



Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

**Reaktionskinetische Untersuchungen
zur metallkatalysierten Aminierung
von Ethylenglykol in der flüssigen
Phase**

vorgelegt von Carsten Wolfgang Ihmels

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

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

Kapstadt, 17. März 2000

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 10. Juni 1999 bis zum 17. März 2000 im Department of Chemical Engineering der Universität Kapstadt, in Kooperation mit dem Institut für Technische Chemie II des Fachbereiches Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Für die Überlassung des Themas, für die Vermittlung in die „Catalysis Unit“ am Department of Chemical Engineering der Universität Kapstadt, sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner recht herzlich danken.

Ferner gilt mein Dank Herrn Privatdozent Dr. Brehm für die Bereitschaft, die Arbeit zu begutachten.

Mein Dank gilt Dr. Michael Claeys, A/Prof. Eric van Steen und auch allen anderen Mitarbeitern des Department of Chemical Engineering der Universität von Kapstadt und des Instituts für Technische Chemie II des Fachbereiches Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Dipl.-Chem. Walter Böhringer für die intensive Betreuung und die zahlreichen, tiefeschürfenden Diskussionen während der Schlußphase der Arbeit.

Vor allen anderen aber möchte ich hier meinen Eltern meine tiefe Dankbarkeit zum Ausdruck bringen, weil sie mir das Studium der Chemie ermöglicht und mich in jeder Beziehung unterstützt haben.

Vielen Dank !

Carsten Ihmels

Kapstadt, am 17. März 2000

Verzeichnis der Abkürzungen

EG	Ethylenglykol	$\text{HO-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$
EDA	Ethylendiamin	$\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-NH}_2$
MEA	Monoethanolamin	$\text{H}_2\text{N-C}_2\text{H}_4\text{-OH}$
DEA	Diethanolamin	$\text{HN(C}_2\text{H}_4\text{-OH)}_2$
TEA	Triethanolamin	$\text{N(C}_2\text{H}_4\text{-OH)}_3$

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abkürzungen

1.	Einleitung	1
2.	Literaturübersicht	4
2.1	Aminierung von Monoalkoholen	5
2.1.1	Industrielle Applikationen	5
2.1.2	Reaktionsmechanismus der Dehydroaminierung	6
2.1.3	Neben- und Folgeprodukte	7
2.1.3.1	Folgeprodukte	7
2.1.3.2	Disproportionierungsreaktionen	8
2.1.3.3	Dehydrierte, ungesättigte Zwischen- und deren Folgeprodukte	10
2.1.3.3.1	Aldehyde, Enamine, Imine	10
2.1.3.3.2	Nitrilbildung	10
2.1.3.3.3	Carbonyladdition/-kondensation	11
2.1.3.4	Fragmentierungsreaktionen	11
2.1.4	Katalysatoren und Katalysatordeaktivierung	12
2.1.4.1	Aktive Metalle und Trägermaterialien	12
2.1.4.2	Sinterung	13
2.1.4.3	Nitrid-, Carbid- und Koksbildung	13
2.1.5	Thermodynamik und Kinetik	15
2.1.5.1	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt	15
2.1.5.2	Kinetische Modelle	16
2.1.6	Einfluß der Prozeßparameter	17
2.1.6.1	Temperatur	17
2.1.6.2	Molares Eduktverhältnis Alkohol/Ammoniak	18
2.1.6.2.1	Thermodynamische Berechnungen	19
2.1.6.3	Einfluß von Wasser	19
2.1.6.4	Wasserstoffpartialdruck	20
2.1.6.5	Verdünnung der Reaktandenmischung	20
2.1.6.6	Einfluß des Umsatzes auf die Selektivität	20
2.1.6.7	Der Einfluß des Katalysators auf die Selektivität	21
2.2	Aminierung von Diolen und Aminoalkoholen	22
2.2.1	Reaktionsmechanismus	22
2.2.2	Folge- und Nebenreaktionen	24

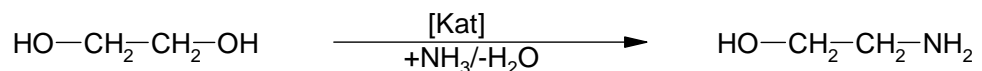
2.2.2.1	Nebenreaktionen	24
2.2.2.2	Polymerisation	24
2.2.2.3	Cyclisierung	24
2.2.3	Katalysatoren	26
2.2.4	Lösungsmittel	26
2.2.5	Prozeßparameter	27
2.2.5.1	Reaktoren und Reaktionsbedingungen	27
2.2.5.2	Eduktverhältnis	28
2.2.5.3	Wasserstoff	28
2.2.5.4	Wasser	29
2.2.5.5	Der Einsatz von Alkali	30
2.2.5.6	Bisherige Untersuchungen	30
3.	Experimentelles	32
3.1	Verwendete Substanzen	32
3.2	Reaktoren	33
3.3	Präparation und Untersuchung des Katalysators	34
3.3.1	Fällungsmethode	35
3.3.2	Tränkungsmethode ("Wetness Impregnation")	35
3.3.3	Reduktion des Katalysators	36
3.3.4	TPR-Experimente	36
3.4	Reaktionsbedingungen	36
3.4.1	Allgemeine Reaktionsbedingungen	36
3.4.2	Ansatzberechnung und Einschränkungen	37
3.4.3	Überkritische Reaktionsbedingungen	39
3.4.4	Aminierung von Ethanol	39
3.5	Versuchsdurchführung	41
3.6	Analytik	43
3.6.1	Analyse der Flüssigproben	44
3.6.2	Analyse der Gasproben	45
3.6.3	Auswertung	45
3.6.3.1	Flüssigproben	45
3.6.3.2	Gasproben	46
4.	Ergebnisse und Diskussion	48
4.1	TPR-Experimente	48
4.2	Aminierung von Ethanol	51
4.2.1	Versuch 6 – Umsetzung von reinem Ethanol	51
4.2.2	Versuch 7 – Ethanolumsetzung in Wasser	52
4.2.3	Versuch 8 – Ethanolumsetzung in Squalan	53

4.3	Aminierung von Ethylenglykol	54
4.3.1	Versuche 1 – 5	54
4.3.2	Versuch 9	55
4.3.3	Versuch 10 – Umsetzung in reinem Ammoniak	59
4.3.4	Versuch 11 – Zugabe von Natriumhydroxid	60
4.4	Schlußfolgerungen	62
5.	Zusammenfassung und Ausblick	64
6.	Literatur	66
7.	Anhang	68
7.1	Rißzeichnung des Autoklaven	68
7.2	Die Ampullentechnik zur Gasprobennahme	69
7.3	Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes für die Aminierung von Ethanol	70
7.3.1	Molares Ausgangsverhältnis $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 1$	70
7.3.2	Molares Ausgangsverhältnis für hohe Gleichgewichtsumsätze	72
7.3.3	Molares Ausgangsverhältnis $\text{EtOH} : \text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 1$	72
7.3.4	Gleichgewichtsumsatz bei Bildung von Di- und Triethylaminen	73
7.4	Beispiel einer Ansatzberechnung	74

1. Einleitung

Ethanolamine spielen eine bedeutende Rolle als Zwischen- und Endprodukte in der chemischen und pharmazeutischen Industrie. Überwiegend werden sie mit Fettsäuren zu Tensiden und Emulgatoren [1] umgesetzt. Monoethanolamin wird wegen seiner schwach basischen Eigenschaften in der Gaswäsche zur Abtrennung saurer Bestandteile wie H₂S oder CO₂ z.B. in der Erdgasaufbereitung („sweatening“) genutzt [2]. Ebenfalls wegen der basischen Eigenschaften werden Ethanolamine in Kosmetika und Seifen eingesetzt [1]. Weitere Anwendungen finden sie bei der Synthese von organischen Heterocyclen zur Herstellung von Pestiziden und Pharmazeutika [3].

Die Produktion von Ethanolaminen in den USA lag 1990 bei 300 000 t (Export 35 %). Vom Inlandsverbrauch wurden fast 50 % in Reinigungsmitteln, Tensiden, Kosmetika und Körperpflegemitteln genutzt, 20 % dienten als chemische Prozeßintermediate und 15 % wurden in der Gaswäsche genutzt. Der Preis einer Tonne Alkanolamine ist seit den 80er Jahren auf über 1000 \$ gestiegen [2]. Niedrige Alkanolamine werden industriell durch den Umsatz der entsprechenden Alkanoxide (Ethylen- und Propylenoxid) mit Aminen oder Ammoniak erhalten. „Sekundäre“ Butanolamine (mit verzweigter Alkylkette) wurden zu Forschungszwecken hergestellt, sind aber nicht kommerziell erhältlich. „Primäre“ Butanolamine (unverzweigt) werden aus Nitroalkoholen hergestellt [2]. Der Einsatz der Alkanoxide erfordert allerdings einen Chemieverbund, in dem auf der Basis von Erdöl über Ethylen (Steamcracking) das Ethylenoxid hergestellt und sofort mit Ammoniak zum Monoethanolamin umgesetzt wird, da Alkanoxide aufgrund ihrer Explosionsfähigkeit nicht transportier- oder lagerbar sind. Als Alternative zur Produktion von Ethanolamin über Ethylenoxid bietet sich die heterogen katalysierte Aminierung von Ethylenglykol an. Dieses wird zu Monoethanolamin und in möglichen darauf folgenden



Nebenreaktionen zu Di- und Triethanolamin oder Ethylendiamin umgesetzt. Weitere Folgereaktionen des gebildeten Aminols können zusätzlich auftreten und verbreitern das Produktspektrum (cyclische Amine, Oligomere und Polymere). Der Vorteil dieses Verfahrens läge, neben dem der Transport- und Lagerfähigkeit des Ethylenglykols, auch bei der möglichen Unabhängigkeit vom Rohstoff Erdöl für dessen Produktion, da es neben der Umsetzung von Ethylenoxid mit Wasser (analog zum o.g. Weg zur Herstellung von Monoethanolamin) auch über den Synthesegasweg (z. B. durch die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethyloxalat und dessen anschließende Hydrierung) zugänglich ist [1]. Dafür kommt als Rohstoff zum einen Erdgas in Frage, das in der chemischen Industrie eine immer wichtigere Rolle spielt, zum anderen kann Kohle als Ausgangsstoff eingesetzt werden. Dies ist gerade in Südafrika von Vorteil, wo sie häufig anstatt des Erdöls als Rohstoff eingesetzt wird, da sie dort vergleichsweise kostengünstig im Tagebau gewonnen werden kann und bereits eine bedeutende, auf kohlestämmigem Synthesegas basierende Industrie existiert [4,5]. Im Vergleich zur Aminierung von einfachen, aliphatischen Monoalkoholen sind Untersuchungen ausgehend von zwei- und mehrwertigen Alkoholen selten in der Literatur beschrieben. Nicht das fehlende Interesse an den möglichen

Reaktionsprodukten kann diesen Unterschied erklären, da sie eine breite Anwendung finden, vielmehr ist bereits die heterogen katalysierte Aminierung von Monoalkoholen eine komplexe Reaktionsfolge mit einem, aufgrund von Neben- und Folgereaktionen relativ breiten Produktspektrum (s. Kapitel 2.1.3) und der Einsatz von zwei- oder mehrwertigen bzw. bifunktionellen Alkoholen (Diolen, Polyole, Aminole) erschwert dabei die Selektivitätssteuerung zum gewünschten Hauptprodukt um ein Vielfaches [3]. Kritisch ist auch die sorgfältige Auswahl des Katalysators und oftmals bleiben die erhaltenen Selektivitäten weit unterhalb eines ökonomisch akzeptierbaren Niveaus. So wird für die Produktion von Ethylendiamin (ein potentiell Folgeprodukt der Ethylenglykolaminierung, s.o.) auch heute noch trotz seiner erheblichen Nachteile (hoher Verbrauch an NH_3 durch hohe Salzfracht als Nebenprodukt, Korrosion durch entstehende HCl , Entsorgungsprobleme des Salzes) der über 60 Jahre alte Ethylendichlorid-Prozeß industriell am meisten genutzt [2].

Bisher geht noch kein industrieller Prozeß zur Produktion von Alkanolaminen und Diaminen von den relativ preisgünstigen Diolen aus. Eine gewisse Ausnahme ist die Produktion von Ethylendiamin aus Monoethanolamin, das wiederum aus Ethylenoxid hergestellt wird (s.o.). Sie ist das einzige Beispiel für eine aktuelle industrielle Anwendung einer Aminierung ausgehend von einem bifunktionellen Alkohol [3]. 1969 hat die BASF (BRD) diesen salzfreien Prozeß zur Umsetzung von Monoethanolamin mit einer Jahreskapazität von 7000 t eingeführt (Gasphasenreaktion, 300 °C, Druck < 250 bar), weitere analoge Entwicklungen erfolgten durch andere Firmen, haben aber im Vergleich zum Ethylendichlorid-Prozeß bisher untergeordnete Bedeutung [1]. Celanese (USA) stellte 1981 ihren Prozeß zur Dehydroaminierung von 1,6-Hexandiol (200 °C, 230 bar, Raney-Ni, 30 000 Jahrestonnen) ein. Das 1,6-Hexandiol wurde durch Hydrierung von entweder Caprolacton, ω -Hydroxy-hexansäure oder Hexandisäure gewonnen [1]. Auf der Basis von Forschungsergebnissen zur Aminierung von Ethanol an der Universität von Kapstadt, wird an der Universität von Oldenburg die Aminierung von Ethylenglykol in verschiedenen Reaktortypen untersucht.

Die vorliegende Arbeit widmet sich der satzweisen Aminierung von Ethylenglykol im Autoklaven in flüssiger oder überkritischer Phase in Gegenwart von Kobaltträgerkatalysatoren. Bisher waren dazu noch keine intensiven Arbeiten in beiden Forschungsgruppen durchgeführt worden (s. Kapitel 2.2.5.6), so daß für diese Arbeit die Ermittlung geeigneter Reaktionsbedingungen zur Steuerung der Selektivität zum Zielprodukt Monoethanolamin im Vordergrund stand.

2. Literaturübersicht

Im Gegensatz zur heterogen katalysierten Aminierung von Diolen, ist die von aliphatischen Monoalkoholen mit Ammoniak, primären oder sekundären Aminen gut untersucht und häufig in der Literatur beschrieben. Daß es sich dabei vielfach um Patente handelt, spiegelt das ökonomische Interesse an der Stoffklasse der resultierenden Amine wieder. Umfangreiche Übersichten zu diesen Reaktionen finden sich in [2,6,7].

Seit seiner Einführung in den 70er Jahren hat sich dieser Reaktionsweg als der bei weitem wichtigste Prozess zur Produktion von primären, sekundären und tertiären Aminen etabliert [2,3]. Neben diesem Reaktionstyp werden die Hydrierung von Nitrilen (seit den 40er Jahren) und die Aminierung von Olefinen [2] industriell eingesetzt. Untergeordnete Bedeutung haben die reduktive Aminierung von Aldehyden oder Ketonen (über einem Hydrierkatalysator), die Reaktion von Blausäure mit einem Olefin (in sauren Medien) und die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit NH_3 oder einem Amin. Diese Methoden sind kosten- bzw. abfallintensiver, so daß sie nur in Spezialfällen angewandt werden, z.B. für die Produktion von Allylaminen oder Aminen mit tertiären Alkylgruppen [2].

In dieser Literaturübersicht wird zuerst auf die Aminierung von einfachen, aliphatischen Monoalkoholen eingegangen, um anhand dieser den Reaktionsmechanismus und die grundsätzlichen Parameter, die es zu beachten gilt, aufzuzeigen. Darauf folgend wird auf die Aminierung von Diolen sowie deren Neben- und Folgereaktionen eingegangen.

2.1 Aminierung von Monoalkoholen

2.1.1 Industrielle Applikationen

Die heterogen katalysierte Aminierung von Alkoholen ist prinzipiell mittels zweier verschiedener Katalysatortypen bzw. Reaktionswege möglich [6].

Bei der sogenannten *Dehydratisierungs*-Methode werden Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, AlPO_4 , Mischoxide von Schwermetallen oder Zeolithe mit sauren Eigenschaften als Katalysatoren eingesetzt. Diese katalysieren die Abspaltung eines Wassermoleküls aus dem Alkohol, wodurch Olefine entstehen. Diese reagieren durch Addition mit dem zweiten Edukt, Ammoniak oder Amin, und formen die Produktamine (welche wiederum in Folgereaktionen als Eduktamine agieren können).

Als Reaktor wird überwiegend der kontinuierlich betriebene Festbettreaktor eingesetzt. Dabei handelt es sich, je nach Kettenlänge der Ausgangsverbindungen und der Reaktionsbedingungen, um Gas- oder Flüssigphasenreaktionen (ausschließlich Gasphase bei kurzkettigen Alkoholen ($\leq \text{C}_5$)). Übliche Reaktionsbedingungen sind Temperaturen zwischen 300 und 500 °C, Drücke zwischen 8 und 36 bar und eine Reaktorbelastung von 500 - 1500 vol/vol. Die molaren NH_3 : Alkohol-Verhältnisse variieren zwischen 2:1 und 6:1. Die Ausbeuten liegen typischerweise über 90 % [2]. Auf diese Weise werden z. B. die Methylamine in großem Umfang industriell bei Temperaturen zwischen 350 u. 450 °C und Drücken bis 30 bar produziert [7].

Der entscheidende Nachteil dieses Verfahrens ist, daß die Produkte (Mono-, Di- und Trialkylamine), trotz Selektivitätssteuerung über das Verhältnis des eingesetzten Ammoniaks (s. 2.1.6.2) zum Alkohol, selten im erwünschten Verhältnis gebildet werden. Aus diesem Grund müssen die unerwünschten Produkte wieder in den Einsatz-Strom zurückgeführt werden, um ihre weitere Bildung zu unterdrücken.

Die in dieser Arbeit angewandte Methode bedient sich der Hydrier-/Dehydrier-Eigenschaften von metallischen Trägerkatalysatoren und wird deshalb auch *Dehydroaminierung* genannt. Zum Einsatz kommen dabei die Metalle Kobalt, Nickel, Kupfer sowie Kupferchromit [6,7]. Auch hier kommen vorzugsweise Festbettreaktoren zum Einsatz. Zusätzlich zum Ammoniak bzw. Amin und Alkohol wird Wasserstoff (H_2 : ROH = 1 - 2,5 : 1, molar) in den

Einsatz-Strom eingespeist (s. Kapitel 2.1.6). Die Temperatur variiert zw. 130 - 250 °C und die Ausbeuten liegen auch hier in der Regel über 90 % [2].

Obwohl die Alkoholaminierung kommerziell überwiegend mit sauren Katalysatoren nach der Dehydratisierungs-Methode durchgeführt wird, ist die Dehydroaminierung aufgrund der vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen (≤ 240 °C statt 300 - 500 °C [6,7]) als vielversprechende Alternative anzusehen.

2.1.2 Reaktionsmechanismus der Dehydroaminierung

Für die Aminierung von Alkoholen mittels metallischer Hydrier-/Dehydrier-Katalysatoren wird der folgende von Baiker formulierte Mechanismus diskutiert (s. Abb. 2-1) [6,7]. Obwohl dieses Reaktionsschema von der kupferkatalysierten Dehydroaminierung abgeleitet wurde, „scheinen dessen Hauptschritte auch für die meisten metallkatalysierten Aminierungen zu gelten“ [7].

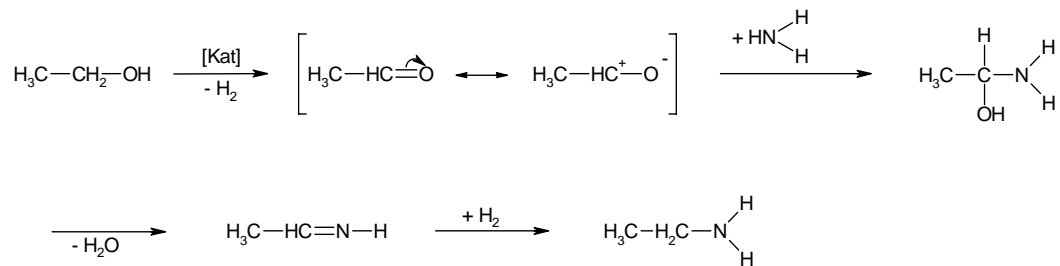


Abbildung 2-1: Reaktionsmechanismus der Aminierung mit einem Hydrier-/Dehydrierkatalysator am Beispiel Ethanol mit Ammoniak in Anlehnung an das allgemeine Reaktionsschema für Alkoholdehydroaminierungen in [7]. Auf die Darstellung des Mechanismus der Wasserstoffabspaltung und der Wechselwirkungen der verschiedenen Edukt-, Intermediat- und Produktspezies mit der Metalloberfläche wurde der Übersichtlichkeit wegen verzichtet, s. a. Abbildung 2-2.

Eingeleitet wird die Reaktion durch die *Adsorption und Dehydrierung des Eduktalkohols* unter Bildung eines auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Aldehyds.

Daraufhin kommt es zur *Kondensation des Aldehyds mit dem stickstoffhaltigen Edukt* (Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin) unter Bildung eines intermediären „Carbinolamins“ [7], das zur Stabilisierung Wasser abspaltet. Es entsteht so ein Imin, das mit einem Enamin im Gleichgewicht steht, welches aber in der Regel ganz auf der Iminseite liegt. Nur bei der Aminierung mit Diaminen ist das Enamin stabil,

weil das zur Iminbildung bzw. Imin-Enamin-Tautomerie nötige Wasserstoffatom am Stickstoff fehlt [8].

Das Imin wird im letzten Reaktionsschritt mit Hilfe des Katalysators hydriert und das Amin entsteht. Der Katalysator ist in dieser Reaktionsfolge nur für den ersten und letzten Schritt notwendig, denn „die Adduktbildung und Kondensationsschritte benötigen keinen Metallkatalysator“ [7].

Ob diese Schlußfolgerung, offensichtlich abgeleitet von der klassischen organischen Synthese zwingend übertragen werden kann, muß bezweifelt werden, zumal kinetische Untersuchungen der Ethanolaminierung an Co/SiO₂ und Ni/SiO₂ eine Oberflächenreaktion von adsorbiertem Ethanol und adsorbiertem Ammoniak als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt anzeigen [9] (s. Kapitel 2.1.5).

Neben dem Reaktionsmechanismus in [7], wird in [6] auch ein Reaktionsweg formuliert, bei dem alle Schritte, also auch die Adduktbildung und Kondensation auf aktiven Zentren der Katalysatoroberfläche stattfinden (s. Abbildung 2-2). Auch dort wird hervorgehoben, daß die Schritte II und III „ohne Mitwirkung des Katalysators geschehen können“, und Auch diese Aussage ist zweifelhaft, da dieser Reaktionsweg Radikale über formuliert ist, die sonst frei auftreten müssten.

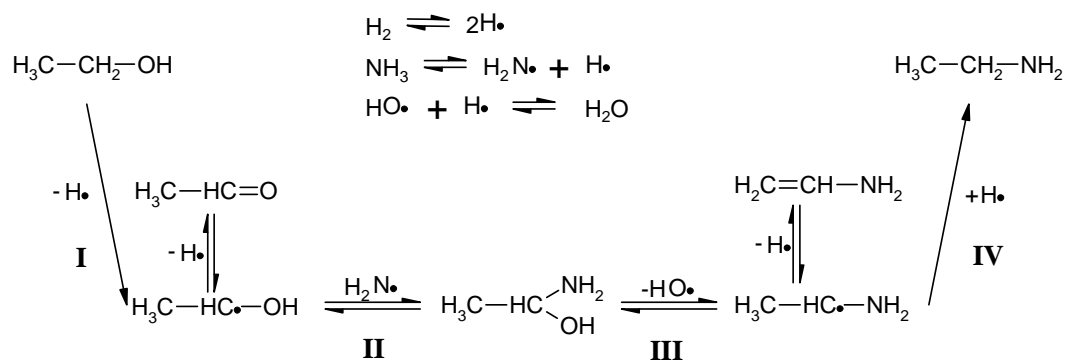


Abbildung 2-2: Radikalischer Mechanismus der Oberflächenreaktion zur Aminierung von Ethanol, in Anlehnung an die Mechanismen in [6].

2.1.3 Neben- und Folgeprodukte

2.1.3.1 Folgeprodukte

Bei der Aminierung von Alkoholen bleibt die Reaktion nicht bei der Bildung des Monoalkylamins stehen. Da die Basizität und damit in erster Näherung auch die Nucleophilität (Reaktivität) der Amine in der Folge



zunimmt [10], sind Amine reaktiv für Dehydroaminierungen als das NH_3 selbst. Dadurch ist die Bildung der höhersubstituierten Amine favorisiert. Zwangsläufig konkurriert das zunächst gebildete Zielprodukt Monoamin mit dem NH_3 um den verbleibenden Alkohol mit der Folge, daß seine Selektivität abnimmt.

Die Folgeprodukte Di- und Trialkylamin sind in der Regel von geringerer kommerzieller Bedeutung und es wird versucht, das Verfahren so zu optimieren, daß sie in geringer Menge anfallen. Dazu kann man beispielsweise den Prozeß bei geringen Umsätzen oder mit hohem NH_3 -Überschuß fahren, da dann die Selektivitäten zu den Folgeprodukten am geringsten sind (vgl. Kapitel 2.1.6.6 und 2.1.6.2).

2.1.3.2 Disproportionierungsreaktionen

Die meisten für die Aminierung von Alkoholen aktiven Katalysatoren neigen dazu, auch die Disproportionierung von Aminen zu katalysieren. Wird nur das Amin allein eingesetzt, kann das Disproportionierungsverhalten unter den Bedingungen der Alkoholaminierung studiert werden. Für die

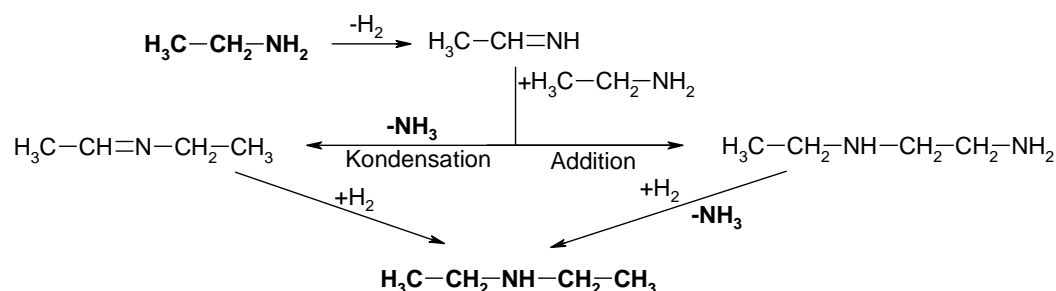
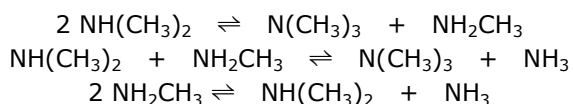


Abbildung 2-3: Mechanismus der Disproportionierung eines durch Alkoholaminierung entstandenenamins am Beispiel des Monoethylamins (nach [6]). Nicht dargestellt ist hier die Reversibilität der Disproportionierungsreaktion.

Disproportionierung einfacher Amine wurde der Mechanismus nach Abb. 2.2 vorgeschlagen.

Aus einem primären Amin entsteht unter H₂-Abspaltung ein Imin, welches mit weiterem Amin entweder in einem Additions- oder Kondensationschritt weiterreagiert. Diese Produkte bilden mit Wasserstoff Ammoniak und das Dialkylamin. Derselbe Reaktionsmechanismus, beginnend mit einem sekundären Amin, führt zur Bildung von Ammoniak, primären und tertiären Aminen [6]:



Die Disproportionierungsreaktionen sind reversibel und können einen erheblichen Einfluß auf die Produktverteilung haben, weil die Produktamine zum thermodynamischen Gleichgewicht tendieren. So liegen bei der Disproportionierung der Methylamine die Hauptanteile im Gleichgewicht bei Trimethylamin und Ammoniak, s. Tabelle 2-1.

Tabelle 2-1: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung bei der Disproportionierung von Mono- bzw. Dimethylamin bei 227 °C (aus [6]).

