



Studiengang Diplomchemie

Diplomarbeit

Heterogen-katalysierte Fries- Umlagerung in der Flüssigphase

vorgelegt von Philipp Adryan

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

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

Oldenburg, den 17. September 2004

FÜR MEINE LIEBEN ELTERN

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von März 2004 bis September 2004 in der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Rößner für die Überlassung des Themas, die gute Betreuung und die ständige Diskussionsbereitschaft herzlich bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Brehm bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Bodo Zibrowius vom Max Planck Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr für die MAS-NMR Messungen der Beta-Zeolithe.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Technische Chemie 2 danke ich für die hilfreichen Gespräche und Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre moralische und finanzielle Unterstützung, sowie für ihre Geduld und Liebe, die ich während meines gesamten Studiums erfahren durfte. Sie haben mir diese Arbeit erst ermöglicht.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Freundin Tessina Mählenhoff bedanken, die mich mit ihrer Geduld und ihrem Verständnis während dieser Zeit sehr unterstützt hat.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT	3
2.1	ZEOLITHE	3
2.1.1	Struktur und Aufbau	3
2.1.2	Synthese von Zeolithen.....	5
2.1.3	Katalytische Eigenschaften.....	6
2.1.4	Verwendung.....	10
2.1.5	Ionenaustausch.....	11
2.2	HOMOGEN-KATALYSIERTE FRIES-UMLAGERUNG	11
2.3	HETEROGEN-KATALYSIERTE FRIES-UMLAGERUNG	13
2.3.1	Mechanismus	14
2.3.2	Fries-Umlagerung in der Gasphase	17
2.3.3	Fries-Umlagerung in der Flüssigphase	19
3	EXPERIMENTELLER TEIL.....	31
3.1	MATERIALIEN	31
3.2	VERSUCHSAUFBAU	33
3.3	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND ANALYTIK	35
3.4	CHARAKTERISIERUNG.....	37
3.4.1	NMR-Spektroskopie.....	37
3.4.2	Temperaturprogrammierte Ammoniak Desorption	41
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	43
4.1	UMSETZUNG AM H-BETA	43

4.1.1	Umsetzung in verschiedenen Reaktorsystemen.....	46
4.1.2	Lösungsmiteleinfluss.....	49
4.2	UMSETZUNG AM MODIFIZIERTEN BETA	51
4.2.1	Austausch mit Alkalimetallkationen.....	52
4.2.2	Austausch mit Erdalkalimetallkationen.....	55
4.2.3	Einfluss des Austauschgrades auf die Produktselektivitäten.....	58
4.3	TEMPERATURPROGRAMMIERTE AMMONIAK DESORPTION.....	63
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	70
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	72
7	ANHANG.....	77
7.1	CHEMIKALIEN.....	77
7.2	ZEOLITHE	77
7.3	ANALYTIK	79
7.4	TABELLEN	80

1 Einleitung

In der chemischen Industrie stellen aromatische Ketone wichtige Zwischenstufen für die Synthese vieler Produkte dar. Die Fries-Umlagerung (Abbildung 1.1) ist neben der Friedel-Crafts-Acylierung eine der bedeutendsten Methoden zur Herstellung von Hydroxyarylketonen. Diese finden in der pharmazeutischen Industrie z. B. zur Herstellung von *p*-Acetylaminophenol (Paracetamol) oder dem blutdrucksenkenden Mittel Acebutolol [1, 2], in der kosmetischen Industrie zur Synthese des Moschus-Duftes [2] oder auch in der chemischen Industrie bei der Produktion von Acetophenonharzen für Farben und Lacke [1, 3] Anwendung. In der Friedel-Crafts-Acylierung können keine Edukte mit störenden Substituenten oder geringer Aktivität eingesetzt werden, was die Zahl der möglichen herzustellenden Phenylketone einschränkt. Diese Nachteile bestehen bei der Fries-Umlagerung nicht. Sie bietet einen Zugang zu einer Vielzahl von aromatischen hydroxylierten Ketonen.

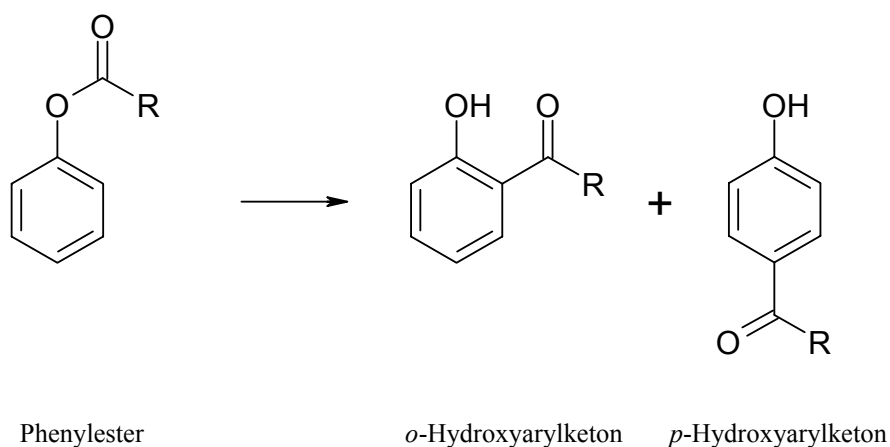


Abbildung 1.1: Fries-Umlagerung von Phenylestern.

In der klassischen, homogen-katalysierten Variante der Fries-Umlagerung werden Lewisäuren wie AlCl_3 oder Brønstedsäuren wie HF eingesetzt. Die Einsatzmenge des Katalysators entspricht stöchiometrischen, meist sogar überstöchiometrischen Mengen, weshalb der Begriff „Katalysator“ im eigentlichen Sinn irreführend ist. Zudem kommt es im Falle des Einsatzes von AlCl_3 zu einer Adduktbildung zwischen dem gebildeten Ester und der Lewisäure, die zum Abschluss der Reaktion hydrolytisch gespalten werden muss. Dabei werden Aluminiumoxide und -hydroxide gebildet, die nicht regenerierbar sind und als Abfallprodukte

anfallen. Die alternative Variante ist die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung, in der katalytische Mengen Zeolith in der protonierten Form eingesetzt werden. Neben den geringen Einsatzmengen bieten Zeolithe die Vorteile der guten Regenerierbarkeit und der geringen Toxizität. Eine Hydrolyse ist nicht notwendig, wodurch sich die Abtrennung des Katalysators und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stark vereinfachen lässt.

Thema dieser Arbeit ist es Erkenntnisse über den Einfluss der Brønstedsäurezentren in der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung an Zeolithkatalysatoren zu erhalten. Dabei wird die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolithen des Typs Beta untersucht. Die Umsetzung des Phenylacetats erfolgt in einem Soxhletbasierten Reaktorsystem, das das Problem der Desaktivierung des Katalysators durch Produktinhibierung verlangsamt. Zunächst soll geklärt werden, ob der im Rührkessel bekannte positive Einfluss von Sulfolan als Lösungsmittel auch auf das Soxhletbasierte Reaktorkonzept übertragen werden kann. Das Ziel dieser Arbeit ist dann die Klärung der Frage, welche Zentren des Zeolithen die katalytisch aktiven Zentren darstellen und welchen Einfluss verschiedene ein- und zweiwertige Kationen auf den Umsatz und die Produktselektivitäten haben. Dazu wird zunächst die Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta untersucht. Anschließend werden durch Ionenaustausch die Protonen von H-Beta Zeolithen sukzessive gegen verschiedene Metallkationen ausgetauscht und die modifizierten Zeolithe als Katalysatoren in der Fries-Umlagerung eingesetzt. Als einwertige Kationen werden Natrium- und Kaliumionen Verwendung finden. Um den Einfluss von zweiwertigen Kationen zu beurteilen, werden mit Calcium ausgetauschte Zeolithe eingesetzt. Aussagen über die Veränderung der Säurestärke in den modifizierten Katalysatoren werden Ergebnisse der temperaturprogrammierten Ammoniak Desorption zulassen.

2 Literaturübersicht

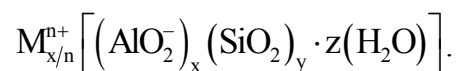
2.1 Zeolithe

Zeolithe sind natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Alumosilikate. Die ersten natürlichen Mineralien dieser Art entdeckte Axel F. Cronstedt vor fast 250 Jahren, der ihnen auch diesen Namen gab [4]. Neben den etwa 40 in der Natur vorkommenden Zeolithtypen, sind bis heute über ein hundert weitere synthetisiert worden [5]. Aufgrund ihrer Struktur und Eigenschaften sind Zeolithe industriell von großem Interesse.

2.1.1 Struktur und Aufbau

Zeolithe sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate. Sie besitzen eine starre, hochgeordnete Struktur aus $[\text{SiO}_4]$ - und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern als primäre Baueinheiten. Durch Eckenverknüpfung mehrerer Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome ergeben sich sekundäre Baueinheiten (Secondary Building Units; SBU). Es sind zur Zeit 18 verschiedene Typen sekundärer Baueinheiten bekannt [5]. Die charakteristische dreidimensionale Tertiärstruktur (Tertiary Building Units; TBU) entsteht durch Verknüpfung der sekundären Baueinheiten miteinander. Sie resultiert in einem System großer, definierter Hohlräume und/oder Kanäle im Polyedergerüst [6].

Die chemische Zusammensetzung von Alumosilikaten lässt sich allgemein beschreiben durch

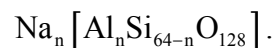


Dabei stellen x und y die Oxidvariablen, z die Anzahl der gebundenen Hydratmoleküle und n die Ladung der zum Ladungsausgleich erforderlichen Metallkationen M , meist Alkali- oder Erdalkalimetallkationen, dar.

Eine Einteilung der Zeolithe kann nach der Größe ihrer Porenöffnung erfolgen. So unterscheidet man eng-, mittel- und weitporige Zeolithe. Zu den engporigen Zeolithen gehören diejenigen, mit Porenöffnungen aus achtgliedrigen Ringen, entsprechend einem Durchmesser von 3,5 bis 4,5 Å, wie z. B. dem Zeolith A. Die

Poren der mittelporigen Zeolithe sind aus zehngliedrigen Ringen aufgebaut mit Durchmessern von 4,5 bis 6,0 Å, wie der Zeolith ZSM-5. Porenöffnungen aus zwölfgliedrigen Ringen mit Durchmessern von 6,0 bis 8,0 Å charakterisieren die weitporigen Zeolithe, zu denen auch der Zeolith Beta gehört. Dieser wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet und soll daher im Folgenden eingehender beschrieben werden.

Die Elementarzelle des Zeolithen Beta entspricht der Formel [7]



Der Zeolith Beta existiert in drei eng verwandten Polymorphen, die sich lediglich durch die unterschiedliche Abfolge ähnlicher Schichten unterscheiden. Zwei der Polymorphe bilden ein Enantiomerenpaar. Aus den Schichten resultiert ein dreidimensionales Porengefüge aus drei miteinander verbundenen Zwölfringkanälen, die entlang der Raumachsen verlaufen.

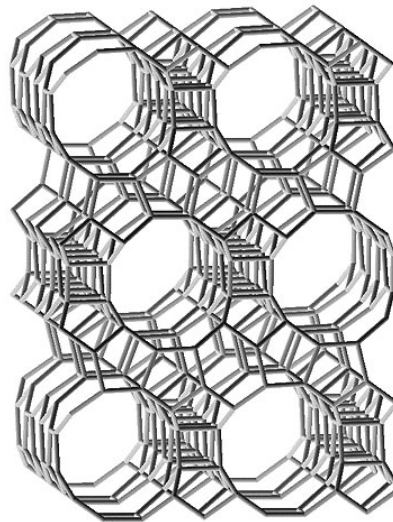


Abbildung 2.1: Struktur des Zeolith Beta in [100]-Richtung [5].

Aufgrund der unterschiedlichen Schichtabfolge kommt es zu Stapelfehlern und Fehlordnungen, wodurch der Kanal in [001]-Richtung sinusförmig verläuft. Der Kanal besitzt einen Durchmesser von 5,6 x 5,6 Å. Hingegen liegen die beiden Kanäle in [100]- und [010]-Richtung linear vor. Die Größe der Porenöffnung beträgt hier 6,6 x 6,7 Å.

Die Fehlorderungen und der dadurch bedingte sinusförmige Verlauf des Kanals in [100]-Richtung beeinträchtigen die Zugänglichkeit des Porensystems nicht.

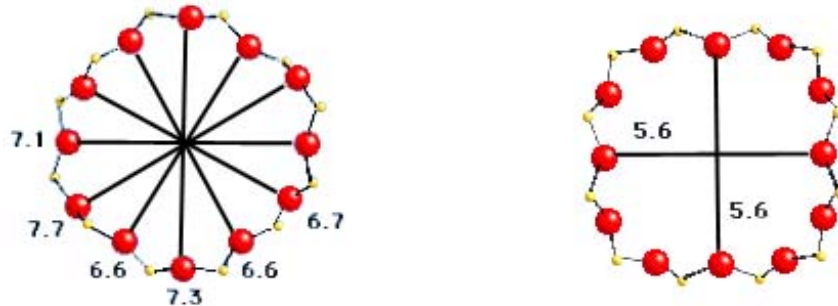


Abbildung 2.2: Porendurchmesser des Zeolith Beta in [100]- und [010]-Richtung (links) und [001]-Richtung (rechts) [5].

2.1.2 Synthese von Zeolithen

Zeolithe werden synthetisch aus wässrigen Lösungen von Silizium- und Aluminiumverbindungen hergestellt. Als Siliziumquelle dienen z. B. Natriumwasserglas, Kieselgel oder Kieselsäure, die Aluminiumkomponente besteht z. B. aus Aluminiumhydroxid oder Aluminiumsalzen. Zur Synthese sind stark alkalische Bedingungen (pH 12-14) und hohe Drücke erforderlich. Die Herstellung erfolgt daher im Autoklaven. Neben Wasser und der Silizium- und Aluminiumkomponente werden zusätzlich noch strukturgebende Hilfsstoffe, meist organische Verbindungen (sogenannte Template), zugesetzt, die die Kristallisation in die gewünschte Kristallstruktur fördern. Die Strukturen der Zeolithe bilden sich während der Kristallisation vor allem um hydratisierte oder organische Kationen wie Tetraethylammonium oder Tetrapropylammonium.

Nach Zusammengabe der einzelnen Komponenten bildet sich ein amorphes Hydrogel aus. Dieses wird einer Phase der „Reifung“ oder „Alterung“ bei Raum- oder leicht erhöhter Temperatur unterworfen. In dieser Zeit bilden sich die Kristallkeime, die anschließend während der Kristallisation bei Temperaturen zwischen 333 K und 473 K wachsen. Neben dem zugesetzten Templat, gibt es noch eine Vielzahl weiterer Faktoren, die Einfluss auf die resultierende Kristallstruktur des Zeoliths haben. Dazu zählen unter anderem Druck, Temperatur und Dauer der Synthese, Schergeschwindigkeit beim Rühren und die

Konzentration und Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen [6, 8, 9].

Zur Synthese des Zeolithen Beta der Summenformel



wird Tetraethylammonium (TEA^+) als Templat verwendet. Dabei gelingt die Herstellung über eine große Bandbreite von Si/Al-Verhältnissen. Direkt lassen sich Beta Zeolithe mit bis zu $n < 7$ synthetisieren. Die entstehenden Kristalle sind meist kleiner $1 \mu\text{m}$ und damit sehr klein [10, 11].

Vor der Verwendung wird der Zeolith kalziniert. Dabei werden die quartären Alkylammoniumverbindungen in den Zeolithporen zu Protonen und organischen Resten zersetzt. Mittlerweile gibt es Synthesewege für einige Zeolithe, bei denen auf den Zusatz von Templaten verzichtet werden kann [8].

2.1.3 Katalytische Eigenschaften

In einem Zeolithen können die ladungsausgleichenden Kationen gegen Protonen ausgetauscht werden. In ihrer Wasserstoffform (H-Zeolith) stellen Zeolithe Festkörpersäuren dar. Die Protonen sind als Silanol-Gruppen an der Oberfläche gebunden. Durch das koordinativ ungesättigte Aluminium kommt es zu einer Verbrückung zwischen dem Silizium und Aluminium über den Silanol-Sauerstoff. Die resultierende Polarisierung bewirkt die Azidität des Protons. Diese sogenannten Brønstedsäurezentren sind bei säurekatalysierten Reaktionen die katalytisch aktiven Zentren des Zeolithen [8].

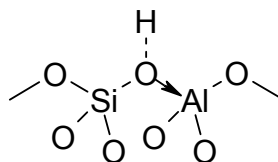
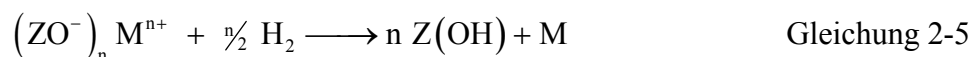
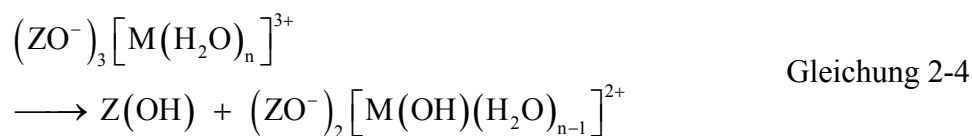
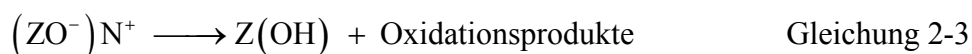
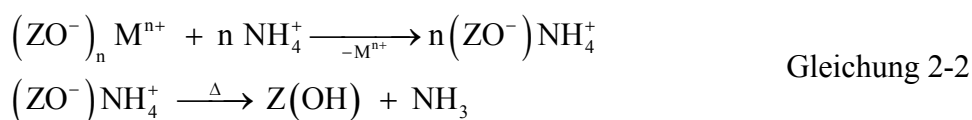
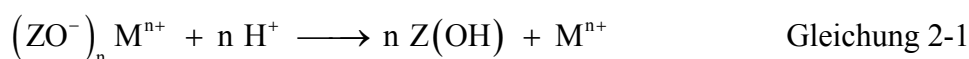


Abbildung 2.3: Brønstedsäurezentrum durch verbrückende Silanol-Gruppe.

Der Austausch der Kationen gegen Protonen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Das direkte Ersetzen der Kationen durch Mineralsäuren funktioniert nur bei siliziumreichen Zeolithen (Gleichung 2-1). Ein alternativer Weg verläuft über den Austausch gegen Ammoniumionen. Die Zeolithe müssen dann in einem zweiten Schritt erhitzt werden, um unter Freisetzung von Ammoniak aus der

Ammoniumform den H-Zeolith zu bilden (Gleichung 2-2). Zeolithe, die mit Hilfe von organischen Templaten synthetisiert wurden, zersetzen sich beim Kalzinieren unter Bildung der Wasserstoffform (Gleichung 2-3). Weitere Möglichkeiten des Kationenaustausches gegen Protonen sind die Dehydratisierung des gespeicherten Kristallwassers durch mehrwertige Metallionen (Gleichung 2-4) oder die Reduktion von Metallkationen unter Bildung von verbrückenden Hydroxidgruppen (Gleichung 2-5) [12].



