-Ionen über eine höhere Lewisacidität verfügen. Der modifizierte Zeolith sollte demnach über lewissaure Eigenschaften verfügen, die Brönstedacidität nimmt aufgrund des Austausches abermals ab. Des weiteren wurden die katalytischen Eigenschaften von in der englischen Sprache als „true Lewis sites“ bezeichneten Zentren bei der Fries-Umlagerung untersucht. Sie bilden sich beim Erhitzen eines protonierten Zeoliths auf hohe Temperaturen durch Umwandlung der verbrückten Hydroxy-Gruppen (s. Kapitel 2.2.4). Durch diesen Prozeß geht abermals Brönstedacidität verloren, des weiteren könnte es aufgrund der bei diesem Verfahren benötigten hohen Temperaturen zu Strukturverlusten des Zeoliths kommen.

Im Gegensatz zu den Zink- und Gallium-ausgetauschten H-Beta Zeolithen mit  $\text{Si}/\text{Al}=25$  wurde der Austausch mit Natrium-Ionen und die Kalzinierung am Zeolith H-Beta  $\text{Si}/\text{Al}=90$  durchgeführt. Die erzielten Resultate werden daher separat betrachtet.

Den in Abbildung 4-6 dargestellten Ergebnissen kann entnommen werden, daß mit zunehmendem Natrium-Gehalt im Zeolith der Umsatz sinkt, während sich die Selektivitäten nur geringfügig ändern. Die Ergebnisse des bei 1023 K kalzinierten H-Beta Zeoliths weisen neben gesunkenem Umsatz auch eine deutlich geringere gesamt- HAP Selektivität auf.



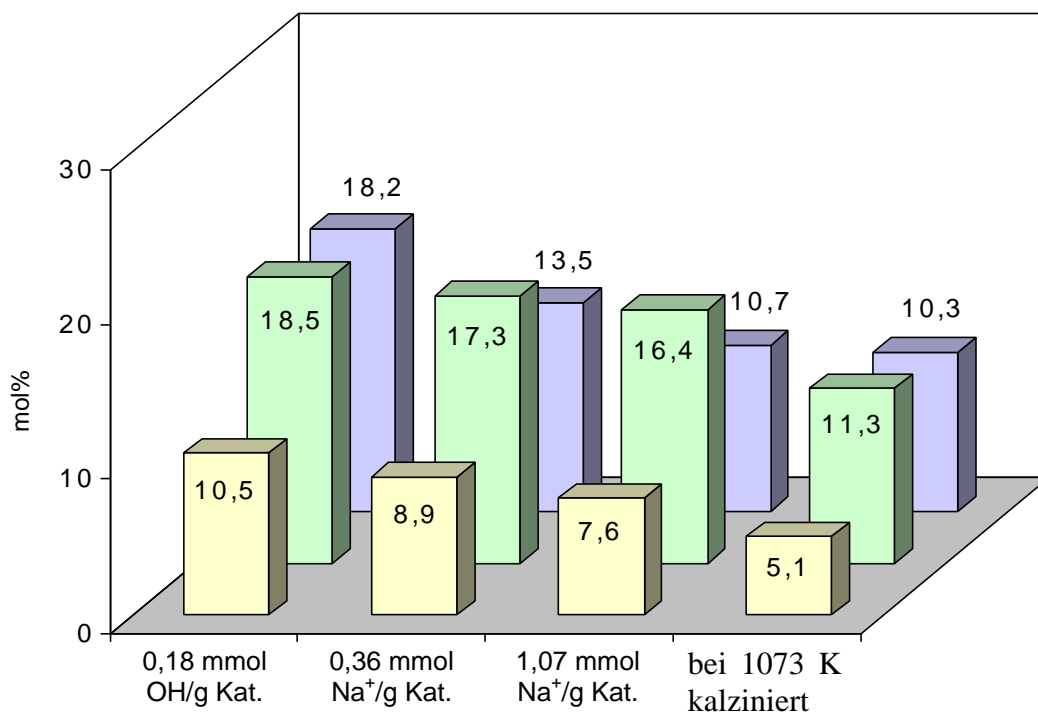


Abbildung 4-6: Vergleich der Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (□) am Natrium-ausgetauschten und bei 1073 K kalzinierten Zeolith; Anzahl der vorhandenen Hydroxy-Gruppen (in mmol OH/g) wurde formal auf Basis von Si/Al=90 berechnet.

Die Ergebnisse am Natrium-ausgetauschten Zeolith können entsprechend den zuvor geäußerten Vermutungen als Anzeichen für eine Vergiftung des Zeoliths gedeutet werden. Durch Verlust an Brönstedacidität sinkt der Umsatz, die Selektivitäten ändern sich jedoch kaum, da die Natriumionen offensichtlich nicht an der Reaktion beteiligt sind. Das Edukt setzt sich auch weiterhin hauptsächlich an den noch vorhandenen Brönstedsäurezentren um. Wird allerdings das Verhältnis von angebotenen Natriumionen zu der Anzahl vorhandener verbrückter Hydroxy-Gruppen betrachtet (s. Abbildung 4-6), so scheint es bemerkenswert, daß überhaupt Edukt umgesetzt wurde. Daß dem so ist könnte auf die experimentellen Bedingungen des Ionen-Austauschs zurückgeführt werden, unter denen möglicherweise nur ein Teil der Protonen gegen angebotene Natriumionen ausgetauscht werden. Die Ergebnisse könnten allerdings auch anhand der von Heinrich [49] postulierten internen Silanol-Gruppen erklärt werden (s. Kapitel 4.2). Demnach würden zuerst die stärker sauren Protonen der verbrückten Hydroxy-Gruppen nahezu vollständig ausgetauscht werden und erst danach die schwächer sauren Protonen der internen Silanol-Gruppen. Des weiteren wird

Aufgrund ihrer geringeren Säurestärke vermutlich nur ein gewisser Teil gegen Natriumionen ausgetauscht.

Es ist fraglich, ob die abweichenden Ergebnisse des bei 1023 K kalzinierten Zeoliths allein auf eine erhöhte Lewisacidität aufgrund der Bildung von „true Lewis sites“ zurückzuführen ist. Dagegen spräche die im Vergleich zu den Zink- und Gallium-ausgetauschten Zeolithen (vgl. Abbildung 4-7) sehr niedrige *o*-HAP Selektivität. Die Ergebnisse könnten auch auf eine teilweise Zerstörung der Zeolithstruktur aufgrund der Hochtemperaturbehandlung zurückgeführt werden.

Analog den Ergebnissen der Natrium-ausgetauschten Zeolithe bewirkt das Einbringen von Zink- bzw. Galliumkationen eine deutliche Umsatzverringering (s. Abbildung 4-7). Im Gegensatz zum Natrium-ausgetauschten Zeolith scheinen  $Zn^{2+}$ - und  $Ga^{3+}$ -Ionen jedoch direkten Einfluß auf die Reaktion zu nehmen, welches sich in der sehr geringen *p*-HAP Selektivität äußert. Deutlich wird dies im direkten Vergleich der in Tabelle 4-3 dargestellten *p*-/*o*-HAP Verhältnisse.

*Tabelle 4-3:* Vergleich der *p*-/*o*-HAP Verhältnisse zwischen nicht modifiziertem und Metallkation-ausgetauschtem H-Beta Zeolith.

<b>Zeolith H-Beta</b>	<b>Verhältnis <i>p</i>-/<i>o</i>-HAP</b>
nicht modifiziert (Si/Al=90)	0,57:1
2 Gew.% NaCl (Si/Al=90)	0,51:1
6 Gew.% NaCl (Si/Al=90)	0,46:1
1,5 Gew.% ZnO (Si/Al=25)	0,35:1
3 Gew.% ZnO (Si/Al=25)	0,24:1
3 Gew.% Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si/Al=25)	0,30:1

Sie liegen bei den Zink- beziehungsweise Gallium-ausgetauschten Zeolithen deutlich niedriger als bei den Natrium-ausgetauschten. Dies ist vermutlich eine direkte Folge der erhöhten Lewisacidität dieser Metallkation-ausgetauschten Zeolithe. Dafür spräche ebenfalls eine weitere Abnahme des *p*-/*o*-HAP Verhältnisses mit zunehmender Zink-Konzentration und damit verbundener erhöhter Lewisacidität.

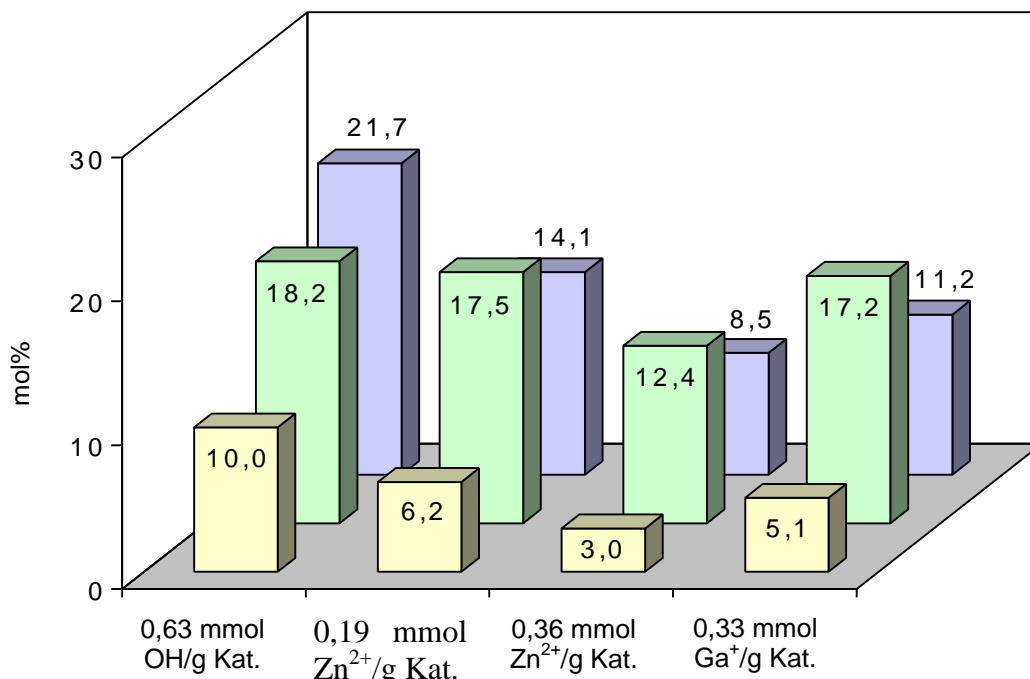


Abbildung 4-7: Vergleich der Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (□) an Zink- und Gallium-ausgetauschten Zeolithen; Anzahl der vorhandenen Hydroxy-Gruppen (in mmol OH/g) wurde formal auf Basis von Si/Al=25 berechnet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß protonierte, brönstedtsaure Zeolithe im Gegensatz zu lewissauen die sowohl aktiveren als auch *p*-HAP-selektiveren Katalysatoren darstellen. In Natrium-ausgetauschten Zeolithen ist das sehr schwach lewissauere Kation in vernachlässigbarem Maße an der Reaktion beteiligt und wirkt generell desaktivierend. Kationen mit erhöhter Lewisacidität scheinen die *p*-HAP Selektivität negativ zu beeinflussen.