Ausgangs verbindung	Molfraktionen der Gase im Gleichgewicht			
	NH ₃	H ₂ N(CH ₃)	HN(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₃
H ₂ N(CH ₃)	0,58	0,09	0,11	0,23
HN(CH ₃) ₂	0,24	0,06	0,14	0,55

Wasserstoff hat einen Einfluß auf die Disproportionierungsreaktionen. Hohe Wasserstoffpartialdrücke bei der Alkoholaminierung inhibieren die Amindisproportionierung, bzw. generell die Weiterreaktion des Mono- zum Di- und Triamin [6,9].

In der Literatur, soweit sie dieser Übersicht zugrunde liegt, werden die Hintergründe dieses Wasserstoffeinflusses auf den inhibierenden Effekt der Amindisproportionierung nicht diskutiert. Dies ließe sich mechanistisch dadurch deuten, daß die Disproportionierung mit dem letzten Schritt der Aminierungsreaktion (der Hydrierung des intermediären Imins) in Konkurrenz steht (vgl. Abbildungen 2-1 und 2-2) und letztendlich die Aminierung durch die zu niedrige Wasserstoffkonzentration in den Hintergrund tritt. Umgekehrt wäre es bei hoher Wasserstoffkonzentration. Eine rasche Absättigung des Imins würde dann die Bildung des Monoamins begünstigen.

Bei der Aminierung von Octanol mit Dimethylamin unter Einsatz eines Cu Katalysators in Gas- und Flüssigphase wurde beobachtet, daß die Amindisproportionierung durch den Alkohol selbst unterdrückt wird [6]. So war die Disproportionierung des Produktamins (Dimethylamin) bei Anwesenheit des Alkohols stark verlangsamt, während sie bei dessen Abwesenheit rapide ablief. Der inhibierende Effekt des Alkohols auf die Disproportionierung über Cu wurde auch bei anderen Aminierungen beobachtet [11] und ihm werden die guten Selektivitäten zugeschrieben, die üblicherweise mit Cu-Katalysatoren erzielt werden [7].

Auch Wasser kann einen Einfluß auf die Disproportionierung haben. So beschleunigt es diese bei Einsatz von Co, während bei Cu keine Beschleunigung erfolgt [6]. Bei Co-Katalysatoren und besonders bei hohen Umsätzen des Alkohols wird somit die Selektivität durch das bei der Aminierung gebildete Produktwasser beeinflusst und kann zu unerwünscht hohen Konzentrationen an Nebenprodukten im Produktgemisch führen.

Von einem positiven Einfluß von Disproportionierungsreaktionen berichtet [12] bei der Aminierung von Ethanol mit Ammoniak über Co-SiO₂/Al₂O₃-Katalysatoren. Mit steigendem Aluminiumgehalt des Trägers und damit steigender Acidität wurde ein Anstieg der Selektivität zum Zielprodukt Monoethylamin beobachtet, was durch die Disproportionierung von zunächst gebildetem Diethylamin an den sauren Zentren des Katalysators erklärt wurde.

Nicht nur die Amine auch der eingesetzte Alkohol können Disproportionierungsreaktionen eingehen. In [13] wird bei der Aminierung von Ethanol mit NH₃ über Co/SiO₂ bzw. Ni/SiO₂ von der Bildung von Diethylether bei niedrigen H₂-Partialdrücken berichtet. Als Mechanismus wurde eine säurekatalysierte Kondensation des Ethanols mit Unterstützung der Silanolgruppen des Trägers vermutet.

2.1.3.3 Dehydrierte, ungesättigte Zwischen- und deren Folgeprodukte

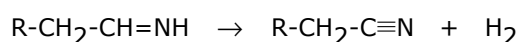
2.1.3.3.1 Aldehyde, Enamine, Imine

Die Reaktionsintermediate Aldehyd, Imin und Enamin konnten in den Produktmischungen von der Aminierung höherer Alkohole in flüssiger Phase identifiziert werden und scheinen die beiden Reaktionsschemata aus Kapitel 2.1.2 zu bestätigen (s. Abbildung 2-1 und 2-2). Die maximale Ausbeute wurde mit wenigen Prozent bei mäßigem Umsatz erreicht. Sie nahm mit steigendem

H₂-Partialdruck durch Hydrierung ab, ohne den Umsatz des Alkohols zu beeinflussen [6]. Der Einfluß des Wasserstoffes korrespondiert hier mit dem Einfluß auf die Disproportionierung des Amins, der auf die Hydrierung des Imins zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 2-3 und Kapitel 2.1.3.2).

2.1.3.3.2 Nitrilbildung

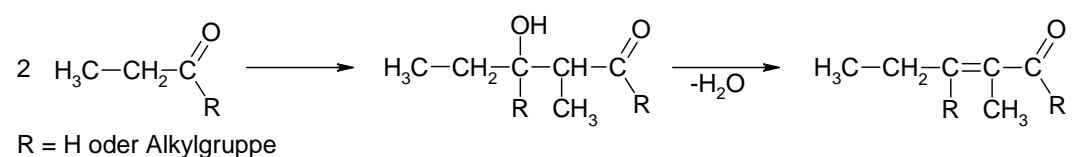
Als weitere Nebenreaktion kann bei Verwendung von Ammoniak die Bildung von Nitrilen auftreten. Diese werden durch die Dehydrierung des intermediären Imins gebildet [6,10]:



Diese Reaktion tritt vor allem bei hohen Temperaturen und niedrigen H₂-Partialdrücken auf. Das Nitril steht im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Imin und dem Amin. Bei Temperaturen um 200 °C führt die Reaktion zum Amin als Hauptprodukt, während bei ca. 300 °C und 4 mol% H₂ im Einsatz, das Nitril mit bis zu 97 % Ausbeute entsteht [14].

2.1.3.3.3 Carbonyladdition/-kondensation

Auch die Addition der im ersten Reaktionsschritt der Alkoholaminierung gebildeten Aldehyde oder Ketone (s. Abbildung 2-1) kann grundsätzlich vorkommen. Diese Reaktion ist basisch katalysiert [10] und möglicherweise reichen das Ammoniak bzw. die stärker basischen Amine schon zur Katalyse aus.

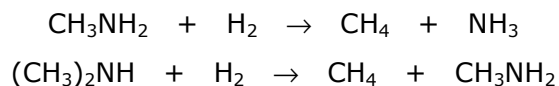


Bei primären Alkoholen kommt es dabei zur Bildung von Aldolen, während bei Einsatz von sekundären Alkoholen die entsprechenden Ketole entstehen [8]. Diese Reaktion könnte ohne Mitwirkung des Katalysators stattfinden. Bei der Aminierung mit kupferhaltigen Katalysatoren war die Aldolkonzentration nie über 1 Gew.-% der gesamten Produktmischung angestiegen [6]. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die gebildeten Aldole in der Regel schon bei Reaktionstemperatur in einem sich an die Addition anschließenden Kondensationschritt zu α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen weiterreagieren und selten faßbar sind [10].

2.1.3.4 Fragmentierungsreaktionen

Der Vollständigkeit halber sollen hier auch noch das „Hydrocracken“ [6], besser die Hydrogenolyse erwähnt werden. Sie tritt vor allem bei Co- bzw. Ni/Al₂O₃-Katalysatoren auf und kann bei letzteren sogar die Disproportionierung übertreffen.

Die hydrierende Spaltung erfolgt nach folgenden Reaktionen:



Die Aktivität ist allein auf den Metallanteil der Katalysatoren zurückzuführen, da pures Al₂O₃ keine Hydrogenolyseaktivität zeigte [6].

2.1.4 Katalysatoren und Katalysatordeaktivierung

2.1.4.1 Aktive Metalle und Trägermaterialien

Für Dehydroaminierungen sind die Metalle der 8. Nebengruppe und Kupfer katalytisch aktiv, wobei sich Ni, Co, und Cu am meisten eignen. Während früher Raney-Nickel genutzt wurde (z.B. für den in Kapitel 1 erwähnten Prozeß der Dehydroaminierung von 1,6-Hexandiol bei Celanese), werden heute bevorzugt Metallträgerkatalysatoren eingesetzt. Verschiedene Materialien können als Träger eingesetzt werden, darunter SiO₂, Al₂O₃, Kaolin, aber auch ZnO und Cr₂O₃. Als gute Trägermaterialien haben sich SiO₂ und Al₂O₃ erwiesen. Sie sind bei Reaktionsbedingungen selbst inaktiv [6].

Bei der Dehydroaminierung von Ethanol [9] erwies sich Co/SiO₂ als aktiver als Ni/SiO₂ und Cu/SiO₂ trotz einer, durch inaktive Metall-Träger-Verbindungen hervorgerufenen, kleineren aktiven Metalloberfläche.

Bei der Aminierung von höheren Alkoholen [15] erwiesen sich Erdalkalihydroxide (vor allem Ba und Mg) als Promotoren vorteilhaft für die Unterdrückung von Umlagerungsreaktionen von Alkylgruppen. Sie erhöhten auch die Aktivität der Fällungskatalysatoren auf Basis von Ni, Co und deren Mischungen. Die Erdalkalimetalle wurden mit den Aktivmetallen gefällt (Atomverhältnisse Erdalkalimetall / Aktivmetall um 0,3 – 0,5). Die Katalysatorvorläufer wurden im umzusetzenden Alkohol dispergiert und im Autoklaven bei Reaktionstemperatur vor der Zufuhr des Aminierungsmittels durch Wasserstoff reduziert. Dadurch wurden bei Alkoholumsätzen von 99 % Aminausbeuten um 90 % erzielt.

Eine lang anhaltende, hohe Aktivität des Katalysators ist für die industrielle Implementierung eines Produktionsverfahrens vorteilhaft. Abnehmende Katalysatoraktivität bei Langzeitanwendungen ist bei kontinuierlichen Verfahren, die in der Chemischen Industrie bevorzugt werden, unerwünscht. Der Mechanismus für die Katalysatordeaktivierung ist in der Regel komplex und nicht im Detail bekannt. Mit den für die Dehydroaminierung am häufigsten eingesetzten, metallischen Trägerkatalysatoren sind Untersuchungen zur Deaktivierung durchgeführt worden. Sie ist im wesentlichen auf vier Ursachen zurückzuführen: *Sinterung, Nitrid- und Carbidbildung sowie Kohlenstoff-Ablagerungen* [6].

2.1.4.2 *Sinterung*

Bei dem als Sinterung bezeichneten Prozess kommt es zur Agglomeration der Metallkristalle während der Reaktion. Dies resultiert in einer Abnahme der aktiven Oberfläche und damit der Katalysatoraktivität. Sinterung kann für die Deaktivierung von kupferhaltigen Katalysatoren praktisch ausgeschlossen werden, solange SiO_2 oder Al_2O_3 als Trägermaterial eingesetzt werden. So wurde bei der Langzeituntersuchung der Gasphasenaminierung von Dodecanol mit Dimethylamin mittels kupferhaltiger Katalysatoren auch nach 1000 Stunden Betriebszeit keine signifikante Deaktivierung festgestellt. Bei Cu/Kaolin sank der Umsatz dagegen von anfänglich ca. 95 % innerhalb von 400 h auf ca. 60 % ab. Trägermaterialien mit geringer Oberfläche, wie Kaolin, fördern das Sintern der Metallkristallite (bestätigt durch Röntgenbeugungs-Spektroskopie) und damit die Deaktivierung des Katalysators [9].

2.1.4.3 *Nitrid-, Carbid- und Koksbildung*

Die Dehydroaminierung von Alkoholen und Disproportionierung von Aminen wird immer in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt, um die Deaktivierung des Katalysators zu verhindern [6]. Für Kupferkatalysatoren gilt grundsätzlich, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff während der Aminierung von Alkoholen keine signifikante Deaktivierung stattfindet.

Ein vollständig anderes Verhalten ist jedoch bei Abwesenheit von Wasserstoff zu verzeichnen: Bei der Gasphasenaminierung von Dodecanol mit Dimethylamin [6] fand ohne Wasserstoff eine starke Deaktivierung und Veränderung der Spezifität des Cu/ Al_2O_3 -Katalysators statt. Innerhalb von 27 Stunden fiel der Umsatz von ca. 90 % auf ca. 80 % und die Selektivität von ca. 85 % auf ca. 55 %. Die ursprüngliche Aktivität und Spezifität stellte sich

nach Wiedereinführung des Wasserstoffs innerhalb von 10 Stunden wieder ein.

Deaktivierung in Abwesenheit von Wasserstoff wurde auch bei den Folgereaktionen der Produktamine, wie der Disproportionierung bzw. hydrierenden Spaltung beobachtet. Bei der Disproportionierung von Mono- und Dimethylamin an $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ erwies sich die Deaktivierung der $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren als weitgehend reversibel, während der $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator stark deaktiviert blieb [6].

Die Untersuchung der deaktivierten Katalysatoren durch temperaturprogrammierte Desorption und spektroskopische Oberflächenanalysen ergab, daß Nitrid- und Carbiddbildung sowie Kohlenstoffablagerung für die Deaktivierung verantwortlich sind. Dabei wurde auf den Cu-Katalysatoren nur die Nitridbildung beobachtet, während auf den Co- und Ni-haltigen Katalysatoren alle drei Spezies gefunden wurden. Ammoniak kann mit jedem der besagten Metalle Cu, Co und Ni unter Wasserstoffabspaltung zu Nitriden reagieren. Nach dem Schema in Abbildung 2-4 kann auch ein auf der Katalysatoroberfläche absorbiertes Produktamin einer C-N-Bindungsspaltung mit anschließender Bildung von Nitriden, Carbiden oder Kohlenstoff-Ablagerungen unterliegen. Wasserstoff unterdrückt

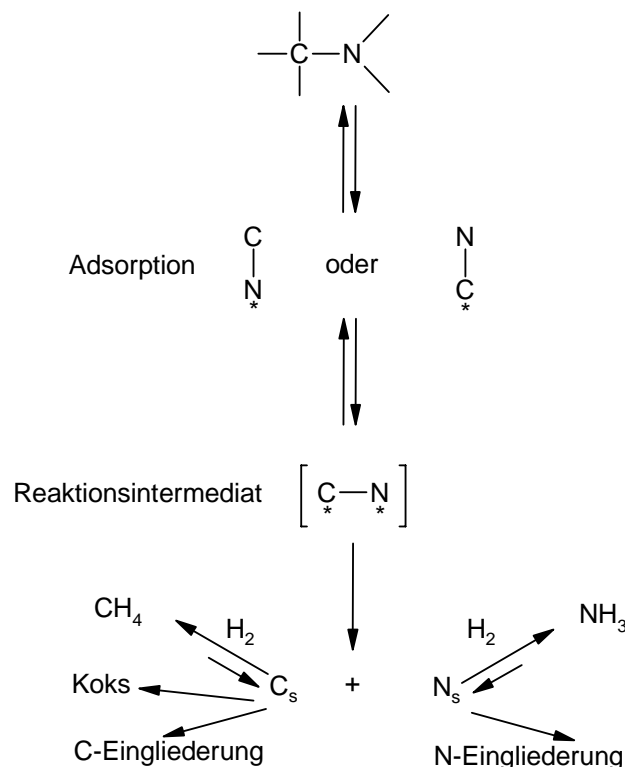


Abbildung 2-4: Schema der möglichen Reaktionen eines Amins auf der Oberfläche metallischer Dehydroaminierungskatalysatoren nach [6] und [7], ergänzt um einen Koksbildungsschritt. Die direkt an die Katalysatoroberfläche gebundenen Atome sind durch * gekennzeichnet. Das Symbol soll aber keine Aussage über die Art der Bindung oder die Anzahl der involvierten Oberflächenatome machen. Auch eine C-N-Einfachbindung, wie im Schema, dargestellt ist nicht notwendigerweise impliziert.

die Bildung von Nitriden, bzw. baut sie wieder ab. So sind Kupfer- und Nickelnitride im Wasserstoffstrom nur bei Temperaturen unter 105 bzw. 155 °C stabil [6,9].

Die Nitridbildung kann kinetisch oder thermodynamisch gehemmt sein. In [16] werden thermodynamische Berechnungen und ein van't Hoff-Diagramm ($\log K$ über $1/T$) referiert, die zeigen, welches H_2/NH_3 -Verhältnis nötig ist, die Bildung von Co-, Cu- und Ni-Nitriden zu unterdrücken. Für Kobalt und Kupfer reichen offensichtlich schon geringste Partialdrücke an Wasserstoff aus, die Nitridbildung thermodynamisch zu unterdrücken. Bei Nickel jedoch wäre bei Nitridbildung aus NH_3 , nach dem o.g. van't Hoff-Diagramm, bei Gleichgewichtskonstanten $K > 10^5$ (200 °C) ein riesiger, nicht realisierbarer Überschuss an Wasserstoff nötig. In [16] wird jedoch für alle 3 Metalle kommentiert, daß „nur ein kleiner Wasserstoffpartialdruck ausreichend“ sei, die Nitridbildung zu verhindern. Die o.g. irreversible Deaktivierung des Nickelkatalysators nach Abschalten des Wasserstoffstroms im Vergleich mit den reversibel deaktivierten Co- und Cu-Katalysatoren ([6]) bestätigt allerdings die thermodynamischen Berechnungen, nicht aber deren Interpretation. Auch in [12] wird von einer irreversiblen Deaktivierung eines Nickelkatalysators während der Aminierung von Ethanol berichtet. Dort wird deshalb, unter Bezug auf die (falsche) Interpretation in [6], auf eine Deaktivierung durch Kohlenstoffablagerungen geschlossen. Wenn Nickel in Gegenwart von Wasserstoff eine Zeitlang stabil sein sollte, dann könnte das nur auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen sein. Der Mechanismus in Abbildung 2-4 legt diese Möglichkeit nahe, da beim entscheidenden Schritt Wasserstoff frei wird.

Die Ablagerung von Kohlenstoff kann zu verschiedenen Arten der Katalysatordeaktivierung führen. Analog zu der Bildung von Nitriden kann das Metall mit C-Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche reagieren, was, außer bei Kupfer, zur Ausbildung von katalytisch inaktiven Metall-Carbiden führt (s. Mechanismus in Abbildung 2-4). Diese sind in der Gegenwart von Wasserstoff thermodynamisch stabil [6]. Starke Koks-Ablagerung kann die aktiven Zentren des Katalysators selbst blockieren und letztendlich bis zur Verstopfung der Poren des Trägermaterials führen.

2.1.5 Thermodynamik und Kinetik

2.1.5.1 Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Die Leichtigkeit, mit der Carbonyle in einer reduktiven Aminierung (beim direkten Einsatz von Ketonen unter sonst mit der Dehydroaminierung identischen Bedingungen [10]) reagieren, deutet darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Dehydroaminierung bei der Dehydrierung des Alkohols liegt (s. 2.1.2). In [6] werden Aminierungen α -deuterierter Alkohole (R-CD₂OH, R-CDHOH und R-CH₂OH) über Cu/Al₂O₃ und anderen Dehydroaminierungskatalysatoren referiert. Das hat übereinstimmend ergeben, daß die deuterierten Alkohole langsamer reagieren und legt die Annahme nahe, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Alkoholaminierung bei der Dehydrierung liegt, welche eine Abspaltung eben jener α -H- bzw. α -D-Atome beinhaltet [6].

In [9] konnte bei der Aminierung von Ethanol mit Ammoniak über Co/SiO₂, Ni/SiO₂ und Cu/SiO₂ dieses Ergebnis allerdings nicht reproduziert werden. Vielmehr befand sich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt entweder bei der Oberflächenreaktion von NH₃ mit Ethanol oder bei der Adsorption von Ethanol (s. a. 2.1.5.2). Es wird in [9] allerdings nicht darauf eingegangen, ob die unterschiedlichen Ergebnisse auf den Einfluß des anderen Trägermaterials (SiO₂ statt Al₂O₃) zurückzuführen sind.

2.1.5.2 Kinetische Modelle

Kinetische Untersuchungen sind rar und beziehen sich fast ausschließlich auf Kupferkatalysatoren. Generell wird für Aminierungen von länger-kettigen Alkoholen in flüssiger Phase eine Reaktionsordnung 1. Grades (ohne Hemmungen) gefunden [6]:

$$r = k \cdot c_{ROH}$$

mit c_{ROH} = Alkoholkonzentration in flüssiger Phase (kmol/m³)

k = Geschwindigkeitskonstante (m³/kg·s)

Für die Gasphasenaminierung können kinetische Gleichungen ausgehend von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angewandt werden (nach [6]):

$$r = \frac{k \cdot K_{ROH} \cdot p_{ROH}}{(1 + \sum K_i p_i)^2}$$

mit k_i = Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der Komponente i

p_i = Partialdruck der Komponente i

Die Unterschiede in den Ansätzen zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit in Gas- und Flüssigphase wurden durch unterschiedliche Adsorptionsgrade des Alkohols auf der Katalysatoroberfläche zu erklären versucht [6].

In der in 2.1.5.1 genannten Aminierung von Ethanol mit NH_3 [9] wurden verschiedene kinetische Modelle an die Meßwerte angepaßt und geprüft, welches Modell mit den experimentellen Daten am besten korrelierte. Dabei ergaben sich für die Bildung des Monoethylamins mit den jeweiligen Katalysatoren die folgenden Gleichungen für die Reaktionsgeschwindigkeit:

Co/SiO_2 :	$r = \frac{1,746 \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot p_{\text{NH}_3}}{(1 + 0,225 \cdot p_{\text{EtOH}} + 0,205 \cdot p_{\text{NH}_3})^2}$	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Absorption des Ethanols
Ni/SiO_2 :	$r = \frac{83,15 \cdot p_{\text{EtOH}} \cdot \left[\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}} \right]^{0,5}}{1 + 2,54 \cdot p_{\text{EtOH}} + 58,3 \cdot \left[\frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}} \right]^{0,5}}$	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Oberflächenreaktion von Ethanol und NH_3
Cu/SiO_2 :	$r = \frac{p_{\text{EtOH}}}{1 + 0,783 \cdot p_{\text{EtOH}} + 0,161 \cdot p_{\text{NH}_3}}$	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: Oberflächenreaktion von Ethanol und NH_3

2.1.6 Einfluss der Prozessparameter

Der Artikel [6] gibt eine grobe Übersicht über die optimalen Reaktionsbedingungen zur Dehydroaminierung von höheren aliphatischen Alkoholen und bezieht sich dabei im wesentlichen auf Umsetzungen in der Gasphase in kontinuierlich betriebenen Festbett-Reaktoren, da diese „effizienter“ [6] als Satz- oder halbkontinuierliche Reaktoren sein sollen. Der Festbettreaktor erlaubt eine gute Kontrolle der Verweilzeit von Edukten und Produkten, was besonders wichtig für eine Optimierung der Selektivität bei Aminierungen mit Ammoniak und primären Aminen ist, aufgrund der möglichen Bildung von Folgeprodukten. Die Wiedereinschleusung von NH_3 und H_2 und die simultane Abtrennung des gebildeten Wassers können die Selektivität und die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessern.

Gleichzeitig wird hier auf die Resultate der Gasphasen-Aminierung von Ethanol [9,12,13,17] eingegangen, die erfolgreich mit Co-, Ni- und Cu/ SiO_2 an der Universität von Kapstadt durchgeführt wurde und die für die vorliegende Arbeit als Ausgangsbasis gedient haben.

2.1.6.1 Temperatur

Die Mehrzahl der in der Tabelle 1 in [6] wiedergegebenen Reaktionen an metallischen Trägerkatalysatoren wurde bei Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C durchgeführt. Für die Cu-katalysierte Dehydroaminierung in der Gasphase wird eine Reaktionstemperatur von 210 - 240 °C empfohlen, während die Reaktion in flüssiger Phase in einem Satz-Reaktor besser bei höheren Temperaturen ablaufen soll. Generell wurde jedoch ein Anstieg der Nebenreaktionen, besonders der Disproportionierung, mit zunehmender Temperatur beobachtet [6].

2.1.6.2 Molares Eduktverhältnis Alkohol/Ammoniak

Das molare Ausgangsverhältnis von Alkohol und Ammoniak spielt eine entscheidende Rolle für die durch Dehydroaminierung zu erzielenden Selektivitäten und Umsätze.

Neben einer kinetischen zeigt auch eine thermodynamische Betrachtung Gründe für die Selektivitätsabnahme des Monoprodukts. Die reversible Disproportionierung der Produktamine treibt das Amin/NH₃-Gemisch in Richtung der Gleichgewichtszusammensetzung, die vom Trialkylamin dominiert ist (s. Kapitel 2.1.3.2 und Tabelle 2-1).

Bei Zunahme des Verhältnisses NH₃/Alkohol steigt generell die Selektivität des Monoamins [2] (s. a. Kapitel 2.1.6.2.1 und Tabelle 2-2). Zur Bildung von primären Aminen sollte Ammoniak deshalb im Überschuß vorliegen, um dafür zu sorgen, daß Reaktionen mit dem Ammoniak und nicht mit den auch in der Reaktionsmischung vorliegenden Produktaminen stattfindet. Ein NH₃/Alkohol-Verhältnis von 2 - 30 ist besser als ein äquimolares Ausgangsverhältnis. [18].

In [9] nahm bei der Aminierung von Ethanol mit Ammoniak an Co/SiO₂ und Ni/SiO₂ die Selektivität zum Monoethylamin (bei konstantem Ethanolpartialdruck) mit von 2 auf 10 bar steigendem Ammoniakpartialdruck < 5 % auf ca. 40 -70 % zu , während die Selektivität zum Triethylamin von ca. 60 % auf ca. 10 % abfiel.

Ein zu hoher NH₃-Überschuß kann allerdings auch negative Folgen haben. Eine zu starke Beladung der Katalysatoroberfläche mit NH₃ kann eine Abnahme der Alkoholadsorption und eine Abnahme des Umsatzes zur Folge haben [12,18].

Es gibt allerdings zum Ammoniak/Alkoholverhältnis auch andere Resultate. Nach [19] ist die Zusammensetzung der Reaktionsmischung bei der Ethanolaminierung unkritisch. Mit einem NH_3 /Ethanol-Verhältnis von nur 1,1 wurde an einem $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator als Hauptprodukt Monoethylamin erzeugt, während bei derselben Reaktion in [9] diese Komponente den geringsten Teil (10 mol-%) ausmachte.

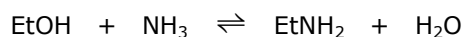
Neben dem Verhältnis von Ammoniak zu Alkohol gibt es noch weitere Effekte, die Selektivität bestimmen, s. auch Kapitel 2.1.6.5 bis 2.1.6.7.

2.1.6.2.1 Thermodynamische Berechnungen

Die Abnahme der Selektivität zum primären Amin läßt sich, wie erwähnt, teilweise durch thermodynamische Betrachtungen erklären. Dazu wurde der Gleichgewichtsumsatz für die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak bis zum Monoethylamin berechnet.

Während die Bildung des primären Amins aus dem Alkohol und Ammoniak fast thermoneutral ist ($\Delta H_R = -6,6 \text{ kJ/mol}$ [9]), ist die Bildung der sekundären und tertiären Amine stärker exotherm ($\Delta H_R = -32,0 \text{ kJ/mol}$ bzw. $-32,5 \text{ kJ/mol}$ [9]). Davon ausgehend, daß entropische Effekte bei diesen Reaktionen ohne Änderung der Molzahl zu vernachlässigen sind (Isentropie), ist die Bildung der höhersubstituierten Amine also thermodynamisch favorisiert [20].

In der Tabelle 2-2 sind die Gleichgewichtsumsätze aufgeführt. Die Folgereaktionen zu den höhersubstituierten Aminen schieben den angegebenen Gleichgewichtsumsatz der Reaktion,



die der Berechnung zugrunde liegt, weiter auf die Produktseite.

Tabelle 2-2: Ergebnisse der Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes von Ethanol bei dessen Aminierung mit NH_3 zum Monoethylamin bei 200 °C und verschiedenen Edukt ausgangsverhältnissen (Rechnungen siehe Anhang 7.3). Auch der Einfluß von zusätzlichem Wasser ist berücksichtigt.

Molares Ausgangsverhältnis			Gleichgewichtsumsatz $X_{\text{EtOH,GG}}$ [%]
EtOH	NH_3	H_2O	
1	1	1	58
1	1	0	70
1	2,4	0	90
1	19,3	0	99

2.1.6.3 *Einfluß von Wasser*

Wie in Tabelle 2-2 zu sehen, verringert die Zugabe von Wasser zur Ausgangsmischung den Gleichgewichtsumsatz, da es als Produkt das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschiebt.