Durch die fehlende koordinative Absättigung der Aluminiumatome im Zeolithgitter, kommt es, wie bereits erwähnt, zu einer Verbrückung zwischen einem Aluminium- und Siliziumatom über eine OH-Gruppe. Das Proton der verbrückenden Hydroxidgruppe besitzt azide Eigenschaften. Es wird also ein Brønstedsäurezentrum gebildet. Dadurch besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Anzahl der brønstedsauren Zentren und der Anzahl der Aluminiumatome im Zeolithgitter. Das Verhältnis von Siliziumoxid zu Aluminiumoxid wird als Modul

$$M = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

bezeichnet. Das Si/Al-Verhältnis im Zeolithen entspricht damit der Hälfte des Modul-Wertes. Ein Si/Al-Verhältnis kleiner 1 ist allerdings nicht möglich, da nach der Löwenstein-Regel [13] aus elektrostatischen Gründen niemals zwei

aluminiumhaltige Tetraeder miteinander verknüpft sein können. Je niedriger das Si/Al-Verhältnis ist, desto höher ist die Konzentration an katalytisch aktiven Zentren. Bis zu einem Si/Al-Verhältnis von ungefähr 10 ist allerdings mit abnehmender Anzahl der Brønstedaziden Zentren zunächst ein Anstieg der Säurestärke eines Zentrums festzustellen. Die Säurestärke ist abhängig von der Umgebung im Zeolithgitter, in der sich das Säurezentrum befindet. Ist in der übernächsten Position zum Säurezentrum statt eines weiteren aluminiumhaltigen Tetraeders ein siliziumhaltiger Tetraeder, wird das Säurezentrum dadurch beeinflusst. Durch die in Bezug auf das Aluminium höhere Elektronegativität des in Nachbarschaft befindlichen Siliziums kommt es zu einem verstärkten Elektronenzug wodurch eine stärkere Polarisierung des Protons und eine höhere Azidität resultiert. Die höchste Säurestärke hat demnach ein isoliertes, in übernächster Nachbarschaft nur von Siliziumtetraedern umgebenes Brønsted-säurezentrum [12, 14].

Aufgrund des starren, hochgradig definierten Porensystems besitzen Zeolithe des Weiteren formselektive Eigenschaften. Der begrenzte Raum innerhalb der Poren beeinflusst die Möglichkeit der Moleküle, an der Reaktion teilzunehmen, bzw. gebildet zu werden. Weisz *et al.* [15] und Csicsery *et al.* [16] nennen drei Arten von Formselektivität.

Von Eduktselektivität spricht man, wenn aus einem Gemisch von möglichen Edukten nur eines die Abmaße hat, in die Poren einzudringen und zu reagieren.

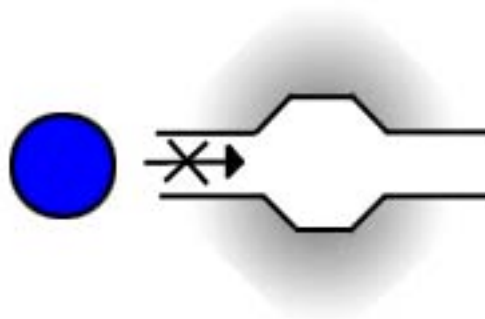


Abbildung 2.4: Eduktselektivität in Zeolithporen.

Produktselektivität ist dann vorhanden, wenn das in der Pore gebildete Produkt zu groß ist, um diese zu verlassen. Als Folge wird das Produktmolekül entweder in ein kleineres Molekül isomerisiert und desorbiert oder es verbleibt in der Pore, blockiert diese und desaktiviert so nach und nach den Katalysator.



Abbildung 2.5: Produktselektivität in Zeolithporen.

Sind die Abmaße der Pore, in der die Reaktion stattfindet, sehr begrenzt, kann es dazu führen, dass von mehreren möglichen Übergangszuständen aus sterischen Gründen nur bestimmte gebildet werden können. Der Reaktionsweg wird bevorzugt, der über den kleineren Übergangskomplex verläuft. Es handelt sich hierbei um Übergangsformselektivität.



Abbildung 2.6: Übergangsformselektivität in Zeolithporen.

Derouane und Gabelica definieren zusätzlich noch das Prinzip der „*molecular traffic control*“. Dies kann bei Zeolithen mit mehr als einem Porentyp auftreten. Die Eduktmoleküle gelangen bevorzugt durch ein Kanalsystem in das Zeolithinnere. Nach der Reaktion diffundieren die Produktmoleküle durch ein zweites Porensystem aus dem Katalysator hinaus. Dabei wird eine Gegendiffusion als zu vernachlässigen angesehen [17].

2.1.4 Verwendung

Zeolithe finden vielfache Anwendung in der Industrie. Sie sind aufgrund ihrer strukturellen und sauren Eigenschaften von großem industriellen Interesse. Der Bereich erstreckt sich von der Verwendung als Ionenaustauscher, über Adsorptionsverfahren, bis hin zur Katalyse.

Der bei Weitem größte Anteil an Zeolithen mit 700.000 t wird jährlich in der Waschmittelindustrie genutzt. Vornämlich ersetzt dort der Zeolith A in der natriumausgetauschten Form das Natriumpolyphosphat in Waschmitteln und hat damit einen entscheidenden Beitrag zur Verringerung des Phosphateintrags und der Überdüngung der Umwelt (Eutrophierung) geleistet.

Als Adsorptionsmittel werden Zeolithe vielfältig eingesetzt. So dienen sie als Trockenmittel in Kühlkreisläufen und Isolierglasscheiben. Bei der Erdgasaufbereitung werden mittels Zeolithen Wasser, Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff aus dem Gasstrom entfernt. Mit Hilfe von Zeolithen kann der Luft der Stickstoff entzogen und so das Verhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der Luft angehoben werden. Etablierte Verfahren zur Stofftrennung sind das *Molex*[®]- und *Parex*[®]-Verfahren der UOP bzw. Leuna, in denen *n*-Paraffine aus Kohlenwasserstoff- und *p*-Xylole aus Xylol-Gemischen abgetrennt werden. Dabei dienen die Zeolithe als Molekularsiebe.

Zeolithe werden als katalytisch aktive Komponenten hauptsächlich in der Erdöl- und Erdgaschemie eingesetzt. Anfang der sechziger Jahre revolutionierte der Einsatz von Y-Zeolithen als Katalysator beim katalytischen Cracken (FCC) die petrochemischen Verfahren. Sie hielten sowohl Einzug in weitere Crack-Verfahren, wie dem Hydrocracken oder dem Dewaxing-Prozess, als auch in Alkylierungs- und Isomerisierungsverfahren (*MTG*-, *MTO*-Prozess der Mobil Oil, *Mobil-Badger*-Prozess, Xylolisomerisierung) [6, 8, 18, 19].

Zeolithe sind vielseitige Katalysatoren und Hilfsstoffe. Durch gezielte Synthese sind sie mit ihren genau definierten Eigenschaften für viele industrielle Anwendungen interessant. Aufgrund ihrer sauren Eigenschaften können Zeolithe Säuren in einer Vielzahl organischer Synthesen ersetzen [19, 20, 21].

2.1.5 Ionenaustausch

Zeolithe liegen nach der Synthese meist in der Natrium- oder Ammoniumform vor. Die Natrium- bzw. Ammoniumionen lassen sich durch andere Kationen ersetzen, wodurch bestimmte Eigenschaften des Zeolithen postsynthetisch eingestellt werden können. Diese Modifizierung durch Ionenaustausch ist unter anderem interessant bei der Herstellung von Zeolithkatalysatoren. Mit Hilfe des Ionenaustauschs können beispielsweise durch größere oder kleinere Kationen die Porengrößen des Zeoliths beeinflusst oder mit Austausch gegen Pt^{2+} - oder Pd^{2+} -Ionen bifunktionelle Katalysatoren mit Hydriereigenschaften realisiert werden. Aber auch die Kalzinierung eines in Ammoniumform vorliegenden Zeolithen zur Bildung der H-Form, ist eine Art des Ionenaustausches (vergleiche Abschnitt 2.1.2 und 2.1.3) [1].

Am häufigsten findet der Ionenaustausch in flüssiger Phase Anwendung. Der Zeolith wird bei dieser Variante in einer wässrigen Lösung des Kationsalzes suspendiert. Die eingestellten Reaktionsbedingungen wie Konzentration der wässrigen Lösung, Temperatur und pH-Wert haben dabei einen großen Einfluss auf den Austausch. Anschließend muss der modifizierte Zeolith abfiltriert und gewaschen werden. Teilweise sind mehrere Austauschreaktionen erforderlich, um einen gewünschten Austauschgrad zu erzielen [1, 22].

Beim Festkörperionenaustausch hingegen lassen sich in einem Durchgang höhere Austauschgrade erzielen. Dazu wird der Zeolith, meist in der Ammonium- oder Protonenform, intensiv mit dem Kationsalz (z. B. dem Chlorid) vermischt. Anschließend wird die Feststoffmischung erhitzt und so zur Reaktion gebracht. Statt zwei Feststoffe miteinander zu mischen, kann der Zeolith auch zunächst in einer wässrigen Salzlösung suspendiert und schließlich imprägniert werden. Der Festkörperionenaustausch erfolgt dann durch Erhitzen des imprägnierten Zeolithen [23, 24].

2.2 Homogen-katalysierte Fries-Umlagerung

Da bekannte Methoden nicht zufriedenstellend waren, suchten Fries und Finck [25] einen alternativen Syntheseweg zur Herstellung von *o*-Oxyhalogenacetophenonen. Sie berichteten schließlich 1908 über die Reaktion des

Chloressigsäurephenylesters, der mit Aluminiumchlorid unter Wärmezufuhr *o*- und *p*-Oxychloraceophenon bildet. Die sogenannte Fries-Umlagerung ist eine der Friedel-Crafts-Acylierung verwandte Reaktion. Sie beschreibt die von Phenylestern in Gegenwart von stöchiometrischen bzw. überstöchiometrischen Mengen Friedel-Crafts-Katalysatoren eingegangene Umlagerung zu Hydroxyphenylketonen.

Die Fries-Umlagerung ist mit einer Vielzahl verschiedener Phenylester durchführbar. Das erhaltene *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxyphenylketone ist abhängig von einer Reihe von Einflussfaktoren, wie u. a. der Art und Größe des Alkyl- oder Arylrestes des Esters, der Reaktionstemperatur, vom verwendeten Lösungsmittel und der katalytisch wirksamen Komponente [26].

So bilden Arylester aliphatischer Carbonsäuren mit steigender Größe des Alkylrestes bevorzugt das *ortho*-Produkt. Arylester aromatischer Carbonsäuren dagegen reagieren vorwiegend zum *para*-Isomer. Rosenmund und Schnurr [27] berichteten, dass der Benzoesäure-Phenylester quantitativ zum *p*-Hydroxybenzophenon umgelagert wird. Niedrige Temperaturen unter 373 K begünstigen die Bildung des *p*-Isomers, oberhalb dieser Temperatur wird vornehmlich das *o*-Produkt erhalten. Polare Lösungsmittel, insbesondere Nitrobenzol, fördern eine Verschiebung in *para*-Stellung. Mit zunehmender Unpolarität verschiebt sich das *p*-/*o*-Verhältnis zu kleineren Werten.

Im Allgemeinen wird die Reaktion mit Aluminiumchlorid als katalytisch wirksamer Komponente durchgeführt. Mit einer Erhöhung der AlCl₃-Konzentration wird die *p*-Isomeren-Bildung begünstigt. Neben AlCl₃ katalysieren noch weitere Verbindungen, darunter AlBr₃, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃ [28], BF₃, ZnCl₂, H₂SO₄, H₃PO₄, [29, 30] CH₃SO₃H, [30] HF, [31] die Fries-Umlagerung.

Lewissäuren besitzen ihre katalytische Wirkung in der vorhandenen Elektronenpaarlücke. Sie bilden während der Reaktion ein Addukt mit der Carbonylverbindung, weshalb der Katalysator in stöchiometrischen Mengen, bzw. im Überschuss zugesetzt werden muss. Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Spaltung dieses Adduktes durch Hydrolyse, was mit dem Verlust des Katalysators verbunden ist. Die Bezeichnung dieser Komponenten als Katalysator ist deshalb

eher irreführend. Mineral- bzw. Protonensäuren sind im Gegensatz zu Lewissäuren leicht destillativ zurückzugewinnen [28, 31].

Neuere Verfahren mit Methan-, bzw. *p*-Toluolsulfonsäure benötigen keine überstöchiometrischen Mengen Katalysator mehr. Der Katalysator kann extraktiv abgetrennt und anschließend regeneriert werden [32]. Eine weitere neue Entwicklung ist die Fries-Umlagerung in ionischer Flüssigkeit. Harjani *et al.* [33] untersuchten die Umlagerung von unterschiedlich substituierten Phenylbenzoaten. 1-Butyl-3-methylimidazolium-chloraluminat dient gleichzeitig als Katalysator und Lösungsmittel und kann durch Extraktion vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden, wodurch eine zusätzliche Trennung von Lösungsmittel und Produkt entfällt. Die dabei erzielten Umsätze variierten stark je nach eingesetztem Edukt zwischen 1 % und 96 % zu den Umlagerungsprodukten.

Der Mechanismus der Fries-Umlagerung ist noch nicht vollständig geklärt. Es werden in der Literatur neben einem vollständig *intramolekularen* Reaktionsweg, sowohl ein vollständig *intermolekularer* Weg, als auch eine Kombination aus *intra*- und *intermolekularer* Reaktion beschrieben. Dabei wird im letzten Fall das *ortho*-Produkt *intramolekular* und das *para*-Isomer *intermolekular* gebildet.

2.3 Heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung

Die Fries-Umlagerung kann als heterogen-katalysierte Reaktion an einer Reihe von festen Säuren durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fries-Umlagerung an Zeolith Beta untersucht.

Bei der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung werden neben den Hydroxyarylketonen durch Hydrolyse auch Phenol und die entsprechende Carbonsäure gebildet. Weiterhin tritt durch Acylierung des Eduktes das disubstituierte Produkt auf.

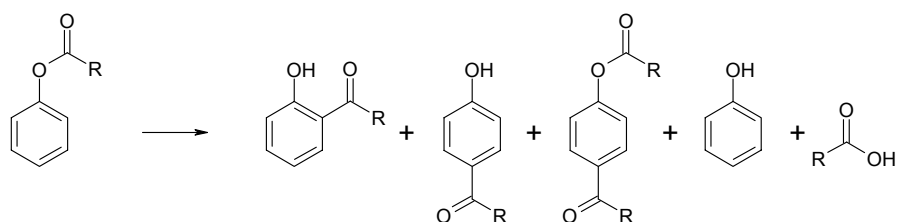


Abbildung 2.7: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung.

Das *o*-/*p*-Verhältnis der Umlagerungsprodukte ist als Maß für den bevorzugten Ablauf der Reaktion über den *intra*- bzw. *intermolekularen* Weg betrachten.

2.3.1 Mechanismus

Der Mechanismus der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung wird in der Fachliteratur kontrovers diskutiert, da er bislang noch nicht in allen Einzelheiten geklärt ist, Aufgrund dessen gibt es verschiedene Ansätze.

Ein erster Mechanismusvorschlag geht auf Pouilloux *et al.* [34] zurück. Sie untersuchten die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Y und H-ZSM-5 in der Gasphase. Dabei wurden neben Phenol auch *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon als Hauptprodukte erhalten. Die Bildung des *para*-Produktes verläuft ausschließlich *intermolekular* über das Acyliumion als Zwischenstufe ab. Das Acyliumion entsteht bei der Esterspaltung des Phenylacetats an den sauren Katalysatorzentren. Dabei bleibt das adsorbierte Acyliumion zurück, während Phenol desorbiert. *o*-Hydroxyacetophenon hingegen resultiert zusätzlich aus einer *intramolekularen* Umlagerung. Abbildung 2.8 stellt schematisch den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus von Pouilloux *et al.* dar.

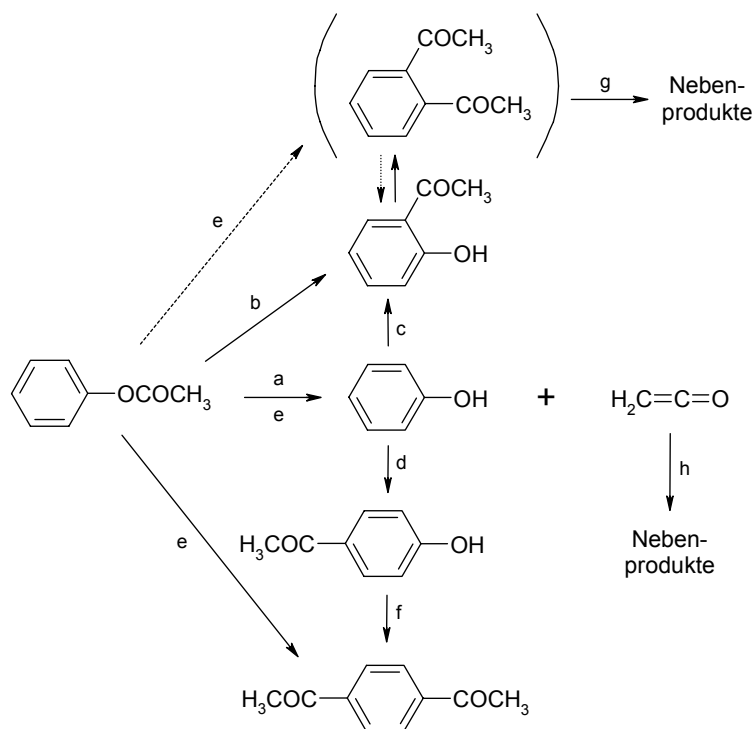


Abbildung 2.8: Reaktionsmechanismus nach Pouilloux *et al.* [34].

Das Phenylacetat dissoziiert hauptsächlich zu Phenol und Keten (Reaktion a). Ein Teil des Phenylacetats reagiert in einer *intramolekularen* Umlagerung zu *o*-Hydroxyacetophenon (*o*-HAP) (Reaktion b). Zusätzlich wird das *ortho*-Produkt auch aus einer *intermolekularen* Acylierung des Phenols gebildet (Reaktion c). Das *p*-Hydroxyacetophenon (*p*-HAP) entsteht ausschließlich aus der *trans*-Acylierung des Phenols (Reaktion d). Bei der Disproportionierung des Phenylacetats wird Phenol und *o*- und *p*-Acetoxyacetophenon gebildet (Reaktion e). *o*-Acetoxyacetophenon (*o*-AAP) wurde von den Autoren jedoch nicht als Produkt gefunden. Weiteres *p*-Acetoxyacetophenon (*p*-AAP) kann durch Umesterung des *p*-Hydroxyacetophenons mit Phenylacetat entstehen (Reaktion f). Als Nebenprodukte entstanden bei der Verwendung von Zeolith H-Y als Katalysator geringe Mengen 2-Methylchromon und 4-Methylcumarin. Diese stammen nach Ansicht der Autoren aus einer quantitativen Folgereaktion des *o*-Acetoxyacetophenons, weshalb letzteres auch nicht im Produktspektrum zu finden war (Reaktion g).