#### 4.6 Regenerierung desaktivierter Katalysatoren

Ein bereits in Kapitel 4.1 angesprochenes Problem ist die nach kurzer Zeit eintretende Desaktivierung des Katalysators. In dieser Versuchsserie wurden unterschiedliche Methoden zur Regenerierung des Zeoliths untersucht und bewertet. Zu diesen gehören Extraktion mit Toluol, das oxidative Behandeln bei hohen Temperaturen und direkte Zugabe von frischem Phenylacetat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-8 wiedergegeben.

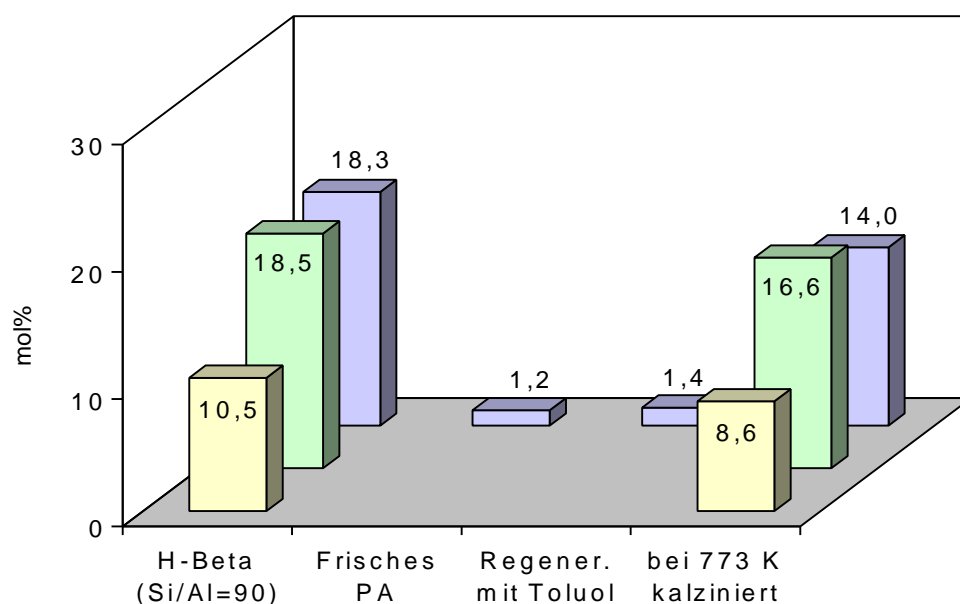


Abbildung 4-8: Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (□) an frischem und auf unterschiedliche Weise regeneriertem Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Keine nennenswerten Umsätze wurden sowohl nach Zugabe frischen Phenylacetats als auch nach mehrmaliger Extraktion des deaktivierten Katalysators mit Toluol erzielt. Eine nahezu vollständige Regenerierung des H-Beta Zeoliths konnte hingegen durch oxidative Behandlung bei hohen Temperaturen (773 K) erreicht werden, die bräunliche Verfärbung des Katalysators verschwand dabei ebenfalls. Die etwas geringeren Werte sind vermutlich auf Verluste an Katalysatormaterial bei z. B. Filtrationen zurückzuführen.

Um das Ausbleiben eines reaktivierenden Effekts durch Extraktion mit Toluol zu erklären, müßte zuvor die Art der Desaktivierung geklärt werden. Es ist zu diskutieren, daß:

- (a) Produkte gebildet werden, die im Gegensatz zum Edukt wesentlich stärker am Katalysator adsorbieren und damit katalytisch aktive Zentren blockieren.
- (b) Die Bildung hochmolekularer, voluminöser Nebenprodukte in den Zeolithporen wahrscheinlich ist (zu deren Bildung s. Kapitel 4.1), worauf die schnell eintretende bräunliche Verfärbung des Katalysators ebenfalls ein Hinweis wäre. Diese würden die Kanäle blockieren und somit Phenylacetat die Möglichkeit nehmen, in das Innere des Zeoliths zu diffundieren.

Um die Desorption von polaren Produktmolekülen zu erreichen müßten vermutlich andere experimentelle Bedingungen geschaffen werden. Einfaches mehrmaliges Waschen des Katalysators mit Toluol scheint nicht ausreichend zu sein, bessere Ergebnisse ließen sich vermutlich durch eine Soxhlet-Extraktion mit einem polarerem Lösungsmittel erzielen. In den Poren befindliche, sperrige Nebenprodukte können durch Extraktion nicht herausgelöst werden, diese ließen sich nur durch chemische oder thermische Zersetzung entfernen. Allerdings wies die erste Toluolfraction eine deutliche Gelbfärbung auf, welche vermutlich auf hochmolekulare an der äußeren Katalysatoroberfläche gebildete und adsorbierte Nebenprodukte, zurückzuführen ist. Eine GC-Analyse der jeweiligen Eluate wies jedoch wegen der vermutlich hohen Molmasse der gefärbten Produkte erwartungsgemäß keine neuen Peaks auf (s. Kapitel 4.1).

#### 4.7 Kinetische Untersuchungen

In Kapitel 4.3 wurde postuliert, daß die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolithen vermutlich durch Stofftransport limitiert wird. Zur Unterstützung dieser These sollte anhand eines Arrhenius-Diagramms die scheinbare Aktivierungsenergie bestimmt werden, welche wiederum Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zuläßt.

Zur Ermittlung der dazu benötigten Geschwindigkeitskonstanten wurde die Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die erhaltenen Umsatz-Zeit Kurven (s. Abbildung 4-9) nach der Integralmethode ausgewertet (Beispielrechnung s. Anhang). Die so errechneten Reaktionsordnungen betragen ca. 20, im Falle von DMSO als Heizmedium (Reaktionstemperatur von 462 K) lag die Reaktionsordnung sogar bei 40. Diese Werte sind physikalisch unsinnig, die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind dementsprechend wenig aussagekräftig. Ein mit diesen Werten erstelltes Arrhenius-Diagramm (s. Anhang) lieferte eine scheinbare Aktivierungsenergie von 107,8 kJ/mol, welche vermutlich weit über der tatsächlichen liegt. Ähnlich unwahrscheinliche Resultate mit Reaktionsordnungen zwischen 11 und 20 wurden bei einer Auswertung nach der Differentialmethode erzielt (Beispielrechnung s. Anhang).

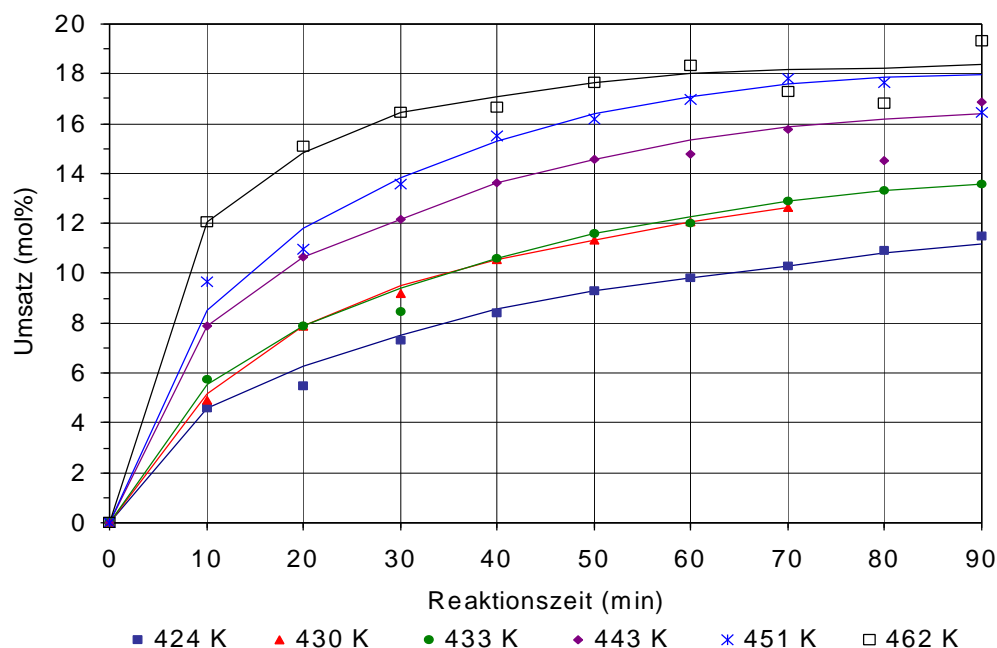


Abbildung 4-9: Verlauf des Umsatzes mit fortschreitender Reaktionszeit bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen; als Katalysator wurde ein H-Beta Si/Al=25 verwendet.

Die unrealistischen Ergebnisse sind darauf zurückzuführen, daß bereits kurz nach Reaktionsbeginn Katalysatordeaktivierung einsetzte und die resultierenden Umsatz-Zeit Kurven entsprechend stark abflachten. Gerade die Desaktivierung wurde in dem zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verwendeten Exponentialansatz jedoch nicht berücksichtigt. Um die Kinetik dieses Systems hinreichend genau bestimmen zu können müßte ein komplexerer Ansatz wie z. B. der von Langmuir-Hinshelwood verwendet werden. Dieser berücksichtigt das Adsorptions- und Desorptionsverhalten der Substanzen. Des weiteren hätten mehr Proben zu Beginn der Reaktion genommen werden müssen, und auch die Umsätze waren für kinetische Untersuchungen zu hoch.

Die Kinetik dieses heterogen katalysierten Systems erweist sich als äußerst komplex, da im Vergleich zu homogenen Systemen wesentlich mehr Faktoren berücksichtigt werden müssen. Hierzu zählen in besonderem Maße Adsorptions- bzw. Desorptionseffekte, aber auch Stofftransport-Phänomene und die Desaktivierung des Katalysators sind zu beachten.

#### 4.8 Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Fries-Umlagerung

In dem in Abbildung 2-11 dargestellten Reaktionsmechanismus der heterogenen Fries-Umlagerung wird unter anderem ein Acyliumion beschrieben. Dieses wird als die entscheidende reaktive Spezies zur Bildung der acylierten Produkte (z. B. *p*-HAP) angesehen. Polare Lösungsmittel (LM) sollten einen stabilisierenden Einfluß auf das Ion ausüben, wodurch die Spaltung der Estergruppe sowohl am Phenylacetat als auch am *p*-Acetoxyacetophenon begünstigt würde. Folglich müßten Umsatz und *para*-Selektivität mit zunehmender Polarität steigen. Des weiteren muß berücksichtigt werden, daß die Reaktion in einem mikroporösen Zeolith mit stark begrenzten räumlichen Ausmaßen stattfindet. Daher ist auch die Größe der Lösungsmittelmoleküle im Verhältnis zu den Kanälen des Zeoliths relevant.