Auch eine kinetische Hemmung durch Wasser wurde beobachtet. In [21] wird von einer starken Verlangsamung der Aminierung durch Wasseranteile von über 20 Gew.-% in der Reaktionsmischung berichtet.

Die Anwesenheit von Wasser hat auch einen Einfluß auf die Disproportionierungsreaktionen [6]. Sie werden bei Co-Katalysatoren beschleunigt, während sie an Cu unbeeinflußt bleiben. Die verstärkte Disproportionierung hat die bereits in Kapitel 2.1.3.2 diskutierten negativen Auswirkungen auf die Selektivität.

2.1.6.4 *Wasserstoffpartialdruck*

Obwohl der Wasserstoff für die Hauptreaktion stöchiometrisch nicht nötig ist, da dessen Bilanz im Reaktionsmechanismus ausgeglichen ist, wird die Dehydroaminierung immer in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt. Der Wasserstoff hat dabei die Aufgabe, die Konzentration ungesättigter Zwischenprodukte niedrig zu halten (2.1.3.3), die Disproportionierung der Amine (Kapitel 2.1.3.2) und die Deaktivierung der Katalysatoren durch Nitrid-, Carbid- und Koksbildung (Kapitel 2.1.4.3) zu unterdrücken. Allerdings wird die Disproportionierung erst bei höheren H_2 -Partialdrücken merklich verhindert. Ohne Wasserstoff ist eine signifikante Deaktivierung des Katalysators durch Nitrid- und Carbidbildung sowie Kohlenstoffablagerungen zu verzeichnen.

Die nötige Konzentration an Wasserstoff wird in der Literatur unterschiedlich angegeben. In [19] wird eine Wasserstoffkonzentration von mindestens 10 mol-% verlangt, während die typischen Bereiche in industriellem Maßstab [2] zwischen 1 und 2,5 / 1 (Molverhältnis H_2 / ROH) liegen.

2.1.6.5 *Verdünnung der Reaktandenmischung*

Die Verdünnung der Reaktanden kann sich negativ auf den Umsatz und die Selektivität auswirken [6], da zum einen die Adsorption der Edukte verringert und zum anderen der inhibierende Effekt des Alkohols auf die Disproportionierung abgeschwächt wird (s. Kapitel 2.1.3.2).

2.1.6.6 *Einfluß des Umsatzes auf die Selektivität*

Wenn die Selektivität bei einem Aminierungsprozeß vom größten Interesse ist, „wird es bevorzugt, den Prozeß nicht bis zu hohen Umsätzen zu führen“ [18]. Hohe Umsätze verringern die Selektivität zu den bevorzugten monoaminierten Produkten und fördern deren Folgereaktionen zu höhersubstituierten Aminen. Niedrige Umsätze steuern die Reaktion also in Richtung Monoprodukt.

Bei der Aminierung von Ethanol mit NH_3 an Ni/SiO_2 [9] wurde bei Ethanolumsätzen von ca. 5 % ca. 75 % Mono-, 25 % Di- und nur Spuren von Triethylamin gefunden, während bei 50 % Umsatz das Diethylamin mit einer Selektivität von 50 % gegenüber 30 % Mono- und bereits 20 % Triethylamin zum Hauptprodukt avancierte.

Letztendlich wird dieser Effekt durch die gleichen Gründe hervorgerufen, wie die Abnahme der Selektivität mit fallendem $\text{NH}_3/\text{Alkohol}$ -Verhältnis, nämlich der Konkurrenz der Amine mit ihrer im Vergleich zum Ammoniak höheren Reaktivität um den Alkohol (s. Kapitel 2.1.3.1 und 2.1.6.2).

2.1.6.7 *Der Einfluß des Katalysators auf die Selektivität*

Nicht nur die bisher genannten Parameter beeinflussen Aktivität und Selektivität. Der Katalysator selbst hat einen starken Einfluß auf die Produktzusammensetzung und seine Herstellung und Veränderung steht im Zentrum der gegenwärtigen Untersuchungen.

Auswirkungen haben das aktive Metall, der Träger, Promotoren, die Vorbehandlung (Dotierungsmethode, Trocknungszeit, Alterung des Vorläufers, Kalzinierung) und die Konsequenzen dieser Vorbehandlung, wie aktive Oberfläche, Dispersion, Kristallgröße, Reduzierbarkeit und Aktivitätsstabilität während der Reaktion.

In [9] wurden die Einflüsse verschiedener Träger, der Acidität der Träger, des Katalysatorvorläufers, der Lösungsmittel für die Imprägnierung, der Kalzinierungszeit und -temperatur und der Aktivierungszeit und -temperatur auf die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak untersucht.

Auf alle diese Faktoren kann hier nicht vertieft eingegangen werden. Erwähnt sei ein proportional steigender Umsatz und, bei konstant gehaltenem Umsatz, ein Abfall der Monoethylaminselektivität mit steigender spezifischer Oberfläche an aktivem, reduziertem Metall (Co/SiO_2 -Katalysator).

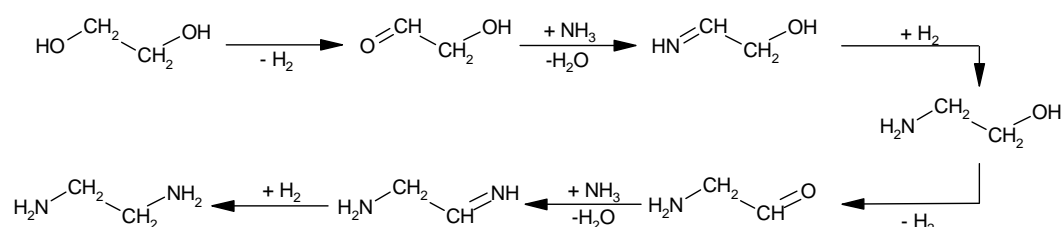
2.2 Aminierung von Diolen und Aminoalkoholen

Wie in Kapitel 1 angemerkt, sind Untersuchungen zur Aminierung mehrwertiger Alkohole sehr rar. In den wenigen Publikationen zur Aminierung von multifunktionellen Alkoholen steht zudem meist das durchaminierte Produkt im Mittelpunkt, nicht das Alkanolamin. In einem kürzlich publizierten Übersichtsartikel [3] wird unter Hinweis auf den technischen Prozeß (Ethylenchlorid → Ethanolamin → Ethylendiamin, s. Kapitel 1) gar nur auf die Aminierung des Ethanolamin- eingegangen. Letztere wiederum ist, da technisch relevant, recht breit repräsentiert, vor allem in der Patentliteratur.

Zur Aminierung von Diolen können die gleichen Typen von Katalysatoren eingesetzt werden wie bei der Aminierung von Monoalkoholen: Hydrier-/Dehydrierkatalysatoren und Festkörpersäuren.

2.2.1 Reaktionsmechanismus

Für die Dehydroaminierung von mehrwertigen Alkoholen (Abbildung 2-5) wird der gleiche Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, wie für die Dehydroaminierung einfacher Alkohole [3,6] (vgl. Abbildung 2-1).



Die Reaktion wird durch die katalytische Dehydrierung einer der Hydroxylgruppen zu einer Carbonylgruppe eingeleitet. Kondensation dieser mit Ammoniak via „Carbinolamin-Addukt“ [7] (vergleiche auch Abbildungen 2-1 und 2-6, dort ist dieses Intermediat mit aufgeführt) führt zum Imin, welches katalytisch zum monoaminierten Alkohol („Aminol“) hydriert wird. Auch die

Abbildung 2-5: Schema des Reaktionsmechanismus der Dehydroaminierung von Ethylenglykol zum Ethanolamin mit anschließender Folgereaktion zum Ethylendiamin, nach [3] formuliert für Ethylenglykol.

zweite Hydroxylgruppe kann in einer Folgereaktion auf diesem Wege reagieren (zum Diamin).

In [22] wird noch eine Parallelroute zu dem hier aufgezeigten Reaktionsweg erwähnt, bei dem die zweite Hydroxylgruppe schon auf der Stufe des intermediären Carbinolamins¹ dehydriert wird. Der so gebildete „Carbinolamin-Aldehyd“ und ein weiteres, auf dieser Route gebildetes Carbonylintermediat konnten in den Produktmischungen identifiziert werden.

Die Selektivität zum Aminol ist in der Regel gut, vor allem bei moderaten Umsätzen, während es schwierig ist, das Diamin im direkten Durchgang mit befriedigender Selektivität als Hauptprodukt zu erlangen. In zwei Stufen, dann ausgehend vom Aminol, ist Diaminbildung aber mit guten Selektivitäten zu erreichen [3].

Letzteres ist, ausgehend vom Ethylenoxid, die technisch realisierte Alternative zum Dichlorethanprozeß [1]. Man geht dabei ebenfalls in zwei Stufen vor, erst bis zum Gemisch von Mono-, Di- und Triethanolamin, trennt ersteres für die weitere Aminierung ab, und geht erst dann zum Ethylendiamin.

Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt gilt nach [22,23], wie bei der Aminierung von Monoalkoholen, auch bei der Glykolaminierung die katalytische Dehydrierung einer Hydroxylgruppe unter Bildung eines Aldehyds, da der Umsatz „definitiv keine Abhängigkeit“ [23] vom Partialdruckverhältnis der Edukte zeige. In der Tat steigt der Umsatz in den dieser Schlußfolgerung zugrundeliegenden Abbildungen der Umsetzung von Glykol bzw. 1,6-Hexandiol mit Dimethylamin an Cu-Katalysatoren bei

¹ Aus dem Carbinolamin entsteht das Amin durch Wasserabspaltung, vgl. die detaillierteren Darstellungen des Mechanismus in den Abbildungen 2-1 und 2-6, dort sind die intermediären „Carbinolamine“ [7] mit aufgeführt.

Verdoppelung bzw. Verdreifachung des Eduktverhältnisses Amin/Glykol nur um einige wenige Prozentpunkte an – dies allerdings im Umsatzbereich von $\geq 90\%$!

Diese tatsächlich starke Abhängigkeit deutet auf eine Oberflächenreaktion als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, wie sie schon von anderen [9] für die Ethanolaminierung mit NH_3 beschrieben worden ist (s. Kapitel 2.1.5.1).

2.2.2 Folge- und Nebenreaktionen

2.2.2.1 Nebenreaktionen

Eine Vielzahl von Nebenreaktionen ist möglich. Einige davon sind bereits im Kontext der Monoalkoholaminierung diskutiert worden (s. Kapitel 2.1.3). Diesen entsprechen die

- Aminierung des Eduktalkohols mit bereits gebildetem Ethanolamin zu Di- und Triethanolamin (TEA), sowie zum Ethylendiamin (EDA),
- Disproportionierung der Ethanolamine,
- Nitrilbildung und andere Dehydrierungsreaktionen,
- Carbonlykondensationen,
- Fragmentierungsreaktionen.

Hinzu kommt die

- Umsetzung des Ethanolamins mit weiterem NH_3 zum Ethylendiamin (EDA).

Aufgrund der Bifunktionalität des Alkohols kommt es noch zu einer Reihe von zusätzlichen Nebenreaktionen, die in den folgenden Unterkapiteln abgehandelt werden.

2.2.2.2 Polymerisation

Kondensation und Disproportionierung können bei zwei- und mehrwertigen Alkoholen letztendlich zur Bildung von Oligomeren und Polymeren führen [3], bspw. indem das Nebenprodukt Diethanolamin (DEA), mechanistisch analog mit einer der endständigen Hydroxylgruppen mit weiterem Ethanolamin reagiert, s. Abbildung 2-6. Die Reaktion kann jedoch mit allen möglichen -OH/-NH-Kombinationen stattfinden und, wie die Bildung von Triethanolamin zeigt, auch zu verzweigten Produkten führen. (Einige der Oligomere sind sogar bedeutende kommerzielle Produkte.)

2.2.2.3 Cyclisierung

Eine weitere wichtige Nebenreaktion ist die Cyclisierung. So kann das N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin, ein Dimer aus zwei Molekülen Monoethanolamin (MEA), intramolekular zum Piperazin weiterreagieren [3, 24] (s. Abbildung 2-7). Höhere Temperaturen fördern eine sich an die Cyclisierung anschließende Dehydrierung zu Aromaten [24].

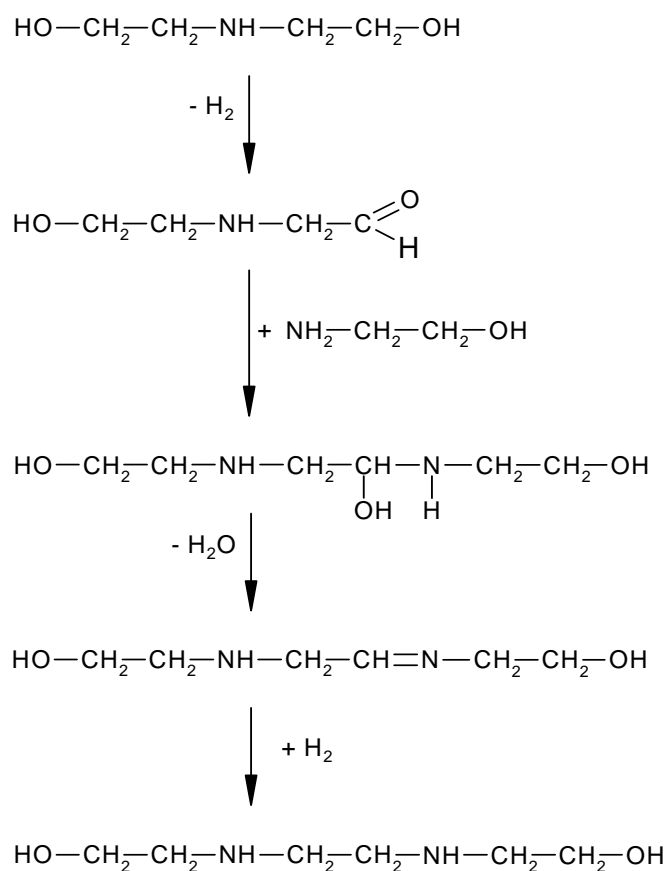
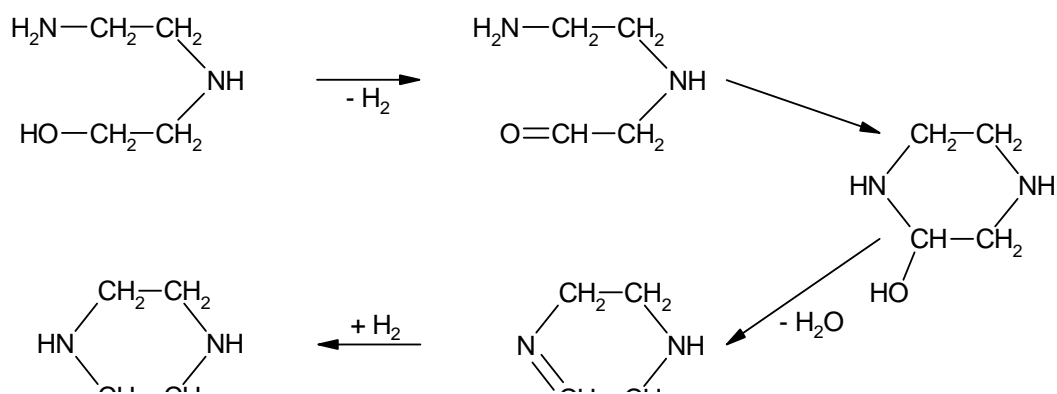


Abbildung 2-6: Bildung von Polymeren, am Beispiel der Reaktion von Ethanolamin und Diethanolamin.



2.2.3 Katalysatoren

Die für die Aminierung von mehrwertigen Alkoholen aktiven Metallkatalysatoren sind denen ähnlich, die auch für die Monoalkoholaminierung eingesetzt werden. Häufig kommen Cu-, Co-, Ni- und Ru-Katalysatoren zum Einsatz, die oft durch Promotoren ergänzt sind, um die Aktivität, Selektivität und Langzeitstabilität zu verbessern [3]. Kupfer liefert laut [23] exzellente Ergebnisse mit hoher Aktivität und Selektivität zu den gewünschten Verbindungen. Die hohe Aktivität behält der Katalysator, weil er keine C-C-Bindungen brechen kann, über längere Zeiträume bei, während Co- und Ni-Katalysatoren irreversible Deaktivierung durch Kohlenstoffabscheidung und Carbidbildung zeigen. Auch die Spaltung der C-N-Bindung ist an Co unterdrückt und Isomerisierung der Edukt- und Produktamine findet kaum statt.

Meistens werden als Trägermaterialien Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 eingesetzt. Wie bei der Ethanolaminierung an Co/SiO_2 (s. Kapitel 2.1.4) zeigte eine Studie zur Aminierung von Diethylenglykol mit NH_3 an einer Reihe von Nickelträgerkatalysatoren eine Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der spezifischen Ni-Oberfläche. Die Wirkung des Trägers war demnach auf die Stabilisierung der Dispersion des aktiven Metalls beschränkt [3].

Wässriges Alkali oder Erdalkali wurde bei der Aminierung von α,ω -Diolen verschiedener Kettenlängen zugesetzt, um unerwünschte Umlagerungsreaktionen zu unterdrücken (s. Kapitel 2.2.5.5).

2.2.4 Lösungsmittel

Die Mehrzahl der referierten Umsetzungen wurden ohne Zusatz eines Lösungsmittels durchgeführt [3]. Ammoniak selbst wirkt, allerdings im hohen Überschuß eingesetzt, unter mittleren bis hohen Drücken auch als ein (unter den Reaktionsbedingungen überkritisches) Lösungsmittel. Ein Überblick über Löslichkeiten (neben Siede- und Schmelzpunkten) der Ethanolamine, des EG und des EDA wird in Tabelle 2-3 gegeben.

Einige Patente erwähnen die Möglichkeit, das beanspruchte Verfahren auch in Gegenwart eines „inerten“ Lösungsmittels durchzuführen. Genannt werden dafür aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (z.B. Hexan, Heptan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), nichtreaktive, tertiäre Amine, Picolin, Pyridin und Sauerstoffverbindungen wie Dioxan und nichtreaktives tert.-Butanol [3,25].

Tabelle 2-3: Löslichkeiten in Wasser und n-Heptan, sowie Schmelz- und Siedepunkte der Ethanolamine und von EG und EDA [2, 26] (n/a = keine Angabe).

Substanz	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in n-Heptan
	[°C]	[°C]	[g / 100 g]	[g / 100 g]
Ethylenglykol	- 16	197	∞	n/a
Monoethanolamin	10	171	∞	0,06
Diethanolamin	28	268	∞	0,01
Triethanolamin	21	340	∞	0,02
Ethylendiamin	9	117	∞	n/a

Auch Wasser (sofern genügend Wasserstoff in der Reaktionsmischung vorhanden ist, kann auch mit oxidationsempfindlichem Katalysator gearbeitet werden), wird als Lösungsmittel vorgeschlagen. Die Aufgabe des Lösungsmittels liegt dabei in der Mäßigung der Aktivität (und damit der Selektivitätsverbesserung), der Minimierung von Eigenkondensationen, d.h. Di- und Polymerbildung, oder der Steigerung der NH₃-Konzentration in der flüssigen Phase bei geringen Drücken. Unglücklicherweise kann aus der Literatur keine eindeutige Schlußfolgerung auf die Vorteile bei Verwendung von Lösungsmitteln gezogen werden [3]. Der Hauptnachteil bei Einsatz eines Lösungsmittels liegt in der Verdünnung der Reaktandenmischung, die zur Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Umsetzung von EG mit NH_3 wurden keine Beispiele für Anwendungen anderer Lösungsmittel als Ammoniak in der Literatur gefunden.

2.2.5 Prozeßparameter

Soweit aus den wenigen einschlägigen Publikationen ersichtlich, reagieren die Systeme der Ethanol- und Glykol-Dehydroaminierung über metallischen Katalysatoren gegenüber Variationen der Reaktionsbedingungen sehr ähnlich.

2.2.5.1 *Reaktoren und Reaktionsbedingungen*

Für die Aminierung von mehrwertigen Alkoholen können grundsätzlich satzweise betriebene Reaktoren (Autoklaven) und kontinuierlich arbeitende Anlagen (Rohrreaktoren mit Festbett) eingesetzt werden [3].

In Autoklaven liegt die Menge an Katalysator bei 5 - 30 Gew.-% des eingesetzten Alkohols. Bei Festbett-Reaktoren variiert die Raumgeschwindigkeit (WHSV) für den gesamten Einsatzstrom in der Regel zwischen 0,5 und 10 $\text{g} / \text{g}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$. Der Druck liegt zwischen 50 und 300 bar, wobei Festbett-Reaktoren vorzugsweise bei niedrigeren Drücken gefahren werden. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 180 und 250 °C. Unter diesen Bedingungen „ist die Ammoniak-Wasserstoff-Mischung im überkritischen Zustand“ [3] (Die kritischen Daten von NH_3 sind $P_c=113$ bar, $T_c=132$ °C, nach [8]).

2.2.5.2 *Eduktverhältnis*

Ammoniak sollte wie bei der Aminierung des einfachen Alkohols im Überschuß vorhanden sein, um sicherzustellen, daß die Reaktion des Glykols mit dem Ammoniak und nicht dem gebildeten Ethanolamin oder EDA im Vordergrund steht. Auf diese Weise können Folgereaktionen wie die Bildung von DEA und TEA, Polymerisationen und Cyclisierungen zurückgedrängt bzw. weitgehend unterdrückt werden. Dafür sind Ammoniak : Glykol-Verhältnisse von 4 : 1 bis 20 : 1 oder sogar höhere [6,27] notwendig. Ein nur geringer Überschuss an Ammoniak wird gezielt zur Herstellung von linearen Polyaminen angewandt [3]. Andererseits fördert ein hoher Überschuß an Aminierungsmittel die Bildung des Diamins und reduziert so ebenfalls die Selektivität für das Aminol [22]. Mit dem Eduktverhältnis steigt auch der Umsatz (wie im Zusammenhang

mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt diskutiert wurde, s. Kapitel 2.2.1).

Nachteil eines sehr hohen Ammoniaküberschusses kann eine stark konkurrierende Belegung der Katalysatoroberfläche überwiegend mit NH_3 sein, die zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität führt [3,27].

2.2.5.3 Wasserstoff

Auch die Dehydroaminierung von Diolen muß in Gegenwart von Wasserstoff durchgeführt werden. Der Anteil an H_2 liegt üblicherweise zwischen 0.1 und 2 mol pro mol Hydroxylgruppen [3].

Der Wasserstoff hat wiederum mehrere Funktionen [3]:

1. Er soll einer Katalysatordeaktivierung durch Nitridbildung, Carbiddbildung und Verkokung vorbeugen.
2. Er soll die Disproportionierung der Amine verhindern.
3. Bei hohem Wasserstoffpartialdruck wird die Bildung der gesättigten Amine bevorzugt, während „bei Abwesenheit von Wasserstoff“ Imine, Nitrile oder Aromaten gebildet werden.
4. Der Wasserstoffpartialdruck steuert auch das Verhältnis linearer zu cyclischen Produkten. Ein hoher Wasserstoffpartialdruck begünstigt die Cyclisierung [3,28].
5. Generell drängt ein höherer Wasserstoffpartialdruck beim Einsatz von Glykol (und Dimethylamin) die Bildung von Folgeprodukten zurück und steigert die Selektivität des Aminols [3,22,23] (nicht so bei nicht-vicinalen Diolen wie 1,6-Hexandiol [3,23], wo der Wasserstoffpartialdruck keinen Effekt hat). Die mechanistische Erklärung [22], wonach ein niedriger Wasserstoffpartialdruck die Dehydrierung des Aminols zum Aminoaldehyd fördere (vgl. Abbildungen 2-1 und 2-6), ist unbefriedigend, da der analoge Schritt bei der Aminierung von 1,6-Hexandiol genauso unbeeinflusst bleibt (s.o.), wie der „Umsatz“, d.h. der analoge, erste Schritt der Glykolaminierung.
6. Wie soeben erwähnt, wird der Umsatz der Diolaminierung vom Wasserstoffpartialdruck nicht beeinflusst [3,22,23].

Interessant ist der Wasserstoffeinfluss bei Vergleich der kontinuierlich durchgeführten Dehydroaminierungen von EG [22], 1,6-Hexandiol [23] und Dodecanol [3] jeweils mit Dimethylamin mittels eines $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators. Während es bei der Reaktion mit dem Monoalkohol zu einem starken aber reversiblen Aktivitätsverlust nach Ersatz des H_2 durch N_2 kam (s. Kapitel

2.1.4), hatte das Umschalten auf N_2 auf die Aktivität des Katalysators für die Aminierung der Diole keinen Einfluss. Der Unterschied wurde dadurch zu erklären versucht, daß die Adsorption der Diole so stark sei, daß diese die Katalysatoroberfläche vor der Reaktion mit dem Amin (Nitridbildung) schützen [23].

2.2.5.4 *Wasser*

Über den Einfluß von mit der Reaktionsmischung zugeführtem Wasser, kann kein generelle Aussage aus den gesichteten Publikationen gemacht werden.

Bei der Aminierung von EG mit Dimethylamin hatte ein Wassergehalt von 25 Gew.-% im Ausgangsgemisch keinen Einfluß auf die Aktivität, aber eine leichte Erhöhung der Selektivität zugunsten des Aminols zur Folge [22].

Bei der Aminierung von MEA mit NH_3 hatte Wasser als Lösungsmittel bei Gehalten von 25, 50 und 75 % einen uneinheitlichen Effekt auf die Diaminselektivität: „Eine höhere Wasserausgangskonzentration verbesserte oder verschlechterte abhängig von der Reaktionszeit (Umsatz) die EDA-Ausbeute an einem Ni-Trägerkatalysator“ [3].

2.2.5.5 *Der Einsatz von Alkali*

In [21] wird der Einsatz wässrigen Alkalis oder Erdalkalis bei der Aminierung von Diolen vorgeschlagen. Dessen Anwesenheit soll unerwünschte Umlagerungsreaktionen von Alkylgruppen zurückdrängen. Diese Umlagerungsreaktionen sind allerdings nur bei Di- und Trialkylaminen mit verschiedenen Alkylgruppen relevant.

Entscheidend ist das Vorhandensein von Hydroxidionen in Wasser. Letzteres sollte zwischen 5 und 10 Gew.-% der Reaktionsmischung betragen und die Alkali- oder Erdalkalimetalhydroxide sollten schon mit dem Einsatz als wässrige Lösung eingebracht werden. So wurden α,ω -Diole verschiedener Kettenlänge mit sekundären Aminen in flüssiger Phase im Satzreaktor und im kontinuierlich durchströmten Festbettreaktor an auf Kupfer basierenden Katalysatoren mit Aminolausbeuten zwischen 50 und 65 % umgesetzt.

Es ist allerdings anzumerken, daß zu viel an Base die unerwünschte Aldolkondensation forcieren kann (s. Kapitel 2.1.3.3.3 und Kapitel 4.).

2.2.5.6 *Bisherige Untersuchungen*

Innerhalb des 6-wöchigen „Fourth Year Practicals“ der Chemieingenieur-Studenten [29] war in der Forschungsgruppe an der Universität von Kapstadt

die Aminierung von EG mit NH_3 in verschiedenen Reaktortypen untersucht worden. Als Katalysatoren wurden Ni/SiO_2 und Co/Zeolith Y eingesetzt.

Für die Reaktionen bei erhöhtem Druck (ca. 50 bar) wurde derselbe Autoklav verwendet, in dem auch die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden sind (vgl. Kapitel 3).

Für die Untersuchungen bei Atmosphärendruck kamen zwei halbkontinuierlich betriebene Glasreaktoren zum Einsatz. Beim ersten handelte es sich um einen Rundkolben mit Heizpilz und Rückflußkühler. In dem Rundkolben befanden sich das umzusetzende EG und der Katalysator. Der zweite Reaktor war zusätzlich mit einem Soxleth-Extraktor-Aufsatz ausgestattet, in welchem der Katalysator vorgelegt wurde. Durch beide Reaktoren wurde kontinuierlich H_2 und NH_3 geleitet.