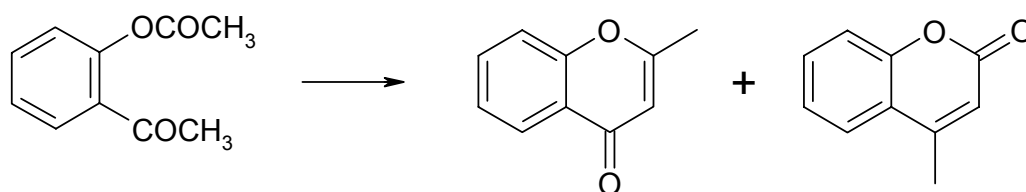


Abbildung 2.9: Bildung von 2-Methylchromon und 4-Methylcumarin aus *o*-Acetoxyacetophenon.

Bei Verwendung von H-ZSM-5 sind weder *o*-AAP, noch die daraus gebildeten Nebenprodukte vorhanden. Die Autoren schließen daraus, dass entweder kein *o*-Acetoxyacetophenon entsteht oder die gebildeten Folgeprodukte aufgrund sterischer Hinderung die Zeolithporen nicht verlassen können. Des Weiteren können aus der Autokondensation des Ketens oligomere Produkte, wie Dehydracetsäure oder 6-Methyl-4-acetoxy-pyran-2-on gebildet werden (Reaktion h), die zum großen Teil für die Deaktivierung des Katalysators verantwortlich sein sollen [34].

Kinetische Untersuchungen der Acylierung von Phenol mittels Essigsäure in der Gasphase von Neves *et al.* [35] widerlegten teilweise den von Pouilloux *et al.* [34] vorgeschlagenen Mechanismus. Danach werden Phenol und *o*-HAP aufgrund

einer Stabilisierung des Übergangszustandes (Abbildung 2.10) als primäres, *p*-HAP ausschließlich als sekundäres Produkt gebildet. Eine direkte Acylierung des Phenols in *para*-Stellung schließen die Autoren aus. Dagegen liefert die Autoacylierung des Phenylacetats *p*-Acetoxyacetophenon, welches durch Spaltung das *p*-Hydroxyacetophenon bildet. Neves *et al.* [35] konnten weiterhin zeigen, dass mit zunehmender Konzentration an Phenylacetat der *intramolekulare* Bildungsweg des *o*-Hydroxyacetophenons ebenfalls bevorzugt ist.

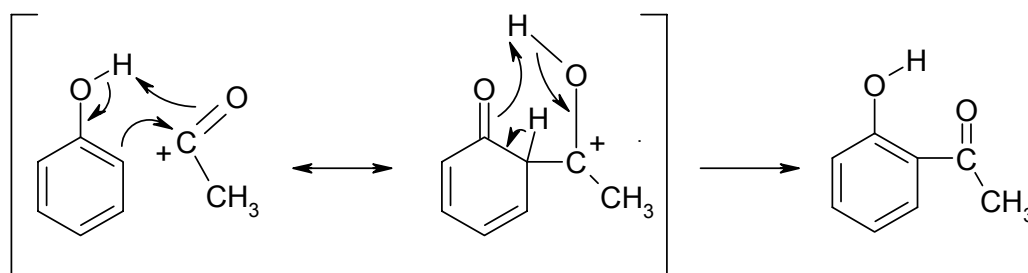


Abbildung 2.10: Stabilisierung des Übergangszustandes in *ortho*-Stellung nach Neves *et al.* [35].

Jayat *et al.* [36] veröffentlichten Untersuchungen zum Mechanismus der Fries-Umlagerung in flüssiger Phase am H-Beta-Zeolithen. Sie untersuchten die Umsetzung von Phenylacetat unter Zusatz von Phenol und erhielten *p*-HAP als primäres Produkt. Ein Anstieg der *o*-Hydroxyacetophenon-Bildung wurde nicht festgestellt. *o*-HAP wird demnach auf *intramolekularem* Weg gebildet und eine *intermolekulare* Acylierung ausgeschlossen. Das *p*-Hydroxyacetophenon entsteht sowohl direkt aus der C-Acylierung, als auch als Spaltprodukt des *p*-Acetoxyacetophenons.

Anhand einer Reihe von Untersuchungen stellten Heitling *et al.* [37, 38] einen Reaktionsmechanismus für die Fries-Umlagerung in der Flüssigphase auf (Abbildung 2.11). Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon werden als primäre Produkte erhalten. Die Autoren bestätigen zum großen Teil den Mechanismus, den Pouilloux für die Gasphasenreaktion vorgeschlagen hat. Das *o*-Hydroxyacetophenon wird demnach hauptsächlich *intramolekular* gebildet. Die sauren Zentren katalysieren neben der Umlagerungsreaktion auch die Esterspaltung des Phenylacetats unter Bildung von Phenol und eines adsorbierten Acyliumions. Dieses ist dann in der Lage, Phenol oder Phenylacetat *intermolekular* zu acylieren, wobei *o*- und *p*-HAP bzw. *p*-Acetoxyacetophenon

entstehen. Das azide Zentrum wird zurückgebildet. Kinetische Berechnungen zeigten, dass auf dem *intermolekularen* Weg bevorzugt die Bildung des *para*-Produktes der Hydroxyacetophenone stattfindet und die des *o*-HAP nur in geringem Maße von Bedeutung ist. Die Esterbindung des *p*-AAP kann im weiteren Verlauf der Reaktion ebenso gespalten werden, wie die des Phenylacetats. Das resultierende Acyliumion bleibt am aktiven Zentrum des Zeolithen adsorbiert, während das ebenfalls gebildete *p*-Hydroxyacetophenon desorbiert. Eine Hydrolyse der Esterbindung des Phenylacetats und des *p*-AAP durch Wasser unter Bildung von Essigsäure und Phenol bzw. *p*-HAP ist möglich.

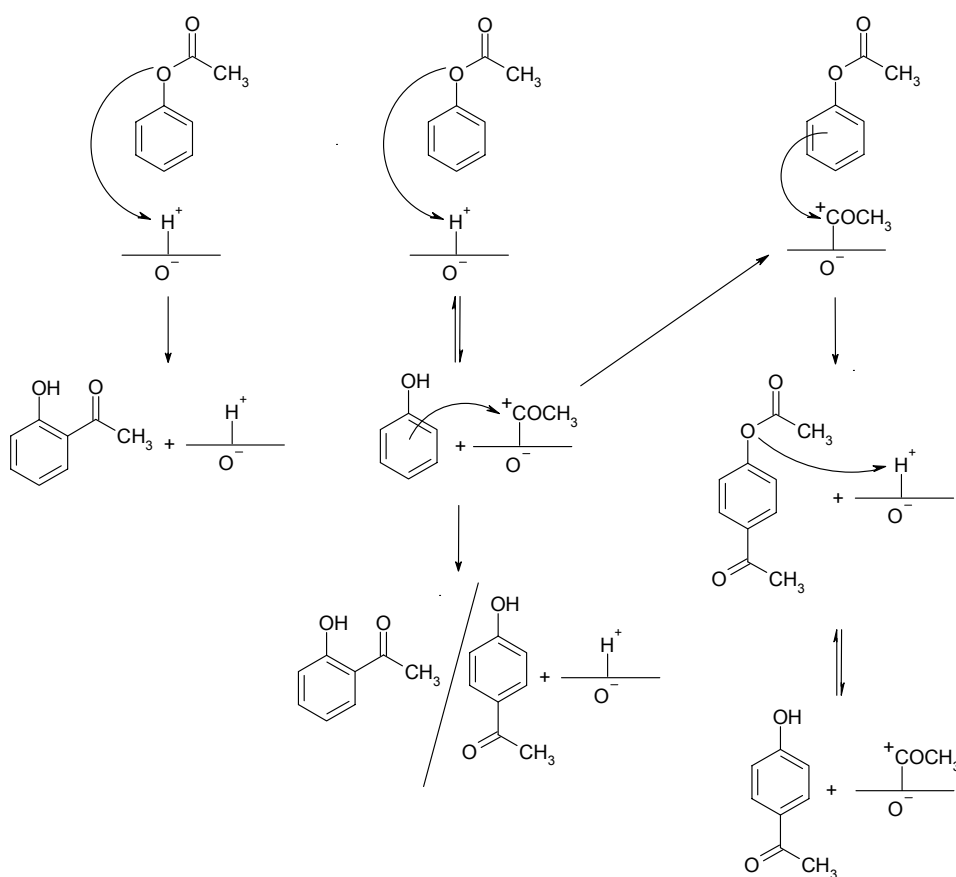


Abbildung 2.11: Reaktionsmechanismus nach Heitling [37].

2.3.2 Fries-Umlagerung in der Gasphase

Die ersten Untersuchungen der Fries-Umlagerung in der Gasphase wurden von Pouilloux *et al.* [39] vorgenommen. Sie untersuchten die Umsetzung von Phenylacetat an fluoriertem Aluminium, sowie an den Zeolithen Y und ZSM-5 bei 673 K im Strömungsrohr. Jeder der Zeolithe zeigte nur eine geringe Aktivität in

Bezug auf die gewünschten Hydroxyacetophenone mit Umsätzen zwischen 4,2 % und 6,6 %. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden wurde bei allen drei Katalysatorsystemen Phenol als Hauptprodukt erhalten. Für fluoriertes Aluminium und den weitporigen Y Zeolithen wurden auch *p*-Acetoxyacetophenon im Produktgemisch gefunden. Die Abwesenheit dieser Verbindung und das im Vergleich zu den anderen beiden Katalysatoren etwa zehn Mal höhere *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxyacetophenone am mittelporigen Zeolith ZSM-5 ist auf formselektive Eigenschaften zurückzuführen. In jedem Fall war eine schnelle Abnahme der Aktivität über die Zeit zu beobachten, die durch Verkokung erklärt wurde.

In weiterführenden Untersuchungen machten Pouilloux *et al.* [34] die Bildung von Keten, bzw. daraus resultierenden hochmolekularen Produkten für die Desaktivierung verantwortlich. Die großen Moleküle blockieren das Porensystem der Zeolithe und führen so zu einer Abnahme der Aktivität. Die Autoren zeigten, dass gerade in den ersten Minuten der Reaktion an H-Y die Bildung von Koks in etwa um das Zehnfache schneller abläuft als die Umlagerung zu den gewünschten Produkten. Durch Zugabe von Wasser kann die Koksbildung reduziert werden. Das Keten reagiert mit dem Wasser unter Bildung von Essigsäure, wodurch Folgereaktionen des Ketens zu hochmolekularen Produkten unterdrückt werden.

Vogt *et al.* [40] untersuchten die Fries-Umlagerung von Phenylacetat und weiteren Estern an verschiedenen Zeolithen, darunter Zeolith Beta und ZSM-5. Die Gasphasenumsetzung erfolgte kontinuierlich in einem Festbettreaktor und wurde bei einer Reaktionstemperatur von 693 K und Atmosphärendruck durchgeführt. Die Autoren bestätigten mit ihren Messungen die zuvor von Pouilloux *et al.* [39] veröffentlichten Ergebnisse, wonach Zeolithe als Katalysatoren in Bezug auf die Fries-Umlagerung eine geringe Aktivität zeigen. In allen Fällen wurde als Hauptprodukt Phenol erhalten, *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon dagegen nur als Nebenprodukte. Bei der Umsetzung am Zeolith Beta wurde eine Phenol-Selektivität von 75 % erhalten, hingegen nur eine Selektivität von 8,5 % zu den Umlagerungsprodukten. Das *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxyacetophenone war bei allen Systemen kleiner 1. Der weitporige Zeolith Beta zeigte mit einem Verhältnis von 0,8 die höchste *para*-Selektivität. Ein

systematischer Zusammenhang zwischen dem *p*-/*o*-HAP-Verhältnis als Maß für die Formselektivität und der Porengröße der verschiedenen Zeolithe war jedoch nicht erkennbar.

2.3.3 Fries-Umlagerung in der Flüssigphase

Die Fries-Umlagerung von Phenylacetat kann neben der Gasphasenreaktion auch in flüssiger Phase durchgeführt werden. Es wurden eine Vielzahl verschiedener Zeolith-Katalysatoren auf ihre Aktivität, Selektivität und Stabilität untersucht. Die publizierten Ergebnisse sind keineswegs eindeutig.

Cundy *et al.* [41] verglichen die Zeolithe H-Nu-2 (unbekannter Strukturtyp), H-Nu-10 (TON-Strukturtyp) und H-ZSM-5 für die Umsetzung von Phenylacetat bei 443 K miteinander. Dabei zeigte sich eine im Vergleich zur Gasphase erhöhte Bildung der gewünschten Umlagerungsprodukte und eine allgemein bevorzugte *para*-Selektivität. Phenol wurde in allen Fällen als Hauptprodukt erhalten. Als aktivster Katalysator erwies sich der weitporige Zeolith H-Nu-2. Im aufgearbeiteten Reaktionsgemisch wurden nach 24 Stunden Reaktionszeit 23 Gew.-% Umlagerungsprodukte bezogen auf die Menge an Reaktionsgemisch gefunden, neben 20 Gew.-% Phenol und 30 Gew.-% nicht abreagiertem Phenylacetat. Die hochmolekularen Reaktionsprodukte 2-Methyl-4-oxochromon und 4-Methylcumarin wurden erst bei Untersuchungen mit erhöhter Reaktionstemperatur von 483 K in kleinen Mengen von einem Gewichtsprozent gefunden (vergleiche Abschnitt 2.3.1). Die beiden mittelporigen Zeolithe H-ZSM-5 und H-Nu-10 zeigten weit weniger Aktivität. H-ZSM-5 bot noch 22 % Umsatz bei einem *p*-/*o*-HAP-Verhältnis von 3,0, wohingegen H-Nu-10 mit einem Umsatz von 12 % und einer Ausbeute an Umlagerungsprodukten von 2 % praktisch kaum noch Aktivität in der Fries-Umlagerung zeigte. Die Autoren sehen im Verhältnis der *para*-Produkte zum *o*-Hydroxyacetophenon mit einem Wert von 1,0 die Vermutung bestätigt, dass die Poren des Zeolithen zu beengt sind, wodurch die Eduktmoleküle nicht mehr zu dem Großteil der aktiven Zentren im Katalysatorinneren vordringen können. Die Reaktion findet dann ausschließlich an der äußeren Katalysatoroberfläche statt. Der eingeschränkte Raum bedingt auch bei den anderen eingesetzten Zeolithen die bevorzugte *para*-Selektivität. Ein vollständig mit Natrium ausgetauschter Y-Zeolith zeigte aufgrund fehlender

azider Zentren erwartungsgemäß keine Aktivität in der Fries-Umlagerung. Es erfolgte lediglich die Bildung geringer Mengen Phenols und Essigsäure durch Hydrolyse des Phenylacetats.

In Vergleichen der weitporigen Zeolithe Beta und USY mit einem ZSM-5-Zeolithen konnten Harvey *et al.* [42] einen anfangs höheren Umsatz an den 12-Ring-Zeolithen feststellen. Diese zeigen durch geringere Diffusionslimitierung eine höhere initiale Aktivität, die dann aufgrund schneller Desaktivierung rapide abnimmt. Die größeren Porenräume erleichtern die Bildung von Phenol und hochmolekularen Nebenprodukten. Dies resultiert in niedrigeren Selektivitäten zu Hydroxyacetophenonen und *p*-AAP. Zudem ist die Bevorzugung der *para*-Selektivität nicht so ausgeprägt wie beim ZSM-5. Heidekum *et al.* [43] untersuchten eine Reihe verschiedener zeolithischer Katalysatoren, darunter ein H-USY, H-ZSM-5, H-Y und H-Beta. Es zeigte sich, dass der H-Beta im Vergleich zu den anderen getesteten Zeolithen die besten katalytischen Eigenschaften für die Fries-Umlagerung besitzt. Er war mit 94,4 % der selektivste Katalysator in Bezug auf die Umlagerungsprodukte.

Sehr unterschiedlich ist auch der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses auf die katalytischen Eigenschaften der verschiedenen Zeolithe. Vogt *et al.* [44] beobachteten bei Umsetzungen am Zeolith ZSM-5 eine starke Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität vom gewählten Si/Al-Verhältnis. Sie untersuchten ZSM-5-Zeolithe im Satzreaktor mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen im Vergleich zum Zeolith Beta bei 450 K. Das *p*-/*o*-Verhältnis ist wegen der höheren Formselektivität des ZSM-5 größer als beim Beta-Zeolithen. Der Umsatz liegt unter dem des Vergleichszeolith Beta. Der Grund dafür wird in einer zu erwartenden größeren Diffusionshemmung in den kleineren Kanälen des 10-Ring-Zeolithen vermutet. Es zeigt sich weiterhin, dass die Gesamtausbeute an Umlagerungsprodukten pro Aluminiumatom für die untersuchten Si/Al-Verhältnisse konstant bleibt. Dies lässt den Schluss zu, dass entweder alle aziden Zentren im ZSM-5 gleichwertig oder nur eine konstante Anzahl der Brønstedsäurezentren an der Fries-Umlagerung beteiligt sind. Harvey *et al.* [42] verglichen Zeolithe des Typs Beta der Si/Al-Verhältnisse 11 und 25 im Satzreaktor. Zeolith Beta zeigte keine Abhängigkeit sowohl des Umsatzes als

auch der Selektivität vom gewählten Si/Al-Verhältnis. In weiteren Experimenten in einer kontinuierlichen Umsetzung war allerdings eine geringere Stabilität des aluminiumreicheren Katalysators zu beobachten, wahrscheinlich durch eine vermehrte Bildung von Koks an der größeren Zahl saurer Zentren.

Heitling *et al.* [37, 45] konnten mit einem neuen Reaktorkonzept den Umsatz von Phenylacetat an verschiedenen Katalysatoren steigern. Sie untersuchten die Fries-Umlagerung in einem soxhletbasierten Reaktor. Durch Kopplung der Reaktion mit einer gleichzeitigen Extraktion des zeolithischen Katalysators wird die Desaktivierung verlangsamt und ein besseres Aktivitäts-Zeit-Verhalten erreicht. Der Umsatz bei Verwendung eines H-Beta- bzw. ZSM-5-Zeolithen konnte von 20 % auf 37 % in etwa verdoppelt und zusätzlich die *para*-Selektivität von 9 Mol-% auf 21 Mol-% gesteigert werden.