Hauptkriterium für die Auswahl der verwendeten Lösungsmittel war zum einen deren Polarität, zum anderen mußten die Siedepunkte über der Siedetemperatur des Heizmediums (*o*-Dichlorbenzol; Sdp.: 452 K) liegen. Einige Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel sind in Tabelle 4-4 zusammengefaßt.

Tabelle 4-4: Polarität, Abmessungen\* und Volumina [44] der Lösungsmittel.

Substanz	Polarität (D)	Abmessungen (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
Dekalin	0,00 [51]	7,1 x 6,7 x 5,1	190,2
1,2,4-Trichlorbenzol	1,25 [52]	8,9 x 7,3 x 3,5	160,8
Benzophenon	2,83 [53]	10,8 x 6,7 x 6,2	218,5
Nitrobenzol	4,22 [54]	7,9 x 6,2 x 3,4	137,0
Sulfolan	4,81 [55]	6,3 x 6,2 x 5,4	128,0
Dimethylsulfon	4,40 [56]	6,3 x 5,3 x 4,9	128,0
Diphenylsulfon	5,14 [57]	10,4 x 6,5 x 6,1	237,0

\* Länge, Breite und Höhe des kleinsten Kastens, in den daß Molekül paßt.

Die in Abbildung 4-10 dargestellten Ergebnisse zeigen entsprechend den Erwartungen zunehmende Umsätze und *p*-HAP Selektivitäten mit erhöhter Lösungsmittelpolarität, während die *o*-HAP Selektivität abnimmt.

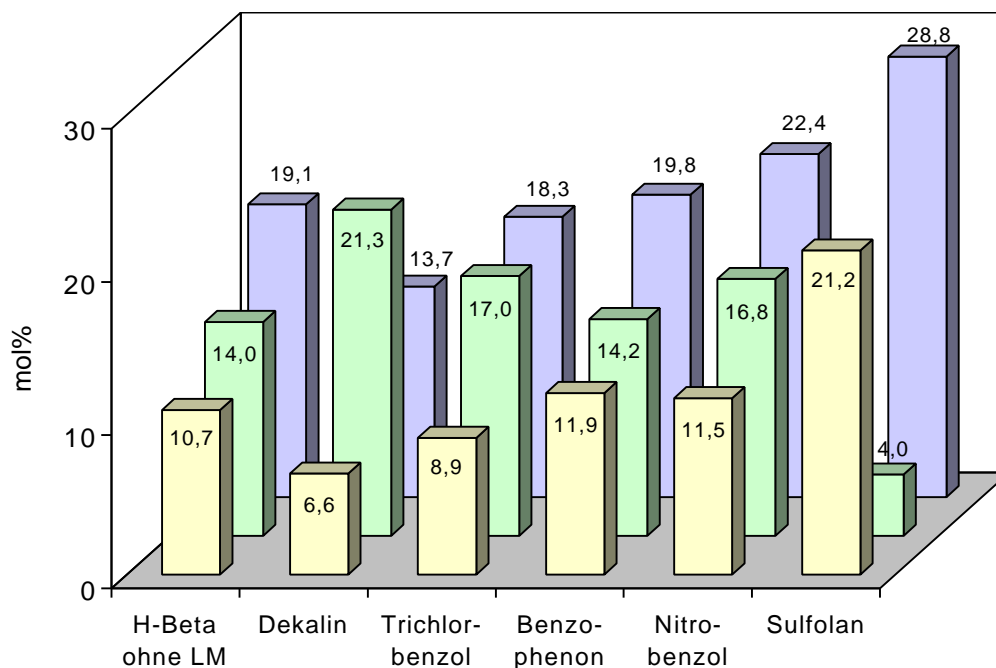


Abbildung 4-10: Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf Selektivitäten ( $\square$  *p*-HAP;  $\square$  *o*-HAP) und Umsatz ( $\square$ ); als Katalysator wurde ein H-Beta Si/Al=25 verwendet.

Die mit zunehmender Polarität sinkende *o*-HAP Selektivität läßt sich anhand des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (s. Abbildung 2-11) erklären. Danach bildet sich *o*-HAP hauptsächlich in einer *intramolekular* verlaufenden Umlagerungsreaktion. Polare Lösungsmittelmoleküle würden aufgrund von Wechselwirkungen mit der polaren Estergruppe und dem polarisierten aromatischen Ring einen *intermolekularen* Reaktionsmechanismus und damit die Bildung von *p*-HAP begünstigen. Selbst wenn sich ein geringer Teil des *o*-HAP in einem *intermolekularen* Reaktionsmechanismus über ein Acyliumion bilden würde, hätte dieses aufgrund von Dipol-Dipol Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel ein deutlich größeres Volumen als ein Acyliumion in unpolarem Lösungsmittel. Demnach wäre ein elektrophiler Angriff in *para*-Position gegenüber einem Angriff in *ortho*-Position aus sterischen Gründen bevorzugt.

Auffällig sind die Umsätze und Selektivitäten bei Dekalin und Sulfolan. Das sehr geringe *p*-/*o*-HAP Verhältnis von nur 0,31:1 bei Verwendung des unpolaren Dekalins könnte wie folgt erklärt werden: Wird die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt, so befinden sich in direkter Nachbarschaft zu einem am aktiven Zentrum adsorbierten PA stets polare Moleküle. Diese üben entsprechend ihrer



Polarität einen Einfluß auf das adsorbierte Eduktmolekül aus. Findet die Reaktion jedoch in Dekalin statt, so besteht aufgrund der hohen Konzentration an Lösungsmittel die Möglichkeit, daß ein am aktiven Zentrum adsorbiertes Eduktmolekül hauptsächlich von unpolarem Dekalin umgeben ist. Dadurch ist die Abspaltung eines Acyliumions vom PA im Gegensatz zur Reaktion ohne Lösungsmittel weniger begünstigt.

Nach diesem Prinzip lassen sich auch der hohe Umsatz und das *p-/o*-HAP Verhältnis von 5,3:1 bei Sulfolan als Lösungsmittel erklären. Demnach würde adsorbiertes PA nicht nur von weiteren Edukt- oder Produktmolekülen, sondern in hohem Maße auch vom wesentlich polarerem Sulfolan umgeben sein. Dieses sollte die Abspaltung eines Acyliumions deutlich stärker begünstigen als die weniger polaren Produkte oder das Edukt.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Produktspektren kann jedoch nicht allein auf die Polarität des Lösungsmittels zurückgeführt werden. Dies zeigt ein Vergleich der Ergebnisse zwischen Nitrobenzol und Sulfolan. Obwohl beide Moleküle über ähnlich hohe Polaritäten verfügen (s. Tabelle 4-4), liegt das *p-/o*-HAP Verhältnis bei Nitrobenzol mit 0,68:1 noch unter dem *p-/o*-HAP Verhältnis der lösungsmittelfrei durchgeführten Reaktion (0,76:1). Wie Tabelle 4-4 zeigt sind die geometrischen Abmessungen beider Moleküle ähnlich, demnach sollte auch Nitrobenzol relativ problemlos in die Zeolithporen diffundieren können. Es darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß für die Wechselwirkung eines Lösungsmittelmoleküls (LM) mit einer polaren Gruppe nicht allein das Dipolmoment (als Ausdruck für die Polarität) entscheidend ist. Das Dipolmoment beschreibt nur eine Eigenschaft, die sich auf das gesamte Molekül bezieht. Für die Wechselwirkung mit anderen Molekülen ist in höherem Maße die Möglichkeit der Interaktion zwischen den funktionellen Gruppen der LM und des PAs entscheidend. Daher sind neben der Polarität auch sterische Effekte (Paßform) und Polarisierbarkeit von entscheidender Bedeutung.

Interessant sind auch die bei der Verwendung von Benzophenon erhaltenen Ergebnisse, welche nahezu identisch mit denen der lösungsmittelfrei durchgeführten Reaktion sind. Diese Resultate lassen sich vermutlich auf sterische Effekte zurückführen. Nach den in Tabelle 4-4 angegebenen Abmessungen müßte Benzophenon zwar in die Kanäle des H-Beta Zeoliths diffundieren können,

allerdings ist das Molekül so voluminös, daß selbst im Kanalschnittpunkt (Volumen=310 Å<sup>3</sup> im H-Beta Zeolith [43]) vermutlich kein anderes Molekül neben diesem Platz fände. Selbst wenn dies jedoch der Fall sein sollte, dann ist die Keto-Gruppe durch die beiden Phenyl-Gruppen derart stark abgeschirmt, daß diese nur sehr schlecht mit PA in Wechselwirkung treten könnte. Die in Abbildung 4-11 dargestellten Ergebnisse scheinen diese Vermutung zu bestätigen. Diphenylsulfon besitzt die im Vergleich zu allen anderen verwendeten Lösungsmitteln höchste Polarität, Umsatz und Selektivitäten entsprechen allerdings ebenfalls denen der lösungsmittelfrei durchgeführten Reaktion. Bei Berücksichtigung der Größe des Diphenylsulfons (s. Tabelle 4-4) läßt sich das Ergebnis analog zu dem des Benzophenons diskutieren.

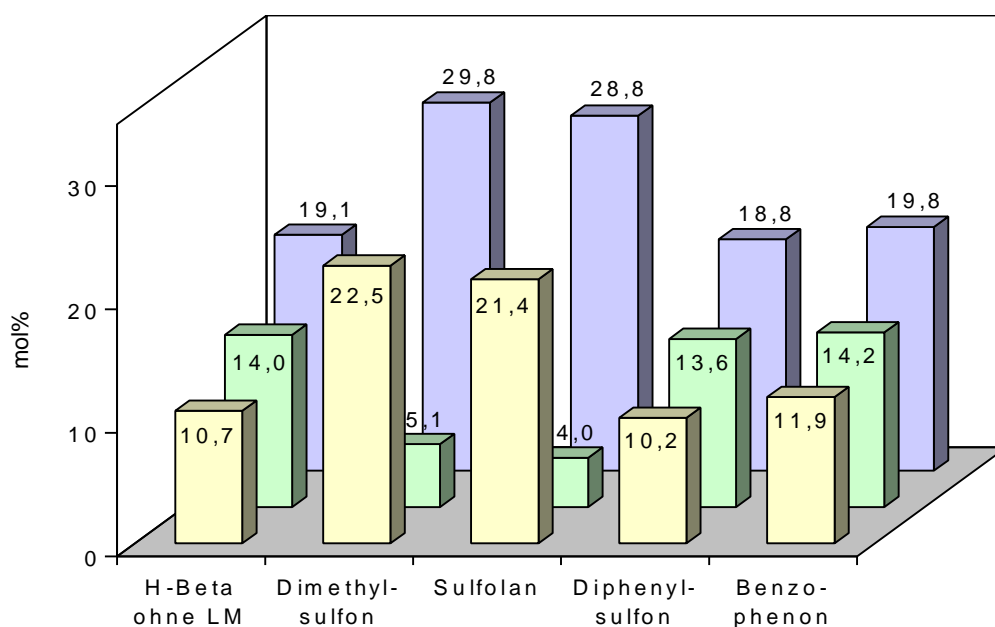


Abbildung 4-11: Vergleich der Selektivitäten (□ *p*-HAP; □ *o*-HAP) und Umsätze (■) in unterschiedlichen Sulfonen und Benzophenon; als Katalysator wurde ein H-Beta Si/Al=25 verwendet.