Im letzten Reaktor kam durch die Soxleth-Extraktion das Katalysatorbett abwechselnd mit Flüssigphase oder Gasphase in Kontakt. Dieser Reaktor war ausgewählt worden, um zu untersuchen, ob ein verbesserter Kontakt zwischen Gas- und Feststoff-Phase, im Vergleich zu einer konventionellen, satzweisen Reaktion, einen Einfluß auf den Umsatz des EG hat. So sollte das den Reaktor ständig durchströmende Wasserstoff-Ammoniakgemisch stärker adsorbiert werden, um einerseits die Deaktivierung des Katalysators zu verringern, andererseits den Umsatz durch höhere Ammoniak-Adsorptionen zu steigern.

Bei allen Untersuchungen wurde kein Ethanolamin und überhaupt keine N-haltigen Verbindungen im Produktgemisch gefunden. Es wurden nur Produkte gefunden, die auf die Hydrierung oder Eigenreaktion des EG zurückzuführen sind, darunter Ethanol, Di- und Triethylenglykol, 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxan.

3. Experimentelles

3.1 Verwendete Substanzen

Für die Katalysatorpräparation, Dehydroaminierung und Probenaufarbeitung wurden die in Tabelle 3-1 aufgeführten Substanzen benutzt.

Tabelle 3-1: Verwendete Substanzen

Substanz	Herkunft
Ethylenglykol, +99,5 %	Aldrich
Wasserstoff, 4.0	Messer-Fedgas, RSA
Ammoniak, 99,98 %	Airproducts, RSA
Ammoniaklösung, wässrig, 25 %	BDH Laboratory Supplies, England
Kobalt(II)nitratsexahydrat, +99 %	Saarchem-Holpro Analytic, RSA und Carlo Erba, Italien
Silikagel Davisil 646, 150 Å mittlerer Porendurchmesser, Porenvolumen 2,25 ml/g, nicht kalziniert.	Sigma
Hexan, +99,5 %	Fluka
Squalan, +95 % (vgl. Abbildung 3-1)	Sigma
Methanol, +99,5 %	Saarchem, RSA
Molsieb 3 A	Saarchem, RSA

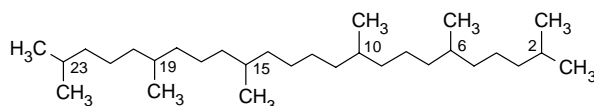


Abbildung 3-1: Squalan (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) ist ein aus Isopreneinheiten aufgebautes, aliphatisches Öl.

Die für die Katalysatorpräparation verwendeten Kobalt(II)nitrathexahydratsalze wurden aufgrund ihres verschiedenen Aussehens (von hellorange bis weinrot) und ihrer starken Hygroskopie mittels Atomabsorptionsspektroskopie auf ihren tatsächlichen Kobaltgehalt untersucht, um exakt die gewünschte Beladung des SiO_2 -Trägers zu erhalten. Die tatsächlichen Kobaltgehalte lagen (bei einer Messgenauigkeit von 99 %) bei 92,2 %, 95,0 % und 100 % der erwarteten Gehalte. Die Ansatzberechnung wurde dem tatsächlichen Kobaltgehalt angepaßt.

3.2 Reaktoren

Die Reduktion des Katalysatorvorläufers fand in einem rohrförmigen Festbettreaktor aus Edelstahl statt. Das Reduktionsgas Wasserstoff strömte dabei von oben durch das Bett. Der Reaktor wurde durch einen Rohröfen auf Reduktionstemperatur geheizt.

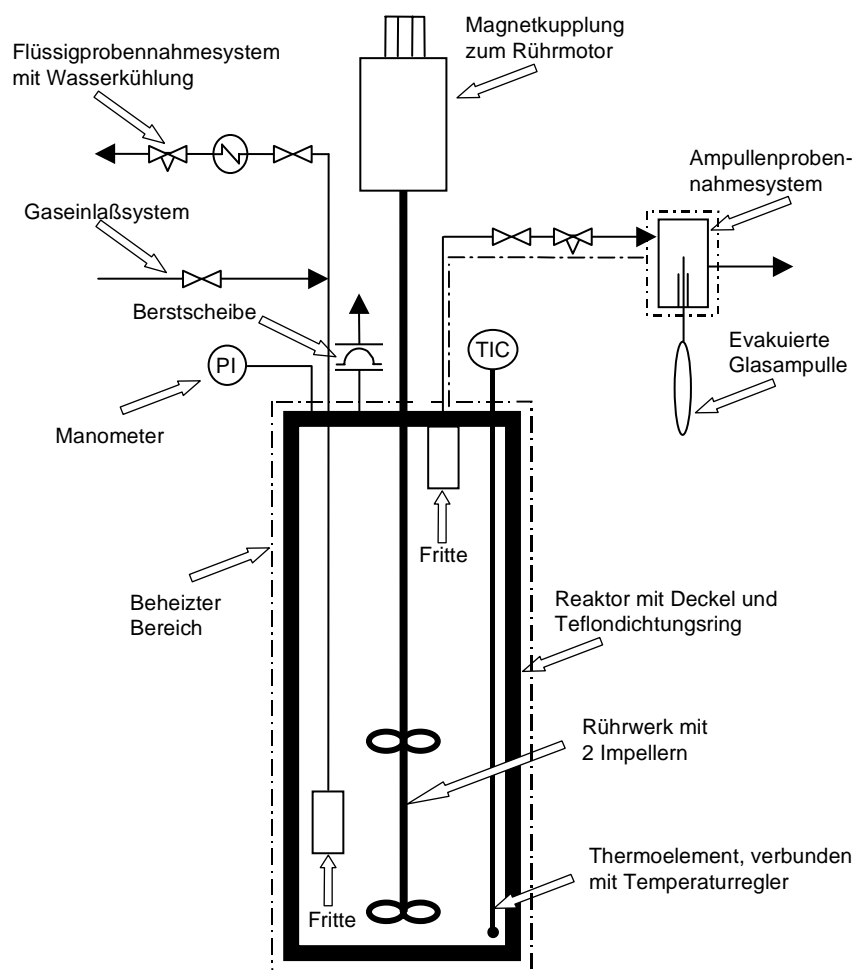


Abbildung 3-2: Symbolische Darstellung des Reaktoraufbaus mit Flüssig- und Gasprobennahmesystem. Das innere Kühlsystem, bestehend aus einem mit Wasser durchströmbaren Rohr, ist aus Platzgründen nicht dargestellt. Details des Ampullenprobennahmesystems werden in Anhang 7-2 gegeben.

Die Untersuchungen zur Aminierung von Ethylenglykol wurde in einem 600 ml Autoklaven aus rostfreiem Stahl durchgeführt (s. Abb. 3-2). Dieser bestand aus einem dickwandigen Topf, einem Deckel, einem Dichtungsring aus Teflon und zwei Verschlusseinheiten, um den Topf für Drücke bis zu ca. 200 bar bei max. 300 °C druckfest zu schließen. Der Reaktorinhalt wurde mittels eines mit 2 Impellern bestückten, motorgetriebenen Rührwerks vermischt. Die Kupplung zwischen Motor und Rührer wurde durch einen Kaltwasserstrom permanent gekühlt, um die darin enthaltenen Magnete vor Entmagnetisierung durch Hitzeeinwirkung zu schützen. Die Temperatur im Reaktor wurde durch ein Thermoelement abgenommen und über ein Kontrollgerät gesteuert. Der Druck konnte an einem Manometer abgelesen werden. Zur Sicherheit war eine Berstscheibe (120 bar) installiert.

Die Gase wurden aus Druckflaschen über ein Ventil und ein Rohr eingelassen, an dessen Ende sich eine Stahlfritte befand. Über das gleiche Rohr, aber ein anderes Ventil, dem ein Wasserkühler und ein zweites Ventil folgten, konnten Proben der flüssigen Phase genommen und gekühlt werden. Die Fritte diente dazu, die Ventile vor Katalysatormasse zu schützen. Auch dem Gasprobennahmesystem war eine Fritte vorgeschaltet. Für die Gasprobennahme war nach dem Hauptventil ein Nadelventil zum Feinregulieren des Gasflusses geschaltet. Das Gasprobennahmesystem einschließlich der Ampullenprobennahmeeinheit wurde auf 200 °C aufgeheizt, um Kondensation zu vermeiden.

3.3 Präparation und Untersuchung des Katalysators

Für die Reaktion wurden 10 g (Versuche 1 - 9) bzw. 2 g (Versuche 10 u. 11) Co/SiO₂-Katalysator verwendet. Die Einwaage des Vorläufersalzes wurde so berechnet, daß der Katalysator nach der Reduktion einen Gewichtsanteil von 20 % Kobaltmetall hatte (die o.g. Einwaagen beziehen sich auf den reduzierten Zustand). Für die Darstellung des Katalysators wurden 2 Präparationsmethoden genutzt, die im Folgenden beschrieben werden. Vor jedem Versuch wurde der entsprechende Katalysatorvorläufer frisch hergestellt. Eine Ausnahme bildeten die Versuche 10 und 11, bei denen der Vorläufer aus einem gemeinsamen Ansatz stammte.

Aufgrund der starken Hygroskopie des Kobalt(II)nitratsexahydrats und das Silikagel wurden diese möglichst kurz der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt und die Mengen sehr zügig abgewogen, um möglichst wenig Wasserversorption zu erhalten. Das als Träger eingesetzte SiO₂ wurde zuvor über Nacht im

Trockenschrank bei 100 °C ausgeheizt. Der Wassergehalt des SiO₂ durch Adsorption von Luftfeuchtigkeit lag bei ca. 4 Gew.-%.

3.3.1 Fällungsmethode

Bei dieser Variante zur Herstellung des Katalysatorvorläufers wurde Kobalhydroxid aus wässriger Lösung von Kobaltnitrat auf die Trägeroberfläche gefällt. Der Gedanke hinter dieser Präparationsmethode war, größere Kobaltpartikel auf der Trägeroberfläche zu erzeugen, als sie mit der weiter unten beschriebenen Tränkungsmethode herstellbar sind. Auf Kosten einer hohen Dispersion und Aktivität könnte so die Anfälligkeit gegen Reoxidation durch das in der Reaktion entstehende Wasser verringert werden [30].

Für die Herstellung von 10 g Katalysator wurden 9,89 g Co(NO₃)₂*6H₂O (100 %-ig) in 20 ml deionisiertem Wasser aufgelöst und auf 8,0 g ausgeheiztes SiO₂ gegeben. Weitere 40 ml Wasser wurden zugefügt und die Lösung auf ca. 95 °C erhitzt. Unter heftigem Rühren wurden 7,6 ml wässrige Ammoniaklösung (25 Gew.-%) zugegeben und anschließend ca. 30 min mild gerührt („Aging“), um das Zermahlen des Trägers möglichst gering zu halten. Das NH₃ wurde im ca. 3-fachen Molüberschuß zugegeben, um eine möglichst vollständige Fällung zu gewährleisten. Eine Probe der Suspension wurde im Wasserstrahlvakuum abfiltriert. Falls das Filtrat noch rötliche Färbung aufwies, wurden der Filterkuchen und das Filtrat wieder mit der Suspension vereint und bei 95 °C mit weiterem NH₃ nachgefällt. Nach vollständiger Fällung (farbloses Filtrat) wurde die gesamte Suspension im Wasserstrahlvakuum abfiltriert und mit 150 ml ca. 95 °C heißem Wasser gewaschen. Dann wurde der Filterkuchen für 24 Stunden im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet und bis zur Reduktion im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.

3.3.2 Tränkungsmethode („Wetness Impregnation“)

Bei dieser Methode wurden 10,97 g Kobalt(II)nitratsexahydrat (100 %-ig) in einen Meßkolben gegeben und dann mit deionisiertem Wasser auf exakt 20 ml aufgefüllt. Dieses Volumen entsprach dabei exakt dem des Gesamtporenvolumens der verwendeten SiO₂-Menge (Porenvolumen des Silikagels: 2,25 ml/g) und war der limitierende Faktor für den Ansatz. Die Lösung wurde anschließend auf 8,89 g ausgeheiztes SiO₂ gegeben. Das imprägnierte SiO₂ wurde dann 16 Stunden bei 100 °C in den Trockenschrank gestellt und bis zur Reduktion im Exsikkator über Silikagel verwahrt. Die so hergestellte Menge Vorläufer entsprach 11,1 g reduziertem Katalysator mit 20

Gew.-% metallischem Kobalt.¹ Für die Versuche 4 - 9 wurden 90 Gew.-% — entsprechend 10 g reduziertem Katalysator — genutzt. Von einem weiteren Ansatz wurden jeweils 18 Gew.-% — entsprechend 2 g reduziertem Katalysator — für die Versuche 10 und 11 abgenommen. Mit den Überschüssen wurden TPR-Experimente durchgeführt.

3.3.3 Reduktion des Katalysators

Der Katalysator wurde unmittelbar vor seiner Verwendung reduziert. Der Vorläufer² wurde in das Rohr des Festbettreaktors gegeben und Glaswolle wurde unter- und oberhalb des Bettes zu dessen Fixierung eingesetzt. Nach dem Schließen des Reaktors wurde ein Gasstrom von 60 ml/min (NPT) Wasserstoff eingestellt. Die Temperatur wurde von Raumtemperatur innerhalb von 4 Stunden mit einer Heizrate von 1,7 °C/min erhöht auf 400 °C und dort für 16 Stunden gehalten. Anschließend wurde im Wasserstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.4 TPR-Experimente

Zur Untersuchung der Reduzierbarkeit der Katalysatorvorläufer wurden TPR-Experimente durchgeführt. Eine Probe (ca. 0,1 g) wurde in ein Quarzglasrohr mit Fritte gegeben und ein Strom von 60 ml/min (NPT) einer H₂/N₂-Mischung (6,36 mol-% H₂ in N₂) eingestellt. Der Verbrauch an Wasserstoff wurde mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor verfolgt. Die Temperatur wurde von 100 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 1000 °C erhöht und dort für 30 Minuten gehalten.

3.4 Reaktionsbedingungen

3.4.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Die Untersuchungen zur Aminierung von EG wurden bei Temperaturen zwischen 200 und 260 °C durchgeführt. Als Druck wurden ca. 50 bar gewählt und dementsprechend wurde der Ansatz berechnet. Das Druckmaximum lag beim Maximum des verwendeten Manometers von 70 bar. Die Reaktionsbedingungen sind für die einzelnen Versuche in der Tabelle 3-2 aufgeführt.

¹ Für die Herstellung von exakt 10 g reduziertem Katalysator wären 18 ml Lösung (= Porenvolumen von 8,0 g SiO₂) nötig gewesen. Aufgrund der höheren Genauigkeit wurde ein Meßkolben von 20 ml Volumen genutzt. Dadurch wurde immer ein Überschuß an Vorläufer bei der Tränkungsansatz hergestellt.

² Die Gesamtmenge an Vorläufer aus einem Fällungs- bzw. 90 oder 18 Gew.-% an Vorläufer aus einem Tränkungsansatz wurden hier eingesetzt.

3.4.2 Ansatzberechnung und Einschränkungen

Die Menge des NH_3 war der limitierende Faktor für die Ansatzberechnung. Das flüssige Ammoniak hat bei Umgebungstemperatur in seiner Druckflasche einen Dampfdruck von 8 - 8,5 bar. Damit schien zunächst nur maximal dieser Ammoniakfülldruck im Reaktor realisierbar, da das NH_3 direkt aus der Flasche entnommen wurde und keine Pumpe zur Erzeugung von höheren Fülldrücken zur Verfügung stand.

Trotz der Hinweise aus der Literatur, daß ein hoher Ammoniaküberschuß für die Durchführung der geplanten Reaktion dienlich ist (s. Kapitel 2.2), schien die Reaktion aufgrund des geringen realisierbaren NH_3 -Fülldrucks zunächst nicht in dieser Weise durchführbar. Deshalb wurde beschlossen, die Reaktion zunächst ohne NH_3 -Überschuß zu testen. In der Regel wurde das Ammoniak im Molverhältnis 1 : 1 zur Glykollmenge eingesetzt (andere Versuche s. Tabelle 3-2), deshalb war die eingesetzte Menge an Ethylenglykol im Vergleich zum Reaktorvolumen und Lösungsmittelvolumen recht gering und die Reaktionslösung stark verdünnt. In Versuch 10 wurde schließlich ein höheres NH_3 : EG-Verhältnis durch Überkondensation von Ammoniak aus der Druckflasche in den mit Eis-/NaCl-Mischung gekühlten Reaktor realisiert.

Grundlage für die Ansatzberechnungen war das Ideale Gasgesetz — eine für das ins Auge gefaßte, einem ersten „Screening“ entsprechende Versuchsprogramm, hinreichende Näherung. Die zuführbare NH_3 -Menge wurde über den zur Verfügung stehenden Gasraum (Reaktorvolumen – Flüssigkeitsvolumen) berechnet. Die thermische Ausdehnung des Lösungsmittels, die Löslichkeiten der Gase im Lösungsmittel, Excessvolumina etc. wurden in der Ansatzberechnung vernachlässigt. Außerdem wurde der aus den vorhandenen Gasmengen bei Reaktionstemperatur zu erwartende Gesamtdruck berechnet. Er sollte in der Nähe von 50 bar liegen. Der Wasserstoffpartialdruck wurde dazu so eingestellt, daß die dafür erforderliche Gesamtgasmenge erhalten wurde. Deshalb war die Molmenge an Wasserstoff bei Einsatz des hochsiedenden Lösungsmittels Squalan höher als die des Glykols. Bei Einsatz von niedrigsiedendem Lösungsmittel (Wasser, n-Hexan, Ethanol) wurde sie gleich gewählt, da der Druck im wesentlichen durch das Lösungsmittel erzeugt wurde.

Tabelle 3-2: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen

Nr.	ROH ¹	Lösungsmittel		Kat ²	m _{Kat} ³ [g]	p ⁴ [bar]	T [°C]	t _{ges} ⁵ [h]	t _{probe} ⁶ [h]	Molares Verhältnis ROH: NH ₃ : H ₂	ROH [g]	NH ₃ ⁷ [g]	H ₂ ⁸ [bar]
		[ml]	[ml]										
1	EG	Wasser	350	F	10	35	200	168	30	1 : 2 : 1	6,68	3,7 ⁹	10,5
2	EG	Squalan	278	F	10	45	200	168	18	1 : 1 : 3	6,68	6,1	24
3	EG	n-Hexan	65	F	10	45	240	120	26	1 : 1 : 1	6,68	3,8	5
4	EG	n-Hexan	70	T	10	47	260	18	18	1 : 1 : 1	7,79	4,6	6
5	EG	Squalan	250	T	10	46	220	18	18	1 : 0,9 : 2,8	7,79	6,1	25
6	EtOH ¹⁰		280	T	10	55 ¹¹	195	68	3	1 : ¹¹ : 0,02	222	¹¹	25
7	EtOH	Wasser	250	T	10	33	200	6,5	2,5-6,5 ¹²	1 : 1 : 1 ¹³	5,54	2,0 ⁹	8,5
8	EtOH	Squalan	200	T	10	44	200	2,3	2,3	1 : 1 : 2 ¹³	5,89	6,1	16
9	EG	Squalan	200	T	10	45	200	22	2,5	1 : 1 : 3 ¹³	7,69	6,1	24
10	EG	Ammoniak ¹⁴	¹⁴	T	2	47	200	2	2	1 : 20 : 1,5	3,00	16 ¹⁴	3
11	EG	Squalan	100	T	2	25	200	4	4	1 : 3 : 3	5,53	6,5	8,5

¹ Der eingesetzte Alkohol (EG = Ethylenglykol, EtOH = Ethanol)

² Präparationsmethode für den Katalysator-Vorläufer auf dem SiO₂-Träger: F = Fällung von Co(OH)₂; T = Tränkung mit Co(NO₃)₂-Lösung.

³ Masse bezieht sich auf den reduzierten Zustand des Co/SiO₂-Katalysators

⁴ Der nach der Aufheizphase eingestellte Druck

⁵ Die gesamte Reaktionsdauer des Versuches vom Erreichen der Reaktionstemperatur T bis zum Beginn des Abkühlens

⁶ Reaktionszeit, definiert als Zeit, die bei Probennahme seit Erreichen der Reaktionstemperatur T verstrichen war

⁷ Außer bei den Versuchen 1, 6, 7 und 10 wurde die NH₃-Menge über den angezeigten Druck bei Raumtemperatur näherungsweise nach dem Idealen Gasgesetz berechnet.

⁸ Der Einfülldruck bei Raumtemperatur

⁹ Das NH₃ wurde als 25 %ige wässrige Lösung zugegeben.

¹⁰ Fungiert gleichzeitig als Lösungs- und Reaktionsmittel

¹¹ Das NH₃ löste sich stark im Ethanol. Diese starke Löslichkeit bedingte, daß die im Reaktor befindliche Menge an NH₃ im Vergleich zu den übrigen Versuchen wesentlich höher war und größer als die aus der Manometeranzeige berechnete (7 bar = 5,35 g entspräche EtOH : NH₃ = 1 : 0,07 (molar)). Das verursachte während der Aufheizphase einen erheblich schnelleren Druckanstieg. Deshalb wurde der Druck kurz vor Erreichen der maximalen Anzeige des Manometers (70 bar) auf den angegebenen Wert durch Öffnen des Gasauslaßventils reduziert.

¹² Es wurden Proben unter Reaktionsbedingungen nach 2, 4,5 und 6,5 Stunden Reaktionszeit genommen, die alle analysiert wurden.

¹³ Als interner Standard wurde n-Hexan zur Reaktionsmischung zugegeben. Molares Verhältnis EG : n-Hexan = 3 : 1.

¹⁴ Das Ammoniak wurde durch Überkondensieren zugeführt und fungierte als Lösungs- und Reaktionsmittel.

Die Ansatzberechnung erfolgte mit Hilfe eines Microsoft-Excel-Programmes, bei dem unter Vorgabe des NH_3 -Partialdrucks von 8 bar in des Verhältnisses von EG zu H_2 und NH_3 die übrigen Parameter (EG-Menge, H_2 und NH_2 -Einfülldruck) automatisch berechnet wurden. (Ein Beispiel für die Ansatzberechnung wird in Anhang 7.4 gegeben.)

Eine weitere Einschränkung, die sich ebenfalls in einer geringen Ammoniakzugabe auswirkte, ergab sich aus dem Reaktoraufbau. Wie aus der Abbildung 3-1 ersichtlich, befindet sich die Fritte des Rohrs zur Entnahme von Flüssigproben weit oberhalb des Reaktorbodens. Bei tieferer Anbringung hätte der Rührer gegen die Fritte geschlagen und somit musste sich immer ein Flüssigkeitsvolumen von über 150 ml im Reaktor befinden, wenn Flüssigproben genommen werden sollten. Dies ließ praktisch keine Erhöhung des NH_3 -Verhältnisses zum Alkohol zu, da dieses nur über das Volumen des Dampfraums verändert werden konnte, solange NH_3 durch bloßes Aufpressen und nicht durch Überkondensation zugeführt wurde. Die Reduktion der Menge des Eduktalkohols, würde zu größerer Verdünnung und evtl. Problemen bei der Analytik führen.

3.4.3 Überkritische Reaktionsbedingungen

Angeregt durch die in der Literatur beschriebenen Reaktionen in überkritischem Ammoniak, wurde beschlossen auch hier ein Lösungsmittel im überkritischen Zustand zu testen. Die Wahl fiel dabei auf n-Hexan, dessen kritischer Punkt bei 234 °C und 29,69 bar mit einer kritischen Dichte von 233 g/l (berechnet aus $V_c=0,370 \text{ m}^3/\text{kmol}$) liegt [26]. Die Tragfähigkeit des Lösungsmittels für den Katalysator sollte also auch noch im überkritischen n-Hexan gegeben sein. Um die Dispersion des Katalysators noch zu verbessern, wurde für diese Reaktionen der untere Impeller gegen einen mit größeren Schaufelblättern ausgewechselt.

3.4.4 Aminierung von Ethanol

Da die Aminierung von Ethanol in der Gasphase mit Co/SiO_2 -Katalysatoren an der Universität von Kapstadt erfolgreich durchgeführt worden ist [9], wurde beschlossen, diese Reaktion zu Vergleichszwecken auch in der flüssigen Phase unter den Bedingungen der Glykolaminierung durchzuführen. Die Aminierung wurde in [9] in der Gasphase durchgeführt, da die Siedepunkte des Ethanols und der Ethylamine alle unter 100 °C liegen. Damit ist die Umsetzung in flüssiger Phase schwierig quantitativ auszuwerten, da sich die Produkte und Edukte über Flüssig- und Gasphase verteilen.

Für die Bestimmung des Umsatzes bei der satzweisen Aminierung wurde davon ausgegangen, daß sich das Ethanol bei Reaktionstemperatur (200 °C) zum allergrößten Teil in der Gasphase aufhält und sich nur ein geringer Bruchteil im Lösungsmittel löst. Dieser Anteil reagiert auf der Katalysatoroberfläche ab und wird ständig durch Ethanol aus der Gasphase ersetzt. Dadurch nimmt die Konzentration an Ethanol in der Gasphase ab. Bei Zugabe eines inneren Standards, der sich auch nahezu vollständig in der Gasphase aufhält, wäre diese Abnahme ermittelbar. Als innerer Standard wurde n-Hexan gewählt. Da jede Gasprobennahme einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Reaktorinhalts hat und damit die folgenden Proben beeinträchtigt, wurden die Anfangsbedingungen (Reaktionsdruck, sowie Konzentrationsverhältnisse in der Gasphase nach Erreichen der Reaktionstemperatur) zunächst ohne Katalysator aber unter sonst identischen Bedingungen ermittelt. Diese Gasproben sollten als Bezug zur Berechnung des Umsatzes dienen (s. Kapitel 3.6.3.2).

Als Lösungsmittel wurden Ethanol selbst, Wasser und Squalan genutzt. Die Wahl fiel auf Ethanol, da in der Literatur bei satzweisen Aminierungen von Monoalkoholen diese oftmals direkt umgesetzt wurden. Die starke Absorption von Ammoniak in Ethanol und der dadurch unkontrollierbare Druckanstieg beim Aufheizen des Reaktors (s. Tabelle 3-2, Fußnote 11) führten allerdings zur Rückkehr zur Verwendung von anderen Lösungsmitteln. Mit einer wässrigen Ammoniaklösung konnte eine definierte Menge an NH_3 zugeführt werden und die geringe zu erwartende Absorption von NH_3 in Squalan sprach für dieses als Lösungsmittel.

Bei der Ansatzberechnung wurden, in Näherung mittels Idealem Gasgesetz, die Molmengen an Ethanol, NH_3 , H_2 und n-Hexan so ermittelt, daß die Summe ihrer Partialdrücke als gas/dampfförmiges Gemisch im Reaktorvolumen bzw. im Reaktionsvolumen über dem hochsiedenden Lösungsmittel Squalan bei Reaktionstemperatur 60 bar gab. (Zu den molaren Verhältnisse der Reaktanden und des internen Standards s. Tabelle 3-2.) Die entsprechenden Mengen an Ethanol und n-Hexan wurden in den Reaktor eingewogen. Dabei wurde bei den beiden zu vergleichenden Versuchen mit und ohne Katalysator Unterschiede in den Zugabemengen von unter 0,2 % realisiert.

3.5 Versuchsdurchführung

In den Reaktor wurden die erforderliche Menge Alkohol und das Lösungsmittel gegeben (s. Tabelle 3-2). Das Lösungsmittel n-Hexan war über Nacht über Molsieb 3A getrocknet und ca. ½ Stunde unter Rühren mit Wasserstoff durchspült worden, um absorbierte Luft zu verdrängen. Squalan wurde unvorbehandelt eingesetzt. Direkt nach der Reduktion wurde der Katalysator unter Schutzgasatmosphäre (N_2) in den Autoklaven überführt, um eine Reoxidation des Metalls zu verhindern, und dieser sofort geschlossen.¹

Die Gase (NH_3 und H_2) wurden ohne Rühren zugeführt, um möglichst wenig Absorption zu erhalten. (Die Menge an zugeführtem Gas konnte nur über den Druckanstieg ermittelt werden.) Nach der Gaszugabe wurde der Rührer angeschaltet (ca. 1000 Umdrehungen/min), auf Reaktionstemperatur (195 - 260 °C) erhitzt und der Reaktor bei dieser Temperatur für die gewünschte Reaktionsdauer gehalten. Die Aufheizphase dauerte 15 - 20 Minuten.