2.3.3.1 Desaktivierung des Katalysators

Bei der Verwendung von Zeolithen als Katalysator stellt sich das Problem der schnellen Desaktivierung. Die Ursachen für die Aktivitätsabnahme werden in der Literatur vielfältig und kontrovers diskutiert. Nach Meinung vieler Autoren ist die Bildung hochmolekularer Folgeprodukte auf der inneren und äußeren Katalysatoroberfläche ausschlaggebend, die die Zugänglichkeit der Poren beeinträchtigen [46, 47]. In der Fries-Umlagerung entstehen diese hochmolekularen Produkte aus Folgereaktionen des hochreaktiven Ketens, welches aus dem Acyliumion der vorausgegangenen Esterspaltung an den brønstedsauren Zentren gebildet wird.

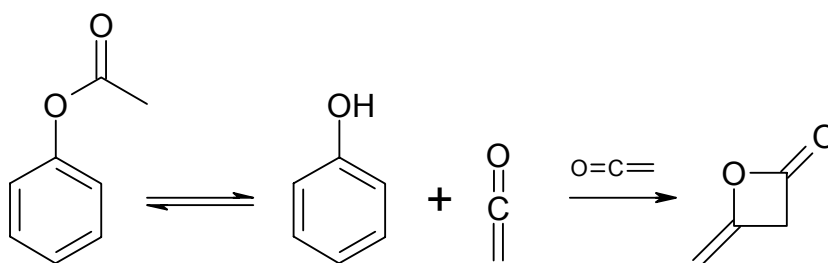


Abbildung 2.12: Bildung von Keten und Diketen [48].

Freese *et al.* [49] unterscheiden zwei Arten von Koks, extrahierbaren und nichtextrahierbaren Koks. Sie fanden bei Untersuchungen heraus, dass sich ein

Teil der Verkokung extraktiv mit Dichlormethan aus den Zeolithporen entfernen lässt und der Katalysator teilweise wieder an Aktivität gewinnt. Ein nicht extrahierbarer Rest verbleibt irreversibel in den Poren.

Pouilloux *et al.* [34] untersuchten die Koks-Zusammensetzung der Fries-Umlagerung in der Gasphase an HY und ZSM-5 nach sechs Stunden Reaktionszeit, indem sie den Katalysator gelöst und die Rückstände mit Dichlormethan extrahiert haben. Lediglich 20 % der Gesamtmenge der im Katalysator vorhandenen Rückstände konnten extrahiert werden. Daraus schlossen die Autoren, dass die verbliebenen Verbindungen hochmolekularer Natur sein müssen. Das extrahierte Koksgemisch enthielt neben polymeren Folgeprodukten des Ketens wie 2-Methylchromon, 4-Methylcumarin und 4-Acetoxy-6-methylpyran-2-on auch Hydroxyacetophenone und *p*-Acetoxyacetophenon.

Vogt *et al.* [40] und Heidekum *et al.* [43] bestätigten auch für die Umsetzung von Phenylacetat in flüssiger Phase an Beta-Zeolithen die Verkokung durch hochmolekulare Produkte. Vogt *et al.* [40] fanden Bisphenol A im Produktgemisch. Dies entsteht durch Kondensation von Phenol mit Aceton, letzteres soll nach Ansicht der Autoren aus der hydratisierten Form des Diketens entstehen. Weiterhin wurden verschiedene nicht näher identifizierte, hochmolekulare Produkte gefunden. Durch Anlagerung der Verbindungen an die äußere Zeolithoberfläche werden die Zugänge zum Porensystem blockiert, was zu einer drastischen Reduzierung der erreichbaren sauren Zentren im Katalysatorinneren und damit der aktiven Oberfläche führt. Bei Verwendung von Phenol als Lösungsmittel beobachteten Heidekum *et al.* [43] im Vergleich zu Cumol einen Anstieg der Aktivität des Beta-Zeolithen in der Umlagerung von Phenylacetat. Die Konzentration an freiem Keten wird durch Reaktion mit Phenol signifikant reduziert, wodurch Folgereaktionen zu deaktivierend wirkenden Produkten zurückgedrängt werden. Auch die Zugabe von Wasser verbessert die Stabilität des Zeolithen durch Bildung von Essigsäure mit entstandenem Keten [34, 35]. Zudem halten Neves *et al.* [35] die Keten-Bildung bei niedrigen Temperaturen in flüssiger Phase für vernachlässigbar gering.

Rohan *et al.* [50] fanden bei ihren Analysen der Koks-Zusammensetzung der

Fries-Umlagerung von Phenol-Phenylacetat-Gemischen hauptsächlich Phenol und Hydroxyacetophenone und lediglich geringfügige Mengen an hochmolekularen Verbindungen. Demnach findet die Desaktivierung des verwendeten Zeolithen Beta durch Produktinhibierung statt. Die polaren Komponenten Phenol und Hydroxyacetophenon werden am Poreneingang stark adsorbiert und blockieren die Kanäle.

Mit Hilfe der Acyliumbilanz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta in flüssiger Phase konnte auch Heitling [51] Ketene und dessen Folgeprodukte als Ursache für den initialen Aktivitätsverlust als unwahrscheinlich einstufen. Die Acyliumbilanz, entsprechend dem Quotienten $R = \frac{n(p\text{-AAP}) + n(\text{HAc})}{n(\text{Phenol})}$ der

Summe der Mengen Essigsäure und *p*-AAP geteilt durch die Menge Phenol, sollte nach der Stöchiometrie gleich 1 sein. Ist *R* kleiner dem Wert 1, ist auf der Eduktseite mehr Acylium vorhanden, als auf der Produktseite. Dies bedeutet einen Verlust an Acylgruppen, der sich durch die Bildung desaktivierender Produkte aus Folgereaktionen des Ketens erklären lässt. Die Untersuchungen ergaben, dass der Quotient des bilanzierten Acyliums erst nach 150 Minuten Reaktionszeit unter 1 fällt und sich nach 360 Minuten immer noch nahe 1 befindet. Da die Desaktivierung bereits in den ersten 60 Minuten der Reaktion eintritt, ist die Verkokung durch Folgereaktionen des Ketens als Ursache zu vernachlässigen. Zusätzliche Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln bestätigten diese Ergebnisse, da sich polare Lösungsmittel unterschiedlicher Konzentration lediglich auf die Produktverteilung, nicht aber auf den maximalen Umsatz auswirken. Auch die Umsetzungen verschiedener Phenylacetat-Phenol-Gemische zeigten keinen Einfluss auf den Gesamtumsatz, es kam nur zu einer Verlangsamung der Reaktion durch schnelle, reversible Adsorption. Neben Phenol konnte auch *p*-AAP durch Umsetzung von *p*-Acetoxyacetophenon mit Phenol als Grund ausgeschlossen werden. Die Reaktion verlief schnell und mit hohem Umsatz. Die vermutliche Produktinhibierung durch *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon wurde durch weitere Versuche untermauert.

Bonati *et al.* [52] analysierten die unterschiedliche Adsorption von Essigsäureanhydrid, Essigsäure und dem Produkt *p*-Methoxyacetophenon an H-

Beta und Na-Beta mittels *in situ* Infrarotspektroskopie. Frühere Desorptionsmessungen haben ergeben, dass sowohl Essigsäure, als auch Essigsäureanhydrid Zerfallsreaktionen im Zeolithen unter Bildung von Keten eingehen [53]. Die Infrarotspektren von adsorbiertem Essigsäureanhydrid und adsorbierter Essigsäure weisen große Ähnlichkeit auf. Es scheint, dass das Anhydrid in Form der Säure und einer weiteren Spezies, wahrscheinlich Keten, adsorbiert wird. Bei erhöhtem Druck des Eduktgases treten Banden des Anhydrids und carbonylischer Verbindungen auf. Letztere entstehen aus Folgeprodukten des Ketens. Vergleiche der Adsorptionsstärke, bzw. der Desorptionstemperaturen von Essigsäureanhydrid, Essigsäure und *p*-Methoxyacetophenon zeigen eindeutig eine stärkere Adsorption der Edukte im Zeolithen. Das widerspricht der Theorie der Produktinhibierung. Dagegen wird die Bildung von mehrfach acylierten Produkten, zu der Keten beiträgt, als Desaktivierungsgrund vorgeschlagen.

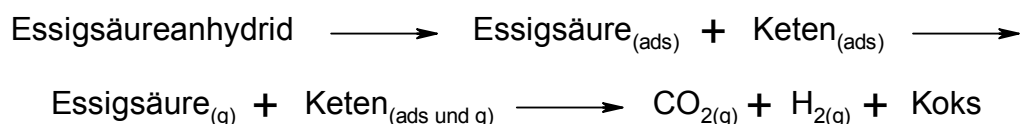


Abbildung 2.13: Ketenbildung aus dem Zerfall des Essigsäureanhydrids, bzw. der Essigsäure und Koksbildung aus Folgereaktion [52].

Bei Untersuchungen der Acylierung von Anisol mit Essigsäureanhydrid in der Flüssigphase, stellen Derouane *et al.* [54, 55] neben einer starken Adsorption der Reaktionsprodukte eine Dealuminierung des verwendeten Beta-Zeolithen fest. ²⁷Al-MAS-MNR-Analysen zeigten nach der Reaktion einen um etwa 20 % höheren Wert des Extragitteraluminiums. Damit geht gleichzeitig ein Verlust an aktiven Säurezentren und entsprechend geringere Aktivität des Katalysators einher.

2.3.3.2 Lösungsmittel-Einfluss

Die Verwendung von Lösungsmitteln kann neben der Löslichkeit von Edukten und Produkten zusätzlich auch Einfluss auf den Umsatz, die Produktverteilung einer Reaktion und auf die Katalysatordeaktivierung haben. Verschiedene Autoren haben unterschiedliche Lösungsmittel auf ihren Einfluss auf die Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase untersucht. Allgemein zeigt sich, dass die

Umsetzung von Phenylacetat in polaren Lösungsmitteln einen erhöhten Umsatz und eine verbesserte *p*-Hydroxyacetophenon-Selektivität liefert.

Jayat *et al.* [36, 56] erzielten bei der Umsetzung von Phenylacetat in Sulfolan eine grundlegende Steigerung des *p*-/*o*-Verhältnisses, wohingegen Dodekan die Reaktion zum *o*-Hydroxyacetophenon positiv beeinflusst. Im stark polaren Sulfolan kommt es zu einer einfacheren Dissoziation des Phenylacetats in Phenol und ein Acyliumion. Das gebildete Acyliumion kann vom Sulfolan besser solvatisiert werden als vom unpolaren Dodekan und das Gleichgewicht der Esterspaltung wird zur Produktseite verschoben. Nach einem von Jayat *et al.* [36] vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wird *p*-Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon durch *intermolekulare* Acylierung von Phenol bzw. Phenylacetat mit einem Acyliumion gebildet, wohingegen das *o*-Hydroxyacetophenon ausschließlich aus *intramolekularer* Fries-Umlagerung resultiert. Das *p*-AAP kann durch Spaltung der Esterbindung ebenfalls zum *p*-Hydroxyacetophenon reagieren. Wird nun die Bildung des Acyliumions bevorzugt, resultiert daraus gleichzeitig auch eine Begünstigung des *intermolekularen* Bildungsweges. Neben der höheren *p*-HAP-Ausbeute wurde auch die zu erwartende verstärkte Bildung des *p*-Acetoxyacetophenons von den Autoren beobachtet. Die anfangs höhere Produktbildung des *p*-HAP in Dodekan im Vergleich zum Sulfolan, wird durch eine Konkurrenz des polaren Sulfolans mit Phenylacetat um die freien Adsorptionsplätze erklärt. Dieser negative Effekt wird mit fortschreitender Reaktion durch den stärker positiven Stabilisierungseffekt der Solvatisierung des Acyliumions überlagert. Die stärkere Solvatisierung des Acyliumions unterdrückt zusätzlich die Bildung des hochreaktiven Ketens, welches, durch Polymerisation zu hochmolekularen Folgeprodukten, für die schnelle Desaktivierung des Katalysators durch Blockierung der Poren und aktiven sauren Zentren verantwortlich ist. Ein polares Lösungsmittel hat somit einen positiven Effekt auf das Aktivitäts-Zeit-Verhalten des Zeolithen und damit auf den zu erzielenden Umsatz. Heitling [51] führt dagegen die Verbesserung der Aktivität auf eine schnellere Desorption der Reaktionsprodukte in Sulfolan und anderen polaren Lösungsmitteln zurück. Bei Umsetzungen mit unterschiedlichen Mengen Sulfolan konnte keine Umsatzsteigerung festgestellt werden. Eine Sonderstellung nimmt Phenol in der

Fries-Umlagerung ein [37, 43]. Phenol ist zum einen Lösungsmittel und hat einen positiven Einfluss auf die Bildung des *p*-Hydroxyacetophenons. Es fungiert aber auch als Reaktionspartner und bildet mit einem adsorbierten Acyliumion *p*-Hydroxyacetophenon. Zusätzlich wird durch die Konkurrenz des Phenols mit dem Phenylacetat, welches mit einem Acyliumion zum *p*-AAP reagiert, die Ausbeute an *p*-Acetoxyacetophenon reduziert. Heidekum *et al.* [43] stellten eine größere Aktivität des Katalysators durch Zusatz von Phenol fest. Das Phenol drängt die Kettenbildung durch Abfangen der Acyliumionen zurück. Damit werden auch die desaktivierend wirkenden Folgereaktionen des Ketens zu hochmolekularen Produkten unterdrückt.

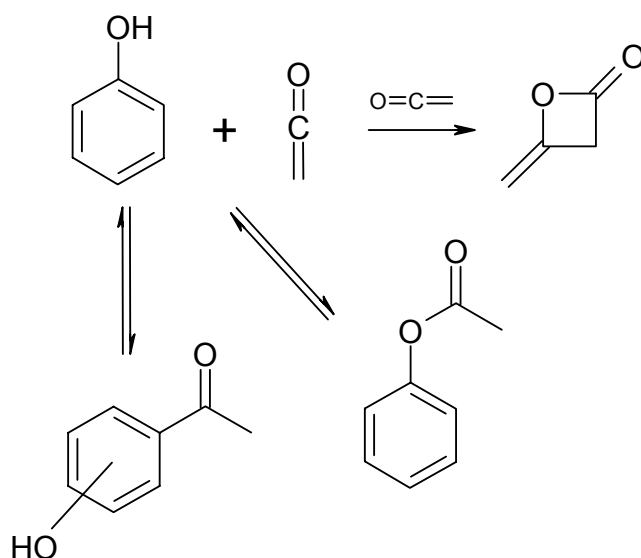


Abbildung 2.14: Unterdrückung der Folgereaktion des Ketens durch Phenol [43].

Die Fries-Umlagerung wurde von Heitling [51] in Phenol-Sulfolan-Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht, um die positiven Effekte der beiden Lösungsmittel auf die *p*-HAP-Selektivität zu kombinieren. Es zeigte sich, dass bei geringen Phenolgehalten ein Zusammenspiel der beiden Effekte, resultierend in einem starken Anstieg der *p*-HAP-Selektivität, zu beobachten ist. Mit weiter ansteigender Menge Phenol wird der Einfluss des Sulfolans immer schwächer und die Selektivität zu *p*-Hydroxyacetophenon wird nahezu konstant. Eine Einteilung der Lösungsmittel nach ihrer Polarität ist nach Heitling *et al.* [37] nicht ohne Weiteres sinnvoll, da in die Polarität lediglich unspezifische Eigenschaften (Dipol-/Dipol-, Ion-/Dipol-Wechselwirkungen etc.) zwischen

Lösungsmittel und gelöstem Stoff eingehen. Spezifische Wechselwirkungen wie Elektronenpaarakzeptor- und -donor-Eigenschaften bleiben unberücksichtigt. Deshalb ist eine Einteilung anhand der Donizität, eines auf der Fähigkeit zur Adduktbildung mit SbCl_5 beruhenden Wertes, zur Beschreibung der Koordinationseffekte besser geeignet. Es wird eine bessere Korrelation zwischen dem beschreibenden Wert und dem realen Lösungsmiteleinfluss auf den Umsatz der Fries-Umlagerung erzielt.

2.3.3.3 Fries-Umlagerung an modifizierten Zeolithen

Zeolithe lassen sich auch nach ihrer Synthese noch modifizieren. Durch die Modifizierung wird einerseits versucht, die katalytische Aktivität des Zeolithen in einer speziellen Reaktion zu steigern, andererseits, z. B. durch Blockierung bestimmter aktiver Zentren, mechanistische Informationen über die Wirkungsweise des Katalysators und damit der untersuchten Reaktion zu erlangen. Die häufigsten nach-synthetischen Modifizierungen sind zum Ersten die Dealuminierung, zum Zweiten der Austausch ladungsausgleichender Kationen durch andere Metallkationen. Bei der Dealuminierung wird ein Teil der Aluminiumatome meist durch saure Reaktion aus dem Kristallgitter herausgelöst. Das bei der Synthese eingestellte Si/Al-Verhältnis wird dadurch nachträglich erhöht, die Anzahl der Brønstedsauren Zentren gesenkt. Der Einfluss des Si/Al-Verhältnisses ist in vielen Veröffentlichungen beschrieben worden. Bei Verwendung des Zeolith Beta ist keine Abhängigkeit des Umsatzes vom Si/Al-Verhältnis zu erkennen [42, 49], wohingegen die Zeolithe ZSM-5 und Y einen deutlichen Effekt zeigen [37, 57] (vergleiche Abschnitt 2.3.3).

Zeolithe besitzen aufgrund ihrer Alumosilikat-Struktur ladungsausgleichende Kationen – meist Natriumionen – in ihrem Kristallgitter. Diese lassen sich durch Protonen, aber auch durch andere Metallkationen unterschiedlichster Natur austauschen. Der Einfluss von Metallkationen auf die Aktivität der modifizierten Zeolithe in Bezug auf die Fries-Umlagerung ist bisher eher selten Bestandteil von Untersuchungen gewesen.

Die katalytische Aktivität des Zeolithen hängt entscheidend von der Art des Kations ab. So erhöhen Seltenerdmetalle häufig bis zu einem bestimmten

Austauschgrad die Aktivität, während Alkali- und Erdalkalimetalle die katalytischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Gauthier *et al.* [58], die die Acylierung von Toluol mit Caprylsäure an einer Reihe verschiedener modifizierter Y-Zeolithe untersuchten, stellten anhand ihrer Ergebnisse folgende Reihe steigender Aktivität auf:



Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat, bzw. der Acylierung von Phenol mit Essigsäureanhydrid an verschiedenen ZSM-5-Katalysatoren wurden von Subba Rao *et al.* [59, 60] durchgeführt. Zum Einsatz kamen dabei neben dem H-ZSM-5 auch diverse mit Metallkationen der Nebengruppen (Zr, V, Pd, Cr, Rh, Co, Cu) und der Lanthanoide (Ce, La, Sm) ausgetauschte Zeolithe zum Einsatz. Das Hauptprodukt war in allen Fällen *o*-Hydroxyacetophenon in hohen Ausbeuten. Im Vergleich zum H-ZSM-5 verbesserten die cer-, kobalt- und kupferausgetauschten Formen die Ausbeute an *o*-HAP in der Acylierung von Phenol. In der Fries-Umlagerung von Phenylacetat lieferte das beste Ergebnis der galliumausgetauschte ZSM-5. Dieser erzielte mit über 95 % eine erstaunlich hohe *ortho*-Selektivität und einen Umsatz von 71 %. Dies wird mit einer leichteren Umlagerung in die *ortho*-Position gegenüber der *para*-Position und einer stabileren Zwischenstufe der *ortho*-Umlagerung erklärt.