Als weitere Lösungsmittel kamen Dimethylsulfoxid (DMSO) und N-Methylpyrrolidon zum Einsatz, bei beiden Versuchen wurde jedoch kein Edukt umgesetzt. Verantwortlich dafür sind wahrscheinlich lewisbasiische Eigenschaften, die sowohl am Schwefel des DMSO als auch am Stickstoff des N-Methylpyrrolidon vorhanden sind. Entsprechend einer Säure-Base Reaktion lagert sich das saure Proton des Brönstedtsäurezentrums am basischen Schwefel- bzw. Stickstoffatom an, und steht somit nicht mehr für weitere Reaktionen zur Verfügung.

## 4.9 Fries-Umlagerung an Triflat-modifiziertem Kieselgel

Kobayashi *et al.* [39] erzielten sehr gute Ergebnisse bei der homogen katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Übergangsmetallsalzen der Trifluormethansulfonsäure. In dieser Versuchsreihe sollte untersucht werden, ob sich analoge Ergebnisse auch mit einem heterogenen, brönstedsauren System erzielen lassen. Zu diesem Zweck wurde Trifluormethansulfonsäure nach einer Versuchsbeschreibung von Clerici *et al.* [40] (vgl. Kapitel 2.3.6) an Kieselgel verankert und als Katalysator (TK) für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat eingesetzt.

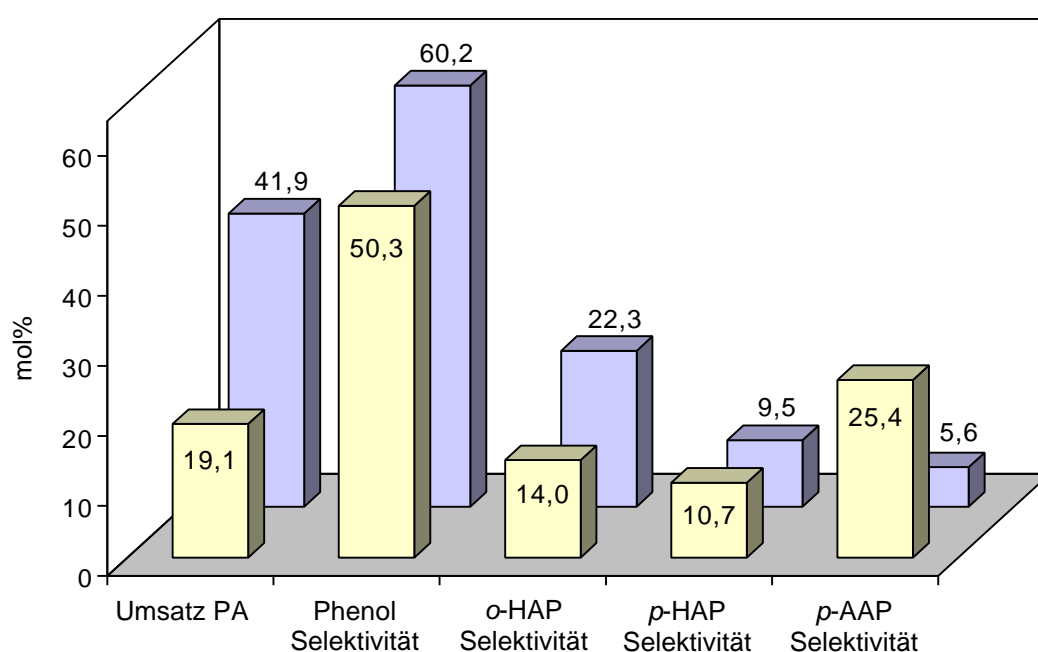


Abbildung 4-12: Umsatz- und Selektivitätsvergleich zwischen einer Zeolith- (H-Beta Si/Al=25; □) und einer TK-katalysierten (■) Fries-Umlagerung von PA.

Im Gegensatz zu den mit Zeolithen katalysierten Reaktionen verfärbte sich die Reaktionslösung nach Zugabe des Katalysators spontan tiefbraun, wobei die Färbung der Reaktionslösung auch nach Filtration der jeweiligen Proben erhalten blieb. Entsprechend der Zeolith-katalysierten Reaktion scheinen sich auch hier farbige, hochmolekulare Nebenprodukte zu bilden. Diese können allerdings beim TK von den katalytisch aktiven Zentren ungehindert in die Reaktionslösung diffundieren, während sie bei den Zeolithen in den Poren eingeschlossen sind. Das durch gaschromatographische Auswertung der TK-katalysierten Filtrate erhaltene Produktspektrum entsprach jedoch dem der Zeolith-katalysierten Reaktion und ist

in Abbildung 4-12 dargestellt. An nicht modifiziertem Kieselgel erfolgte kein nennenswerter Umsatz von PA.

Die an TK erzielten Umsätze liegen deutlich über denen der Zeolith-katalysierten Reaktion, weiterhin auffällig ist eine höhere *o*-HAP Selektivität. Der größere Umsatz könnte zum einen auf eine größere Säurestärke, und zum anderen auf eine wesentlich geringer ausfallende Desaktivierung des Katalysators zurückgeführt werden. Dies wird anhand Abbildung 4-13 deutlich. Während sowohl beim Zeolith als auch beim TK direkt nach Katalysator-Zugabe bereits ein großer Teil der insgesamt abreagierenden Menge an Edukt umgesetzt wird, nimmt die Steigung der Umsatz-Zeit Kurve beim H-Beta in wesentlich größerem Maße ab. Dies läßt sich auf eine fehlende mikroporöse Struktur des TK zurückführen, so daß eine Desaktivierung durch Blockierung der Poren ausgeschlossen ist. Die fehlenden geometrischen Restriktionen und damit fehlende formselektive Eigenschaften erklären jedoch auch das geringe Verhältnis von 0,43:1 (vgl. H-Beta Si/Al=25 mit *p*-/*o*-HAP=0,76:1).

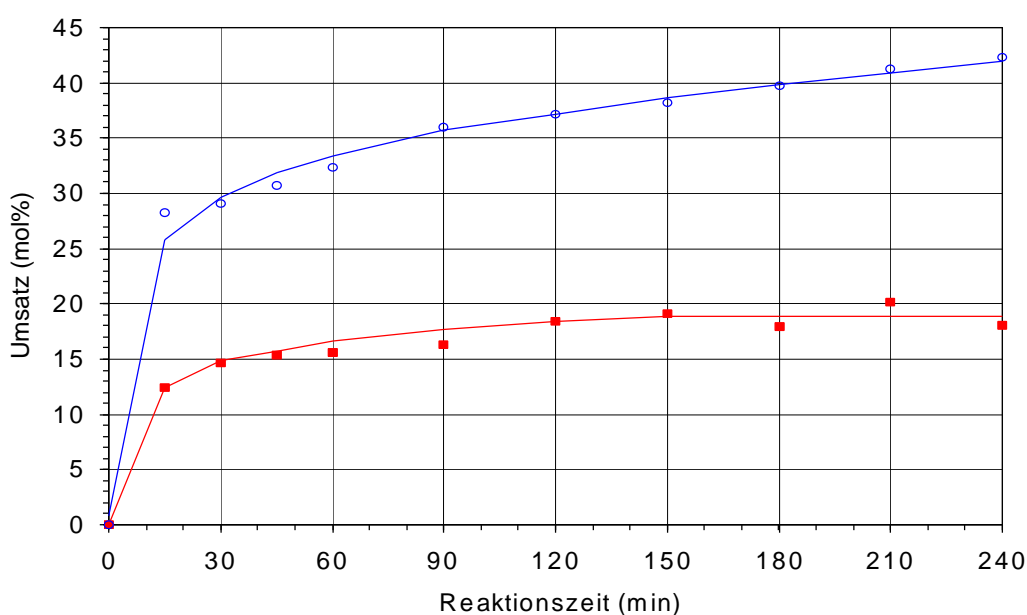


Abbildung 4-13: Verlauf des Umsatzes in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Zeolith- (■) und TK-katalysierter (○) Fries-Umlagerung.

Bei der großen Menge an gebildetem Phenol müßte nach dem in Kapitel 2.3.8 beschriebenen Reaktionsmechanismus eine äquivalente Menge an Acyliumionen, bzw. daraus ableitbarer Produkte vorhanden sein. Dies trifft jedoch nicht zu (s.

Abbildung 4-12), so daß dieser Umstand, zusätzlich zu der tiefbraunen Färbung des Filtrats als weiterer Hinweis auf die Bildung hochmolekularer Nebenprodukte gedeutet werden kann. Erwartungsgemäß konnten diese Verbindungen im Gaschromatographen jedoch nicht nachgewiesen werden. Ein Nachweis dieser Verbindungen gelang jedoch im Flüssigkeitschromatograph mit gekoppeltem UV/Vis-Spektrometer (High Performance Liquid Chromatography; HPLC). Neben allen im GC registrierten Verbindungen wurde ebenfalls eine Vielzahl anderer Substanzen vom UV/Vis-Spektrometer detektiert, wobei viele dieser Substanzen auch Strahlung aus dem sichtbaren Bereich des Lichts absorbieren. Anhand der Peakflächen konnte jedoch keine Aussage in Bezug auf die Menge der jeweiligen Produkte getroffen werden, da die benötigten Extinktionskoeffizienten der hochmolekularen Produkte nicht bekannt waren. Selbst eine Abschätzung wäre nicht aussagekräftig, da die Werte der Extinktionskoeffizienten im Gegensatz zu den Responsefaktoren beim Flammenionisations-Detektor (FID) des GCs um Größenordnungen auseinander liegen können. Es kann jedoch festgehalten werden, daß die Menge an gebildetem Nebenprodukt durchaus signifikant ist. Da diese Nebenprodukte jedoch nicht im GC detektiert werden konnten, geben die in Abbildung 4-12 dargestellten Ergebnisse lediglich Tendenzen wieder. Der Umsatz würde bei theoretischer Berücksichtigung der hochmolekularen Produkte weiter steigen, gleichzeitig nähmen die Selektivitäten der aufgeführten Produkte ab.