Die Probennahme erfolgte wiederholt bei Reaktionsbedingungen unter Rühren, um eine repräsentative Probe der flüssigen Phase im Reaktor zu der jeweiligen Reaktionszeit zu erhalten. Die Versuche 1 und 2 dauerten 7 Tage und es wurde einmal täglich eine Flüssigprobe genommen. Versuch 3 wurde auf 5 Tage verkürzt und auch hier wurde täglich eine Probe genommen. Für die restlichen Versuche wurden die Reaktionszeiten z.T. drastisch gekürzt und es wurde nur noch 1 Probe bei Versuchsende genommen (wie in Tabelle 3-2 angegeben). Ausnahme war Versuch 7, bei dem 3 Proben genommen wurden. Zeigten sich bei der GC-Analyse der ersten Probe keine Signale von Edukt oder Zielprodukten, wurde auf die Analyse der weiteren Proben verzichtet.

Zur Flüssigprobennahme (s. Abbildung 3-1) wurde eine Probenflasche unter das Abfüllrohr gehalten und das Hauptventil geöffnet. Die Regulierung des Probenstroms erfolgte mit dem zweiten Ventil nach dem Kühler. Die ersten ca. 10 ml dienten dazu, Reste der vorigen Probennahme aus dem Probenrohr, der Fritte und den Ventilen zu spülen. Sie wurden verworfen. Daraufhin wurde die eigentliche Probe (ca. 5 ml) in ein weiteres, ausgewogenes Probenglas abgefüllt. Dieses wurde geschlossen, die Masse des Inhalts mittels Differenzwägung ermittelt und dann im Kühlschrank verwahrt. Bei

¹ Der reduzierte Katalysator erwies sich als sehr luftempfindlich. Bei dem Versuch einer Probennahme von frisch reduziertem Katalysator schmolz die Kunststoffprobenschale, auf der Katalysator aufgefangen worden war, unverzüglich bei Luftkontakt aufgrund der exothermen Oxidation des Kobalts.

Verwendung eines niedrigsiedenden Lösungsmittels wurde das Probennahmesystem nur kurz aber heftig gespült. Dabei wurde wenig Fluid kondensiert und die Verwurfmenge verringert. (Verglichen mit den Flüssigphasenreaktionen mit hochsiedendem Lösungsmittel befand sich wenig Fluid im Reaktor und der Druck hätte sonst zu stark abgenommen.) Für die eigentliche Probennahme wurde das Hauptventil geöffnet, doch das zweite Ventil blieb geschlossen und das Fluid konnte auskondensieren. Dann wurde das Hauptventil geschlossen, das zweite Ventil geöffnet und eine kleine Portion Probe erhalten. Diese schrittweise Probennahme wurde wiederholt, bis ca. 5 ml Probe erhalten worden waren.

Im Verlaufe der Untersuchungen zur Ethylenglykolaminierung wurde beschlossen, auch Gasproben zu nehmen, um evtl. auftretende, leichtsiedende Substanzen auffangen zu können, die möglicherweise nicht in der flüssigen Probe nachweisbar waren. Dafür wurde das Hauptgasablaßventil im Gasprobennahmestrang (s. Abbildung 3-2) geöffnet und mit dem Nadelventil ein Gasstrom von ca. 20 ml/min (NTP) eingestellt. Nach ca. 2 Minuten, nachdem die Luft bzw. das Gasgemisch aus der vorigen Probe aus dem Ampullenprobennahmesystem verdrängt worden war, wurde mit der Probennahme begonnen. Die Gasprobennahme erfolgte mit evakuierten Glasampullen, die zuvor aus Pasteurpipetten hergestellt worden waren. Der dünne Hals der Ampulle wurde durch eine Gummimembran in das Probennahmesystem gesteckt, dort die Spitze abgebrochen und Gas aufgesagt. Dann wurde der Hals abgeschmolzen, womit die Ampulle geschlossen wurde (Details des Ampullenprobennahmesystems werden in Anhang 7-2 gegeben).

Da die Versuche 1 - 9 nicht die erwünschten Ergebnisse brachten, wurden zwei weitere Reaktionen durchgeführt, bei denen von der oben beschriebenen Methode abweichende Reaktionsbedingungen nach Anregungen aus der Literatur getestet wurden.

In Versuch 10 wurde eine Reaktion mit überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel durchgeführt, um einen hohen NH_3 -Überschuss zu erhalten (s. Kapitel 2.2). Dazu wurde der Reaktor wie oben beschrieben mit Katalysator und EG befüllt und dann Ammoniak aus der Druckflasche überkondensiert. Hierbei wurde der Autoklav mit Eis-Kochsalzmischung auf unter $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Kondensation des Ammoniaks ging nur sehr langsam vonstatten. Zwischendurch wurde der Reaktor immer wieder gewogen, um den Fortschritt der NH_3 -Zugabe zu ermitteln. Sobald die Waage 16 g NH_3 -

Zufuhr anzeigte (nach mehreren Stunden), wurden 3 bar Wasserstoff zugefügt und die Reaktion gestartet. Der Ansatz wurde in Näherung nach dem idealen Gasgesetz berechnet. 16,0 g NH_3 , 3,0 g EG und 3 bar H_2 (bei 25 °C) ergeben bei 200 °C und einem Autoklavenvolumen von 600 ml einen Druck von ca. 70 bar. Das entsprach dem Maximaldruck auf dem verwendeten Manometer (70 bar). Wegen der nichtidealen Eigenschaften des Ammoniaks war allerdings ein deutlich niedriger Reaktionsdruck zu erwarten – er lag dann bei ca. 45 bar (s. Tabelle 3-2). Mit Hilfe dieser Methode konnte ein molares EG : NH_3 -Verhältnis von ca. 1 : 20 erreicht werden. Die verwendete Katalysatormenge war in diesem Fall nur 2 g statt der üblichen 10 g.

Angeregt aus der Patentliteratur (s. Kapitel 2.2) wurde Versuch 11 mit Natriumhydroxid durchgeführt. Um einer Reoxidation des Kobaltkatalysators durch Wasser vorzubeugen, wurde das Natriumhydroxid direkt im Ethylenglykol aufgelöst. Ein Pellet Natriumhydroxid (0,2035 g = 0,0051 mol) wurden in 505,35 g EG (8,14 mol) in der Siedehitze aufgelöst. Damit entsprach die NaOH-Konzentration dem Molverhältnis des Beispiels in der Patentliteratur (EG : NaOH = 1600 [25]). Von dieser Lösung wurden 3,54 g im Versuch zusammen mit 2 g Katalysator eingesetzt.

3.6 Analytik

Die Proben wurden mittels gaschromatographischer Analyse untersucht. Dafür wurde ein Gaschromatograph der Firma Varian aus der Reihe 3400 eingesetzt. Die Datenauswertung erfolgte mit einem Integrator der Firma Hewlett-Packard (HP3396, Reihe II). Im GC war eine HP-1-Kapillarsäule (Methylsilikon, crosslinked) von 100 m Länge, mit einem inneren Durchmesser von 0,32 mm und 1,0 μm Filmdicke installiert. Die Detektion der Substanzen erfolgte über einen Flammenionisationsdetektor (FID).

Zu Beginn der Untersuchungen wurde eine 50 m lange Säule gleichen Typs benutzt, doch mit ihr konnte die Trennung des EG vom MEA nicht erreicht werden. Auch die längere Säule erbrachte für die Trennung der Edukte und Produkte keine optimalen Ergebnisse. MEA und EDA erzeugten nur ein Signal und die Abtrennung des EG war weiterhin unbefriedigend, die Signale waren nicht bis zur Basislinie getrennt. Somit hätte ungeachtet weiterer Schwierigkeiten (s.u.), ohnehin nur der Umsatz, aber keine Selektivität bestimmt werden können.

Für die Analysen der EG-Versuche wurde das folgende GC-Temperaturprogramm entwickelt: 80 °C konstant für 10 min; Rampe auf 200 °C mit 15 °C/min, dann konstant für 20 min; Rampe auf 280 °C mit 30 °C/min, dann konstant für 20 min. Der Säulenvordruck war dabei 30 psi (ca. 2 bar).

Die zur Identifizierung der Signale eingesetzten, reinen Substanzen (EG, MEA, DEA, TEA) zeigten zudem Verluste im GC-System. So wurden oftmals bei den ersten 1 bis 3 Injektionen nur kleine, meist ungetrennte Signale erhalten und erst bei weiteren Injektionen konnten, bei hinlänglicher Reproduzierbarkeit, getrennte Signale beobachtet werden. Basische Stickstoffverbindungen sorbieren im Allgemeinen auf Metalloberflächen (z.B. der Nadel einer Spritze und im Injektor des Gaschromatographen) oder Silanolgruppen an der Wand der Kapillarsäule, was diese Beobachtung erklären könnte [32, 33].

Alles in Allem ist war die verwendete Säule nicht optimal für das gestellte Trennproblem. Da sich die Untersuchungen zur Aminierung von EG in der Arbeitsgruppe jedoch erst ganz am Anfang in der sogenannten „Screening-Phase“ befanden, in der es nur um die Ermittlung von ersten, orientierenden Reaktionsbedingungen für einen erfolgreichen Umsatz zu dem Zielprodukt MEA ging, war die angewandte Säule zu diesem Zeitpunkt ausreichend, um qualitative Analysen durchzuführen.

Bei der Auswertung der Versuche mit Ethanol war das Trennproblem weniger stark ausgeprägt. Ethanol konnte von Di- und Triethylamin gut und vom Monoethylamin befriedigend getrennt werden. Hierfür wurde das Temperaturprogramm abgeändert. Die Starttemperatur wurde für 5 min konstant bei 60 °C gehalten. Die restlichen Parameter waren identisch mit dem Programm für die EG-Versuche.

3.6.1 Analyse der Flüssigproben

Je nach Volumen wurden die Proben mit 3 bis 6 ml Wasser extrahiert, so daß die Volumina von Probe und Wasser ungefähr gleich waren. Daraufhin wurden die Phasen im Scheidetrichter getrennt und GC-Analysen von der wässrigen Lösung durchgeführt. Dazu wurde 1 µl der Lösung mittels einer Spritze in den Injektor des Gaschromatographen injiziert. Die organische Phase wurde nur im Falle von n-Hexan und Ethanol als Lösungsmittel (Versuche 3, 4 und 6) direkt analysiert. Das Squalan hat die Eigenschaft, in der Säule zu verbleiben,

zu fragmentieren und es ist nur schwer wieder aus der Säule entfernbar¹. Deshalb mußte darauf verzichtet werden, diese Phase unmittelbar zu analysieren. Während der Umsetzungen wurden teilweise mehrere Proben genommen. Wenn bei der ersten Probe kein Edukt und/oder Produkt gefunden wurde, wurden die weiteren Proben nicht weiter untersucht.

Bei den Versuchen 10 und 11 wurde die Extraktion direkt im Reaktor in Gegenwart des Katalysators durchgeführt. Als Extraktionsmittel wurde Methanol verwendet, um eine mögliche Oxidation des Katalysators durch Wasser zu vermeiden und keine Kobaltionen in die GC-Säule einzuschleppen.

Die Katalysatorreste der Versuche 2 und 4 wurden noch mit Methanol extrahiert, um eventuell absorbierte Substanzen, die nicht durch die beschriebene Flüssigprobennahme aufgefangen wurden, zu erfassen.

3.6.2 Analyse der Gasproben

Die Glasampullen wurden in einem geschlossenen Brechersystem bei 150 °C gebrochen und der Inhalt durch einen N₂-Trägergasstrom dem Injektorsystem des Gaschromatographen zugeführt (s. Anhang 7-2).

Um mögliche leichtsiedende Produkte zu identifizieren, wurden die Gasproben der Versuche 8 und 9 auch in einem Gaschromatographen mit Tiefkühleinrichtung analysiert. Es handelte sich ebenfalls um einen Varian 3400 GC, mit einer 50 m langen HP-1-Kapillarsäule, also des gleichen Typs wie im o.g. Gaschromatographen. Die Säule wurde mit CO₂ auf eine Starttemperatur von -68 °C gekühlt. Nach einer Haltezeit von 5 min wurde mit einer Rampe von 15 °C/min auf -35 °C aufgeheizt, diese 10 Minuten gehalten, und anschließend mit einer Rampe von 4 °C/min auf 280 °C geheizt.

3.6.3 Auswertung

3.6.3.1 Flüssigproben

Für die Auswertung der Flüssigproben war geplant, Umsätze und Selektivitäten über die Zugabe eines inneren Standards zu den Proben zu ermitteln. Da die Untersuchungen bisher nicht über den Stand der „Screening-Phase“ hinausgingen und meist keine Signale des Zielprodukts MEA und teilweise sogar keine mehr des Edukts zu erkennen waren (s.

¹ Erfahrungen der Kollegen aus der Arbeitsgruppe [33].

Tabelle 4-1), sind die durchgeführten Versuche nur qualitativ ausgewertet worden.

3.6.3.2 Gasproben

Die Gasproben der EG-Versuche wurden qualitativ auf das Vorhandensein von Signalen eventueller leichtsiedender Produkte (erwartet wurde insbesondere Ethanol und Acetaldehyd, vgl. [29]) ausgewertet.

Bei dem Versuch 8 zur Aminierung von Ethanol wurden jeweils 2 Durchläufe im Autoklaven gemacht. Ein erster Durchlauf, ohne Katalysator, diente zur Kalibrierung und repräsentierte die Startbedingungen, während im zweiten Durchlauf, mit Katalysator, Umsatz stattfand.

Als Grundlage für die Analyse galt die Annahme, daß sich das Edukt Ethanol und der innere Standard n-Hexan bei Reaktionsbedingungen (200 °C) jeweils zum allergrößten Teil in der Gasphase aufhielten (s. Kapitel 3.4.4). Über die Abnahme des Verhältnisses von Ethanol zu n-Hexan im Vergleich der Versuche mit und ohne Katalysator, wären dann Umsatz und Selektivitäten zugänglich. Bei Einsatz von 1/3 der Molmenge (n) des inneren Standards sind die molaren Mengen an Kohlenstoff (n_C) gleich:

$$\frac{n_{EtOH}}{n_{Hex}} = 3 \quad \Rightarrow \quad \frac{n_{C,EtOH}}{n_{C,Hex}} = 1 \quad (3-1)$$

Unter Berücksichtigung des Responsefaktors¹ für Ethanol (1,55 für beide C-Atome zusammen [30]) sollte das Verhältnis der Peakflächen von Ethanol zu n-Hexan (Responsefaktor 6 für 6 C-Atome) im Gaschromatogramm bei 0,78 liegen:

$$\frac{n_{C,EtOH} \cdot \frac{1,55}{2}}{n_{C,Hex} \cdot \frac{6}{6}} = \frac{A_{EtOH}}{A_{Hex}} = 0,78 \quad (3-2)$$

¹ Der FID-Detektor erfaßt die in der Flamme aus dem Eluat der Säule erzeugten C-Ionen. Dabei ist er für die Detektion von Kohlenstoffatomen, die mit Sauerstoffatomen verbunden sind, weniger empfindlich als für Kohlenstoffatome ohne Bindung zu einem Heteroatom. Aus diesem Grunde zeigt er das Kohlenstoffatom, das mit der Alkoholgruppe verbunden ist, i.d.R. nur mit ca. 55 % Empfindlichkeit an. Der Effekt bei N-Atomen ist wesentlich geringer und kann i.d.R. vernachlässigt werden.

Der im Versuch 8 ohne Katalysator gefundene Wert lag allerdings bei 0,14 und zeigt, daß die Annahme, beide Komponenten befänden sich unter Reaktionsbedingungen weitestgehend in der Gasphase, zu optimistisch war.

Es waren jeweils 10 Gasproben nach 40, 90 und 120 min (nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 200 °C) genommen worden. Die resultierenden Druckabnahmen waren jeweils ca. 0,7 bar. Die Verhältnisse $A_{EtOH} : A_{Hex}$ erhöhten sich im Mittel von 0,14 auf 0,16 und 0,17, was zeigt, daß die Konzentration an Ethanol in der Gasphase, offensichtlich durch Nachlieferung aus der Flüssigphase, zunahm.

Die besagten Veränderungen bestätigten auch die Annahme, daß die Probennahme die Konzentrationsverhältnisse im Reaktor und damit die folgenden Proben beeinflußt. Das erschwert eine quantitative Auswertung weiter.

Eine abschließende Erklärung für die unerwartet hohe Löslichkeit des Ethanol im Lösungsmittel Squalan kann noch nicht gegeben werden. Möglicherweise hängt das beobachtete Phänomen mit der Gegenwart von Ammoniak zusammen. Die in Versuch 6 beobachtete starke Löslichkeit des Ammoniaks im Ethanol deutet auf eine starke Assoziation beider Verbindungen hin. Dieses könnte mit einer Verringerung der Polarität (d.h. mit einer Verringerung des Dipolmoments des Assoziats im Vergleich mit dem des unassoziierten Ethanol) einhergehen (vor allem wenn man ein $(EtOH)_3 \cdot NH_3$ -Assoziat zugrundelegt) und die höhere Löslichkeit des Ethanol im apolaren Squalan erklären. Auch die effektive Molmasse des Assoziats wäre höher anzunehmen, als die von Ethanol selbst, was sich ebenfalls in einer höheren Löslichkeit niederschlagen sollte.

Zur Berechnung des Umsatzes von Ethanol (X_{EtOH}) sollten ursprünglich die Verhältnisse der Flächen der Signale von Ethanol (A_{EtOH}) und n-Hexan (A_{Hex}) aus den Versuchen mit Katalysator (Index „Kat“) und ohne Katalysator (Index „Kalib“) nach folgender Gleichung miteinander in Beziehung gesetzt werden (wobei „Kalib“ in der üblichen Formulierung dem „ein“ und „Kat“ dem „aus“ entspräche):

$$X_{EtOH} = \frac{\left(\left(\frac{A_{EtOH}}{A_{Hex}} \right)_{Kalib} - \left(\frac{A_{EtOH}}{A_{Hex}} \right)_{Kat} \right)}{\left(\frac{A_{EtOH}}{A_{Hex}} \right)_{Kalib}} \quad (3-3)$$

Für diese Berechnung des Umsatzes brauchen die Responsefaktoren des FID-Detektors für das Ethanol und das n-Hexan nicht berücksichtigt werden, da sich diese Parameter in der Gleichung 3-3 herauskürzen. Als erste Näherung wurde der Ethanolumsatz in Versuch 8 unter Bezug auf den o.g. Kalibrierungswert $A_{EtOH} : A_{Hex} = 0,14$ abgeschätzt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 TPR-Experimente

Für die Untersuchungen zur Aminierung von Ethylenglykol wurden zwei verschiedene Katalysator-Präparationsmethoden angewandt (vgl. Kapitel 3.3) und mit beiden Vorläufern TPR-Experimente durchgeführt. Dabei wurde, qualitativ, der Temperaturbereich in dem der Katalysatorvorläufer reduziert wird, ins Zentrum des Interesses gestellt und auf eine quantitative Auswertung der TPR-Analysen verzichtet (s. Kapitel 3.3.4).

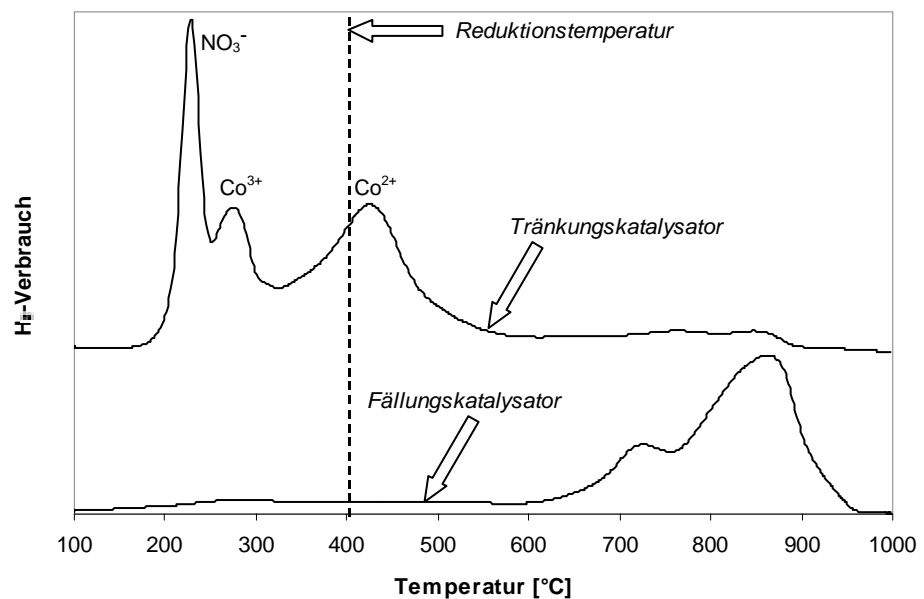


Abbildung 4-1: Ergebnisse aus den TPR-Experimenten. Markiert ist auch die angewandte Reduktionstemperatur von 400 °C vor dem Einsatz in den Aminierungsreaktionen. Die Zuordnung der Maxima zu den entsprechenden Spezies erfolgte durch Vergleich mit weitaus intensiveren TPR-Studien von Co/SiO₂-Katalysatoren in [35]. Die Co³⁺-Spezies entstehen aus dem Co(NO₃)₂ durch Oxidation während der 16-stündigen Trocknungsphase im Ofen bei 100 °C an Luft (vgl. Kapitel 3.3.2). (Temperaturrampe bei der TPR: 10 °C / min; Reduktionsgas: H₂ in N₂ (6,36 mol%); 60 ml / min (NPT), Reduktionsdruck: 1 bar)

Die Ergebnisse der TPR-Untersuchungen lassen auf den ersten Blick darauf schließen, daß bei der für die spätere Aktivierung angewandten Reduktionstemperatur (400 °C, s. Kapitel 3.3.3) von den beiden Katalysortypen nur der Tränkungspräkursor aktiviert werden konnte. Die Aktivierungstemperatur liegt bei diesem Vorläufer knapp unterhalb dem

Maximum der Reduktion von zweiwertigem Kobalt zum Kobaltmetall (s. Abbildung 4-1). Damit sollte der Tränkungs­vorläufer bei der 16-stündigen Reduktion bei 400 °C ausreichend reduziert worden sein, um aktiv für Dehydroaminierungsreaktionen zu sein. Die erfolgreiche Aminierung von Ethanol und EG bestätigte dies (vgl. Kapitel 4.2 und 4.3).

Bei dem durch die Fällungsmethode hergestellten Vorläufer trat nennenswerter Wasserstoffverbrauch erst in einem unerwartet hohen Temperaturbereich oberhalb von 650 °C auf. Diese überraschend hohen Temperaturen, die für die Reduktion von gefällten Kobalhydroxiden nötig sind, wurden in einer kürzlichen Projektstudie [29] bestätigt. Der reduzierte Tränkungs­katalysator wies wie erwartet eine schwarze Farbe auf. Der Fällungs­katalysator war nach der Reduktion graublau.

Offensichtlich bildet der Silikagel-Träger ($\text{SiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x}$) bei letzterem durch Ionenaustausch mit dem darauf gefällten Kobalhydroxid bzw. -oxidhydrat ($\text{CoO}_{1-x}(\text{OH})_{2x}$) beim Trocknen bzw. Aufheizen im TPR-Reaktor leicht und in großem Umfang Kobalhydro­silikate, von denen schon in Vorgängerarbeiten [9,17] berichtet wurde. Durch weitere Entwässerung entsteht das als „Royal Blue“ [34] bekannte, schwer reduzierbare Mischoxid CoSiO_3 (bzw. zunächst dessen wasserhaltigere Vorläufer). Allerdings scheint noch leicht reduzierbares Kobaltoxid bzw. -oxidhydrat übrig zu bleiben – deshalb der *grau*blaue Farbton des reduzierten Katalysators und die beobachtete Aktivität für die Dehydroaminierung. Beim Tränkungs­katalysator bildet sich das Mischoxid nicht, sei es wegen der anderen Struktur des auf das Silikagel auf­gebrachten Kobal­nitrats bzw. Kobal­nitrat­hexahydrats, sei es, weil sich nach der Entwässerung und Zersetzung des Nitrats unmittelbar (vermutlich oxidische) Strukturen bilden, die mit dem Silikagel nicht austauschen können.

Tabelle 4-1 zeigt, daß auch der durch die Fällungsmethode hergestellte Katalysator, in ähnlichem Maße wie der Tränkungs­katalysator, aktiv für die Aminierungsreaktion war (vgl. Kapitel 4.4). Demnach ist aus den TPR-Ergebnissen kein Rückschluß auf die Katalysatoraktivität und Katalysatoraktivierung zu ziehen. Offensichtlich wird auch bei der angewandten, vergleichsweise niedrigen Reduktionstemperatur von 400 °C vor dem Einsatz für die Aminierungen genügend Kobalt reduziert (Tabelle 4-1, Versuche 1 bis 3).

Tabelle 4-1: Übersicht über Aussehen des Reaktorinhaltes und Ergebnisse der Flüssigprobenanalyse

Nr.	Edukt- alkohol	Lösungs- mittel ¹	Aussehen der Proben		GC-Analysen der Probenextrakte		Fazit
			Flüssigprobe	Rückstand	wässrig ²	methanolisch ³	
1	EG	Wasser	farblos	halbfestes, rosa Gel ⁴	keine Signale ⁵	-	durchreagiert bis zum Polymer
2	EG	Squalan	fast klar	braun-schwarzer Katalysator	keine Signale	Spur von EG	durchreagiert bis zum Polymer
3	EG	n-Hexan	gelbliche Flüssigkeit; rötliche, harzartige Substanz nach Verdampfung des Lösungsmittels, löslich in Aceton	grau-schwarzer Katalysator	keine Signale	-	durchreagiert bis zum Polymer
4	EG	n-Hexan	gelbliche Flüssigkeit; rötliche harzartige Substanz nach Verdampfung des Lösungsmittels, löslich in Aceton	violett-schwarzer Katalysator ⁶	keine Signale ⁷	-	durchreagiert bis zum Polymer
5	EG	Squalan	farblose Flüssigkeit; kein Feststoff	schwarzer Katalysator	Spuren im Bereich von EG / MEA / EDA, keine höheren Produkte im GC	keine Signale	durchreagiert bis zum Polymer
6	Ethanol	Ethanol	intensiv gelb	schwarzer Katalysator	Ethanol, Acetaldehyd, Triethylamin, unidentifiziertes Signal ⁵	-	unvollst. Ethanolumsatz zu Aldehyd und Triethylamin (hoher Ethanolüberschuß)
7	Ethanol	Wasser	farblos	violett-schwarzer Katalysator, etwas rosa Schaum	Ethanol ⁵	-	kein Umsatz
8	Ethanol	Squalan	gelblich	grau-schwarzer Katalysator	Ethanol, Mono-, Di- und Triethylamin	-	erwartetes Produktspektrum
9	EG	Squalan	milchig trübe Flüssigkeit; weißer, gelartiger Feststoff, in Aceton löslich	schwarzer Katalysator	EG / MEA / EDA und Oligomer-Spektrum ⁸	-	hoher Umsatz, Polymerisierung nur bis zum Oligomer
10	EG	Ammoniak	blaßroter, methanolischer Extrakt	schwarz-brauner Katalysator nach Trocknen	-	EG	kein Umsatz
11	EG	Squalan	dunkelbrauner, methanolischer Extrakt	schwarzer Katalysator	-	EG und unidentifizierte Signale (≠ Versuch 9) ⁹	Aldolkondensation ? ⁹

¹ das während der Reaktion eingesetzte Lösungsmittel

² wässriger Extrakt der unter Reaktionsbedingungen genommenen Proben

³ methanolischer Extrakt vom Reaktorinhalt in Gegenwart des Katalysators nach Abkühlen

⁴ Das Gel war aus dem feingemahlten und in Wasser stark gequollenen Silikagel-Träger entstanden, in dem das Polymer absorbiert war. Nach Trocknen einer Probe bei 50 °C blieb ein Bestandteil des ursprünglichen Volumens als rosa, leicht zu pulverisierender Feststoff zurück. Die Farbe stammt vermutlich vom Polymer selbst (vgl. Versuch 3 u. 4).