Gaare *et al.* [57] verglichen die katalytische Aktivität von lanthanausgetauschten Y-Zeolithen in der Acylierung von Anisol mit der des H-Zeolithen gleichen Si/Al-Verhältnisses. Die Ausbeute an *p*-Methoxyacetophenon nach sechs Stunden Reaktionszeit bei 343 K im Satzreaktor betrug am H-Y-Zeolith 4 Mol-%. Die lanthanmodifizierten Katalysatoren erzielten alle eine weit höhere Ausbeute. Der zu 63 % ausgetauschte Zeolith (63 % der Protonen ausgetauscht) erreichte 28 Mol-% und der zu 93 % ausgetauschte Y erbrachte mit über 40 Mol-% das beste Ergebnis. Allgemein zeigte sich, dass die Aktivität und damit die Ausbeute an *para*-Produkt anstieg, je höher der Lanthangehalt im Zeolith war. Den Grund sehen die Autoren in der Bildung eines neuen Brønstedsäurezentrums während der Kalzinierung des Zeolithen. Die Ladung des dreifach positiv geladenen Lanthans wird während der Kalzinierung reduziert. Damit geht die Bildung einer neuen OH-Verbrückung und damit eines neuen brønstedsauren Zentrums einher.

Es resultiert ein zweifach positiv geladenes Lanthankation (Abbildung 2.15). Da die Säurestärke des neugebildeten Zentrums im Vergleich zu dem in einem H-Zeolithen vorliegenden erhöht ist, zeigt der modifizierte LaH-Y eine größere Aktivität.

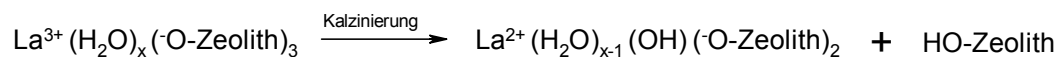


Abbildung 2.15: Bildung eines neuen Brønstedsäurezentrums im La-modifizierten Zeolith [61].

Eine Verbesserung der Aktivität von Beta-Zeolithen in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat konnten Wang *et al.* [62] erreichen. Sie setzten in einer Gasphasenreaktion einen mit 4 Gew.-% und einen mit 16 Gew.-% Ce_2O_3 impregnierten Beta Zeolith ein und verglichen die Ergebnisse mit einem Beta in der H-Form. Die modifizierten Varianten zeigten in Bezug auf Umsatz, Selektivität zu *o*-, *p*-HAP und *p*-AAP und Desaktivierung bessere Ergebnisse als Zeolith H-Beta. Mit Umsätzen zwischen 60 % und 80 % und einer Selektivität zu den Umlagerungsprodukten von 70 % zeigte der Zeolith mit höherem Ceroxid-Gehalt die besten Eigenschaften. Die Autoren führen die Ergebnisse ebenfalls auf die Bildung neuer brønstedsaurer Zentren zurück. Diese bilden sich bei der Imprägnierung an der Katalysatoroberfläche und sind durch Wechselwirkung mit dem Zeolithen stabiler gegenüber Desaktivierung.

Vollständig mit Natrium ausgetauschte Y- und Beta-Zeolithe verglichen Gaare *et al.* [57] mit den entsprechenden protonierten Zeolithen. Erstaunlicherweise katalysierten die modifizierten Varianten in gleicher Weise die Acylierung von Anisol wie die H-Zeolithe. Die vollständig ausgetauschten Katalysatoren sollten theoretisch keine brønstedsauren Zentren mehr enthalten. Die Autoren führen ihre Ergebnisse allerdings auf eine Spezies aktiver Zentren zurück, die nicht der Modifizierung unterliegt. Diese reicht aus, um die Aktivität des Katalysators zu erhalten.

Natrium und Kalium haben bei einem Ionenaustausch unterschiedlich starken Einfluss auf die Säurestärke eines Zeolithen. Als Maß für den Effekt, den das eingeführte Kation auf die Acidität hat, lässt sich die Elektronegativität heranziehen. Chen *et al.* [63] führten Analysen an einigen NaH-Y- und KNaH-Y-

Zeolithen mit unterschiedlichen Austauschgraden durch. Danach schwächen Kaliumionen die Acidität stärker als Natriumionen. Shen *et al.* [64] nennen für die Austauschfähigkeit des Zeolith Beta in flüssiger Phase hauptsächlich drei Gründe. Zum Ersten das im Zeolithgitter vorhandene ladungsausgleichende Kation, zweitens die Art des hinzutretenden, austauschenden Kations und letztlich dessen elektrostatisches Feld. So lässt sich in der Natriumform des Zeolith Y das Natrium unter milden Bedingungen gegen H^+ austauschen, gegen Kaliumionen aber nur unter schärferen Bedingungen. Umgekehrt funktioniert der Austausch eingebauter Protonen gegen Kalium nicht vollständig und nur bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten.

Zusammenfassung

Die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat an Zeolith-katalysatoren ist eine viel untersuchte Reaktion. Zu der Fries-Umlagerung an kationenmodifizierten Zeolithen gibt es hingegen entscheidend weniger Veröffentlichungen. Aufgrund dessen gibt es eine Reihe von nicht eindeutig geklärten Zusammenhängen.

Es gibt eine Reihe von kontrovers diskutierten Ergebnissen bezüglich des Mechanismus. So ist noch nicht hinreichend geklärt, welche Zentren die Fries-Umlagerung katalysieren. In der klassischen, homogen-katalysierten Variante werden hauptsächlich Lewissäuren als Katalysatoren eingesetzt, die Reaktion läuft allerdings auch an Brønstedsäuren ab. Als katalytisch aktive Zentren in der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung werden die brønstedsauren Zentren angenommen. Über den Einfluss von Silanol-Gruppen oder, im Falle von ausgetauschten Zeolithen, von lewisäuren Zentren auf die Umsetzung herrscht Uneinigkeit.

Ziel dieser Arbeit ist es, Informationen über den Einfluss der brønstedsauren Zentren auf die Umsetzung in der zeolith-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat zu erhalten. Dazu werden die Brønstedsäurezentren sukzessive gegen Alkali- und Erdalkalimetallkationen rückgetauscht und der Umsatz in der Fries-Umlagerung an den modifizierten Zeolithen beobachtet.

3 Experimenteller Teil

3.1 Materialien

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde ein templatfreier Zeolith vom Typ Beta mit einem Si/Al-Verhältnis von 12,5 eingesetzt, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der Süd-Chemie AG, München. Eine Aufstellung der Bezugsquellen weiterer verwendeter Chemikalien findet sich in Anhang 7.1.

Ionenaustausch gegen Natrium- und Kaliumionen

Für den Ionenaustausch in flüssiger Phase wurde pulverförmiger H-Beta Zeolith in stöchiometrischer Menge Alkalihydroxid und Wasser suspendiert und erwärmt. Für die Berechnung der eingesetzten Menge an Natrium- bzw. Kaliumhydroxid wurde zunächst die Konzentration der Protonen im Zeolith H-Beta anhand des Si/Al-Verhältnisses zu Grunde gelegt. Für den jeweiligen prozentualen Austauschgrad wurde dann das Volumen einer 1,083 M wässrigen NaOH-, bzw. 1,001 M wässrigen KOH-Maßlösung ermittelt. Dabei wurde von einer quantitativ verlaufenden Austauschreaktion ausgegangen. Eine Beispielrechnung ist in Anhang 7.2 aufgezeigt.

10,77 g H-Beta (entsprechend 10,0 g Zeolith ohne Kristallwasser) wurden in einem Dreihalskolben in der für den jeweiligen Austauschgrad berechneten stöchiometrischen Menge 1,083 M Natronlauge, bzw. 1,001 M Kalilauge (vergleiche Anhang 7.2) und etwa 100 mL destilliertem Wasser suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für zwei Stunden auf 353 K erwärmt. Die Triebkraft ist die Bildung von Wasser aus den OH-Gruppen des Hydroxids und den Protonen des Zeoliths. Damit konnte der Fortgang der quantitativ verlaufenden Reaktion mit Hilfe des pH-Wertes überprüft werden. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Triebkraft nicht durch Carbonatbildung der Alkaliionen zu verringern. Nach Abschluss der Reaktion wurde die Suspension langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Feststoff wurde abfiltriert, bei 773 K mehrere Stunden im Ofen getrocknet und abschließend zum Abkühlen in einen Exsikkator überführt.

Ionenaustausch gegen Calciumionen

Für den Festkörperionenaustausch der Protonen gegen Calciumionen wurden zunächst, wie beim Austausch in flüssiger Phase gegen Alkaliionen, 10,77 g H-Beta (entsprechend 10 g Zeolith ohne Kristallwasser) in einem Dreihalskolben in der für den jeweiligen Austauschgrad berechneten stöchiometrischen Menge 0,5 M wässriger Calciumnitrat-Lösung und etwa 100 mL destilliertem Wasser suspendiert. Die Berechnung der Austauschkapazität erfolgte für zweifach geladene Calciumionen, entsprechend einem Austausch von zwei Protonen je eingebrachtem Calciumion. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren ohne Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und dadurch das Wasser aus dem Gemisch entfernt, bis schließlich der trockene, imprägnierte Zeolith zurückblieb. Damit die Bildung von schwerlöslichem Calciumcarbonat ausgeschlossen werden konnte, wurde die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der imprägnierte Zeolith wurde anschließend im Rohrofen unter Stickstoff mit 14 K/min auf 753 K erhitzt, bei dieser Temperatur drei Stunden lang zur Reaktion gebracht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei der Überführung des Zeolithen aus dem Reaktionskolben in den Rohrofen wurde der Feststoff kurzzeitig der Raumluft ausgesetzt. Somit kann die Bildung von Calciumcarbonat auf der Oberfläche des Zeoliths nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Katalysatorvorbereitung

In der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta wurde der Katalysator in definierter Kornfraktion eingesetzt. Dazu wurde der pulverförmig vorliegende Zeolith mit etwa 4400 kPa verpresst, anschließend im Mörser zerkleinert und schließlich auf eine Kornfraktion von 200 bis 315 μm gesiebt.

Zeolithe sind in der Lage große Mengen Wasser aufzunehmen. Bei längerer Lagerung adsorbieren sie das Wasser aus der Luft und speichern es als Kristallwasser. Aus diesem Grund müssen zeolithische Katalysatoren vor ihrer Verwendung aktiviert werden. Dabei werden auch eventuell vorhandene Ammoniumverbindungen, die als Template bei der Herstellung gedient und als ladungsausgleichende Kationen an den Aluminiumionen adsorbiert sind, entfernt und durch Protonen ersetzt. Vor der Aktivierung der modifizierten Zeolithe wurde

jeweils der Glühverlust einer Katalysatorprobe bestimmt. Dafür wurden 0,5 g des Katalysators im Muffelofen zwei Stunden bei 773 K gegläht und der Gewichtsverlust durch austretendes Kristallwasser durch vorheriges und anschließendes Wiegen bestimmt. Die im Weiteren angegebenen Massenangaben beziehen sich auf den wasserfreien Zeolith. Eine Übersicht des jeweiligen Kristallwassergehalts für die hergestellten Katalysatoren ist in Anhang 7.2 gegeben. Die Aktivierung erfolgte unter Stickstoffatmosphäre im Rohrofen. Die Temperatur wurde zunächst mit 14 K/min bis zur Endtemperatur von 623 K erhöht und anschließend für zwei Stunden auf dieser Temperatur gehalten.

3.2 Versuchsaufbau

Fries-Umlagerung

Die Fries-Umlagerung wurde im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig in einem soxhletbasierten Reaktor durchgeführt (Abbildung 3.1, links). Dieser Satzreaktor besteht aus einem 250 mL Kolben, in dem das Phenylacetat vorgelegt wurde. In einem Glaseinsatz befindet sich der Katalysator auf einer Fritte der Porengröße 1. Der Einsatz ist knapp oberhalb der Reaktionslösung im Kolben fixiert. Über der Katalysatorschüttung befinden sich Öffnungen im Extraktionseinsatz, durch die das verdampfende Reaktionsgemisch nach oben steigen kann. Letzteres wird mit Hilfe eines auf dem Einsatz befindlichen Rückflusskühlers kondensiert. Das Kondensat tropft somit zurück in die Katalysatorschüttung. Dort reagiert es am Katalysator und läuft durch die Fritte zurück in den Kolben. Durch das zurücklaufende Kondensat wird ein Teil der desaktivierend wirkenden Verbindungen aus dem Katalysator extrahiert, was sich in einem verbesserten Aktivitäts-Zeit-Verhalten äußert.

Die Temperaturführung ist durch die kompakte Bauweise einfach zu handhaben. Die Wärmezufuhr erfolgte über einen Heizpilz mit einer Leistung von 130 W. Die Temperaturmessung geschah regelmäßig in der Reaktionslösung über ein Thermometer und in der Katalysatorschüttung über ein, durch den Rückflusskühler eingeführtes Thermoelement (Typ K). Als Rührer kam ein Magnetrührer zum Einsatz.

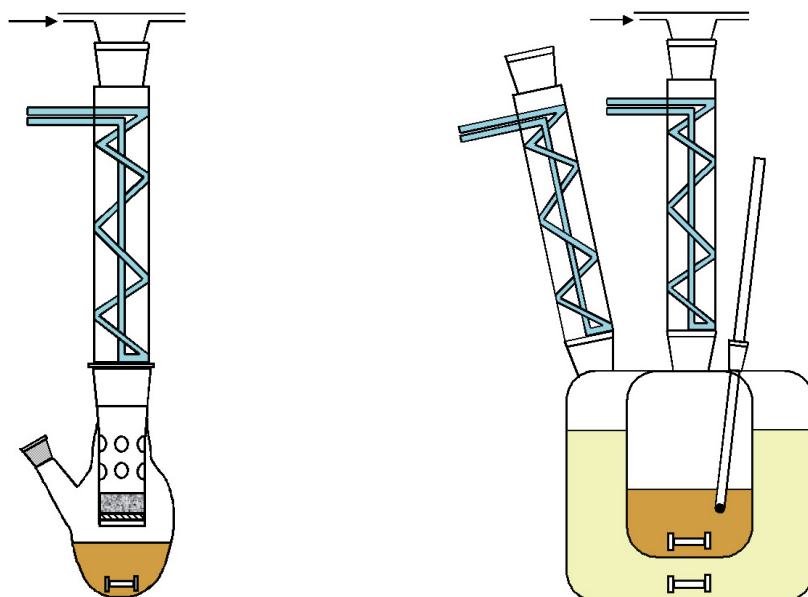


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des soxhletbasierten Reaktorsaufbaus, Reaktionskolben mit Extraktionseinsatz und Rückflusskühler (links) und des klassischen Rührkesselreaktors mit ummanteltem Reaktionsgefäß und Rückflusskühler (rechts).

In einem Vergleichsexperiment wurde ein klassischer Rührkesselreaktor verwendet (Abbildung 3.1, rechts). Dieser besteht aus einem ummantelten Reaktionsgefäß mit 200 mL Innenvolumen, in dem das Phenylacetat vorgelegt und der Katalysator darin suspendiert wurde. Die Wärmezufuhr geschah über ein Heizmedium im äußeren Gefäß. Als Heizmedium kam 1,2-Dichlorbenzol mit einer Siedetemperatur von 452 K zum Einsatz. Zum Beheizen und zur Durchmischung der Reaktionslösung und des Heizmediums wurde ein Magnetrührer mit Heizplatte verwendet. Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein Thermometer im Reaktionsgemisch. Die Wärmeübertragung über ein Heizmedium hat den Vorteil, dass die Temperatur im inneren Gefäß genau auf die Siedetemperatur des Mediums eingestellt werden kann. Damit werden Temperaturschwankungen in der Reaktionslösung ausgeschlossen.

Ionenaustausch

Für den Austausch der ladungsausgleichenden Protonen im Katalysator kamen zwei verschiedene Methoden zur Anwendung. Zum einen ein Austausch in flüssiger Phase mit Alkalihydroxid und zum anderen ein Festkörperionenaustausch mit einem zuvor imprägnierten Zeolith.

Der Ionenaustausch in flüssiger Phase wurde in einem 250 mL Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler durchgeführt. Ein Heizpilz diente der Wärmezufuhr. Die Temperaturmessung erfolgte über ein Schlifftthermometer. Als Rührer kam ein Magnetrührer zum Einsatz.

Für den Festkörperionenaustausch wurde der Zeolith zunächst imprägniert. Dabei kam ein 250 mL Zweihalskolben zum Einsatz. Die Wärmezufuhr geschah über einen Heizpilz, die Temperaturmessung über ein Schlifftthermometer. Als Rührer diente ein Magnetrührer. Der imprägnierte Zeolith wurde anschließend in einem Rohrofen erhitzt.

3.3 Versuchsdurchführung und Analytik

Durchführung der Fries-Umlagerung

Die Fries-Umlagerung wurde standardmäßig im soxhletbasierten Reaktorsystem durchgeführt. Zum Vergleich der beiden Reaktorsysteme wurde ein Experiment in der klassischen Rührkesselanordnung durchgeführt.

Für die Durchführung der Reaktion im Soxhletaufbau wurden 44,4 mL (0,35 mol) Phenylacetat im Reaktionskolben vorgelegt. Der Extraktionseinsatz wurde mit 2,0 g des zuvor aktivierten Katalysators bestückt und in den Kolben eingesetzt. Unter Stickstoff wurde das Phenylacetat im unteren Teil der Apparatur erhitzt. Der zeitliche Beginn der Messung wurde auf das Erreichen der Siedetemperatur des Phenylacetats ($T = 469 \text{ K}$) gesetzt. Die Reaktionszeit betrug 360 Minuten.

Der Vergleichsversuch der Fries-Umlagerung im Rührkesselaufbau wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 44,4 mL (0,35 mol) Phenylacetat durchgeführt. Das Edukt wurde auf 452 K erhitzt (Siedetemperatur des als Heizmedium verwendeten 1,2-Dichlorbenzols). Anschließend wurde der frisch aktivierte Katalysator mit einer Temperatur von etwa 473 K in das Reaktionsgefäß überführt. Die Zugabe des Katalysators wurde als Startzeit der Reaktion festgelegt. Die Reaktionszeit betrug 360 Minuten.

Die Vergleichsexperimente mit Lösungsmittel wurden im soxhletbasierten Reaktorsystem unter Standardversuchsbedingungen durchgeführt. Zusätzlich wurden vor Beginn 40 mL (0,33 mol) Sulfolan zum Reaktionsgemisch zugegeben.