Im Gegensatz zu der Fries-Umlagerung an Zeolithen bildete sich bei der TK-katalysierten Reaktion Essigsäure in nicht mehr vernachlässigbaren Mengen, die Selektivität betrug nach 240-minütiger Reaktionszeit ca. 4 mol%. Da die Modifizierung des Kieselgels mit Trifluormethansulfonsäure in einem geschlossenen Kolben durchgeführt und TK direkt in die Reaktionslösung gegeben wurde, konnte während der Reaktion gebildetes Wasser (s. Abbildung 2-10) nicht abdampfen und wurde so mit in das Reaktionsgefäß überführt. Die Essigsäure konnte sich dann durch sauer katalysierte hydrolytische Spaltung des Esters bilden.

Mit Trifluormethansulfonsäure modifiziertes Kieselgel ist im Gegensatz zu Zeolithen aufgrund höherer Säurestärke zwar aktiver, aber gerade diese hohe Säurestärke sowie das Fehlen einer mikroporösen Struktur bedingen eine in Bezug auf das gewünschte Produkte deutlich geringere Selektivität. Des weiteren bilden sich in wesentlich höherem Maße hochmolekulare Nebenprodukte.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgabe dieser Arbeit war die Untersuchung der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an heterogenen Katalysatoren. Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsparameter variiert und deren Einfluß auf den Umsatz und die Selektivitäten der Reaktion ermittelt. Bevorzugtes Produkt war *p*-Hydroxyacetophenon.

Hauptprodukte waren stets Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon, weitere Produkte waren *p*- und *o*-Hydroxyacetophenon. Das *p*-/*o*-HAP Verhältnis lag in der Regel unter Eins.

In einem Vergleich unterschiedlicher Zeolithe erwies sich der H-Beta Zeolith mit Umsätzen von ca. 20% sowohl als aktivster als auch, in Bezug auf *p*-HAP, selektivster Katalysator. Ein Austausch der Protonen gegen Übergangsmetalle hatte eine Verringerung der Umsätze sowie des *p*-/*o*-HAP Verhältnisses zur Folge. Keine Auswirkungen zeigten sich hingegen bei einer Silanierung des H-Beta Zeoliths sowie der Variierung des Si/Al-Verhältnisses.

Ein grundsätzliches Problem dieser Reaktion stellt die schnell eintretende Desaktivierung des Katalysators dar, aufgrund derer die Umsätze nach 90-minütiger Reaktionszeit annähernd konstant sind. Eine nahezu vollständige Regenerierung der katalytischen Aktivität ist allerdings durch oxidative Behandlung des Zeoliths bei höherer Temperatur möglich.

Einen großen Einfluß auf die Reaktion hatte die Wahl des Lösungsmittels. Während im Vergleich zur lösungsmittelfrei durchgeführten Reaktion die Umsätze und *p*-/*o*-HAP Verhältnisse in unpolaren Lösungsmitteln sanken, konnte bei Verwendung des stark polaren Sulfolans ein deutlich höherer Umsatz von ca. 30% erzielt werden. Auch das *p*-/*o*-HAP Verhältnis lag mit 5,3:1 weit über den durchschnittlich erreichten Werten. Keine Reaktion fand in Lösungsmitteln mit lewisbasischen Eigenschaften wie z. B. DMSO und N-Methylpyrrolidon statt.

Reaktionskinetische Untersuchungen zur Ermittlung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts gestalteten sich aufgrund von Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionseffekten sowie auftretender Katalysatordesaktivierung als problematisch.

Als nicht-zeolithischer heterogener Katalysator wurde mit Trifluormethansulfonsäure modifiziertes Kieselgel verwendet. Zwar übertraf der an diesem Katalysator erreichte Umsatz mit ca. 40% deutlich den von Zeolithen, allerdings fiel das *p/o*-HAP Verhältnis mit 0,43:1 aufgrund fehlender formselektiver Eigenschaften geringer aus. Auch bildete sich eine wesentlich größere Anzahl nicht identifizierter Nebenprodukte.

Ein großes Problem der an Zeolithen katalysierten Fries-Umlagerung ist die schnell eintretende Desaktivierung aufgrund Blockierung der katalytisch aktiven Zentren. In weiteren Forschungsanstrengungen sollte sich daher primär mit einer möglichen Lösung dieses Problem beschäftigt werden. Ein guter Ansatz scheint der von Freese *et al.* [1] entwickelte Rieselbettreaktor zu sein, in dem eine kontinuierliche Extraktion des Katalysator während der Reaktion stattfindet. Sollte es gelingen, der frühzeitigen Katalysator-desaktivierung entgegenzuwirken, könnte die heterogen katalysierte Fries-Umlagerung eine Alternative zur homogen katalysierten Reaktion darstellen.



## 6 Literaturverzeichnis

- 1 U. Freese, F. Heinrich, F. Roessner, *Catal. Today* 49 (1999) 237.
- 2 J. Falbe, M. Regitz, CD Römpp Chemie Lexikon, Version 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- 3 Houben, Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, Band VII/2a, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, p. 379.
- 4 T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner-Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1995, p.137.
- 5 Y. Ogata, H. Tabuchi, *Tetrahedron* 20 (1964) 1661.
- 6 W. F. Kladnig, *Acta Cient. Venezolana* 26 (1975) 40.
- 7 L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* 20 (1986) 117.
- 8 J. Hagen, *Technische Katalyse eine Einführung*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996, p.243.
- 9 R. M. Barrer, *Pure & Appl. Chem.* 51 (1979) 1091.
- 10 J. M. Thomas, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, in: G.Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, p. 286.
- 11 G. Harvey, G. Binder, R. Prins, in: H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi, J. B. Nagy (Eds.), *Catalysis by Microporous Materials*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 94, Elsevier, Amsterdam, 1995, p. 397.
- 12 J. C. Jansen, E. J. Creyghton, S. L. Njo, H. van Koningsveld, H. van Bekkum, *Catal. Today* 38 (1997) 205.
- 13 W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, *Atlas of zeolite structure types*, 4<sup>th</sup> rev. Ed., Elsevier, London, 1996.
- 14 J. Weitkamp, S. Ernst, *Catal. Today* 19 (1994) 107.
- 15 S. M. Csicsery, *Zeolites* 4 (1984) 202.
- 16 J. C. van der Waal, *Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Zeolite Titanium Beta*, Delft University Press, Delft, 1998, p. 1.

- 17 J. A. Martens, W. Souverijns, W. van Rhijn, P. A. Jacobx, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogenous Catalysis*, Volume 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, p. 324.
- 18 W. Löwenstein, *Am. Miner.* 39 (1957) 92.
- 19 H. G. Karge, in: G. Öhlmann *et al.* (Eds.), *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 65, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 133.
- 20 H. G. Karge, in: T. Hattori, T. Yashima (Eds.), *Zeolites and Microporous Crystals*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 83, Elsevier, Tokyo, 1994, p. 135.
- 21 K. M. Dooley, G. L. Price, V. I. Kanazirev, V. I. Hart, *Catal. Today* 31 (1996) 305.
- 22 J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 2117.
- 23 G. H. Köhl, *J. Phys. Chem., Solids* 38 (1977) 1259.
- 24 Y. Pouilloux, N. S. Gnep, P. Magnoux, G. Perot, *J. Mol. Catal.* 40 (1987) 231.
- 25 Y. Pouilloux M. Guisnet, P. Magnoux *et al.*, in: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy (Eds.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Montreal 1992, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 543.
- 26 A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Appl. Catal. A: General* 123 (1995) 37.
- 27 C. S. Cundy, R. Higgins, S. A. M. Kibby, B. M. Lowe, R. M. Paton, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2281.
- 28 H. van Bekkum, A. J. Hoefnagel, M. A. van Koten, E. A. Gunnewegh, A. H. G. Vogt, H. W. Kouwenhoven, in: T. Hattori, T. Yashima (Eds.), *Zeolites and Microporous Crystals*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 83, Elsevier, Tokyo, 1994, p. 379.
- 29 A. Heidekum, M. A. Harmer, W. F. Hölderich, *J. Catal.* 176 (1998) 260.
- 30 F. Heinrich, Diplomarbeit, 1998, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.
- 31 M. Sasidharan, R. Kumar, in: H. Chon, S. K. Ihm, Y. S. Uh (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 105, Elsevier, Amsterdam, 1997, p. 1197.

- 32 G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, in: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy (Eds.), *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Zeolite Conference*, Montreal 1992, Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, p. 363.
- 33 Y. V. Subba Rao, S. J. Kulkarni, M. Subrahmanyam, A. V. Rama Rao, *Tetrahedron Lett.* 34 (1993) 7799.
- 34 Y. Pouilloux, J. P. Bodibo, I. Neves, M. Gubelmann, G. Perot, M. Guisnet, in: M. Guisnet et al. (Eds.), *Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals II*, Elsevier, Amsterdam, 1991, p. 513.
- 35 P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouche, N. S. Gnep, M. Guisnet, in: B. Delmon, G. F. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 34, Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 317.
- 36 D. Rohan, C. Canaff, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Mol. Catal. A: General* 129 (1998) 69.
- 37 E. G. Derouane, C. J. Dillon, D. Bethell, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.* 187 (1999) 209.
- 38 K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Mol. Catal. A: General* 109 (1996) 177.
- 39 S. Kobayashi, M. Moriwaki, I. Hachiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 267.
- 40 M. G. Clerici, C. Perego, A. de Angelis, US Patent 5,571,762 (1996).
- 41 F. Jayat, M. J. Sabater Picot, D. Rohan, M. Guisnet, in: H. U. Blaser, A. Baiker, R. Prins (Eds.), *Heterogenous Catalysis and Fine Chemicals IV*, Elsevier, Amsterdam, 1997, p. 91.
- 42 H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, Hirzel, Stuttgart, 1998, p. 270.
- 43 Spagnol, Gilbert, *Alby, Ind. Chem. Libr.* 8 (1996) 29.
- 44 Computerprogramm Titan, Version 1.0, Wavefunction Inc., Schrödinger Inc., 1999.
- 45 Z. Donle, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 14 (1931) 326.
- 46 A. N. Fedotov, I. P. Gol'dshtein, E. S. Isaeva, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* 70 (1996) 1315.
- 47 Curran, *J. Amer. Chem. Soc.* 67 (1945) 1835.
- 48 Rogers *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1790.

- 49 F. Heinrich, E. Löffler, F. Roessner, Book of Abstracts, 11th German Zeolite Meeting, University of Stuttgart, 1999.
- 50 G. Emig, E. Klemm, Gezielte Modifizierung von Zeolithen mit CVD-Methoden, DFG-Einzelantrag zur Gewährung einer Sachbeihilfe, Neuantrag, November 1995.
- 51 D. Nurok *et al.*, Anal. Chem. 67 (1995) 4423.
- 52 Hassel, Naeshagen, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 12 (1931) 79.
- 53 Calderwood, Smyth, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 1295.
- 54 G. V. Tarasova *et al.*, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) 60 (1986) 1096.
- 55 Pankaj, Gopal, Ram, Indian J. Chem. Sect. A 21 (1982) 404.
- 56 K. Remerle, J. B. F. N. Engberts, J. Phys. Chem. 87 (1983) 5449.
- 57 S. B. Bulgarevich *et al.*, Russ. J. Gen. Chem. 63 (1993) 379.
- 58 Computerprogramm Origin, Version 6.0, Microcal Software, Inc., 1999.