⁵ Hier wurden die Proben nicht extrahiert sondern direkt analysiert.

⁶ violette Farbe wahrscheinlich vom gebildeten Polymer

⁷ Bei diesem Versuch wurde auch die organische Phase (n-Hexan) der Probe dieses Versuchs analysiert: In beiden Phasen traten keine Signale auf.

⁸ Neben dem Edukt wurde ein Spektrum von Signalen von „Monomeren“ und „Oligomeren“ („Dimere“ bis „Quintumere“) erhalten. Näheres s. Kapitel 4.4

⁹ Durch das bei diesem Versuch zugegebene NaOH könnte in Konkurrenz eine Aldolkondensation katalysiert worden sein. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß das erhaltene Produktspektrum wesentlich ärmer an Signalen und von anderem Muster als jenes beim Versuch 9 war.

- nicht durchgeführt.

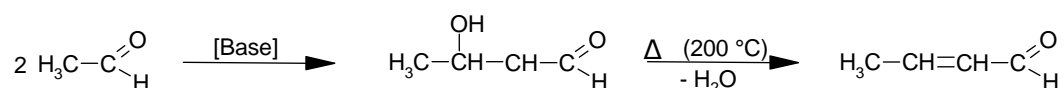
4.2 Aminierung von Ethanol

Die Ergebnisse der durchgeführten Reaktionen werden in Tabelle 4-1 aufgeführt. Aus den Versuchen 6 - 8 ist zu ersehen, daß die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak mit Hilfe des Co/SiO₂-Katalysators, der über die Tränkungsmethode hergestellt worden war, erfolgreich durchgeführt werden konnte, solange kein Wasser als Lösungsmittel eingesetzt worden war. Das zeigt, daß der durch die Tränkungsmethode hergestellte Katalysator (wie in den Versuchen in der Gasphase in [9]) auch aktiv für die Aminierung in der flüssigen Phase ist.

4.2.1 Versuch 6 – Umsetzung von reinem Ethanol

Das in Abb. 4-2, links dargestellte GC-Chromatogramm zu Versuch 6 zeichnet sich durch ein großes Signal von Acetaldehyd neben dem unverbrauchten Ethanol und erwarteten Triethylamin aus, sowie durch das Fehlen von Mono- und Diethylamin. Dies kann durch den großen Überschuß an Ethanol, das in diesem Versuch zugleich als Lösungsmittel eingesetzt worden ist, erklärt werden (vgl. Tabellen 3-2 und 4-1, Versuch 6). Das stark unterschüssig vorhandene Ammoniak reagierte sofort mit dem gebildeten Acetaldehyd zum Monoethylamin, welches aufgrund seiner höheren Reaktivität (im Vergleich mit NH₃) in schneller Folgereaktion zum Diethylamin und dieses dann ebenso weiter zum Triethylamin durchreagierte. Auf diese Weise ist im Chromatogramm nur das im großen Überschuß vorliegende Edukt Ethanol, das viel gebildete Intermediat Acetaldehyd und das Endprodukt der Reaktionsfolge, Triethylamin zu sehen. Das korrespondiert – Triethylamin ist gelb [8] – mit der intensiven Gelbfärbung der Lösung nach dem Versuch (s. Tabelle 4-1).

Das unidentifizierte Signal im Chromatogramm entspricht definitiv weder dem Mono-, noch dem Diethylamin. Es könnte sich um Crotonaldehyd handeln, der in einer als Nebenreaktion auftretenden, durch die starke Base Triethylamin (oder die anderen zumindest zwischenzeitlich vorliegenden Basen NH₃, Mono- und Diethylamin) katalysierten Aldolkondensation aus dem Acetaldehyd über das thermisch instabile, intermediäre Acetaldol gebildet worden wäre (vgl. Kapitel 2.1.3.3.3):



Aufgrund der starken Löslichkeit von Ammoniak in Ethanol, was zu einer Überdosierung des NH_3 führte und beim Aufheizen einen Gasablaß notwendig machte, (vgl. a. Kapitel 3.4.4 und Fußnote 11 zu Tabelle 3-2) wurde auf eine quantitative Auswertung dieses Versuches verzichtet. Stattdessen wurde das Problem der höheren Löslichkeit von Ammoniak in Alkoholen durch die Rückkehr zu anderen Lösungsmitteln zu umgehen versucht (Versuche 7 und 8).

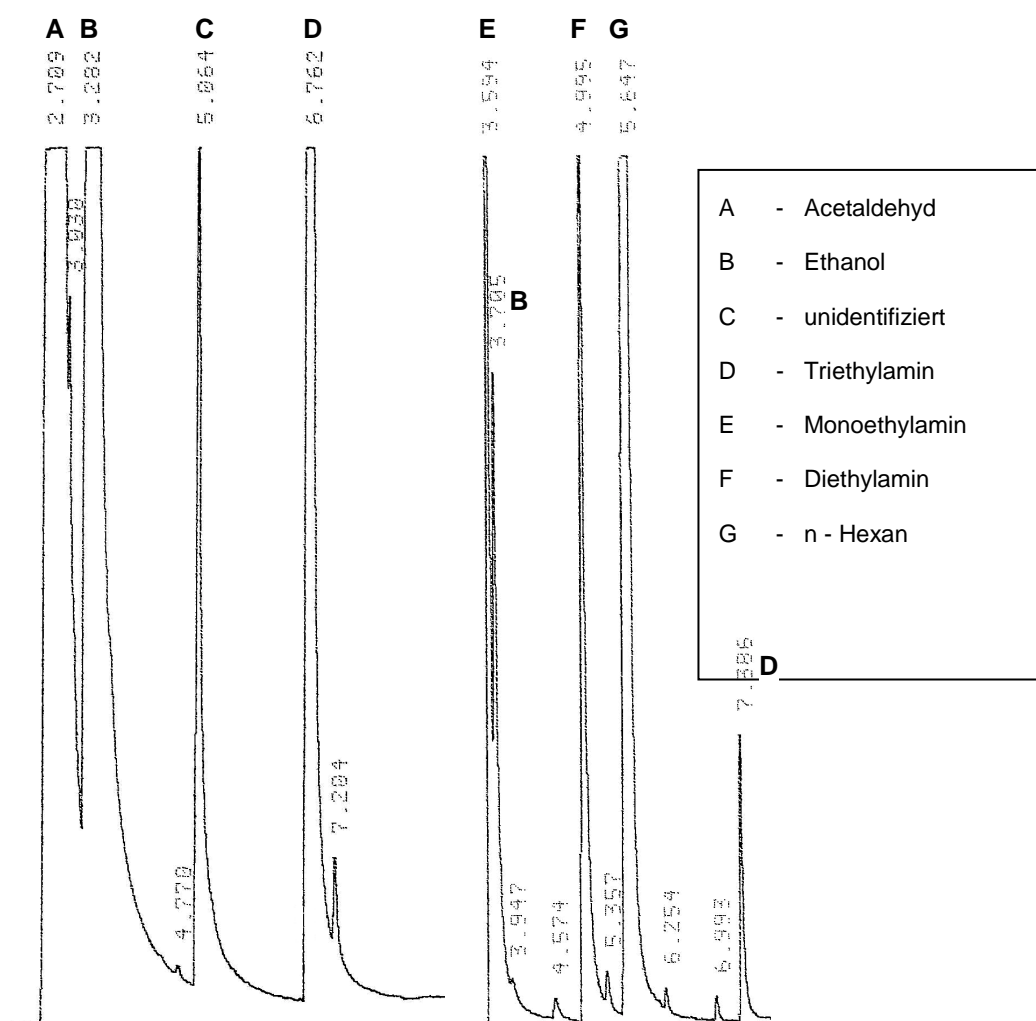


Abbildung 4-2: Chromatogramme der Gasproben der Versuche zur Aminierung von Ethanol in Ethanol (links) bzw. in Squalan (rechts) als Lösungsmittel unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen (vgl. Tabellen 3-2 und 4-1).

4.2.2 Versuch 7 – Ethanolumsetzung in Wasser

Das Fehlen jeglicher Spuren von Produkten in der Flüssigprobe, die violette Färbung des Katalysators nach Beendigung der Reaktion und das alleinige Auftreten von etwas rosa Schaum in Versuch 7 deuten auf eine Deaktivierung

des Katalysators durch Reoxidation durch das Wasser hin. Der Vergleich zu Versuch 1, in dem der Katalysator-Vorläufer über die Fällungsmethode hergestellt worden war (s. Tabelle 3-2), zeigt, daß dieser Katalysatortyp im Gegensatz zu dem Tränkungskatalysator auch in H₂O aktiv ist. Das bestätigt die Annahme, daß eine Fällung größere Kobaltspezies auf der Trägeroberfläche erzeugt, welche weniger aktiv für die Reoxidation durch Wasser sind [30].

4.2.3 Versuch 8 – Ethanolumsetzung in Squalan

Bei Einsatz des Lösungsmittels Squalan in Versuch 8 (apolar – kaum NH₃-Absorption, nichtoxidierend – nicht katalysatordeaktivierend) wurde neben dem Edukt Ethanol das gesamte Spektrum an Ethylaminen beobachtet (Abbildung 4-2, rechts). Im Unterschied zu Versuch 6 wurden Ethanol und Ammoniak hier im gleichen Molverhältnis eingesetzt. Das erklärt das gleichzeitige Auftreten von Mono- und Diethylamin und die Abwesenheit des Intermediats Acetaldehyd sowie möglicher Aldoladdukte im GC.

Im Gegensatz zu Versuch 6 konnte in den Gasproben zum Versuch 8 das Zwischenprodukt Acetaldehyd nicht nachgewiesen werden, auch nicht in dem GC mit Tiefkühleinrichtung zur Gasanalyse. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, daß bei dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus (vgl. Kapitel 2.1.2 und 2.2.1) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Bildung des Acetaldehyds liegt, welcher dann schnell zu den Aminierungsprodukten weiterreagiert, da, anders als in Versuch 6, hinreichend NH₃ bzw. primäre und sek. Amine als Reaktionspartner vorhanden sind.

Aufgrund der in Kapitel 3.6.3.2 geschilderten Probleme konnte der Ethanolumsatz in Versuch 8 über die Gasproben nur in erster Näherung abgeschätzt werden. Der dabei erhaltene Wert lag bei $X_{EtOH} = 57 \%$.

Der Umsatz nach 2,3 Stunden Reaktionszeit liegt damit deutlich unter dem berechneten Gleichgewichtsumsatz für die Bildung des Monoethylamins (ca. 70 %, vgl. Tabelle 2-2). Die in dieser Berechnung nicht berücksichtigten Folgereaktionen zum Di- und Triethylamin vergrößern den Gleichgewichtsumsatz noch weiter (s. Kapitel 2.1.3). Damit hatte die Rückreaktion in dem Versuch 8 noch keinen relevanten Einfluß auf den Umsatz, da noch keine hinreichende Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht stattgefunden hatte.

4.3 Aminierung von Ethylenglykol

4.3.1 Versuche 1 - 5

Den Versuchen 1 – 5 in Tabelle 4-1 ist das Fehlen von relevanten Signalen in den Chromatogrammen der wässrigen Extrakte der während des Versuches genommenen Proben gemeinsam. Bestenfalls konnten Spuren des Edukts bzw. der „monomeren“ Produkte gefunden werden (vgl. Tabelle 4-1). Da die eingesetzte Menge an Edukt (6 – 7 ml) geringer war als das Gesamtporenvolumen des Silikagel-Trägers des Katalysators (18 ml, von 8 g Silikagel mit einem Porenvolumen von 2,25 ml/g, s. Tabelle 3-1), konnte eine Adsorption an diesem nicht ausgeschlossen werden. Die methanolischen Extrakte in Gegenwart des Katalysators der Versuche 2 und 5 nach Abkühlen zeigten allerdings, daß das praktisch nicht der Fall war. Somit muß bei diesen Versuchen von einem vollständigen Umsatz des Ethylenglykols ausgegangen werden. Als Produkte konnten weder die erwünschten „Monomeren“ MEA und EDA, noch die zu erwartenden niedermolekularen Nebenprodukte DEA und TEA etc. aufgefunden werden. Das deutet darauf hin, daß die Reaktionszeit (18 - 168 Stunden) unter diesen Reaktionsbedingungen viel zu lang war und die erwarteten Produkte (als stärkere Basen reaktiver als das Edukt NH_3) zu hochmolekularen Polykondensaten (im Folgenden „Polymere“ genannt, vgl. auch Kapitel 4.3.2 und Abbildung 4-4) weiterreagiert sind. Das erklärt auch das Lösungsverhalten. Die Polymere halten sich in der organischen Phase (Squalan bzw. n-Hexan) auf. Dies ist möglich, da mit zunehmendem Polymerisationsgrad der Polymerspezies deren polarer Charakter abnimmt. Ein deutlicher Hinweis auf diese hochpolymeren Produkte in der organischen Phase waren die harzartigen in bspw. Aceton löslichen Substanzen, die nach Verdunsten des Lösungsmittels n-Hexan aus den Flüssigproben der Versuche 3 und 4 übrigblieben (s. Tabelle 4-1). Das Fehlen von Signalen im Chromatogramm der n-Hexanphase von Versuch 4 läßt darauf schließen, daß der Polymerisationsgrad so hoch war, daß die Produkte nicht mehr chromatographierbar waren.

Beim Versuch 1, in dem Wasser als Lösungsmittel angewandt wurde, sind die apolaren Polymere wahrscheinlich beim Abkühlen aus dem Wasser ausgefallen und wurden von dem feingemahlenden, mit Wasser zu einem Gel aufgequollenen Silikagel adsorbiert. Daher die rosa Farbe dieses Gels.

4.3.2 Versuch 9

Das mit dem wässrigen Extrakt erhaltene Spektrum aus dem Versuch 9 zeigt Abb. 4-3. Der Unterschied zu Versuch 5 ist die Reaktionszeit, die nur 2,5 statt 18 Stunden betrug. Hier ergab sich ein vollkommen anderes Bild. Während die Probe aus Versuch 5 eine klare Flüssigkeit war, wurde in Versuch 9 nach Abkühlen eine milchig trübe Lösung erhalten, aus der sich ein weißer Feststoff absetzte, der löslich in Aceton war, offensichtlich aber nicht bzw. nicht sonderlich gut in Squalan und auch nicht in Wasser (beim Versuch der Extraktion). Das GC-Chromatogramm dieses Extraktes (s. Abbildungen 4-3) zeigte erstmals Signale im Bereich der erwarteten Produkte MEA, EDA, DEA und TEA. Zusätzlich traten weitere unidentifizierte Signale stärkerer Intensität sowie in Bereichen höherer C-Zahlen auf. Das Chromatogramm wurde wie folgt interpretiert:

Wie in Kapitel 2.1.3 erwähnt, hat die mit zunehmendem Substitutionsgrad steigende Basizität und Reaktivität der gebildeten Amine zur Folge, daß die Reaktion nicht beim MEA stehenbleibt. Vielmehr können diese Amine weiteres EG aminieren, was zur Bildung von DEA und TEA führt. Entsprechendes gilt auch für EDA. Die Zweiwertigkeit des Eduktalkohols EG erhöht die Anzahl der möglichen Folgereaktionen um ein Vielfaches, da jedes gebildete Amin oder Aminol wiederum mit einem Alkohol (EG oder Aminol) reagieren kann. Das hat eine Oligomerisierung und, besonders bei einem Unterschub an Ammoniak, eine Polymerisation zur Folge. Mögliche intramolekulare Reaktionen, die zur Ausbildung von cyclischen Produkten auf Basis des Piperazins führen, verbreitern weiterhin das Produktspektrum (s. Abbildung 4-4).

Das in Abbildung 4-3 dargestellte Chromatogramm zeigte neben dem Edukt und den Produkten mit kurzer Elutionszeit (EG, MEA, EDA) Signale, die entsprechend Abbildung 4-4, als deren niedrige Polykondensate (Oligomere) eingestuft wurden. Die Einteilung der Oligomere fand dabei unter Bezug auf die Anzahl an C_2H_4 -Einheiten im betreffenden Molekül statt. MEA und EDA wurden entsprechend als „Monomere“, DEA und die Verbindungen dieser Gruppe von Signalen als „Dimere“ und die Signalgruppe um TEA als „Trimere“ bezeichnet. Für die höheren Oligomere wurden die Bezeichnungen „Quadrumere“ und „Quintumere“ gewählt. Die Abbildung 4-4 zeigt die möglichen Oligomere bis zu den Trimeren.

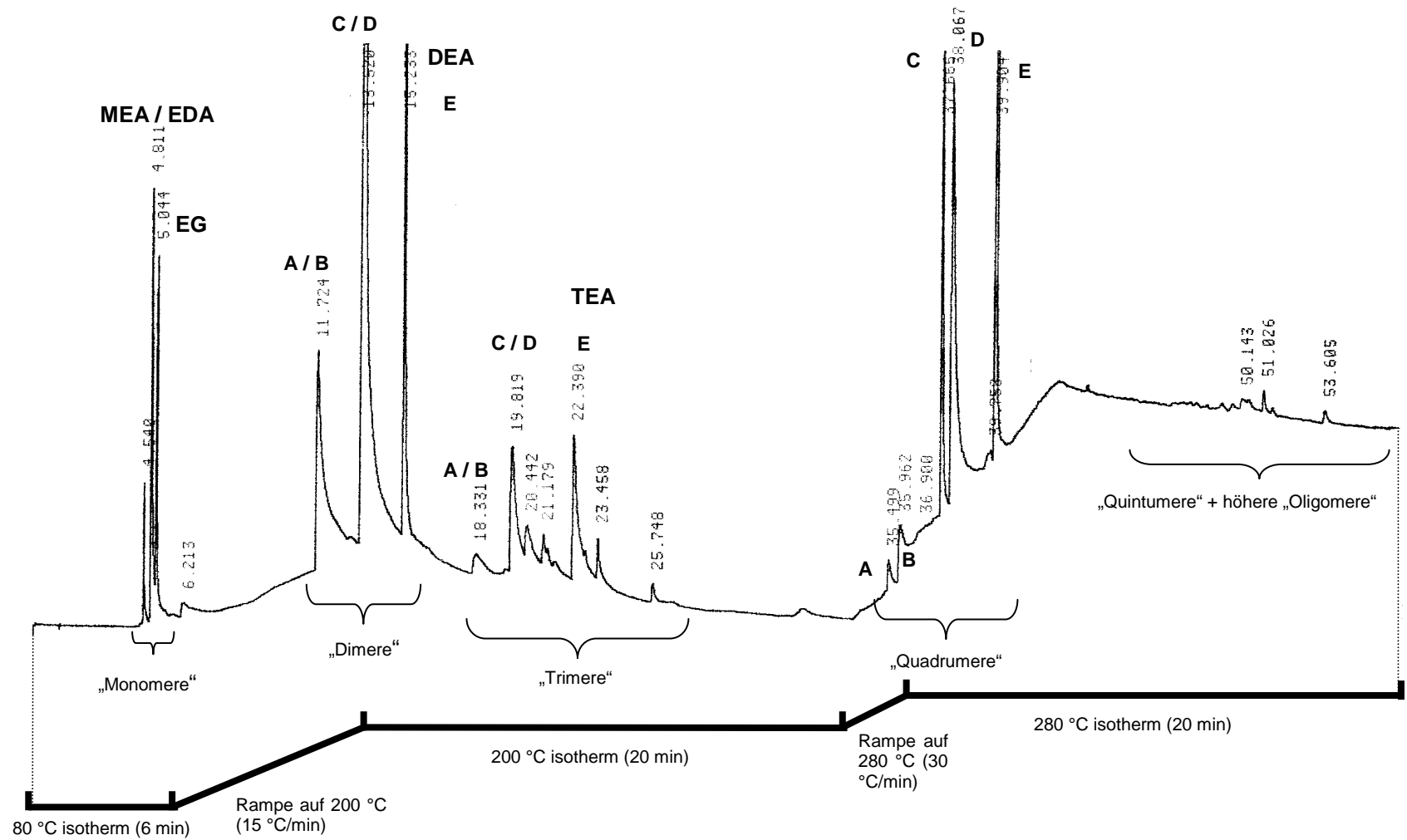


Abbildung 4-3: Das aus dem Versuch 9 erhaltene Chromatogramm und die Unterteilung der Signale in Edukt, „Monomere“ und Oligomere („Dimere“ bis „Quintumere“). Mit dargestellt ist das während der Analyse angewendete Temperaturprogramm.

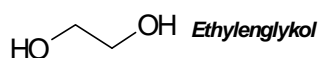
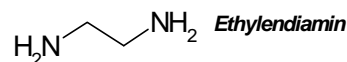
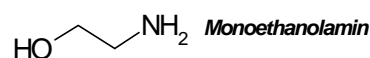
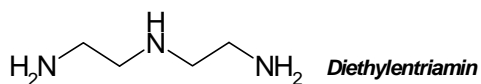
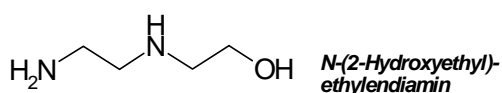
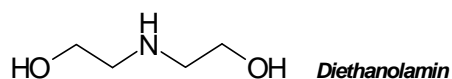
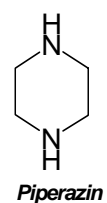
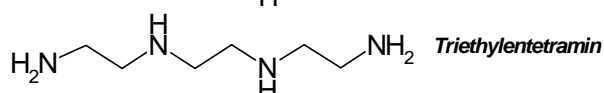
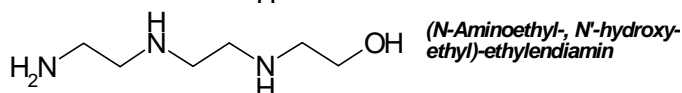
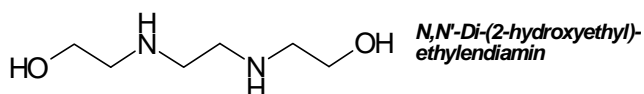
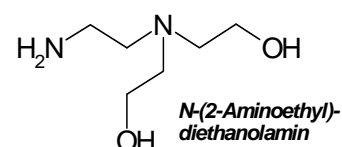
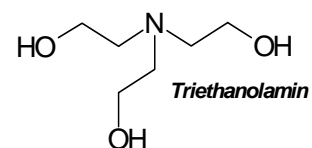
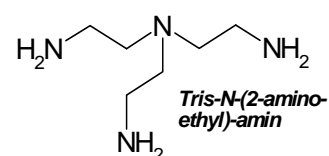
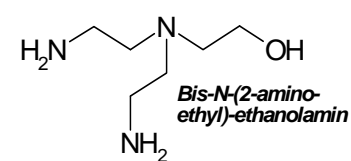
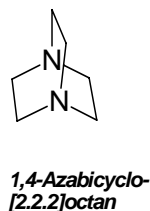
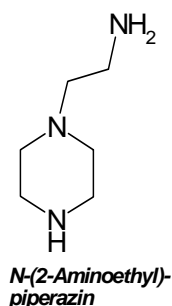
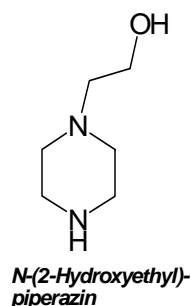
Edukt :**"Monomere" :****"Dimere" :****linear :****cyclisch :****"Trimere" :****linear :****verzweigt :****cyclisch :**

Abbildung 4-4: Zur Veranschaulichung der Produktvielfalt mit zunehmendem Oligomerisierungsgrad zeigt diese Übersicht Verbindungen, die ausgehend vom Edukt Ethylenglykol durch die Oligomerisation gebildet werden können. Dargestellt sind mögliche monomere, dimere und trimere Spezies. Die im Text erwähnten „Quadrumere“ und „Quintumere“ sind hier nicht mehr aufgeführt.

Auffällig am erhaltenen Spektrum ist die Wiederholung der Abfolge des Musters von Signalen. Diese Signale wurden mit den Buchstaben A - E gekennzeichnet und repräsentieren augenscheinlich analoge Verbindungen in den verschiedenen Oligomerengruppen der Trimere und Quadrumere. Solche regelmäßigen Bilder sind für komplexe Produktspektren, die aus sich überlagernden (und erweiternden) homologen Reihen aufgebaut sind, typisch (z.B. in Chromatogrammen der Fischer-Tropsch-Synthese [33, 36]). Das stützt den oben ausgeführten Schluß auf ein System von Oligomerisierungsreaktionen von C₂-Spezies.

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

Die Tatsache, daß bei Versuch 9 erstmals im Chromatogramm des wässrigen Extrakts Signale aufgezeichnet werden konnten, ist über den geringeren Polymerisationsgrad im Vergleich zu demjenigen bei den Versuchen 1 - 5 zu erklären. Während dort die Polymerisation, mit Reaktionszeiten zwischen 18 und 30 Stunden (bis zur Probennahme), so weit fortgeschritten war, daß gar keine wasserlöslichen Monomere oder Oligomere mehr übrig waren, reichte die Reaktionszeit von 2,5 Stunden in Versuch 9 dazu nicht aus. Auch die unterschiedliche Löslichkeit der erhaltenen Produkte ist hiermit zu erklären. Man kann die Produkte in 3 Klassen einteilen: Oligomere, mittlere und höhere Polymere.

Die höheren Polymere (rötliche harzartige Substanzen, aus n-Hexan erhalten, vgl. Tabelle 4-1) waren in n-Hexan, Squalan und Aceton löslich, aber nicht in Wasser. Weil bei den Temperaturen im GC nicht mehr flüchtig, konnten sie analytisch nicht mehr erfaßt werden.

Die weiße Substanz aus Versuch 9, die weder in Squalan, noch in Wasser, aber in Aceton löslich war, wird als mittleres Polymer (d.h. mit mittlerer Kettenlänge) gedeutet. Da mit steigender Kettenlänge eine Abnahme des polaren Charakters für Polyamine zu erwarten ist, sind diese für ein stark

polares Lösungsmittel wie Wasser oder Methanol bereits zu apolar, aber für die Lösbarkeit in organisch-apolarer Phase noch zu polar. Aceton, das diesbezüglich in der Mitte steht, vermag diese Spezies allerdings zu lösen.

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

Offensichtlich war der Umsatz von EG bei den Reaktionsbedingungen der Versuche 1-5 praktisch vollständig, was heißt daß EG wesentlich reaktiver ist als Ethanol, denn bei gleicher Reaktionszeit und identischen Reaktionsbedingungen lag der Ethanolumsatz erst bei etwa 50 % (vgl. Kapitel 4.2.3). Auch die gebildeten „Monomere“, MEA und EDA, waren von ähnlicher Reaktivität, da auch sie allenfalls nur noch in Spuren gefunden wurden. EG reagierte unter diesen Bedingungen vollständig durch und produzierte dabei alle möglichen Oligo- und Polykondensate verschiedenster Kettenlängen, sowie möglicherweise verzweigte Strukturen und cyclische Strukturen, die sich vom Piperazin ableiten lassen.

Diese hohe Reaktivität ist wahrscheinlich auf starke Adsorption des EG auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. In [23] ist die im Verhältnis zu Monoalkoholen starke Adsorption von Diolen erwähnt, die sogar den Katalysator in Abwesenheit von H_2 vor Deaktivierung durch Nitridbildung schützen kann. Da die eingesetzten Volumina an EG kleiner waren als das Porenvolumen des Silikagel, ist eine vollständige Adsorption (zumal aus der apolaren Squalan- oder n-Hexanphase) und damit eine verstärkte Tendenz zur Weiterreaktion zu höhermolekularen Verbindungen anzunehmen.

In den Gasproben von Versuch 9 konnten Signale von Methan, Ethan und Propan (Spur) identifiziert werden. Die Bildung dieser Verbindungen ist auf die Hydrogenolyse des Squalans zurückzuführen.