Gaschromatographie

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs wurde in periodischen Zeitabfolgen mit einer Pasteurpipette eine Probe von ca. 150 μL aus dem Reaktionsgemisch entnommen. Für die Probennahme im Falle der Reaktion im Rührkessel wurde dazu die Flüssigkeit zuvor in eine Filterpipette gegeben, um vorhandene Katalysatorpartikel zu entfernen.

Die Analyse der dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben erfolgte gaschromatographisch mit einem Perkin Elmer Autosystem Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor. Die Kapillarsäule war eine HP-5 der Länge 30 m und dem Durchmesser 0,32 mm. Die Filmdicke betrug 0,25 μm .

Die Anfangstemperatur der Analyse betrug 313 K. Diese Temperatur wurde 1,6 Minuten gehalten und anschließend mit 40 K/min auf 373 K erhöht. Die weitere Temperaturerhöhung erfolgte mit 20 K/min bis auf 453 K. Die Endtemperatur wurden schließlich 0,9 Minuten gehalten.

Eine Auflistung weiterer Parameter des Gaschromatographen findet sich in Anhang 7.3.

Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und damit zur Genauigkeit des Reaktionssystems wurden zwei Vergleichsexperimente der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta bei 469 K im soxhletbasierten Reaktorsystem durchgeführt. Diese Versuche fanden jeweils unter gleichen Reaktionsbedingungen statt.

Abbildung 3.2 zeigt die Umsatz-Zeit-Kurven der beiden Versuche. Die zwei Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer maximalen Abweichung von 4,6 %. Die vorhandenen kleineren Abweichungen liegen innerhalb der vom Gaschromatographen und der Probennahme bedingten Genauigkeit. Die Aktivitäts-Zeit-Verhalten der beiden Experimente sind vergleichbar und eine gute Reproduzierbarkeit ist somit gegeben.

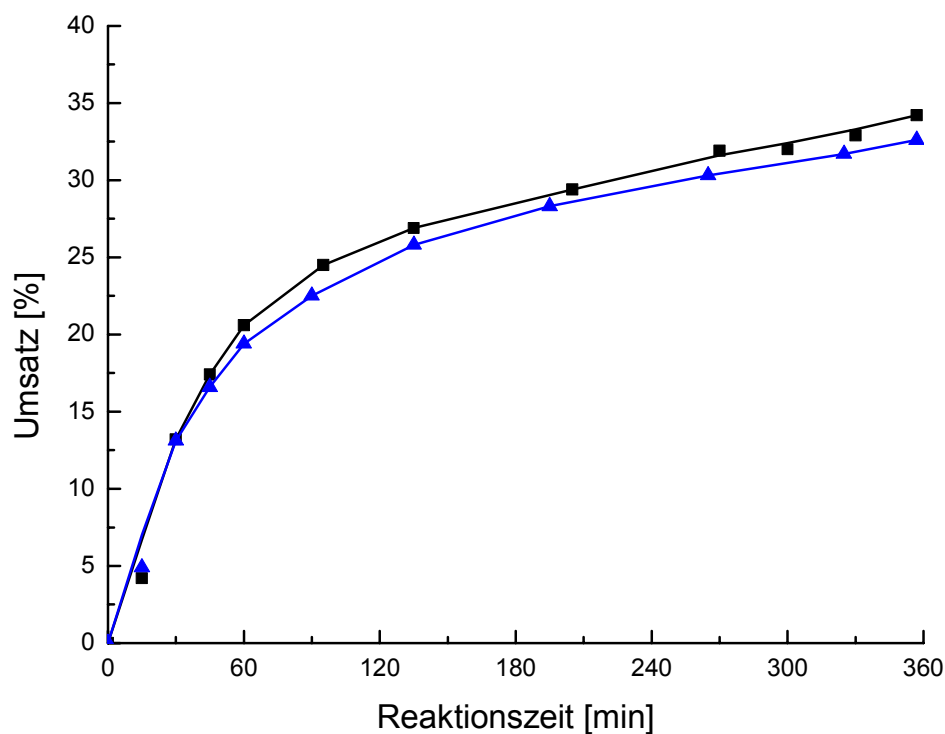


Abbildung 3.2: Untersuchung der Reproduzierbarkeit; Aktivitäts-Zeit-Verhalten der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem ($T = 469 \text{ K}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; $2,0 \text{ g}$ H-Beta).

3.4 Charakterisierung

3.4.1 NMR-Spektroskopie

Drei Proben des Zeolithen vom Typ H-Beta mit den vom Hersteller angegebenen Si/Al-Verhältnissen 12,5, 57,5 und 75 wurden mit Hilfe der *magic angle spinning*-NMR-Spektroskopie (MAS-NMR-Spektroskopie) auf ihre tatsächliche Silizium-Aluminium-Zusammensetzung untersucht.

Die spektroskopischen Untersuchungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Bodo Zibrowius am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr durchgeführt.

Die Analysen erfolgten auf einem Bruker Advance 500WB Spektrometer bei einer Resonanz-Frequenz von 130,35 MHz. Es wurde ein 4 mm MAS-Probenkopf verwendet mit einer Drehfrequenz von 10 kHz. Die jeweilige Probe wurde unter

dem magischen Winkel von $54,7^\circ$ und mit 4800 Scans analysiert.

Die MAS-NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, polykristalline oder amorphe Festkörper zu untersuchen. Würde man die herkömmliche hochauflösende NMR-Technik auf Festkörperproben anwenden, erhielte man sehr flache und breite Resonanzlinien. Diese Effekte werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Anisotropie der chemischen Verschiebung hervorgerufen. In Flüssigkeiten ist die molekulare Bewegung nicht beeinträchtigt. Dadurch sind dort die gemittelten Werte der Dipol-Kopplungen gleich Null und die der Anisotropie entsprechend dem isotropen Wert σ_{iso} . In Festkörpern sind die Translations- und Rotationsbewegung durch die starre Struktur gehindert, wodurch die Wechselwirkungen der Dipole und die Anisotropie der chemischen Verschiebung zur Verbreiterung der Resonanzsignale führt.

Bei der *magic-angle-spinning*-NMR-Technik macht man sich die Winkelabhängigkeit der beiden beeinflussenden Effekte zu nutze. Sowohl die Anisotropie der chemischen Verschiebung σ (Gleichung 3-1), als auch die Dipol-Dipol-Kopplung D (Gleichung 3-2) enthalten den winkelabhängigen Term

$$3 \cdot \cos^2 \Theta - 1$$

mit Θ als Winkel zwischen der Rotationsachse der Probe und dem magnetischen Feld des Spektrometers. Dieser Term nimmt für $\Theta = 54,7^\circ$ den Wert Null an.

$$\sigma = \sigma_{\text{iso}} + \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (3 \cdot \cos^2 \Theta - 1) \sigma_{ii} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$D = \pm \frac{h}{2} \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot \frac{1}{r^3} \cdot (3 \cdot \cos^2 \Theta - 1) \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Dabei sind γ_1 und γ_2 die gyromagnetischen Momente der beiden koppelnden Kerne und h die Planck'sche Konstante.

Wird also die Probe mit dem magischen Winkel zum angelegten magnetischen Feld stark rotiert, so erhält man ein hochauflösendes NMR-Spektrum des Festkörpers ohne Beeinflussung durch die dipolare Kopplung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung [65, 66].

Der Vorteil der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie ist, dass Aussagen über die strukturelle Umgebung der Aluminiumkerne gemacht werden können. So lässt sich tetraedrisch koordiniertes Aluminium von oktaedrisch koordiniertem unterscheiden.

Bourgeat-Lami *et al.* [67] stellten bei ^{27}Al -MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Zeoliths Beta fest, dass dieser nach der Kalzinierung der Ammoniumform einen großen Anteil an sechsfach koordiniertem Extragitteraluminium aufweist. Bei einem Ionenaustausch der Protonen gegen Ammonium-, Natrium- oder Kaliumionen wird ein Teil des Extragitteraluminiums wieder in vierfach koordiniertes Aluminium zurück überführt. Von den Autoren wurde dabei eine tetraedrisch koordinierte Spezies angenommen, die allerdings nicht als Gitteraluminium im NMR-Spektrum in Erscheinung tritt und nur noch teilweise mit dem Zeolithgitter verbunden sein soll.

Die Zusammensetzung der drei Proben des Zeoliths vom Typ H-Beta mit den vom Hersteller angegebenen Si/Al-Verhältnissen 12,5, 57,5 und 75 wurden vom Hersteller durch nasschemischen Aufschluss bestimmt. Dadurch lässt sich allerdings keine Unterscheidung zwischen brønstedsaure Zentren bildendem Gitteraluminium und Extragitteraluminium, welches keine aktiven Zentren bildet, machen. Abbildung 3.3 zeigt die drei erhaltenen Spektren mit von oben nach unten steigendem Si-Al-Verhältnis. Die Spektren zeigen die chemische Verschiebung relativ zu einer wässrigen Aluminiumchloridlösung, in der das Aluminium oktaedrisch koordiniert vorliegt.

Alle drei Spektren zeigen zwei ausgeprägte Peaks bei 54 ppm und 0 ppm. Das Maximum bei 54 ppm kann tetraedrisch koordiniertem Aluminium zugeordnet werden. Dieses entspricht den Aluminiumtetraedern im Zeolithgitter und wird als Gitteraluminium bezeichnet. Die Aluminiumtetraeder sind über verbrückende OH-Gruppen mit Siliziumtetraedern verbunden und bilden die brønstedsauren, aktiven Zentren aus.

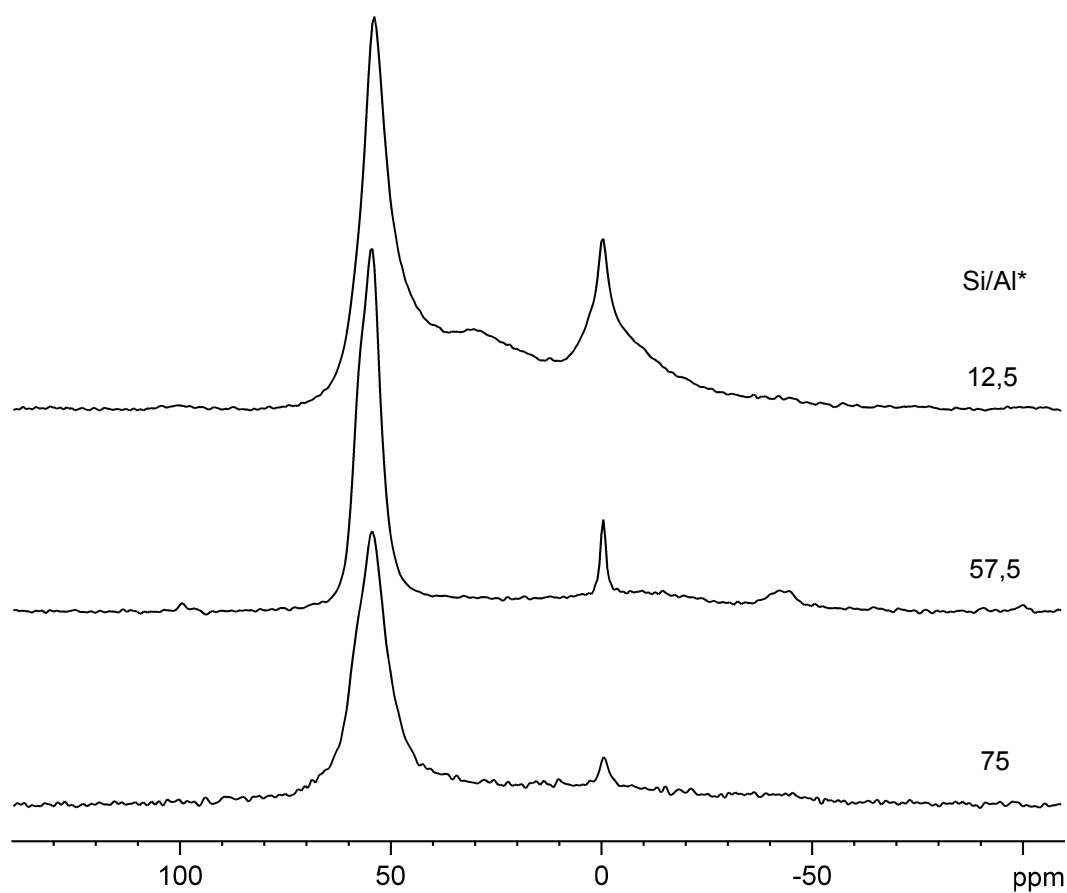


Abbildung 3.3: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von Zeolith H-Beta (* nach Herstellerangaben).

Die Peaks bei 0 ppm entsprechen oktaedrisch koordiniertem Aluminium und werden als Extragitteraluminium bezeichnet. Extragitteraluminium liegt nicht in OH-verbrückter Form vor und bildet keine aktiven Brønstedsäurezentren aus. Rechtsseitig der Peaks bei 0 ppm ist eine leichte Schulter erkennbar, die vermutlich von oktaedrisch koordiniertem, amorphem Aluminiumoxid hervorgerufen wird. Eine Schulter ist im Spektrum des Zeolith H-Beta mit dem Si/Al-Verhältnis von 12,5 bei einer Verschiebung von ungefähr 30 ppm erkennbar. Es ist nicht eindeutig geklärt, welche Spezies von koordiniertem Aluminium diese Schulter hervorruft. Entweder liegen hier fünffach koordinierte Aluminiumatome oder verzerrte Aluminiumtetraeder vor.

Es wird deutlich, dass alle drei Proben einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Extragitteraluminium besitzen. Das effektive Si/Al-Verhältnis, entsprechend dem Silizium- zum Gitteraluminiumverhältnis, liegt demnach viel höher. Eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses von Gitteraluminium zum Gesamtaluminium über die Peakflächen ergab die in Tabelle 3.1 gezeigten Ergebnisse.

Tabelle 3.1: Gesamt- und effektives Si/Al-Verhältnis und Gitter-Al/Gesamt-Al-Verhältnis nach ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie.

$\text{Si/Al}_{\text{Gesamt}}$	$\text{Al}_{\text{Gitter}}/\text{Al}_{\text{Gesamt}}$	$\text{Si/Al}_{\text{Gitter}}$
12,5	0,52	25
57,5	0,72	80,3
75	0,70	107,6

Das beste Spektrum in Bezug auf Auflösung und effektives Si/Al-Verhältnis zeigt das mittlere Spektrum des Zeolith H-Beta mit dem Gesamt-Si/Al-Verhältnis von 57,5. In diesem Spektrum sind bei 100 ppm und -50 ppm die Rotationsseitenbänder der Hauptmaxima als kleinere Maxima erkennbar.

Im Folgenden werden aufgrund der erhaltenen Ergebnisse alle Berechnungen auf das berechnete effektive Si/Al-Verhältnis bezogen.

3.4.2 Temperaturprogrammierte Ammoniak Desorption

Eine Reihe von Zeolithproben wurde mittels temperaturprogrammierter Ammoniak Desorption (NH_3 -TPD) untersucht. Die temperaturprogrammierte Ammoniak Desorption gibt Aufschluss über die Anzahl der sauren Zentren im Zeolithen und deren Säurestärke.

Die Durchführung der temperaturprogrammierten Ammoniak Desorption erfolgte in drei Schritten.

1. Probenkonditionierung

Zur Probenkonditionierung wurden 0,5 g des Zeolithen mit 20 K/min auf 873 K aufgeheizt. Damit wird das im Kristallgitter gespeicherte Wasser aus der Probe entfernt. Im Anschluss daran wurde die Probe bis auf unter 333 K abgekühlt. Die Beladung des Zeolithen mit Ammoniak erfolgte 30 Minuten im Gasstrom eines Ammoniak-Helium-Gemisches bei 333 K.

2. Desorption des physisorbierten Ammoniaks

Die Desorption des physisorbierten Ammoniaks geschah durch Aufheizen mit 10 K/min auf 373 K. Die Temperatur von 373 K wurde für 75 Minuten konstant gehalten. In einem späteren Temperaturprogramm wurde die Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks auf 473 K erhöht.

3. Desorption des restlichen adsorbierten Ammoniaks

Die Bestimmung des restlichen adsorbierten Ammoniaks erfolgte durch Aufheizen mit 20 K/min auf 873 K.

Die Menge an desorbiertem Ammoniak wurde mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt. Zur quantitativen Bestimmung der desorbierten Ammoniakmenge wurde eine bestehende Eichgerade herangezogen. Die Ermittlung der Eichgeraden erfolgte über die Messung von Ammoniakimpulsen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Umsetzung am H-Beta

Die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat am nichtmodifizierten Zeolith H-Beta liefert das in Abbildung 4.1 gezeigte Produktspektrum.

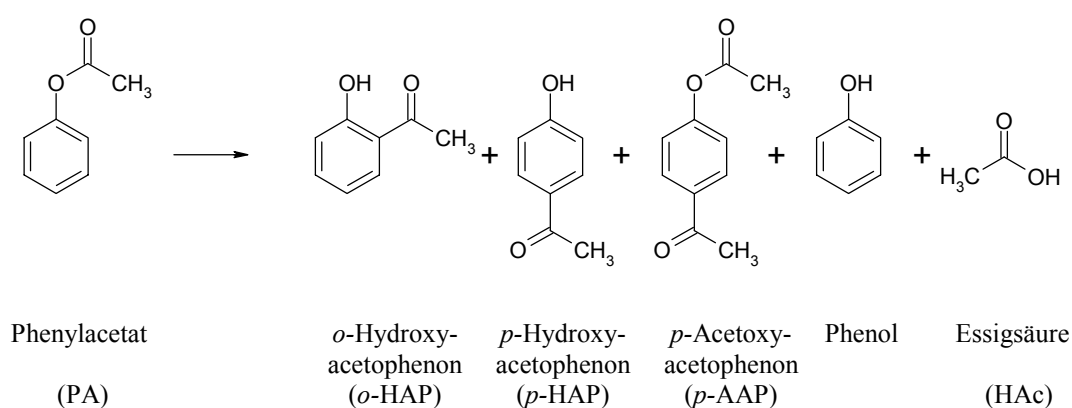


Abbildung 4.1: Produktspektrum der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat.

Für ein Standardexperiment im soxhletbasierten Reaktorsystem bei 469 K wird nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten die in Abbildung 4.2 gegebene Produktverteilung erhalten.