## 7 Anhang

Zusammenstellung der ausgewerteten Meßergebnisse. Die Balken-Diagramme (s. Kapitel 4) wurden anhand von Werten erstellt, die durch anlegen einer Ausgleichskurve durch die Meßwerte erhalten wurden.

### Zeolith-Strukturen

*Tabelle 7-1:* Strukturtyp [13] und Porendurchmesser [13] einiger in der Arbeit erwähnter und verwendeter Zeolithe.

<b>Zeolith</b>	<b>Strukturtyp</b>	<b>Porendurchmesser (Å)</b>
H-ZSM-5	MFI	5,3 x 5,6 [010]* 5,1 x 5,5 [100]
H-Beta	BEA	7,6 x 6,4 [001] 5,5 x 5,5 [100]
H-Nu-10	TON	4,4 x 5,5 [001]
H-Y	FAU	7,4 x 7,4 [111]
USH-Y	<u>Ultra stable H-Y</u> ; ein durch steaming stabilisierter H-Y, Struktur entspricht der des unbehandelten H-Y.	

\* Millersche Indizes; Indexkombination zur eindeutigen Lagebeschreibung von Gitterebenen [2].

### Zu Kapitel 3.5.2: Produktspektrum

*Tabelle 7-2:* Umsätze und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90); erster Vergleichsversuch.

<b>Reaktionszeit (min)</b>	<b>Umsatz PA (mol%)</b>	<b>Selektivität Phenol (mol%)</b>	<b>Selektivität o-HAP (mol%)</b>	<b>Selektivität p-HAP (mol%)</b>	<b>Selektivität p-AAP (mol%)</b>
0	0	0	0	0	0
15	6,0	55,2	9,4	5,0	29,3
30	13,4	48,3	14,1	8,5	28,3
45	16,1	44,1	15,5	10,5	29,1
60	16,3	45,7	16,1	9,9	27,5
90	16,9	44,0	16,7	10,8	27,8
120	17,0	43,9	17,5	10,6	27,2
150	16,1	47,8	16,9	9,2	25,3
180	17,6	43,2	17,8	10,7	27,5
210	17,8	42,8	18,4	10,0	28,0
240	17,6	44,0	18,5	9,7	27,0

*Tabelle 7-3:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90); zweiter Vergleichsversuch.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0	0	0	0	0
15	3,8	66,0	7,1	3,0	23,0
30	13,6	45,5	14,1	8,6	30,9
45	15,6	45,4	14,7	10,2	28,9
60	16,4	44,3	16,1	10,6	28,2
90	17,9	42,5	15,8	12,1	28,9
120	16,7	46,6	18,0	9,4	25,3
150	17,8	43,5	17,4	10,8	27,5
180	18,1	42,5	17,7	10,4	28,6
210	17,1	43,5	18,9	9,4	27,4
240	18,3	42,9	18,7	10,3	27,3

### Zu Kapitel 3.5.3: Ermittlung des optimalen Elutionsmittels

*Tabelle 7-4:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) nach 240 minütiger Reaktionszeit; Verwendung unterschiedlicher Elutionsmittel.

Lösungsmittel	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
Aceton 1ml	18,6	41,0	18,4	10,4	29,3
Aceton 2ml	17,4	43,2	19,2	9,6	27,2
Dichlormethan 1ml	12,3	40,7	29,9	0,4	28,2
Dichlormethan 2ml	16,0	44,9	22,5	2,0	29,7
Isopropanol 1ml	18,8	40,8	18,5	10,1	29,7
Isopropanol 2ml	19,0	40,8	18,6	10,7	29,1
Anisol 1ml	18,3	42,0	19,6	6,4	31,2
Anisol 2ml	19,6	39,2	18,0	10,7	31,2
MTBE 1ml	17,9	42,8	19,2	9,5	27,7
MTBE 2ml	17,8	42,7	18,9	9,4	28,2
Papierfilter	19,0	40,7	18,4	10,9	29,1

**Zu Kapitel 4.2: Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren**

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) s. Tabelle 7-3.

*Tabelle 7-5: Umsatz und Selektivitäten am Al/Si Penta SM27 (H-ZSM-5 Si/Al=27).*

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,9	100,0	0,0	0,0	0,0
30	1,1	100,0	0,0	0,0	0,0
45	1,3	96,0	2,3	0,0	1,6
60	1,3	95,6	2,8	0,0	1,7
90	1,4	94,0	3,4	0,0	2,6
120	1,5	93,1	3,9	0,0	3,0
150	1,5	92,0	4,3	0,0	3,7
180	1,6	90,9	4,7	0,0	4,4
210	1,6	90,7	4,9	0,0	4,4
240	1,6	89,9	5,2	0,0	4,9

*Tabelle 7-6: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Pentasil (H-ZSM-5 Si/Al=k. A.).*

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	1,2	100,0	0,0	0,0	0,0
30	1,9	79,6	7,2	0,0	11,7
45	2,3	72,9	10,3	0,0	15,1
60	2,8	68,2	11,5	0,0	18,3
90	3,6	61,3	13,3	2,2	21,3
120	4,3	57,3	14,6	2,7	23,4
150	4,9	55,2	15,6	2,9	24,3
180	5,2	55,4	17,0	2,3	23,5
210	6,0	51,8	17,3	3,3	25,8
240	6,5	51,2	18,0	3,5	25,6

*Tabelle 7-7: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Y (Si/Al=k. A.).*

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	4,4	72,7	8,5	1,4	17,4
30	6,0	70,2	10,4	1,9	16,6
45	6,8	64,4	11,9	1,7	21,0
60	7,1	64,9	11,5	2,4	20,2
90	7,4	64,7	12,4	1,6	20,4
120	7,4	62,3	12,9	2,1	21,8
150	7,7	62,8	12,0	2,8	21,5
180	8,0	62,2	12,6	2,8	21,6
210	7,9	63,2	11,7	2,9	21,4
240	8,1	64,6	11,6	2,9	20,2

### Zu Kapitel 4.3: H-Beta Zeolithe mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) s. Tabelle 7-3.

Tabelle 7–8: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0	0	0	0	0
15	6,8	55,4	7,1	4,9	32,0
30	15,0	48,1	13,0	8,5	29,6
45	16,6	50,7	14,6	8,9	25,3
60	18,7	46,0	15,6	10,3	27,5
90	19,5	47,1	17,0	9,6	25,7
120	19,6	48,2	17,2	9,4	24,6
150	20,8	45,8	17,7	9,9	25,9
180	21,4	45,3	18,0	10,5	25,6
210	21,2	45,1	18,6	10,0	25,7
240	22,0	45,5	18,5	10,6	24,8

Tabelle 7–9: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=150).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	6,6	55,6	6,5	4,2	33,0
30	16,6	47,3	9,8	10,3	32,1
45	17,4	46,8	10,9	10,8	31,0
60	18,0	46,6	11,4	10,8	30,7
90	18,3	45,6	12,9	10,7	30,3
120	18,5	45,9	13,9	10,3	29,3
150	18,7	45,2	14,6	10,6	28,9
180	19,6	43,3	15,5	10,2	30,2
210	20,2	41,7	16,2	11,2	30,2
240	19,9	42,6	16,7	10,7	29,3

Tabelle 7–10: Umsatz und Selektivitäten am bei 813 K für 2,5 h bei 100 Torr im Stickstoffstrom dealuminerten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	7,7	53,3	7,8	5,8	32,4
30	13,6	48,7	12,0	8,0	30,7
45	15,5	48,8	13,3	8,9	28,4
60	16,4	48,1	14,1	8,9	28,3
90	16,8	50,1	15,1	8,2	25,9
120	18,4	45,9	15,8	9,2	28,3
150	18,3	46,8	16,3	8,9	27,4
180	19,5	44,5	16,4	9,9	28,6
210	18,4	47,7	17,3	8,4	26,0
240	19,4	45,7	17,4	8,7	27,6



### Zu Kapitel 4.4: Durch CVD-Verfahren modifizierte H-Beta Zeolithe

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) s. Tabelle 7-3.

*Tabelle 7-11:* Umsatz und Selektivitäten am bei 373 K silanierten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	9,0	54,6	10,6	6,3	27,8
30	14,6	47,9	13,9	9,4	28,1
45	15,1	50,0	14,0	9,4	25,9
60	17,1	44,9	14,4	11,5	28,5
90	16,8	47,4	15,1	10,8	26,0
120	18,2	41,3	15,6	12,2	30,0
150	18,8	41,3	15,9	12,6	29,5
180	18,0	44,7	17,1	10,2	27,3
210	17,8	44,4	17,5	10,4	27,0
240	18,4	42,7	17,4	10,6	28,5

*Tabelle 7-12:* Umsatz und Selektivitäten am bei 573 K silanierten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	5,6	58,2	7,9	5,5	27,5
30	12,0	48,2	12,3	8,2	30,6
45	13,8	47,2	13,4	9,6	29,0
60	14,9	44,7	13,5	10,6	30,5
90	14,9	47,1	14,1	10,0	28,1
120	14,5	48,5	15,0	8,8	26,9
150	15,5	44,6	16,1	9,8	28,8
180	15,9	44,8	16,4	9,6	28,4
210	16,5	43,1	16,0	10,5	29,6
240	16,2	43,8	17,2	9,2	28,9

### Zu Kapitel 4.5: Metallkation-ausgetauschte Zeolith

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) s. Tabelle 7-3.

*Tabelle 7-13:* Umsatz und Selektivitäten am mit 2 Gew.% NaCl ausgetauschten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	2,5	79,4	4,1	3,4	13,1
30	10,0	47,9	13,4	7,8	29,9
45	11,3	47,6	14,7	8,4	28,4
60	11,5	48,9	15,0	8,6	26,6
90	13,0	43,4	15,6	9,8	30,2
120	12,8	45,2	16,5	8,9	28,3
150	13,1	44,7	16,9	8,7	28,6
180	13,3	44,4	17,1	8,7	28,7
210	13,5	44,7	17,0	8,9	28,4
240	13,9	44,5	17,3	9,1	28,1

*Tabelle 7-14:* Umsatz und Selektivitäten am mit 6 Gew.% NaCl ausgetauschten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0	0	0	0	0
15	3,3	71,0	6,4	2,1	19,5
30	7,5	53,9	12,6	5,3	27,1
45	9,5	48,5	13,8	7,1	29,4
60	9,9	47,9	14,5	7,5	28,9
90	10,2	48,3	15,0	7,6	27,9
120	10,7	46,7	15,4	7,6	29,1
150	10,5	47,5	16,2	7,3	27,8
180	10,7	47,6	16,1	7,4	27,8
210	10,8	47,0	16,3	7,3	28,2
240	10,7	47,2	16,8	7,3	27,6

*Tabelle 7-15:* Umsatz und Selektivitäten am bei 1073 K für 3h kalzinierten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	2,4	76,0	3,4	1,5	19,1
30	6,3	56,1	7,4	4,6	31,1
45	7,4	55,5	8,6	3,7	31,5
60	7,9	54,8	8,9	4,5	31,0
90	9,0	52,8	9,9	5,0	31,5
120	9,6	51,2	10,3	5,1	32,6
150	9,9	51,6	10,7	5,1	31,8
180	10,2	51,1	11,0	4,7	32,4
210	9,8	54,6	11,1	4,9	28,7
240	10,6	51,6	11,6	5,2	30,9

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation) s. Tabelle 7-8.