4.3.3 Versuch 10 – Umsetzung in reinem Ammoniak

Die Umsetzung in reinem Ammoniak als Lösungsmittel erbrachte nicht den erhofften Erfolg. Die Extraktion mit Methanol war direkt nach dem Abkühlen des Reaktors in situ in Gegenwart des Katalysators vorgenommen worden, um auch eventuell absorbierte, polare Verbindungen aufnehmen zu können. Zwar konnte in diesem Versuch ein hohes molares Ausgangsverhältnis von $NH_3 : EG \cong 20 : 1$ (s. Tabelle 3-2) realisiert werden, doch die GC-Analyse des Extrakts in diesem Versuch ergab keinen Hinweis auf Umsatz, da nur ein

großes Signal von EG erkennbar war. Wahrscheinlich war zu wenig NH_3 im Reaktor, d.h. das überkritische Reaktionsmedium war zu wenig dicht, um den Katalysator tragen zu können. Damit befand sich dieser während der Reaktion trotz intensiven Rührens auf dem Reaktorboden. Ausgehend davon, daß das EG sich wie Ethanol in flüssigem Ammoniak und in dem NH_3 , das bei Reaktionsbedingungen überkritisch ist, sehr gut und vollständig löst, muß davon ausgegangen werden, daß dessen größter Teil weit von dem am Boden haftenden Katalysator entfernt war. Allerdings kann das noch nicht das totale Ausbleiben der Reaktion erklären, denn wenn das EG auch nur teilweise zu Polymeren umgesetzt worden sein sollte (brauner Rückstand, s. Tabelle 4-1), sollten auch die niedermolekularen Zwischenprodukte wie in Versuch 9 nachweisbar sein.

Denkbar ist, daß zunächst durchaus eine Umsetzung an der Katalysatoroberfläche stattgefunden hat, die Produkte aber, mangels eines hinreichend potenten Lösungsmittels, auf der Katalysatoroberfläche verblieben sind und unmittelbar zum Polymer durchreagiert haben. (Lösungsmittel wäre das unter Versuchsbedingungen überkritische, allerdings stark polare und nur wenig dichte Ammoniak gewesen.) Das besagte Polymer könnte noch weniger als die "Monomeren" oder niedrigen Oligomere ins Lösungsmittel übergehen. Schon geringe Umsätze könnten ausreichend Polymer liefern, um die Katalysatoroberfläche zu bedecken bzw. die Porenöffnungen zu blockieren.

Insgesamt ist dieser Versuch nicht eindeutig zu bewerten und sollte bei Fortführung der Untersuchungen zur EG-Aminierung, vorzugsweise mit einem noch höheren Ammoniaküberschuß, wiederholt werden.

4.3.4 Versuch 11 - Zugabe von Natriumhydroxid

In diesem Versuch wurde versucht, die Verhältnisse der Aminierung von EG mit Diethylamin aus einem Patent [21] auf die zu untersuchende Reaktion zu übertragen. Dort wurde Alkali geringer Konzentration in wässriger Lösung zugegeben, um Nebenreaktionen an sauren Zentren des Katalysators zu unterdrücken (s. Kapitel 3.5).

Natriumhydroxid wurde im gleichen Verhältnis EG : NaOH wie im besagten Patent zur Reaktionsmischung hinzugefügt, allerdings nicht in Wasser,

sondern direkt im EG gelöst, um eine mögliche Oxidation des metallischen Kobaltkatalysators durch H_2O zu vermeiden.

Die gaschromatographische Analyse ergab ein völlig anderes Bild als bei der Aminierung ohne Hydroxidzusatz. Das Chromatogramm enthält andere und viel weniger Signale als dasjenige aus Versuch 9. Aminierung hat offensichtlich nicht stattgefunden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das Alkali in Konkurrenz zum Ammoniak die Oberfläche belegt und damit den Katalysator soweit verändert hat, daß anstatt der Dehydroaminierung höchstwahrscheinlich eine Aldolkondensation (basisch katalysiert, vgl. Kapitel 2.1.3.3.3) stattfand.

Rückblickend stellt sich die Frage, warum dieses Phänomen in den im Patent [21] beschriebenen Untersuchungen nicht aufgetreten ist. Da die im Reaktor befindliche Mischung aus viel Squalan und wenig EG für NaOH ein viel schlechteres Lösungsmittel ist, als Wasser, wurde das Alkali wahrscheinlich komplett auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Diese Adsorption sollte einen erheblichen Einfluß auf die Oberflächeneigenschaften und die Basizität des Katalysators haben, was die Aldolreaktion gegenüber der gewollten Aminierung des intermediären Aldehyds bevorzugen sollte. Zudem diente Diethylamin als Aminierungsmittel im Versuch des Patents, das sowohl stärker basisch als NH_3 ist, als auch eine größere Molmasse hat und folglich stärker sorbieren sollte. Damit würde der intermediäre Aldehyd in der im Patent beschriebenen Reaktion vom Diamin abgefangen und könnte in gewünschter Weise aminiert werden. Im hier durchgeführten Versuch war die Oberflächenkonzentration an NH_3 höchstwahrscheinlich zu gering, um in nennenswerten Umfang mit dem Aldehyd reagieren zu können. Dieser reagierte stattdessen mit seinesgleichen in einer Aldolreaktion analog dem überschüssigen Ethanol/Acetaldehyd in Versuch 6. Die Zweiwertigkeit des EG erweitert das zu erwartende Produktspektrum und erklärt das Auftreten mehrerer Signale im Vergleich zum einzelnen (wahrscheinlich dem Crotonaldehyd zuzuordnenden) Signal in Versuch 6.

4.4 Schlußfolgerungen

Aus den vorliegenden Ergebnissen der Aminierung von Ethanol und Ethylenglykol über Kobalt-Fällungs- und -Tränkungskatalysatoren folgt, daß für eine bessere Selektivität zum gewünschten Zielprodukt des EG, dem MEA, wesentlich mildere Reaktionsbedingungen anzuwenden sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit, vor allem der Sekundärreaktionen, muß gedrosselt

und damit das Durchreagieren in Richtung einer Polymerisation verhindert werden.

Das ist durch die Veränderung einer Reihe von Reaktionsparametern zu erreichen:

- Als erstes ist die *Verkürzung der Reaktionszeit* zu nennen. Das stößt allerdings schnell an Grenzen, wenn man bedenkt, daß das Durchschreiten der letzten 10 – 20 °C der Aufheizphase (ca. 2 min) und der ersten 10 – 20 °C der Abkühlphase (ca. 1 - 2 min bei Wasserkühlung mit interner Kühlschleife) dann nicht mehr vernachlässigt werden können. Wenn der Versuchsfortschritt durch regelmäßige Probennahme unter Reaktionsbedingungen verfolgt werden soll, liegt eine Gesamtreaktionsdauer von ca. 2 Stunden, die im Versuch 9 bereits zu weitgehender Umsetzung des Zielprodukts in Folgereaktionen geführt hat, an der unteren Grenze des Praktikablen.
- Die Reaktionstemperatur könnte etwas abgesenkt werden, doch reicht der optimale Temperaturbereich nach der Literatur nicht unter die 200 °C (s. Kapitel 2.1.6.1). Immerhin ließe eine um 20 °C erniedrigte Reaktionstemperatur (180 °C) bei Aktivierungsenergien um 80 kJ/mol für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Alkoholdehydroaminierungen [6] erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit auf etwa ein Viertel zurückgeht.
- Die Verbrauchsgeschwindigkeit des Ethylenglykols ist abhängig von dem Gehalt an aktivem Katalysator. Weniger Katalysatormenge, d.h. eine Verringerung des Katalysator/Edukt-Verhältnisses und/oder die Reduzierung des Metallgehaltes sollten einen erheblichen Effekt in dieser Richtung bewirken.
- In der Literatur (s. Kapitel 2.1.6) wurde ein hoher Überschuß an Ammoniak zur Verhinderung von Folgereaktionen wie der Bildung von Diaminen oder der von Polymerisationen empfohlen und das wurde durch diese Untersuchungen bestätigt. Daher ist eine Änderung der Ausgangsverhältnisse der Edukte anzuraten. Auch Versuch 10, die Umsetzung mit NH₃ als Reagens und Lösungsmittel, um die einsetzbare NH₃-Menge zu maximieren, sollte in diesem Punkt weiter verfolgt werden. Der bisher verwendete Reaktor wäre bei Einsatz eines entsprechenden Manometers und einer geeigneten Berstscheibe mit Drücken bis zu 200 bar verwendbar.

- Die schlechte Abtrennbarkeit des Produktgemische aus dem Squalan, dessen Destillation aufgrund einer Zersetzung unterhalb des Siedepunktes ausgeschlossen ist, und die schlechten Löseeigenschaften des apolaren Squalans für das polare Zielprodukt MEA legen nahe, auf dieses Lösungsmittel künftig zu verzichten.
- Auch der Einfluß des Wasserstoffes sollte untersucht werden. Ein hoher H_2 -Partialdruck drängt Folgereaktionen zurück (s. Kapitel 2.1.6.4 und 2.2.5.3).
- Weiterhin könnte, orientiert am Ensemblemodell katalytischer Oberflächenreaktionen, die Präparation des Katalysators verändert werden, mit dem Ziel, vereinzelte Co-Atome auf der Katalysatorträgeroberfläche zu bilden, so daß das gleichzeitige Ankuppeln beider Hydroxylgruppen des Ethylenglykols und damit seine beidseitige Aktivierung verhindert wird. Das könnte seine hohe Polymerisationsneigung ebenfalls verhindern¹. Diese vereinzelt auftretenden Co-Atome könnten bspw. durch die Anwendungen von Legierungen oder durch eine gezielte Teilvergiftung des Katalysators mit z.B. Schwefelverbindungen erzeugt werden.

¹ An dieser Stelle sei nochmals die auf starke Absorption der Dirole im Vergleich zu Monoalkoholen auf der Katalysatoroberfläche hingewiesen (vgl. auch Kapitel 2. 2.5.3).

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war, die satzweise Aminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak an Kobaltkatalysatoren in flüssiger Phase zu untersuchen. Ausgangspunkt sollten Ergebnisse der kontinuierlich durchgeführten Gasphasenaminierung von Ethanol an Kobalt/Siliziumdioxid-Trägerkatalysatoren sein, die an der Universität von Kapstadt erhalten worden waren. Im Vordergrund stand, geeignete Reaktionsparameter zur Steuerung der Selektivität der Reaktion hin zum Zielprodukt Monoethanolamin zu ermitteln.

Zwei Kobaltkatalysatoren wurden durch Fällen von Kobalhydroxid auf einen porösen Silikagel-Träger bzw. durch Tränken des Trägers mit einer Lösung von Kobaltnitrat hergestellt. Die Aminierung wurde bei 200 °C, Drücken um 50 bar und Reaktionszeiten von mehreren Stunden in Gegenwart von Lösungsmitteln im Rührautoklaven durchgeführt. Lösungsmittel waren Wasser, n-Hexan, Squalan und Ammoniak selbst. Die Produkte wurden gaschromatographisch analysiert.

An dem durch Tränken hergestellten Katalysator wurde auch Ethanol aminiert, um zu prüfen, ob Kobalt/Siliziumdioxid-Trägerkatalysatoren auch für Aminierungsreaktionen in flüssiger Phase aktiv sind. Bei Ethanolumsätzen um 50 % und weniger, wurden Mono-, Di- und Triethylamin gebildet. In Gegenwart von Wasser als Lösungsmittel war der Katalysator allerdings inaktiv (vermutlich reoxidiert).

Ethylenglykol konnte bei äquimolaren Eduktverhältnissen bzw. einem geringen Ammoniaküberschuss in flüssiger Phase nicht in der gewünschten Weise aminiert werden. Mit beiden Katalysatoren reagierte das Ethylenglykol bis zu einem hochpolymeren Produkt durch. Unter mildereren Bedingungen wurden, bei noch unvollständigem Umsatz, das Zielprodukt Ethanolamin und das durchaminierte Produkt Ethylendiamin in kleinen Ausbeuten erhalten. Hauptprodukt waren Oligomere.

Offensichtlich sind Ethylenglykol und seine Folgeprodukte unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen vielfach reaktiver als Ethanol.

Mit überkritischem Ammoniak als Lösungsmittel wurde kein Umsatz beobachtet. Dieser Versuch ist allerdings noch interpretationsbedürftig.

Alkali, zum Einsatzgemisch zugegeben, veränderte das Produktspektrum drastisch, was auf die Katalyse von Aldolkondensationen schließen ließ.

Weitere Untersuchungen zur Aminierung von Ethylenglykol mit Ammoniak an Co/SiO₂-Katalysatoren sollten unter wesentlich mildereren Reaktionsbedingungen als den bisher angewandten durchgeführt werden, um die bis zur Polymerisation reichenden Folgereaktionen des Zielprodukts zu unterdrücken. Das könnte durch eine

- kürzere Reaktionszeit,
- niedrigere Reaktionstemperatur,
- kleinere Katalysatormenge,
- kleinere Beladung mit Aktivmetall

erreicht werden. Um die Konkurrenz der Produktamine um noch nicht umgesetztes Ethylenglykol zugunsten des Ammoniaks zurückzudrängen, sollten die Umsetzungen mit

- erheblichem Ammoniaküberschuss

durchgeführt werden.

Eine Vereinzelnung der Kobaltatome auf der Katalysatoroberfläche sollte helfen, die unerwünschte Aminierung der zweiten Hydroxylgruppe zurückdrängen, da das Ethylenglykol dann nicht mehr mit beiden Enden zugleich an Kobalt andocken könnte. Damit sollte es möglich sein, der Bifunktionalität des Zielprodukts zu begegnen, einer der Ursachen für das verstärkte Auftreten von Folgereaktionen.

Die besagte Vereinzelnung könnte durch eine partielle Vergiftung des Katalysators, beispielsweise mit Schwefel, oder durch den Einsatz von Legierungen an Stelle eines nur auf Kobalt basierenden Katalysators erreicht werden.

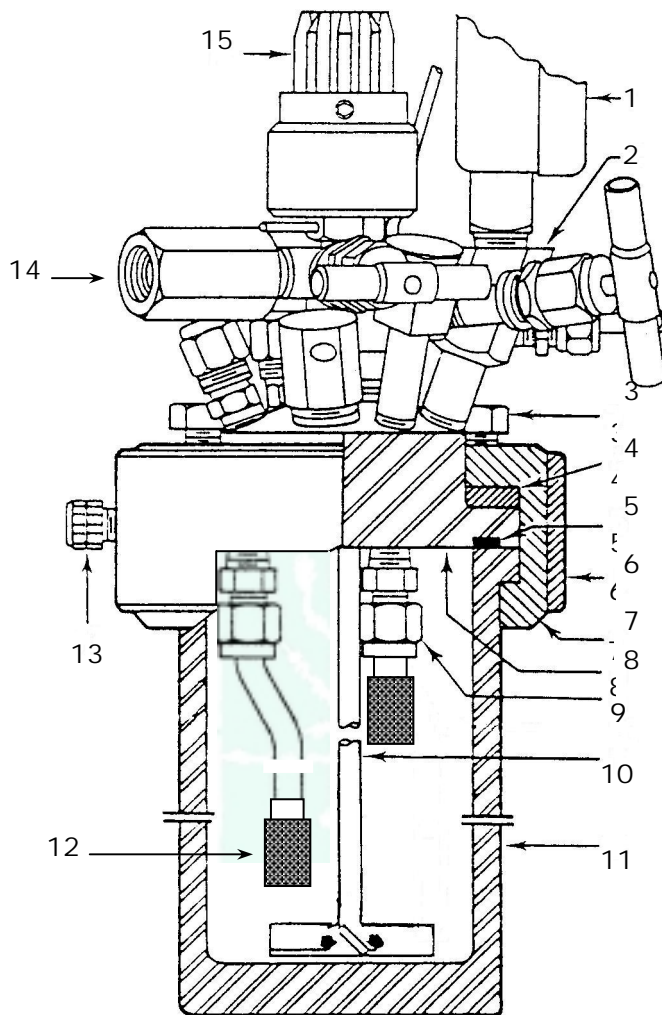
6. Literatur

- 1 K. Weissermel, H. J. Arpe, „Industrial Organic Chemistry“, 3. Aufl., VCH, Weinheim (1997) Kapitel 7.2.1.1, 7.2.3, 10.2.1
- 2 „Kirk – Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology“, F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, G. T. Seaborg (Hrsg.), 4. Aufl., Wiley, New York (1992) Bd. 2, S. 1, S. 369, S. 405; Bd. 8, S. 74; Bd. 12, S. 318
- 3 A. Fischer, T. Mallat, A. Baiker, Catal. Today 37 (1997) 167
- 4 R. L. Espinoza, A. P. Steynberg, B. Jager, A. C. Vosloo, Appl. Catal. A 186 (1999) 13
- 5 A. P. Steinberg, R. L. Espinoza, B. Jager, A. C. Vosloo, Appl. Catal. A 186 (1999) 41
- 6 A. Baiker, J. Kijenski, Catal. Rev.-Sci. Eng. 27 (1985) 653
- 7 T. Mallat, A. Baiker, in "Handbook of Heterogenous Catalysis", G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.) Bd. 5, S. 2334, VCH, Weinheim (1997)
- 8 „Römpf Chemie Lexikon“, J. Falbe, M. Regnitz (Hrsg.), 9. Aufl., Thieme, Stuttgart (1989 - 1990)
- 9 G. Sewell, „The Reductive Amination of Ethanol using Supported Metal Catalysts“, Dissertation, University of Cape Town (1996)
- 10 J. McMurry, „Organic Chemistry“, 3. Aufl., Brooks/Cole, Pacific Grove, USA (1992) Kapitel 21.9, 23.2, 23.4, 25.7
- 11 J. Kijenski, J. Burger, A. Baiker, Appl. Catal. 11 (1984) 295
- 12 G. Sewell, C. O´Connor, E. van Steen, Appl. Catal. A 125 (1995) 99
- 13 G. Sewell, C. T. O´Connor, E. van Steen, J. Catalysis 167 (1997) 513
- 14 R. J. Card, J. L. Schmitt, J. Org. Chem. 46 (1981) 754
- 15 H. E. Swift, US Patent 4 409 399 (1983)
- 16 A. Baiker, D. Monti, Y. Song Fan, J. Catalysis 88 (1984) 81
- 17 E. van Steen, G. Sewell, R. A. Makhothe, C. Micklethwaite, H. Manstein, M. de Lange, C. T. O´Connor, J. Catalysis 162 (1996) 220
- 18 D. C. Best, US Patent 4 123 462 (1978)
- 19 D. A. Gardner, US Patent 4 255 357 (1981)
- 20 D. M. Roundhill, Chem. Rev. 92 (1) (1992) 1

- 21 R. Fischer, US Patent 4 922 023 (1990)
- 22 J. Runeberg, A. Baiker, J. Kijenski, Appl. Catal. 17 (1985) 309
- 23 R. Vultier, A. Baiker, A. Vokaun, Appl. Catal. 30 (1987) 167
- 24 W. Hammerschmidt, A. Baiker, A. Wokaun, W. Fluhr, Appl. Catal. (1986) 305
- 25 C. E. Habermann, US Patent 4 772 750 (1988)
- 26 R. H. Perry, D. Green, J. O. Malony (Hrsg.) „Perry's Engineer's Handbook“, 6. Aufl., McGraw-Hill, Singapur (1984)
- 27 D. C. Best, US Patent 4 123 462 (1978)
- 28 T. T. McConnel, US Patent 4 234 730 (1880)
- 29 K. Rowe, N. Petersen, E. van Steen; Chemical Engineering Project K. Rowe, N. Petersen, „The Reductive Amination of Ethylene Glycol: Influence of Reactor Setup“, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, unveröffentlicht (1998)
- 30 E. van Steen, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, persönliche Mitteilung
- 31 W. Böhringer, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, persönliche Mitteilung
- 32 H. Schulz, S. Kleinlagel; Diplomarbeit S. Kleinlagel; Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, unveröffentlicht (1993)
- 33 M. Claeys, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, persönliche Mitteilung
- 34 „Kirk – Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology“, F. Mark, D. F. Othmer, J. J. McKetta, Jr. (Hrsg.), 2. Aufl., Wiley, New York (1964) Bd. 5, S. 716, S. 737
- 35 M. E. Dry, A. E. Chirinos Maruri, Transfer Report A. E. Chirinos Maruri, Catalysis Unit, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, unveröffentlicht (2000)
- 36 M. J. Betts, „Hydroformylation of High Temperature Fischer-Tropsch Synthol Products for the Production of Detergent Alcohols“ Dissertation, University of Cape Town (1996)
- 37 H. Schulz, W. Böhringer, C. P. Kohl, N. M. Rahman, A. Will, DGMK Forschungsbericht 320, „Entwicklung und Anwendung der Kapillar-GC-Gesamtprobentechnik für Gas/Dampf-Vielstoffgemische“, DGMK, Hamburg (1984)
- 38 M. Claeys, „Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierungen bei der Fischer-Tropsch-Synthese“, Dissertation, Universität Karlsruhe (1997)

7. Anhang

7.1 Rißzeichnung des Autoklaven



- 1- Zum Manometer
- 2- Manometer-/Gasprobennahme-Adapter
- 3- Anpreßschraube für Reaktordeckel
- 4- Kompressionsring
- 5- Teflon-Dichtungsring
- 6- Sicherheitsring für Reaktorverschluß
- 7- Reaktorverschluß (2 Halbringe)
- 8- Autoklavendeckel
- 9- Gasprobennahme system mit Fritte
- 10- Rührerschaft mit zwei Impellern (hier nur einer dargestellt)
- 11- Reaktor ($V_i=600$ ml)
- 12- Gasdosier-/Flüssig-Probennahmesystem mit Fritte
- 13- Feststellschraube für Sicherheitsring
- 14- Gasdosier-/Flüssigprobenanschluß
- 15- Wassergekühlte Magnetkupplung des Rührerschafts, wird in Verbindungsstück des Motors gesteckt.

Abbildung 7-1: Rißbild des Reaktors nach [36], verändert. Zugefügt wurden im Inneren des Reaktors die Gas- bzw. Flüssigprobennahmesysteme (9 bzw. 12) und deren Fritten.

7.2 Die Ampullentechnik zur Gasprobennahme

Das System zur Entnahme von Gasproben in Ampullen [37] besteht im wesentlichen aus zwei Teilen. Durch den in Abbildung 7-2 dargestellten Probennehmer fließt das zu analysierende Gasgemisch. Der zur Kapillare ausgezogene Hals einer evakuierten Ampulle wird durch das Septum eingeführt und die Spitze der Kapillare mit der Gabel gebrochen, so daß sich die Ampulle mit Gasgemisch füllt. Dann wird der Hals abgeschmolzen und die Ampulle so geschlossen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist die zeitliche und räumliche Entkoppelung von Versuch/Probennahme und Analyse, d.h. daß die Ampulle über lange Zeiträume aufbewahrt und deren Inhalt erst später analysiert werden kann.

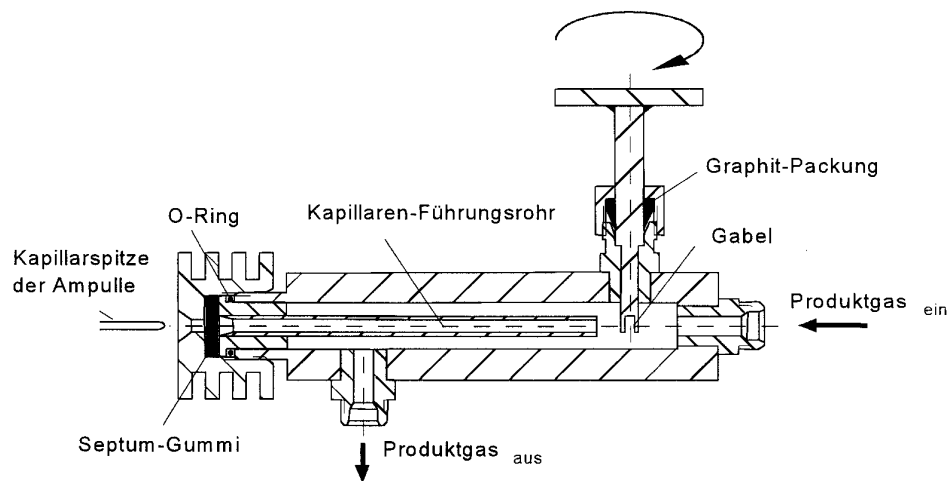


Abbildung 7-2: Vorrichtung zur Gasprobennahme durch evakuierte Glasampullen (entnommen aus [38]).

Dazu wird die Ampulle in den gasdichten, beheizten und mit Trägergas durchströmten Ampullenbrecher (Abbildung 7-3) eingesetzt, gebrochen und deren Inhalt mit dem Trägergasstrom einem Gaschromatographen zugeführt.

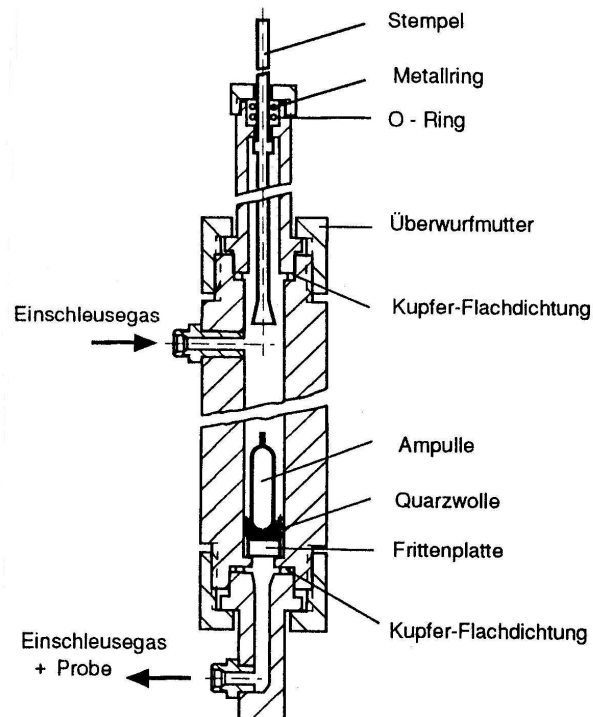
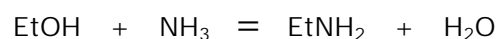


Abbildung 7-3: Vorrichtung zum Brechen der Gasprobenampullen und Einschleusung in den Gaschromatographen (entnommen aus [37]).

7.3 Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes für die Aminierung von Ethanol

7.3.1 Molares Ausgangsverhältnis $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 1$

Der Gleichgewichtsumsatz $X_{\text{EtOH,GG}}$ der Reaktion des Ethanols zum Monoethylamin bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C wird über die Gibbs-Energie ΔG^0 und die Gleichgewichtskonstante K des Massenwirkungsgesetzes ermittelt. Bei der Reaktion



tritt keine Veränderung der Molzahl auf (Isentropie), so daß für die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes als Näherung die Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = -6,6 \text{ kJ/mol}$ [14] für die Gibbs-Energie ΔG^0 in der Gleichung 7-1 eingesetzt werden kann. Mit der Temperatur $T = 200 \text{ °C} = 473,15 \text{ K}$ folgt:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (7-1)$$

$$\Rightarrow K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} = 5,35. \quad (7-2)$$

Für die Gleichgewichtskonstante gilt nach dem Massenwirkungsgesetz in der Gasphase, ideal gerechnet

$$K = \frac{P_{\text{EtNH}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{EtOH}}}. \quad (7-3)$$

Aus den Randbedingungen

$$\begin{aligned} X &= X_{\text{EtOH,GG}}, \\ P_{\text{NH}_3,0} &= P_{\text{EtOH},0}, \\ P_{\text{EtOH,GG}} &= P_{\text{EtOH},0}(1-X), \\ P_{\text{NH}_3,GG} &= P_{\text{NH}_3,0}(1-X) = P_{\text{EtOH},0}(1-X), \\ P_{\text{H}_2\text{O,GG}} &= P_{\text{EtOH},0}(X) \quad \text{und} \\ P_{\text{EtNH}_2,GG} &= P_{\text{EtOH},0}(X), \end{aligned} \quad (\text{Gleichungssatz 7-4})$$

mit *Index 0* : bei Reaktionsstart und
Index GG : im Gleichgewicht,

ergibt sich

$$K = \frac{P_{\text{EtOH},0}(X) \cdot P_{\text{EtOH},0}(X)}{P_{\text{EtOH},0}(1-X) \cdot P_{\text{EtOH},0}(1-X)} = \frac{X^2}{(1-X)^2}. \quad (7-5)$$

Für X folgt somit die quadratische Gleichung

$$(1-K)X^2 + 2KX - K = 0. \quad (7-6)$$

Deren Lösung liefert für X folgende Beziehung:

$$X_{1,2} = \frac{-K \pm \sqrt{K}}{1-K}. \quad (7-7)$$

Einsetzen von $K = 5,35$ ergibt zwei mögliche Lösungen:

$$X_1 = 0,698 \quad \text{und} \quad X_2 = 1,761 \quad (\text{unsinnig}).$$

Daraus folgt, daß aus thermodynamischer Sicht der zu erwartende Gleichgewichtsumsatz der Aminierung von Ethanol für den ersten Reaktionsschritt zum Monoethylamin bei ca. 70 % liegt.