Als Hauptprodukte finden sich *o*-Hydroxyacetophenon, *p*-Hydroxyacetophenon und in größtem Maße *p*-Acetoxyacetophenon in der Reaktionslösung. Zudem wird eine signifikante Menge Phenol gebildet. Weitere Produkte sind Essigsäure, welche durch die Hydrolyse des Phenylacetats durch eventuelle Spuren von Wasser im Edukt entsteht, und *m*-Hydroxyacetophenon. Diese Nebenprodukte werden allerdings mit Ausbeuten kleiner 1 % gebildet und lagen damit unterhalb der Genauigkeit des zur Analyse der Reaktionsproben verwendeten Gaschromatographen. Der maximale Fehler des Umsatzes und der Selektivität beläuft sich damit auf 3 %. Die Nebenprodukte spielen bei der Umsetzung nur eine untergeordnete Rolle und wurden aus diesem Grund bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Hochmolekulare Produkte konnten mit der gewählten Analysenmethode des Gaschromatographen nicht nachgewiesen werden.

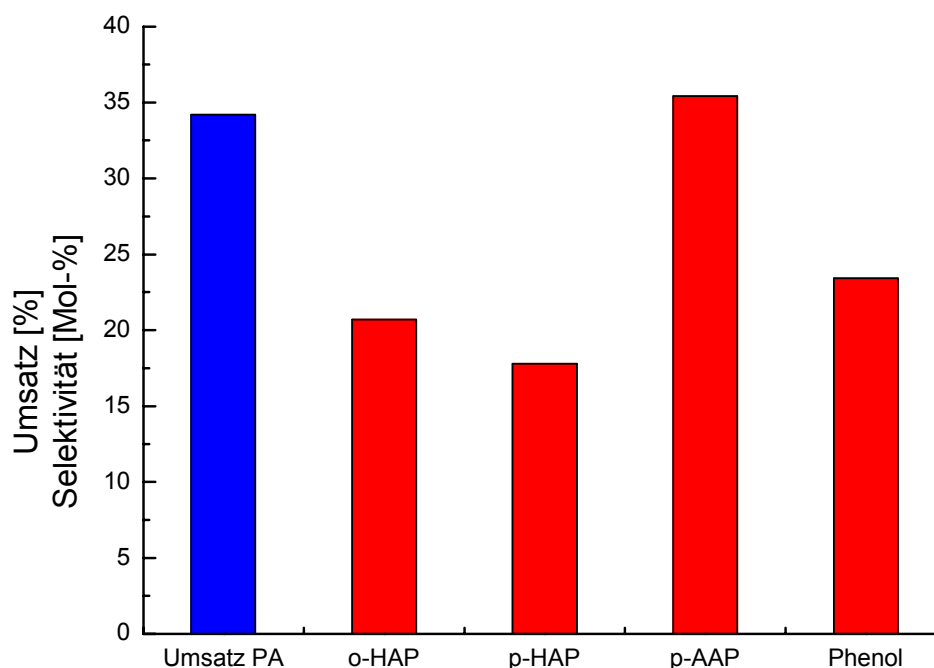


Abbildung 4.2: Umsatz und Produktverteilung der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem ($T = 469 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; $2,0 \text{ g}$ H-Beta).

Heitling [51] erhielt ebenfalls *p*-Acetoxyacetophenon, *o*-Hydroxyacetophenon und *p*-Hydroxyacetophenon als Hauptprodukte. Essigsäure und *m*-Hydroxyacetophenon konnten lediglich in geringen Mengen als Nebenprodukte nachgewiesen werden.

Die Fries-Umlagerung verläuft mit den höchsten Selektivitäten zum *p*-Acetoxyacetophenon mit etwa 35 Mol-% und zum Phenol mit 23 Mol-%, wohingegen die gewünschten Hydroxyacetophenone mit einer maximalen Selektivität von ca. 20 Mol-% gebildet werden. Heitling *et al.* [45, 51], die ebenfalls die Fries-Umlagerung von Phenylacetat in einem soxhletbasierten Reaktorkonzept durchführten, erzielten mit etwa 34 % einen nahezu identischen Umsatz. Auch die Produktselektivitäten waren mit jeweils 17,8 Mol-% für die Hydroxyacetophenone, 33,6 Mol-% für das *p*-AAP und 28,3 Mol-% für Phenol sehr ähnlich.

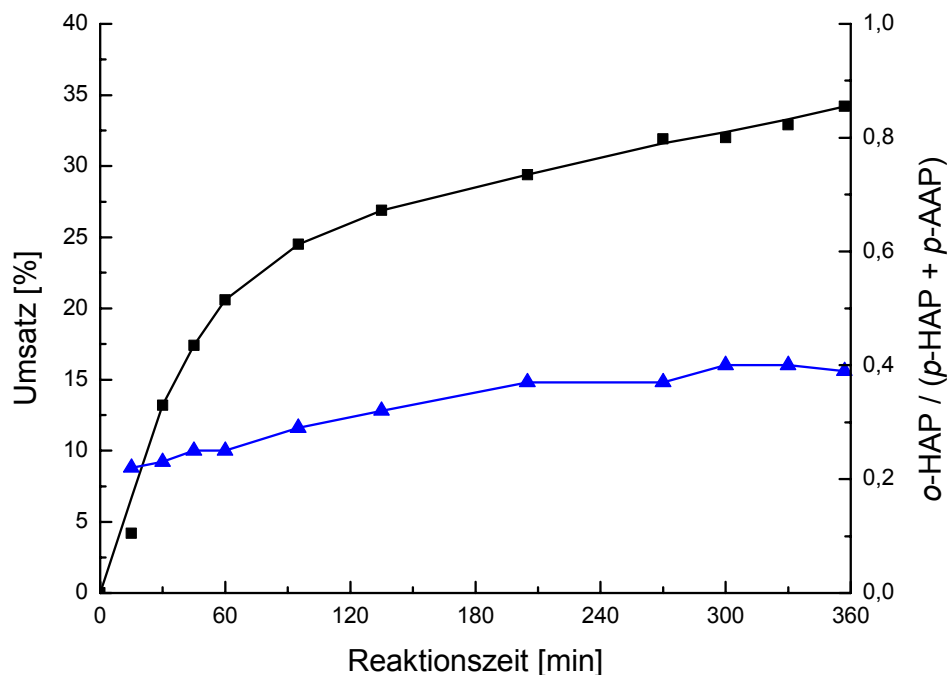


Abbildung 4.3: Aktivitäts-Zeit-Verhalten (schwarz, ■) und *o/p*-Verhältnis (blau, ▲) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem ($T = 469$ K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g H-Beta).

In Abbildung 4.3 ist der zeitliche Verlauf des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta gezeigt. Es ist ein deutlicher Anstieg des Umsatzes in den ersten 60 Minuten erkennbar. Der Katalysator zeigt eine hohe Anfangsaktivität, die dann allerdings aufgrund zunehmender Katalysator-desaktivierung rapide abnimmt. Der Umsatz steigt in den letzten 240 Minuten nur noch geringfügig um etwa 5 % auf einen maximalen Umsatz nach sechs Stunden Reaktionszeit von 34 %.

Die Desaktivierung des Zeolithkatalysators kann vermutlich durch zwei Effekte hervorgerufen werden. Zum einen kann mit zunehmendem zeitlichen Verlauf aus dem adsorbierten Acyliumion Keten gebildet werden, welches dann Folgereaktionen eingehen und hochmolekulare Produkte bilden kann. Diese wären dann in der Lage, die katalytisch aktiven Zentren zu blockieren und die Diffusion der Umlagerungsprodukte aus dem Katalysator zu erschweren oder gar zu verhindern. Zum anderen können neben dem Edukt auch die Produkte im Zeolith adsorbiert werden und es kann zu einer Konkurrenz von Edukt und

Produkten um die freien Adsorptionsplätze kommen. Werden die gebildeten Produkte stärker adsorbiert als das Edukt, ist die Desorption benachteiligt und immer mehr Adsorptionsplätze sind mit Produktspezies belegt. Die Aktivität nimmt durch die Produktinhibierung stark ab.

Heitling *et al.* [38] konnten bei Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Rührkessel zeigen, dass der Beitrag der Folgeprodukte des Ketens zur Desaktivierung des Katalysators nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr ist die starke Adsorption der während der Reaktion als Produkt gebildeten Hydroxyacetophenone ausschlaggebend für den Aktivitätsverlust. Phenol konkurriert zwar ebenfalls mit dem Phenylacetat um die Adsorptionsplätze, dies resultiert aber in keiner irreversiblen Desaktivierung. Demnach ist die Desaktivierung auf eine Produktinhibierung zurückzuführen.

Das *o*-/*p*-Verhältnis der gebildeten Umlagerungsprodukte $\frac{o\text{-HAP}}{p\text{-HAP} + p\text{-AAP}}$ gibt

Aufschluss über den bevorzugten Reaktionsweg der Fries-Umlagerung. *o*-Hydroxyacetophenon wird über den *intramolekularen* Reaktionsweg gebildet, die *para*-Produkte entstehen über einen *intermolekularen* Weg. Danach ist bei Werten größer als 1 der *intramolekulare* Weg bevorzugt, wogegen bei Werten kleiner 1 die Umsetzung hauptsächlich auf dem *intermolekularen* Weg erfolgt. Das *o*-/*p*-Verhältnis für die Fries-Umlagerung am H-Beta liegt nach 360 Minuten mit einem Wert von 0,4 deutlich auf der Seite der *para*-Produkte.

4.1.1 Umsetzung in verschiedenen Reaktorsystemen

Die Desaktivierung des Katalysators kann im soxhletbasierten Reaktorsystem verlangsamt und damit der Umsatz der Fries-Umlagerung gesteigert werden. Um die Steigerung der Aktivität in diesem Reaktorsystem abschätzen zu können, wurden die Ergebnisse der Fries-Umlagerung im soxhletbasierten Aufbau mit denen der Durchführung im klassischen Rührkesselreaktor verglichen. Beide Reaktionen fanden unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen statt.

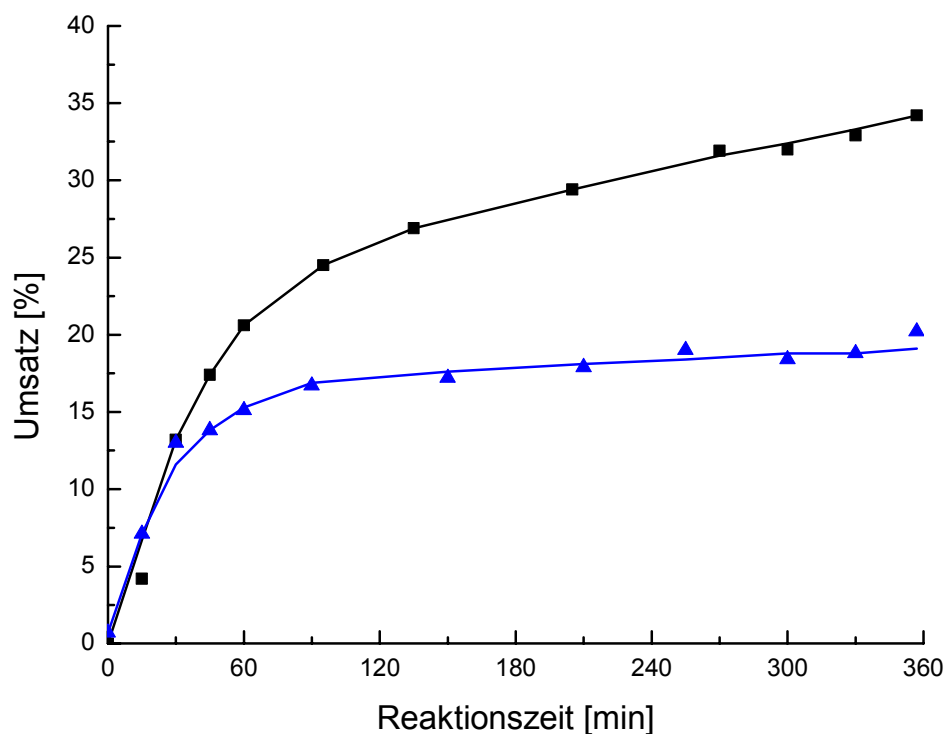


Abbildung 4.4: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem (■) ($T = 469 \text{ K}$) und im klassischen Rührkesselreaktor (▲) ($T = 452 \text{ K}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; $2,0 \text{ g}$ H-Beta).

In Abbildung 4.4 sind die Aktivitäts-Zeit-Verläufe der Fries-Umlagerung in den beiden unterschiedlichen Reaktoren dargestellt. Die Kurve der aus dem Rührkessel erhaltenen Ergebnisse zeigt die typische Form für die zeolith-katalysierte Fries-Umlagerung mit einer starken Umsatzsteigerung zu Beginn. Nach etwa 30 Minuten wird die Zunahme des Umsatzes geringer, bis nach 90 Minuten praktisch kein weiterer Anstieg des Umsatzes durch die Desaktivierung des Katalysators festzustellen ist.

Im Vergleich der beiden Kurven fällt eine deutlich erhöhte Aktivität des Zeolithen im soxhletbasierten Reaktionssystem auf. Der initiale Anstieg des Umsatzes in beiden Reaktoren verläuft mit sehr ähnlicher Steigung, bricht im Rührkessel allerdings bereits nach der Hälfte der Zeit im Vergleich zum soxhletbasierten System ein. Während der Katalysator im Rührkessel nach dem Einbruch praktisch keine Aktivität mehr zeigt, ist eine erhebliche Restaktivität des Zeolith im

Soxhletaufbau erkennbar.

Heitling *et al.* [37, 45] zeigten, dass durch das Kondensat des Reaktionsgemisches die desaktivierend wirkenden Produkte aus dem Zeolithen extrahiert werden können. Diesen Effekt macht sich das soxhletbasierte Reaktorsystem zu Nutze, indem der von der Reaktionslösung getrennt vorliegende Katalysator während der Reaktion kontinuierlich vom zurückfließenden Kondensat extrahiert wird (vergleiche Abschnitt 2.3.3).

Abbildung 4.5 zeigt den Umsatz und die Produktverteilungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat nach 360 Minuten in den unterschiedlichen Reaktoren.

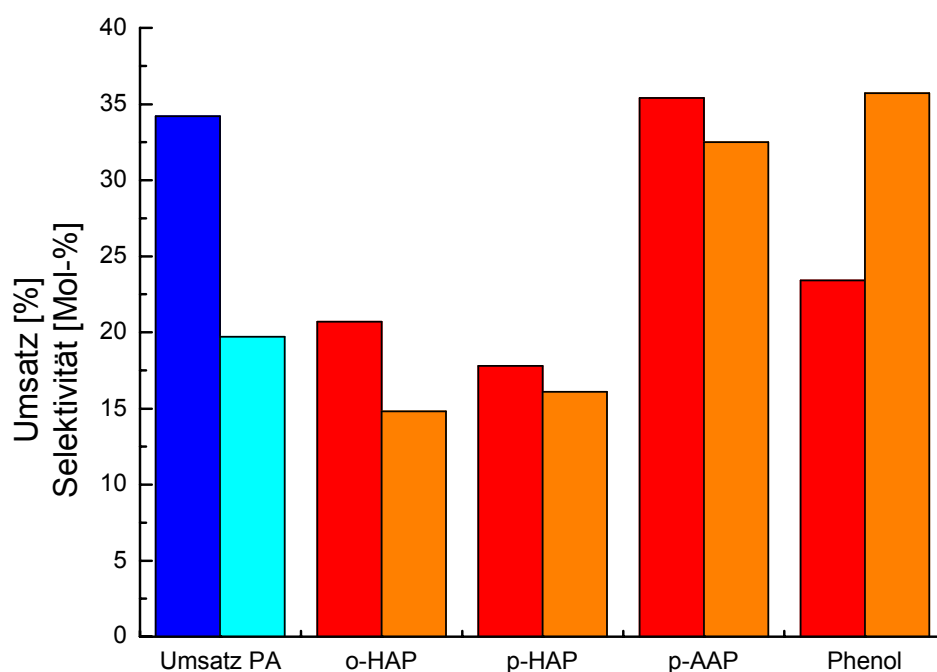


Abbildung 4.5: Vergleich des Umsatzes und der Produktverteilung der heterogenkatalysierten Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem (links, dunkel) und im klassischen Rührkesselreaktor (rechts, hell) ($T = 452 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; $2,0 \text{ g}$ H-Beta).

Der Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Rührkessel liegt mit 19 % deutlich unter dem Umsatz in dem soxhletbasierten Reaktortyp. Sehr ähnliche Ergebnisse erhielten Winkler [68] und Heitling *et al.* [45] mit 19 % bzw. 20 % Umsatz im Rührkessel. Der Vergleich der Produktverteilung in den beiden Experimenten zeigt ein sehr ähnliches Bild. Lediglich Phenol wird im Rührkessel in größerem Maße gebildet. Die Bildung des *o*-Hydroxyacetophenons ist im Extraktionsaufbau leicht bevorzugt gegenüber dem Rührkessel, wo eine gering höhere Selektivität zum *p*-Hydroxyacetophenon vorliegt. Das *o*-/*p*-Verhältnis der Produkte ist demnach ebenfalls mit 0,4 in der Soxhletapparatur gegenüber 0,3 im Rührkesselreaktor leicht erhöht.

4.1.2 Lösungsmiteleinfluss

Wie in der Literatur beschrieben wird, haben bestimmte Lösungsmittel einen Einfluss auf den Umsatz der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung. So konnten Heitling *et al.* [37] und Winkler [68] zeigen, dass Sulfolan den Umsatz der Umlagerung von Phenylacetat im Rührkessel steigert. Sie beobachteten sowohl eine Zunahme des Umsatzes, als auch eine Steigerung des *p*-/*o*-Verhältnisses der Hydroxyacetophenone bei der Reaktion mit Sulfolan als Lösungsmittel im Rührkesselreaktor. Freese *et al.* [49] konnten den Umsatz der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im Rieselbettreaktor von 30 % ohne Lösungsmittel auf 44 % mit Sulfolan steigern. Zur Untersuchung, ob der Lösungsmittelleffekt auch im Konzept des soxhletbasierten Reaktors einsetzbar ist, wurden mehrere Versuche unter Zusatz von Sulfolan durchgeführt und mit den Ergebnissen der Reaktion ohne Lösungsmittel verglichen. In Abbildung 4.6 sind die entsprechenden Aktivitäts-Zeit-Kurven dargestellt.

Die Umsätze der Umlagerung in Sulfolan liegen deutlich über dem Vergleichsumsatz ohne Lösungsmittel. Die Kurven der Lösungsmittlexperimente zeigen allerdings ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Weder der zeitliche Verlauf noch der maximale Umsatz nach 360 Minuten Reaktionszeit sind vergleichbar.