*Tabelle 7–16:* Umsatz und Selektivitäten am mit 1,5 Gew.% ZnO ausgetauschten Zeolith H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	3,8	70,3	4,0	2,7	23,0
30	8,2	58,1	11,7	4,1	25,3
45	10,4	52,3	13,2	5,7	27,9
60	11,7	50,5	13,8	6,1	28,8
90	11,8	52,7	16,0	5,1	25,4
120	11,6	57,2	15,9	4,3	21,9
150	13,1	51,4	17,2	5,6	25,1
180	13,6	51,6	17,3	5,9	24,4
210	13,8	52,2	17,0	6,2	23,8
240	14,3	49,8	17,4	6,7	25,3

*Tabelle 7–17:* Umsatz und Selektivitäten am mit 3 Gew.% ZnO ausgetauschten Zeolith H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	3,3	75,8	3,1	2,1	19,0
30	5,8	62,3	8,5	3,5	24,9
45	6,2	61,6	9,7	2,3	25,4
60	6,8	60,4	11,1	2,7	24,9
90	7,6	57,7	12,1	3,2	26,1
120	7,4	63,9	12,3	2,0	21,0
150	8,3	58,8	12,7	3,4	24,3
180	8,3	59,1	13,0	3,0	24,2
210	8,4	63,3	12,2	2,9	20,9
240	8,5	63,6	11,6	3,4	20,8

*Tabelle 7–18:* Umsatz und Selektivitäten am mit 3 Gew.% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausgetauschten Zeolith H-Beta (Si/Al=25; The PQ Corporation).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	2,4	72,9	4,2	1,7	21,2
30	6,6	53,8	11,3	4,2	29,5
45	8,4	48,7	12,8	5,1	32,1
60	9,2	47,9	14,0	5,4	31,4
90	9,8	49,1	15,1	4,7	29,9
120	10,4	47,1	16,0	5,1	30,5
150	10,7	46,5	16,4	5,1	30,7
180	10,6	47,8	17,0	5,0	28,9
210	11,0	47,1	17,2	5,1	29,4
240	11,3	46,3	17,2	5,2	30,1

### Zu Kapitel 4.6: Regenerierung desaktivierter Katalysatoren

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=90) s. Tabelle 7-3.

*Tabelle 7-19:* Umsatz und Selektivitäten am mit frischem PA regenerierten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	1,7	68,1	11,3	2,6	18,1
15	2,0	67,5	11,0	3,6	17,9
30	2,0	68,8	11,7	2,5	17,0
45	2,1	66,6	13,3	2,4	17,8
60	2,1	65,1	14,3	2,6	18,1
90	2,4	61,5	15,7	3,0	18,6
120	2,5	58,7	17,3	3,8	18,8
150	2,6	58,4	18,5	3,0	18,5
180	2,7	57,9	19,6	3,1	17,7
210	2,7	58,4	20,4	3,2	16,2
240	2,9	55,4	21,8	3,2	17,6

*Tabelle 7-20:* Umsatz und Selektivitäten am mit Toluol gewaschenen Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0
15	1,3	100,0	0,0	0,0	0,0
30	1,4	92,8	5,4	0,0	1,7
45	1,5	90,8	6,5	0,0	2,7
60	1,5	87,4	8,8	0,0	3,7
90	1,7	84,7	11,2	0,0	4,1
120	1,8	80,2	14,2	0,0	5,6
150	2,0	75,6	15,6	1,5	6,0
180	2,1	72,0	17,2	2,4	6,9
210	2,1	70,8	18,5	2,0	7,1
240	2,2	68,8	20,3	1,8	7,2

*Tabelle 7-21:* Umsatz und Selektivitäten am durch Kalzinierung bei 773 K in Raumluft regenerierten Zeolith H-Beta (Si/Al=90).

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	4,5	57,6	8,1	3,1	29,9
30	10,6	47,3	12,7	7,5	31,5
45	11,5	45,9	13,7	7,5	31,8
60	12,0	46,9	14,1	8,0	30,0
90	13,3	42,8	14,8	9,6	31,8
120	13,0	43,7	15,8	8,3	31,3
150	13,9	41,9	15,6	9,0	32,4
180	13,7	42,9	16,5	8,5	31,1
210	12,9	46,7	16,4	7,9	28,0
240	14,3	41,4	16,7	9,1	31,7

### Zu Kapitel 4.7: Kinetische Untersuchungen

*Tabelle 7–22:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=424 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,6	58,7	4,3	4,3	32,3
20	5,5	62,7	5,7	3,9	27,7
30	7,3	54,1	5,7	6,2	33,7
40	8,4	53,2	6,0	7,3	33,2
50	9,3	52,3	6,3	7,8	33,4
60	9,8	52,4	6,5	8,2	32,7
70	10,3	52,3	6,6	8,5	32,2
80	10,9	51,9	6,9	9,1	31,9
90	11,5	50,8	7,0	9,5	32,4

*Tabelle 7–23:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=430 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	4,9	64,0	5,5	3,2	27,2
20	7,9	53,0	6,0	6,5	34,2
30	9,2	53,1	6,5	7,5	32,5
40	10,5	50,0	6,8	9,0	33,8
50	11,3	50,5	7,2	8,7	33,3
60	12,1	49,7	7,4	9,4	33,1
70	12,6	50,2	7,6	10,3	31,6

*Tabelle 7–24:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=433 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	5,7	56,7	5,5	4,7	32,7
20	7,9	53,5	6,4	6,5	33,2
30	8,5	58,2	7,7	5,7	28,1
40	10,6	51,2	7,2	8,5	32,8
50	11,6	50,1	7,5	9,2	32,9
60	12,0	50,4	7,9	9,0	32,8
70	12,9	50,3	8,1	9,2	32,1
80	13,3	49,9	8,3	10,0	31,5
90	13,6	50,4	8,7	9,2	31,4

*Tabelle 7–25:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=443 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	7,9	53,7	6,8	5,8	33,3
20	10,6	51,2	7,6	8,3	32,5
30	12,2	50,5	8,3	9,0	31,8
40	13,6	49,4	8,7	9,7	31,9
50	14,6	48,9	9,0	10,5	31,3
60	14,8	50,2	9,3	10,3	29,8
70	15,8	48,0	9,5	11,5	30,7
80	14,5	55,3	10,7	8,4	25,3
90	16,9	47,3	9,7	12,5	30,2

*Tabelle 7–26:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=452 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	9,7	51,2	8,0	6,4	33,9
20	11,0	57,4	9,9	6,1	26,2
30	13,6	52,2	10,4	7,4	29,6
40	15,5	47,9	10,3	9,5	31,9
50	16,2	48,1	10,6	10,2	30,6
60	17,0	47,2	10,8	10,4	31,2
70	17,8	46,3	10,9	11,6	30,7
80	17,7	48,2	11,4	10,1	29,9
90	16,4	53,4	13,0	8,6	24,7

*Tabelle 7–27:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG), Reaktionstemperatur T=462 K.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	12,1	49,4	9,8	8,3	31,9
20	15,1	47,0	10,8	9,0	32,6
30	16,4	46,5	11,6	10,4	31,0
40	16,7	48,5	12,4	8,9	29,7
50	17,6	47,7	12,4	10,4	29,1
60	18,3	46,9	12,9	10,6	29,1
70	17,3	50,9	14,5	8,3	25,9
80	16,8	53,5	15,1	7,7	23,2
90	19,3	46,3	13,5	11,1	28,6

### Zu Kapitel 4.8: Einfluß unterschiedlicher Lösungsmittel auf die Fries-Umlagerung

Tabelle 7–28: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) ohne Lösungsmittel.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	12,5	48,5	9,3	9,0	32,8
30	14,7	47,3	10,2	10,5	31,5
45	15,3	50,8	11,6	8,1	29,0
60	15,6	52,0	11,9	9,2	26,5
90	16,3	54,2	13,4	7,8	24,2
120	18,4	48,4	12,6	11,4	27,2
150	19,1	48,0	12,7	11,2	27,6
180	17,9	53,0	14,0	9,6	23,1
210	20,1	46,3	13,5	12,0	27,8
240	18,0	54,2	14,4	9,5	21,5

Tabelle 7–29: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Dekalin.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	2,2	100,0	0,0	0,0	0,0
15	5,9	53,4	15,3	4,3	27,0
30	7,4	54,1	18,6	3,3	24,1
45	9,0	49,5	18,1	5,4	27,0
60	10,0	48,0	19,5	5,9	26,6
90	11,2	47,5	19,4	6,2	26,5
120	12,2	46,7	20,6	6,5	26,2
150	12,6	47,0	20,8	6,1	26,1
180	13,1	47,0	21,0	6,1	25,9
210	13,5	46,6	21,8	5,6	26,0
240	14,2	45,5	21,8	7,0	25,7

Tabelle 7–30: Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in 1,2,4-Trichlorbenzol.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0
15	9,1	50,7	12,3	5,0	32,0
30	12,1	48,3	13,4	6,6	31,3
45	13,7	49,3	13,9	7,5	28,9
60	14,9	48,5	14,4	7,9	28,8
90	16,5	45,9	15,2	8,8	29,7
120	17,6	44,8	15,6	10,1	29,1
150	17,1	49,6	16,1	8,6	25,3
180	18,2	47,3	16,2	9,1	27,0
210	17,6	50,1	17,2	8,3	24,0
240	19,1	45,1	17,0	10,1	27,5

*Tabelle 7–31:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Benzophenon.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0
15	6,6	57,2	9,7	3,5	29,6
30	10,1	50,2	10,7	6,7	31,7
45	12,5	48,9	11,7	8,1	30,7
60	13,8	47,4	12,1	9,2	30,8
90	16,0	46,6	12,6	10,4	29,9
120	17,1	47,3	13,2	10,5	28,5
150	18,5	46,0	13,5	11,5	28,6
180	19,2	44,9	13,5	12,1	29,0
210	19,5	46,3	14,1	11,5	27,7
240	20,3	45,3	14,3	12,0	28,0