7.3.2 Molares Ausgangsverhältnis für hohe Gleichgewichtsumsätze

Die Berechnung des nötigen NH_3 -Überschusses zur Steigerung des Gleichgewichtsumsatzes auf 90 bzw. 99 % erfolgt mittels Modifikation von Gleichung 7-5 durch Einführung des Faktors A, der das Ausgangsverhältnis von NH_3 zu EtOH berücksichtigt:

$$K = \frac{p_{\text{EtOH},0}(X) \cdot p_{\text{EtOH},0}(X)}{p_{\text{EtOH},0}(A-X) \cdot p_{\text{EtOH},0}(1-X)} = \frac{X^2}{(A-X) \cdot (1-X)} \quad \text{mit} \quad A = \frac{p_{\text{NH}_3,0}}{p_{\text{EtOH},0}}. \quad (7-8)$$

Auflösung ergibt

$$A = \frac{X^2}{K(1-X)}. \quad (7-9)$$

Der Einsatz der vorgegebenen Gleichgewichtsumsätze liefert für

$$X = 0,9 \quad \Rightarrow \quad A = 2,4 \quad \text{und}$$

$$X = 0,99 \quad \Rightarrow \quad A = 19,3.$$

7.3.3 Molares Ausgangsverhältnis EtOH : NH_3 : H_2O = 1 : 1 : 1

Die Zugabe von Wasser zur Reaktionsmischung sollte den Gleichgewichtsumsatz senken. Um diesen Einfluß im oben genutzten Ansatz zu erfassen, wird der Partialdruck des Wassers in Gleichungssatz 7-4 dementsprechend verändert:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O},0} &= p_{\text{EtOH},0} \\ p_{\text{H}_2\text{O},GG} &= p_{\text{H}_2\text{O},0}(X+1) = p_{\text{EtOH},0}(X+1). \end{aligned} \quad (\text{Gleichungssatz 7-10})$$

Damit verändert sich das MWG und die Beziehung für K aus Gleichung 7-5 nach:

$$K = \frac{p_{\text{EtOH},0}(X) \cdot p_{\text{EtOH},0}(X+1)}{p_{\text{EtOH},0}(1-X) \cdot p_{\text{EtOH},0}(1-X)} = \frac{X^2 + X}{(1-X)^2}. \quad (7-11)$$

die daraus resultierende quadratische Gleichung

$$(1-K)X^2 + (1+2K)X - K = 0 \quad (7-12)$$

liefert nach Auflösung:

$$X_{1,2} = \frac{-2K - 1 \pm \sqrt{8K + 1}}{2(1 - K)} \quad (7-13)$$

Einsetzen von $K = 5,35$ ergibt wiederum zwei mögliche Lösungen:

$$X_1 = 0,584 \quad \text{und} \quad X_2 = 2,105 \quad (\text{unsinnig}).$$

Damit hat der äquimolare Einsatz von Wasser im Reaktionsgemisch eine Erniedrigung des Gleichgewichtsumsatzes auf ca. 58 % zur Folge.

7.3.4 Gleichgewichtsumsatz bei Bildung von Di- und Triethylaminen

Läßt man das System zum Di- und Triethylamin durchreagieren, werden im Simultangleichgewicht Gleichgewichtsumsätze des Ethanol über 90 % erreicht [14] (Vergleiche auch Tabelle 2-1).

Grund sind die gegenüber der Monoethylamin (- 6,6 kJ/mol) viel höheren Reaktionsenthalpien der Bildung von Di- bzw. Triethylamin (32,0 bzw. 32,5 kJ/mol) und der für diese Reaktionen dann 2- bzw. 3-fache NH_3 -Überschuß (ausgehend von $\text{EtOH} : \text{NH}_3 = 1 : 1$).

7.4 Beispiel einer Ansatzberechnung

Squalan	200 ml
----------------	---------------

EG	0,126 mol
Dichte	0,81 g/ml
Masse	7,79 g
MG	62,07 g/mol
Volumen	7,0 ml

n-Hexan	0,042 mol
MG	86,17 g/mol
Dichte	0,66 g/ml
Masse	3,61 g
Volumen	5,5 ml

molares Verhältnis			
EG	NH3	H2	n-Hexan
1	1	3	0,333

Startbedingungen bei Raumtemperatur	
Raumtemp.	28 °C
Reaktor Vol.	600 ml
Flüssigphase	212 ml (Squalan+EG+n-Hexan)
Dampfphase	388 ml
NH3:	8 bar
H2 :	24 bar
zusammen: 32 bar	

Bedingungen bei Reaktionstemperatur	
T=	200 °C
Flüssigphase	207 ml (Squalan+EG)
Dampfphase	393 ml
n=	0,544 mol (NH3+H2+n-Hexan)
p=	54 bar

Abbildung 7-4: Diese Excel-Tabelle gibt das Ergebnis der Ansatzberechnung für den Versuch 9 zur Umsetzung von EG in Squalan wieder.

Für die Ansatzberechnung der Versuche wurde die in Abbildung 7-4 gezeigte Microsoft-Excel-Tabelle entwickelt. Grundlage aller Berechnungen ist das ideale Gasgesetz, was beim aktuellen Stand der Untersuchungen ausreichend genau war.

In der Ansatzberechnung wurden nicht berücksichtigt:

- das Excess-Volumen bei Mischung der Flüssigkeiten,
- die Volumenexpansion des Lösungsmittels (hier Squalan) beim Aufheizen auf Reaktionstemperatur,
- das Volumen des Katalysators,
- die Löslichkeit der Gase im Lösungsmittel,
- Der Dampfdruck des EG und des Squalans

Die schattierten Kästchen stellen die einzustellenden Größen dar. Der Ansatz wurde auf folgende Weise berechnet:

1. Das *Volumen des verwendeten Lösungsmittels* wurde in Kästchen 1 vorgegeben.

2. Die *Raumtemperatur*¹, bei der die Gase NH₃ und H₂ eingeleitet wurden, und die *Reaktionstemperatur* wurden in den Kästchen 5 und 6 eingestellt.
3. Das *molare Ausgangsverhältnis* EG : NH₃ : H₂ : n-Hexan (innerer Standard) wurde in Kästchen 4 vorgegeben.
4. Nach Eingabe des *Zielwertes für den Ammoniak-Partialdruck* (auf i.d.R. den Maximaldruck des flüssigen Ammoniaks in der Druckflasche von 8 bar), wurden mit der Funktion *Zielwertsuche*² die zu dosierenden Mengen an EG und n-Hexan sowie der Partialdruck des zuzugebenen Wasserstoffs berechnet. Die Berechnung liefert gleichzeitig den *Enddruck* bei Reaktionstemperatur.
5. Wenn der Wert für den *Enddruck* bei Reaktionstemperatur von dem geplanten Wert (i.d.R. um 50 bar) ab, so wurde dieser mit der Funktion *Zielwertsuche* auf einen Wert um 50 bar unter Veränderung des molaren Verhältnisses von H₂ in Kästchen 4 eingestellt.

Einfluß des n-Hexans: Berücksichtigt wurden die für die Druckberechnung benötigte Molmenge *n* und das Volumen der Phasen durch die Verdampfung des n-Hexans bei Reaktionsbedingungen. Bei Raumtemperatur ist das n-Hexan in der flüssigen Phase, während es bei Reaktionstemperatur als vollständig verdampft angenommen wurde. Aus diesem Grunde unterscheiden sich die Werte der Volumina für die Flüssig- bzw. Dampfphase sowie die für die *Gesamtdruck*berechnung nötige Molzahl *n* bei Raum- bzw. bei Reaktionstemperatur.

Für die Reaktionen mit *überkritischem n-Hexan* als Lösungsmittel wurde die Molmenge des *gesamten* n-Hexans mit in die Gesamtmolmenge *n* zur Berechnung des Enddrucks bei Reaktionstemperatur (dann im gesamten Reaktorvolumen von 600 ml, da das n-Hexan vollständig verdampft) miteinbezogen. Dadurch kam es zu den geringen Einsatzmengen des Lösungsmittels n-Hexan im Vergleich zum Squalan oder Wasser (vg. Tabelle 3-2).

¹ Die Raumtemperatur ist so hoch, da die Untersuchungen in Kapstadt, Südafrika, durchgeführt wurden, wo es im Sommer zu diesen hohen Temperaturen auch in Gebäuden kommt.

² ein automatisches, iteratives Verfahren des Microsoft-Excel-Programmes

Reaktionskinetische Untersuchungen zur metallkatalysierten Aminierung von Ethylenglykol in der flüssigen Phase

Studies on the Reaction Kinetics of the Metal Catalysed Amination of Ethylene Glycol in Liquid Phase

Diploma Thesis by Carsten Ihmels

Institut für Technische Chemie II, Universität Oldenburg (Germany)
Catalysis Unit, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town
Cape Town, 17 March 2000

Translations of selected chapters

Summary and Outlook

The aim of this thesis was, to investigate the amination of ethylene glycol with ammonia over cobalt catalysts in the liquid phase. The starting point was the result of studies on the continuous gas phase amination of ethanol over cobalt catalysts supported on silica, which have been performed at the University of Cape Town. The focus of attention was, to find reaction conditions, which do drive the selectivity of this reaction towards the mono-ethanolamine, which is the desired product.

Two cobalt catalysts were made. The first catalyst was made by precipitation of cobalt hydroxide on a porous silica gel support. The second catalyst was made by wetness impregnation of the support with a solution of cobalt nitrate. The amination was performed in a stirred autoclave in presence of solvents at 200°C. Reaction pressures were around 50 bar and residence times of several hours. Solvents used were water, n-hexane, squalane and ammonia itself. Products were analysed using gas chromatography.

The catalyst, which had been made by wetness impregnation, was also used for ethanol amination in order to prove, if cobalt on silica supported catalysts are active at all for amination reactions in the liquid phase. Ethanol conversions were about 50% or less. Mono-, di- and triethylamine were formed. In presence of water solvent the catalyst was not active, however (presumably it was reoxidised).

Ethylene glycol could not be aminated in the desired way applying equimolar educt ratios or with a little surplus of ammonia respectively. Over both the catalysts the conversion of ethylene glycol ran through to a high molecular product. Under milder conditions and uncomplete conversion, the desired product ethanolamine was got with low yield as well as the totally aminated product ethylene diamine. The main product was oligomers.

Obviously, ethylene glycol and its derivatives are much more reactive than ethanol at the same reaction conditions.

No conversion was observed, when supercritical ammonia was used as a solvent. This experiment, however, requires further interpretation.

Alkali, which was added to the reaction mixture, changed the product mix drastically. This led to the conclusion, that aldol condensation has taken place.

Further studies of the amination of ethyleneglycol with ammonia over Co/SiO₂ catalysts should be performed under reaction conditions, which are much milder than the conditions applied hitherto. This is in order to suppress the secondary reactions, which range up to the polymerisation of the desired product.

This might be achieved by

- shorter residence time,
- lower reaction temperature,
- smaller amount of catalyst,
- lower metal loading of the catalyst.

In order to push back the competition by the amines, which have been formed already, and which compete for the not yet converted ethylene glycol, reactions should be performed with a

- high surplus of ammonia.

Isolation of the cobalt atoms on the surface of the catalyst should assist in pushing back the undesired amination of the second hydroxyl group. In this case, ethylene glycol should no longer be able to adsorb on cobalt with both the ends. That way it might be possible to respond to the bifunctionality, which is one of the reasons for the increase in secondary reactions.

Said isolation might be achieved by partial poisoning of the catalyst, e.g. with sulfur, or through the use of alloys instead of pure cobalt.

Conclusions

It follows from the results of experiments on the amination of ethanol and ethylene glycol over cobalt catalyst, which have been made by precipitation and wetness impregnation, that that much milder reaction conditions must be applied in order to get a higher selectivity towards the desired product from the ethylene glycol, which is monoethanolamine. The reaction rate must be reduced, in particular with regard to secondary reactions, in order to inhibit the run through to polymerisation.

This may be achieved through a change of several reaction conditions:

- First reduce the residence time. However, there are limits set to, taking into consideration, that the pass cannot be neglected any longer through the last 10 – 20°C of the heating up period (2 min approximately) and through the first 10 – 20°C of the cooling down period (2 min approximately in case if water cooling is being applied). When the progress of reaction shall be traced by continuous sampling under reaction conditions, a total reaction time of 2 hours approximately marks the lower limit of what is practical. In experiment No. 9, a total reaction time of 2 hours, however, already led to a large conversion of the desired product by secondary reactions.
- The reaction temperature could be reduced a little, but literature says, that the optimal temperature range doesn't range below 200°C. Even so, when an activation energy of about 80 kJ/mol is taken as a basis for the rate determining step of alcohol dehydroamination reactions (as reported in literature), reducing the reaction temperature by 20°C (to 180°C) approximately would quarter the rate.
- The rate of ethylene glycol consumption depends on the content of active catalyst in the reactor. Less amount of catalyst, i.e. a reduction of the catalyst/educt ratio and/or a reduction of the metal content of the catalyst should cause a considerable effect in this direction.
- From the literature a high surplus of ammonia is recommended in order to inhibit secondary reactions such as the formation of diamines or polymers. This was confirmed through this study. Therefore a change of the initial ratio of educts is

recommended. Experiment No. 10, i.e. the conversion in NH_3 being used both as a reactant and a solvent, should still be followed up further. The reactor, which was used hitherto, will be fit to up to 200 bar in case if an appropriate pressure gauge and rupture disc were applied.

- Poor properties of the squalane urge not to use this solvent any longer. Squalane cannot be separated from the product mixture by distillation, because it decomposes below its boiling point already. Additionally, nonpolar squalane shows poor properties as a solvent with respect to polar monoethanolamine, the desired product.
- The influence of hydrogen should be studied as well. A high H_2 partial pressure pushes back secondary reactions.
- Furthermore, the preparation of the catalyst could be changed, oriented by the ensemble model of catalytic surface reactions. The aim was, to produce isolated cobalt atoms on the catalyst surface, so that the hydroxyl groups cannot co-adsorb in order to prevent the ethylene glycol from double sided activation. This may reduce the high tendency towards polymerisation as well (*viz* the strong adsorption of diols as compared to mono-alcohols on the catalyst surface, as reported in literature). Such isolated cobalt atoms might be formed by applying alloys or by controlled partial poisoning of the catalyst e.g. with sulfur compounds.

Preparation of the catalyst – wetness impregnation

For the reactions, 10 g (experiments 4 – 9) or 2 g (experiments 10 and 11) respectively, were used of the Co/SiO_2 catalyst. The weighted-in quantity of precursor salt was calculated in a way, that the catalyst contained 20 wt-% metallic cobalt after reduction (so that the above quantities of catalyst refer to the reduced state).

Because of the strong hygroscopy of the cobalt(II)nitrate-hexahydrate as well as the silica gel, during handling both the components were exposed to air as little as possible and were weighed in quickly in order to keep moisture sorption as small as possible. SiO_2 ¹, which was used as a support, was dried overnight in a drying cupboard at 100 °C. The moisture content of the SiO_2 due to adsorption of atmospheric humidity was about 4 wt-%.

10.97 g cobalt(II)nitrate-hexahydrate (100 %)² were put into a volumetric flask and exactly filled up to 20 ml with de-ionised water. This volume exactly corresponded to the total pore volume of the quantity of SiO_2 weighed in (pore volume of silicagel used: 2.25 ml/g). This was the limiting condition for the batch. Subsequently, the solution was poured over 8.89 g dried SiO_2 . The impregnated SiO_2 was placed in a drying cupboard at 100 °C during 16 hours and then stored over silicagel until being reduced. This amount of catalyst precursor corresponded to 11.1 g of reduced

¹ Silikagel Davisil 646, mean pore diameter 150 Å, pore volume 2.25 ml/g, not calcined.

² Cobalt(II)nitrate-hexahydrate stocks available in the lab had been obtained from different suppliers. Because of their different appearance (colours ranging from light orange to deep purple) and because of their strong hygroscopy, all samples were analysed by atom adsorption spectroscopy for their true cobalt content. This was in order to precisely obtain the desired loading of the SiO_2 support. The true cobalt contents were 92.2 %, 95.0 % and 100 % of the theoretical content (99 % precision of measurement). The calculations for the batch were adapted to these true contents.

catalyst with a content of 20 g metallic cobalt. For experiments 4 – 9, 90 wt-% of such a batch were taken, corresponding to 10 g of reduced catalyst.

Reduction of the catalyst

The reduction of the catalyst precursor was performed in a tubular fixed bed down flow reactor. The reactor was heated in a tubular oven.

The catalyst was being reduced immediately before using. The catalyst precursor was put into the tube of the fixed bed reactor. glass wool was placed above and below of the bed in order to fix it. After closing the reactor hydrogen was passed through the reactor with a flow of 60 ml/min (NTP). The temperature was raised from room temperature up to 400 °C with a rate of 1.7 °C/min and kept during 16 hours. Thereafter the reactor was allowed to cool down to room temperature under flowing nitrogen.

immediately after reducing, the catalyst was transferred into the autoclave in an inert atmosphere (nitrogen), in order to prevent re-oxidation of the metal³. The autoclave then was closed immediately.

³ The reduced catalyst was found to be very sensible to air. When sampling was tried from the reduced catalyst, the plastic containment melt down immediately, when the catalyst got exposed to air. This was because of the exothermic oxidation of the cobalt.

Synoptical table of experiments performed

No.	Educt ¹ alcohol	Solvent [ml]		Cat ²	m _{cat} ³ [g]	p ⁴ [bar]	T [°C]	t _{total} ⁵ [h]	t _{sample} ⁶ [h]	Molar ratio ROH : NH ₃ : H ₂	ROH [g]	NH ₃ ⁷ [g]	H ₂ ⁸ [bar]
1	EG	Water	350	pr	10	35	200	168	30	1 : 2 : 1	6.68	3.7 ⁹	10.5
2	EG	Squalane	278	pr	10	45	200	168	18	1 : 1 : 3	6.68	6.1	24
3	EG	n-Hexane	65	pr	10	45	240	120	26	1 : 1 : 1	6.68	3.8	5
4	EG	n-Hexane	70	wimp	10	47	260	18	18	1 : 1 : 1	7.79	4.6	6
5	EG	Squalane	250	wimp	10	46	220	18	18	1 : 0.9 : 2.8	7.79	6.1	25
6	EtOH ¹⁰		280	wimp	10	55 ¹¹	195	68	3	1 : ¹¹ : 0.02	222	¹¹	25
7	EtOH	Water	250	wimp	10	33	200	6.5	2 - 6.5 ¹²	1 : 1 : 1 ¹³	5.54	2.0 ⁹	8.5
8	EtOH	Squalane	200	wimp	10	44	200	2.3	2.3	1 : 1 : 2 ¹³	5.89	6.1	16
9	EG	Squalane	200	wimp	10	45	200	22	2.5	1 : 1 : 3 ¹³	7.69	6.1	24
10	EG	Ammonia ¹⁴	¹⁴	wimp	2	47	200	2	2	1 : 20 : 1.5	3.00	16 ¹⁴	3
11	EG	Squalane	100	wimp	2	25	200	4	4	1 : 3 : 3	5.53	6.5	8.5

¹ Alcohol converted (EG = ethylene glycol, EtOH = ethanol)

² Preparation of the catalyst precursor on the SiO₂ support (pr = precipitation of Co(OH)₂; wimp = wetness impregnation with aqueous Co(NO₃)₂ solution)

³ Mass is related to the reduced state of the Co/SiO₂ catalyst

⁴ Pressure which is reached after the heating up period

⁵ Total reaction time, from achieving the reaction temperature T until start of cooling down

⁶ Reaction time, defined as the period between achieving the reaction temperature T and taking the sample

⁷ Except in experiments 1, 6, 7 and 10 the approximate amount of NH₃ was calculated from pressures at room temperature using the ideal gas law

⁸ Filling pressure at room temperature

⁹ NH₃ was added as a 25 % aqueous solution

¹⁰ Both solvent and reactant

¹¹ NH₃ dissolved readily in ethanol. This high solubility made, that the amount of NH₃ in the reactor was much higher than with the other experiments and much higher as well as calculated from measured filling pressures (7 bar = 5,35 g EtOH, corresponding to EtOH : NH₃ = 1 : 0,07 (molar)). This caused an increase of pressure during heating up, which was much faster than usual. Therefore the gas outlet valve was opened shortly before the maximum value on the scale of the pressure gauge was achieved (70 bar). The reaction pressure finally reached the value, which is given in the table

¹² Samples were taken after 2, 4.5 and 6.5 hours of reaction time. Alle samples were analysed

¹³ n-Hexane was added to the reaction mixture as an internal standard. Molar ratio EG : n-hexane = 3 : 1

¹⁴ Ammonia was added by condensation from the pressure cylinder to the reactor. Used as reactant and solvent at the same time

Synoptical table of the results

No.	Educt alcohol	Solvent ¹	Appearance of samples		GC analysis of extracts from samples		Conclusion
			Liquid sample	Solid residue	aqueous ²	methanolic ³	
1	EG	Water	colourless	semisolid, pink gel ⁴	no peaks ⁵	-	ran through to polymer
2	EG	Squalane	colourless	dark brown catalyst	no peaks	trace of EG	ran through to polymer
3	EG	n-Hexane	yellowish liquid; redish, resin-like solid after evaporation of solvent, dissoluble in acetone	dark grey catalyst	no peaks	-	ran through to polymer
4	EG	n-Hexane	yellowish liquid; redish, resin-like solid after evaporation of solvent, dissoluble in acetone	dark purple catalyst	no peaks ⁶	-	ran through to polymer
5	EG	Squalane	colourless	black catalyst	traces of peaks in range of EG / MEA / EDA, no higher products	no peaks	ran through to polymer
6	EtOH	EtOH	intensive yellow	black catalyst	ethanol, acetaldehyde, triethylamine, unidentified peak ⁵	-	incomplete conversion of EtOH to acetaldehyde and triethylamine (high surplus of ethanol)
7	EtOH	Water	colourless	dark purple catalyst	ethanol ⁹	-	no conversion
8	EtOH	Squalane	yellowish	dark grey catalyst	ethanol, mono-, di- and triethylamine	-	product mix as expected
9	EG	Squalane	milk-like turbid liquid and white, gel-like solid, dissoluble in acetone	black catalyst	EG, MEA, EDA and mix of oligomers ⁷	-	high conversion, polymerisation up to oligomers only
10	EG	Ammonia	methanolic extract pale red	dark brown catalyst after drying	-	EG	no conversion
11	EG	Squalane	methanolic extract dark brown	black catalyst	-	EG and unidentified peaks (different from experiment No. 9) ⁸	aldol condensation? ⁸

¹ Solvent applied for reactions

² Aqueous extract of samples, which had been taken under reaction conditions

³ Methanolic extract of the reactor content in presence of the catalyst after cooling down

⁴ The gel has formed from the fine milled silica gel support, which has swollen in the water. The polymer was adsorbed inside the pores of the support. After drying a part at 50 °C, a small volume fraction was left over as a pink solid, which could easily be pulverized. The colour probably was from the polymer itself (compare with experiments No. 3 and 4).

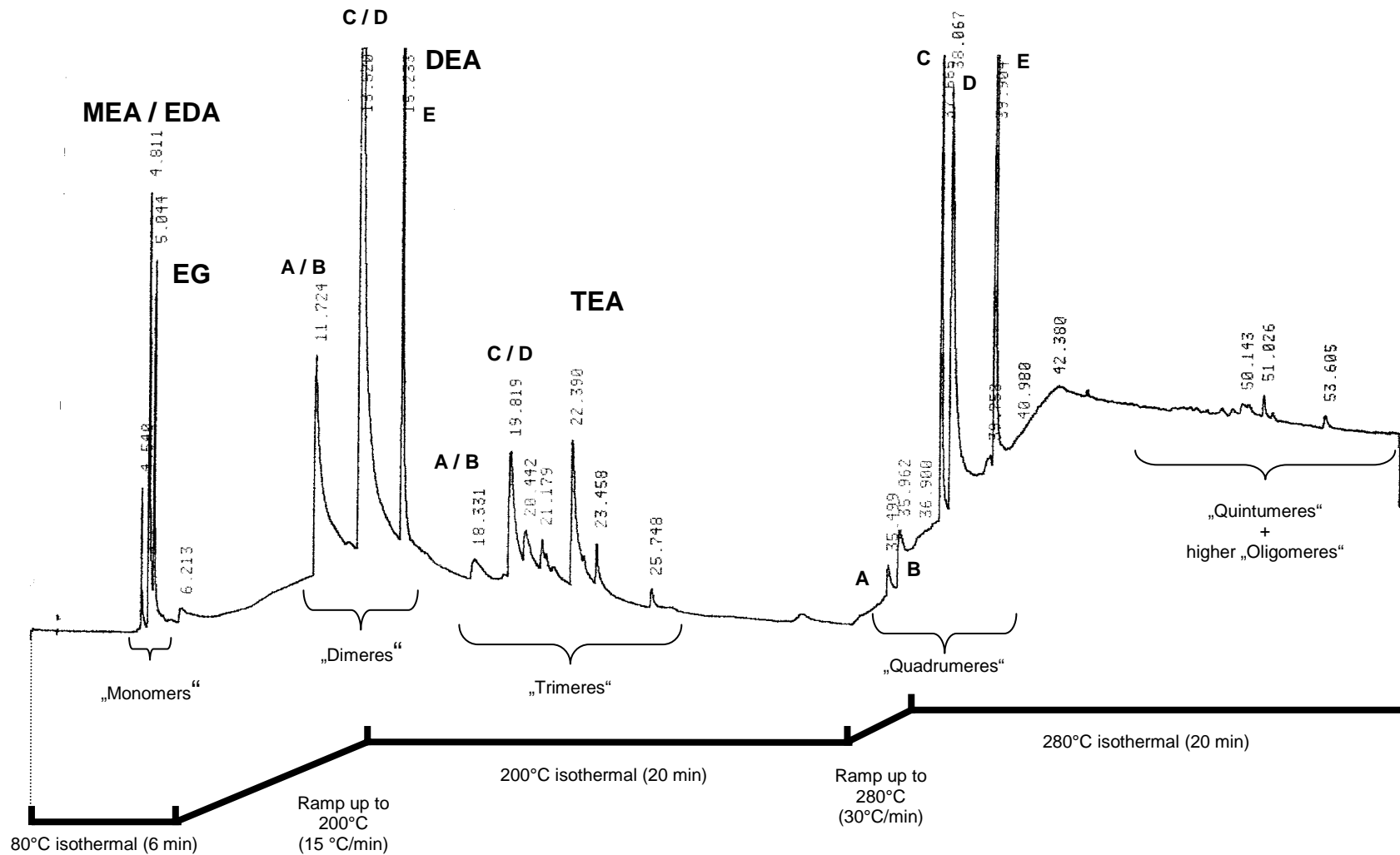
⁵ Samples were not extracted but analysed directly

⁶ The organic phase (n-hexane) of the sample, which was taken from this experiment, also was analysed directly. There were no peaks in the chromatograms from both the phases

⁷ Besides the educt, a spectrum of peaks of „monomers“ and „oligomers“ („dimers“ to „quintumers“) was got, see adjacent figure

⁸ NaOH, which was added to the reaction mixture with this experiment, probably has catalysed aldol condensation reactions in competition to the amination. This assumption is supported by the fact, that the product mix obtained contained much less peaks and also showed a pattern, which was different from experiment No. 9

- Not done



Chromatogram of the product mix from experiment No. 9. Peaks are grouped as educt, "monomers" and "oligomers" (the latter ranging from "dimers" to "quintumers". The temperature program applied for the GC analysis is shown as well.