*Tabelle 7–32:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Nitrobenzol.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	12,4	49,1	13,0	7,1	30,2
30	15,4	47,5	13,9	8,2	30,0
45	17,1	47,9	14,4	9,4	28,0
60	18,8	46,2	14,7	10,2	28,6
90	20,5	44,4	15,2	11,4	28,6
120	21,1	45,4	15,5	11,6	27,1
150	21,4	45,6	16,5	11,1	26,4
180	22,0	44,5	16,6	11,2	27,3
210	22,2	45,6	16,4	11,2	26,4
240	22,8	44,2	16,8	11,5	27,1

*Tabelle 7–33:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Sulfolan.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	1,2	100,0	0,0	0,0	0,0
15	9,5	60,2	2,7	7,2	29,9
30	13,8	52,9	3,0	11,3	32,9
45	17,7	50,2	3,1	14,7	31,8
60	17,3	56,2	3,8	12,0	28,0
90	23,0	47,9	3,4	17,1	31,6
120	22,4	53,0	4,1	15,0	27,9
150	26,5	46,6	3,8	19,7	29,7
180	27,9	45,5	3,8	21,3	29,2
210	28,5	46,0	4,0	21,1	28,7
240	28,8	46,3	4,1	21,4	28,1



*Tabelle 7–34:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Dimethylsulfon.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0
15	14,3	49,8	3,2	11,4	35,6
30	19,0	46,1	3,6	15,6	34,5
45	21,5	45,3	3,8	17,4	33,2
60	20,8	50,9	4,7	14,8	29,5
90	26,4	43,0	4,3	20,0	32,4
120	28,0	42,6	4,6	21,7	30,9
150	30,3	41,0	4,7	22,8	31,2
180	29,6	42,6	5,0	22,5	29,6
210	29,2	44,7	5,4	20,4	29,3
240	25,5	51,3	6,5	17,3	24,6

*Tabelle 7–35:* Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) in Diphenylsulfon.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,8	100,0	0,0	0,0	0,0
15	9,6	53,9	9,4	6,7	29,4
30	12,6	50,5	10,4	8,4	30,0
45	14,2	50,4	11,3	9,0	28,7
60	14,5	52,2	12,3	8,3	26,7
90	16,0	50,5	12,6	9,0	27,5
120	17,5	47,6	12,6	11,4	27,9
150	17,9	48,3	13,2	10,6	27,4
180	16,4	54,5	14,8	8,0	22,4
210	19,2	46,3	13,6	11,7	27,8
240	18,1	50,8	14,7	9,3	24,7

### Zu Kapitel 4.9: Fries-Umlagerung an Triflat-modifiziertem Kieselgel

Umsatz und Selektivitäten am Zeolith H-Beta (Si/Al=25; Süd-Chemie AG) s. Tabelle 7-28.

Tabelle 7-36: Umsatz und Selektivitäten an mit Trifluormethansulfonsäure modifiziertem Kieselgel.

Reaktionszeit (min)	Umsatz PA (mol%)	Selektivität Phenol (mol%)	Selektivität o-HAP (mol%)	Selektivität Essigsäure (mol%)	Selektivität p-HAP (mol%)	Selektivität p-AAP (mol%)
0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	28,3	52,1	23,0	3,6	9,6	11,7
30	29,1	54,9	22,0	8,7	6,9	7,6
45	30,7	55,4	23,6	2,8	8,2	10,0
60	32,4	55,5	22,6	3,9	8,5	9,6
90	35,9	52,9	22,0	3,0	12,1	10,0
120	37,2	56,6	21,7	3,6	10,2	7,9
150	38,2	58,3	22,7	2,7	9,2	7,0
180	39,8	58,8	21,8	3,9	9,0	6,5
210	41,2	60,5	21,8	3,9	8,0	5,8
240	42,3	60,2	21,7	3,6	8,9	5,6

### Zu Kapitel 4.7: Kinetische Untersuchungen

#### Auswertung der Umsatz-Zeit Kurven nach der Integral-Methode

Die Integral-Methode stellt eine Möglichkeit zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten anhand von Umsatz-Zeit Kurven dar. Die unterschiedlichen Edukt-Konzentrationen Edukt werden in das integrierte Geschwindigkeitsgesetz n-ter Ordnung eingesetzt (s. Gleichung 7-1) und gegen die jeweilige Reaktionszeit aufgetragen. Anschließend wird die Ordnung so lange variiert, bis sich eine lineare Abhängigkeit der Wertepaare ergibt. Die Steigung der Gerade entspricht der Geschwindigkeitskonstante k.

$$(1/[A]_t)^{n-1} - (1/[A]_0)^{n-1} = (n-1) \cdot k \cdot t \quad \text{Gleichung 7-1}$$

- mit
- n = Reaktionsordnung ( $n \geq 2$ )
  - $[A]_t$  = Konzentration an Edukt zum Zeitpunkt t
  - $[A]_0$  = Konzentration an Edukt zum Zeitpunkt t=0

Abbildung 7-1 verdeutlicht die Integral-Methode. Die Werte für die Konzentration wurden der Umsatz-Zeit Kurve bei einer Reaktionstemperatur von 433 K entnommen. Die Werte bei einer Reaktionszeit von 80 und 90 min wurden aufgrund der stark ausgeprägten Katalysatordeaktivierung nicht mit in die Auswertung einbezogen. Die Werte zu Reaktionsbeginn wurden ebenfalls nicht berücksichtigt, da die Wertepaare ansonsten erst bei einer Reaktionsordnung weit über 20 auf einer Gerade lägen.

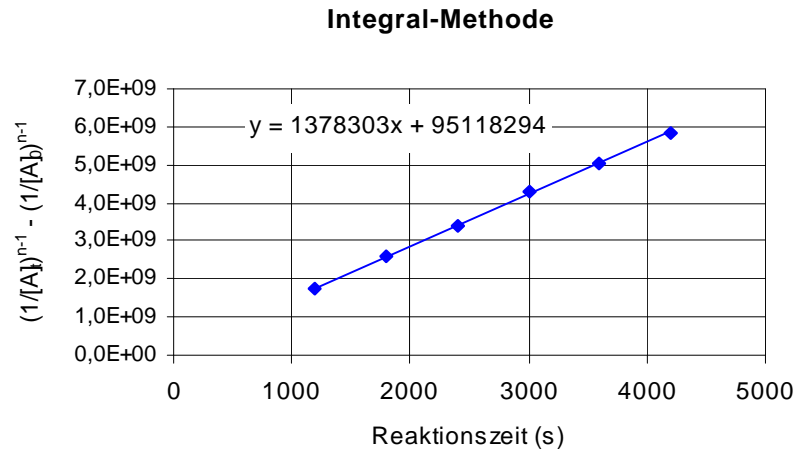


Abbildung 7-1: Anwendung der Integralmethode; die Reaktionsordnung beträgt 20.

Nach dem gleichen Prinzip wurden auch die Geschwindigkeitskonstanten (s. Tabelle 7-37) der bei einer Reaktionstemperatur von 424 K, 430 K, 443 K, 452 K und 462 K durchgeführten Reaktionen bestimmt.

Anhand der Geschwindigkeitskonstanten wurde ein Arrhenius-Diagramm erstellt (s. Abbildung 7-2), der Wert  $k$  bei 462 K wurde als Ausreißer betrachtet und nicht mit in den Plot aufgenommen.

Tabelle 7-37: Wertetabelle für das Arrhenius-Diagramm.

Temperatur (K)	Geschw.konst. $k$	$1/T$ (1/K)	$\ln k$
424,16	6,9E+05	2,358E-03	13,44
429,66	1,3E+06	2,327E-03	14,04
433,16	1,4E+06	2,309E-03	14,14
443,16	2,9E+06	2,257E-03	14,87
451,16	4,5E+06	2,217E-03	15,32
462,16	3,9E+17	2,164E-03	40,52

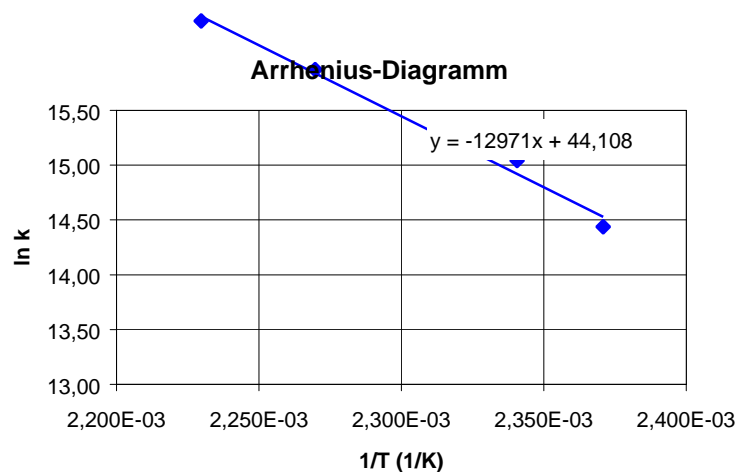


Abbildung 7-2: Arrhenius-Diagramm

Anhand der Steigung läßt sich die Aktivierungsenergie berechnen, welche beträgt 107,84 kJ/mol beträgt.

*Auswertung der Umsatz-Zeit Kurven nach der Differential—Methode*

In diese Auswertung gingen aufgrund der schnell eintretenden Katalysatordeaktivierung lediglich die Meßwerte bei einer Reaktionszeit von 10 und 20 Minuten ein. Durch diese Meßpunkte wurde mit Hilfe des Computerprogramms „Origin“ [58] eine mit erster Ordnung exponentiell abnehmende Kurve gelegt (s. Gleichung 7-2).

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{-(x-x_0)/t_1} \quad \text{Gleichung 7-2}$$

Die Parameter  $y_0$ ,  $A_1$  und  $t_1$  variierten je nach vorgelegten Wertepaaren;  $x_0 = 0$ . Die Steigung der Tangente gibt die zum jeweiligen Zeitpunkt herrschende Reaktionsgeschwindigkeit an. Die in Gleichung 7-3 angegebene Formel stellt die erste Ableitung der Gleichung 7-2 dar, anhand derer die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet werden kann.

$$y = A_1 \cdot (1/t_1) \cdot e^{-(x-x_0)/t_1} \quad \text{Gleichung 7-3}$$

Werden die natürlichen Logarithmen der berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die natürlichen Logarithmen der jeweiligen Konzentrationen an Edukt aufgetragen, so sollte eine Gerade resultieren deren Ordinatenachsenabschnitt dem natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante  $k$  (s. Gleichung 7-4; Werte für  $k$  s. Tabelle 7-38) entspricht.

$$(d[A]/dt) = k \cdot [A]^n \quad \text{Gleichung 7-4a}$$

$$\ln (d[A]/dt) = \ln k + n \ln [A] \quad \text{Gleichung 7-4b}$$

*Tabelle 7–38: Logarithmierte Geschwindigkeitskonstanten bei der entsprechenden Reaktionstemperatur.*

Temperatur (K)	ln k
424,16	10,753
429,66	2,374
433,16	7,588
443,16	3,958
451,16	1,637
462,16	2,388

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

Oldenburg, 14. März 2000

Alexander Winkler