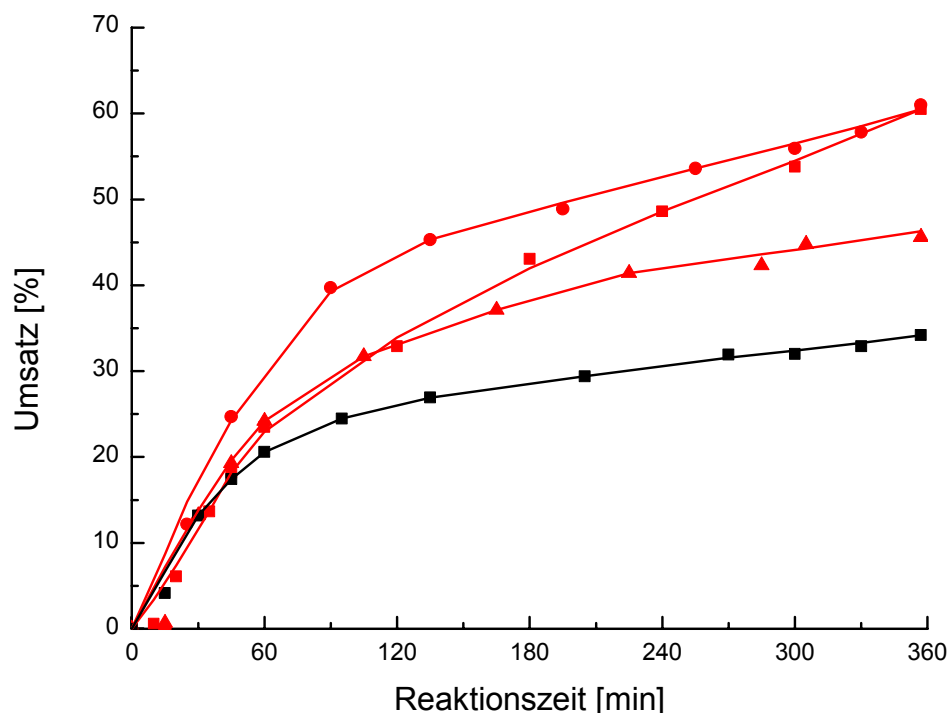


Abbildung 4.6: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta im soxhletbasierten Reaktorsystem ohne Lösungsmittel (schwarz, ■) und in jeweils 40 mL Sulfolan (rot, ■, ●, ▲) ($T = 469 \text{ K}$; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g H-Beta).

Damit im soxhletbasierten Reaktorsystem der positive Effekt des Sulfolans wirken kann, muss das Lösungsmittel im Kondensatstrom enthalten sein. Der im Vergleich zum lösungsmittelfreien Versuch stark erhöhte Umsatz mit Lösungsmittel legt die Vermutung nahe, dass, trotz des hohen Siedepunktes des Sulfolans von 558 K, ein signifikanter Anteil im zurückfließenden Kondensat enthalten ist. Der Verlauf der Kurven über die Zeit ist jedoch vermutlich auf eine sehr stark variierende Menge des Lösungsmittels zurückzuführen. Das *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxyacetophenone zeigt keine konstanten Werte. Die Selektivität sollte durch Zugabe von Sulfolan zum Reaktionsgemisch zum *para*-Produkt verschoben werden. Die durchgeführten Experimente zeigen ebendiese Bevorzugung des *p*-Hydroxyacetophenons, jedoch ist keine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben. So schwanken die Werte für das *p*-/*o*-Verhältnis der Hydroxyacetophenone von 3 über 7 bis hin zu 47.

Die Zugabe von Sulfolan zeigt einen promovierenden Einfluss auf den Umsatz

der heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung in der Soxhletapparatur. Aufgrund des instationären Verhaltens des Systems mit Lösungsmittel, wurde im weiteren auf die lösungsmittelfreien Systeme zurückgegriffen, die eine bessere Evaluierung der Modifizierungsparameter ermöglichen sollten.

4.2 Umsetzung am modifizierten Beta

Bei der homogen-katalysierten Variante der Fries-Umlagerung kommen mit Friedel-Crafts-Katalysatoren wie AlCl_3 lewissaure und mit Protonensäuren wie HF brønstedsaure Katalysatoren zum Einsatz. Für die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat an zeolithischen Katalysatoren werden in der Literatur die brønstedsauren Zentren als aktive Zentren diskutiert, wohingegen den Lewiszentren keine oder lediglich eine untergeordnet geringe Aktivität eingeräumt wird. Die Protonen der Brønstedsäurezentren, bestehend aus verbrückenden OH-Gruppen zwischen Silizium- und Aluminiumtetraedern, können gegen Kationen ausgetauscht werden. Dabei sollte die Brønstedazidität verloren gehen und die Lewisazidität im Zeolithgitter entsprechend der Art des eingesetzten Kations verändert werden. Der Umsatz sollte entsprechend geringer werden mit höherem Austauschgrad.

Für die Untersuchungen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an modifizierten Zeolithen vom Typ Beta, wurden die im Zeolithgitter vorhandenen Protonen gegen Alkali- und Erdalkalitionen zurückgetauscht. Dabei wurden unterschiedliche Kationenaustauschgrade eingestellt und der modifizierte Katalysator in einem Standardexperiment eingesetzt. Dabei sollte geklärt werden, in wie weit ein Einfluss der Kationen auf den Umsatz der Fries-Umlagerung besteht, ob die Reaktion sowohl an Brønstedsäurezentren, als auch an Lewissäurezentren stattfinden kann und ob die aktiven Zentren einen einheitlichen Beitrag zur Aktivität leisten und somit auf eine annähernd gleiche Säurestärke geschlossen werden kann.

Winkler [68] hat bei Untersuchungen der Fries-Umlagerung an zink- und galliumausgetauschten Beta Zeolith eine Abnahme des Umsatzes festgestellt. Der galliummodifizierte Katalysator, bei dem etwa 50 % der Protonen ausgetauscht wurden, erzielte mit 11 % auch lediglich die Hälfte des Umsatzes. Die beiden mit

Zink rückgetauschten Zeolithe zeigten etwas höhere Aktivität, als der Austauschgrad vermuten ließ. Der Trend zeigte allerdings eine Abhängigkeit des Umsatzes von der ausgetauschten Protonenmenge. Die Produktverteilung verschob sich in Richtung *p*-Hydroxyacetophenon durch eine abfallende Selektivität des *ortho*-Produktes mit steigendem Austauschgrad.

4.2.1 Austausch mit Alkalimetallkationen

Durch den Rücktausch der Protonen im Zeolithgitter mit Alkaliionen wird gemäß der Ionenladung für jedes Proton ein Kation eingetauscht. Durch das fehlende Proton im Zeolith wird die Anzahl der Brønstedsäurezentren reduziert, was einer Vergiftung des Katalysators gleichkommt. Die Lewisäurestärken von Alkaliionen sind sehr gering, so dass mit dem Verlust des Protons die Brønstedazidität geringer wird, mit der Einbringung von Natrium oder Kalium aber die Lewisazidität des Zeolithen nahezu unverändert bleibt. Die Aktivität des Katalysators sollte gemindert sein und dementsprechend der Umsatz abnehmen.

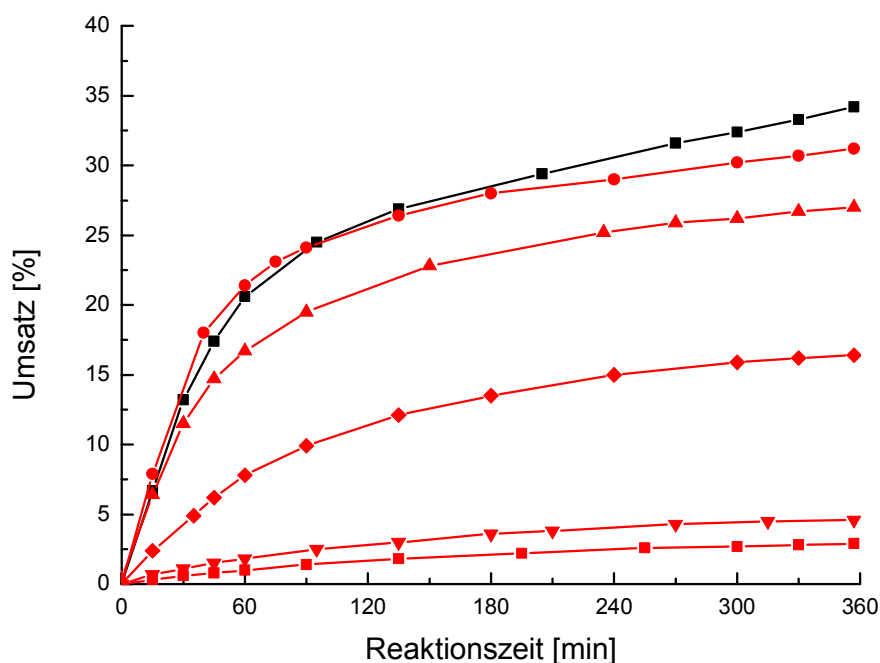


Abbildung 4.7: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta (schwarz, ■) und an mit Natrium modifizierten Beta-Zeolithen (rot, ● = 10 % Na⁺, ▲ = 20 % Na⁺, ◆ = 48 % Na⁺, ▼ = 77 % Na⁺, ■ = 96 % Na⁺) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

In Abbildung 4.7 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta und natriummodifizierten Beta-Zeolithen unterschiedlichen Austauschgrades gezeigt.

Die Umsatz-Zeit-Kurven aller mit Natrium ausgetauschten Katalysatoren zeigen die für die zeolith katalysierte Fries-Umlagerung typische Form. Innerhalb der ersten 60 bis 90 Minuten ist ein deutlicher Anstieg des Umsatzes erkennbar. Nach etwa einer Stunde Reaktionszeit ist ein Abflachen aller Kurven durch einsetzende Deaktivierung zu beobachten. Mit steigendem Natriumgehalt fällt der initiale Umsatzanstieg flacher aus, bis er bei dem mit 96 % Na⁺ annähernd komplett ausgetauschten Zeolith kaum noch erkennbar ist. Die konstante Steigung der Kurven im weiteren Verlauf der Reaktion ist jeweils vergleichbar. Der maximale Umsatz nach sechs Stunden Reaktionszeit ist deutlich abhängig vom Austauschgrad der Zeolithe. Die Aktivität sinkt mit der Abnahme der Protonen im Zeolithgitter.

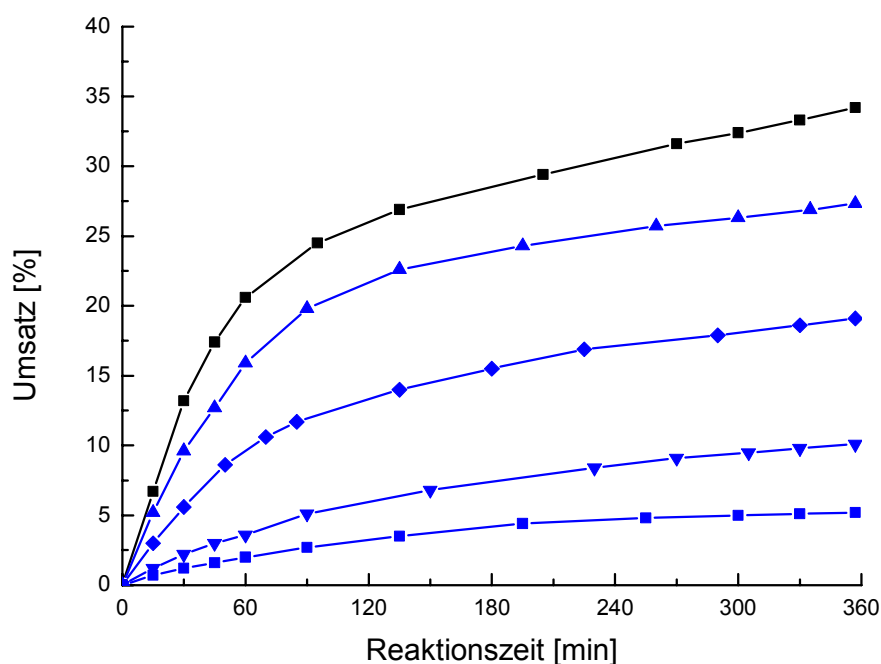


Abbildung 4.8: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta (schwarz, ■) und an mit Kalium modifizierten Beta-Zeolithen (blau, ▲ = 19 % K⁺, ◆ = 48 % K⁺, ▼ = 77 % K⁺, ■ = 96 % K⁺) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in Abbildung 4.8 für die Umsatz-Zeit-Kurven der mit Kaliumionen rückgetauschten Protonen des Zeolithen Beta.

Es ist ebenfalls zu Beginn ein starker Umsatzanstieg erkennbar, welcher nach etwa einer Stunde deutlich abflacht. Die maximalen Umsätze nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden nehmen wie beim Austausch mit Natriumionen mit steigendem Austauschgrad ab. Die Abhängigkeit des Umsatzes von der Menge der ausgetauschten Protonen im Zeolith ist in Abbildung 4.9 deutlich gemacht. Sie zeigt den maximalen Umsatz nach sechs Stunden für verschiedene Austauschgrade.

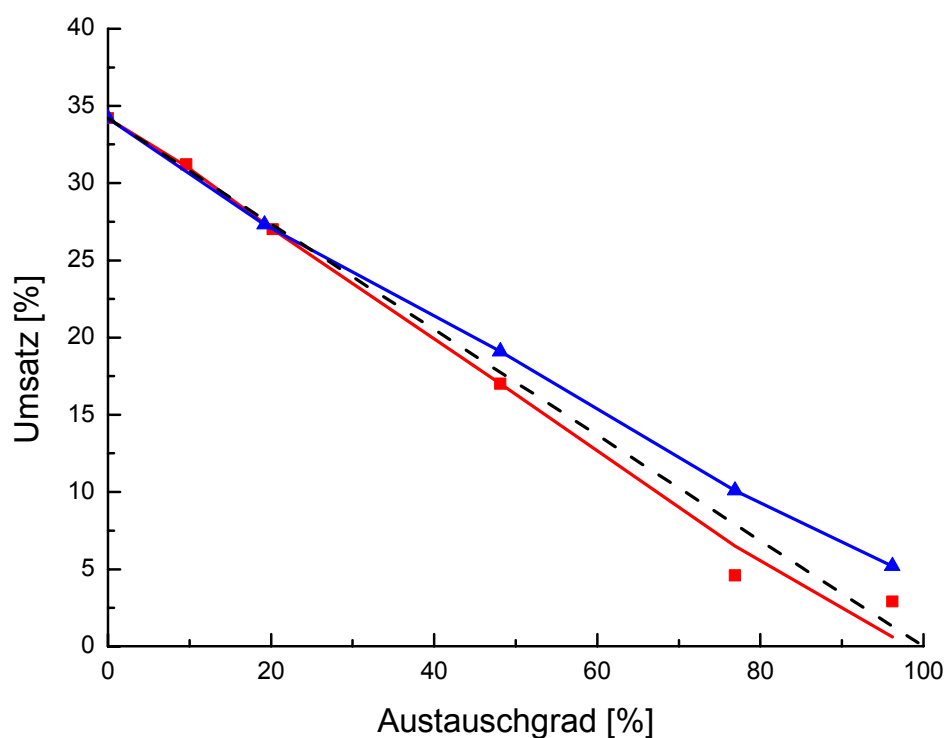


Abbildung 4.9: Abhängigkeit des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an modifizierten Beta-Zeolithen vom Austauschgrad der Protonen gegen Na⁺ (rot, ■) und K⁺ (blau, ▲) im Vergleich zum theoretischen Wert (schwarz, ---) (T = 469 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Das Diagramm zeigt, dass der maximale Umsatz nach sechs Stunden Reaktionszeit für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat linear mit dem Austauschgrad abfällt. Die gestrichelte schwarze Linie stellt den theoretischen

Umsatz dar, der zu erwarten wäre, wenn ausschließlich die Menge an rückgetauschten Protonen Einfluss auf den Rückgang des Umsatzes hat. Sie wurde auf Grundlage der im Zeolith theoretisch vorhandenen Anzahl brønstedsaurer Zentren ermittelt. Dabei wurde für einen Austauschgrad von 0 % der experimentell ermittelte Umsatz am nichtausgetauschten H-Beta Zeolith verwendet und für 100 % Austauschgrad, aufgrund fehlender aktiver Zentren, der Umsatz auf 0 % gesetzt.

Die experimentell erhaltenen Daten stimmen gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die leichte Divergenz bei hohen Austauschgraden ist vermutlich auf den erschwerten Austausch der letzten Protonen im Zeolith zurückzuführen. Die Ergebnisse in Abbildung 4.9 zeigen, dass jedes im Zeolith enthaltene brønstedsaure Zentrum in der Lage ist, die heterogen-katalysierte Fries-Umlagerung von Phenylacetat in gleicher Weise zu katalysieren. Bei der Umsetzung am Beta-Zeolith mit einem Austauschgrad von 96 % ist praktisch keine Aktivität mehr erkennbar. Abbildung 4.9 zeigt das eine direkte Abhängigkeit zwischen der Anzahl der brønstedsauren Zentren und dem erzielten Umsatz besteht. Die gute Übereinstimmung der experimentell erhaltenen Daten mit den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen legt den Schluss nahe, dass ausschließlich die Brønstedsäurezentren die katalytisch aktiven Zentren für die Fries-Umlagerung von Phenylacetat darstellen.

4.2.2 Austausch mit Erdalkalimetallkationen

Um die Frage zu klären, welchen Einfluss zweiwertige Kationen auf die Fries-Umlagerung besitzen, wurde der Ionenaustausch ebenfalls mit Calciumionen durchgeführt. Zu erwarten wäre in Bezug auf die aktiven Säurezentren eine dem Einfluss von Alkaliionen ähnliche Beeinflussung. Die Brønstedsäurezentren sollten mit steigender Kationenmenge im Zeolith abnehmen und die Lewisazidität aufgrund der geringen Lewisazidität der Kationen annähernd unverändert bleiben. Durch die zweifache Ionenladung der Calciumionen sollten zwei Protonen der Brønstedsäurezentren je eingebrachtem Calciumion ausgetauscht werden. Kazansky [69] beschreibt den Einbau zweiwärtiger Kationen anhand von Untersuchungen der Zeolithe ZSM-5 und Mordenit beim Austausch mit Co^{2+} , Zn^{2+} und Ni^{2+} -Ionen. Er unternahm H_2 -Adsorptions- und IR-Messungen und

stellte ein Modell des Einbaus vor. Danach werden die zweiwertigen Kationen in aluminiumreichen Zeolithen, d. h. mit zwei oder mehr Brønstedzentren in einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring, tatsächlich anstelle von zwei Protonen eingebaut und die partialen Ladungen direkt ausgeglichen. Bei siliziumreichen Zeolithen mit weit auseinanderliegenden Aluminiumtetraedern wird das Kation, nach Ansicht von Kazansky [69], ebenfalls gegen zwei Protonen ersetzt, jedoch wird es an einem einzelnen brønstedsauren Zentrum gebunden, wobei nur eine der beiden negativen Ladungen ausgeglichen wird. Es entsteht eine negative Ladung an einem Sauerstoffatom einer weiteren verbrückenden Silanolgruppe und eine einwertig positive Ladung am eingebauten Kation. Der Ausgleich der beiden Ladungen erfolgt über größere Distanz durch eine Delokalisierung der Ladung über das Zeolithgitter.

In Abbildung 4.10 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für calciumausgetauschte Beta-Zeolithe verschiedener Rücktauschgrade gezeigt.

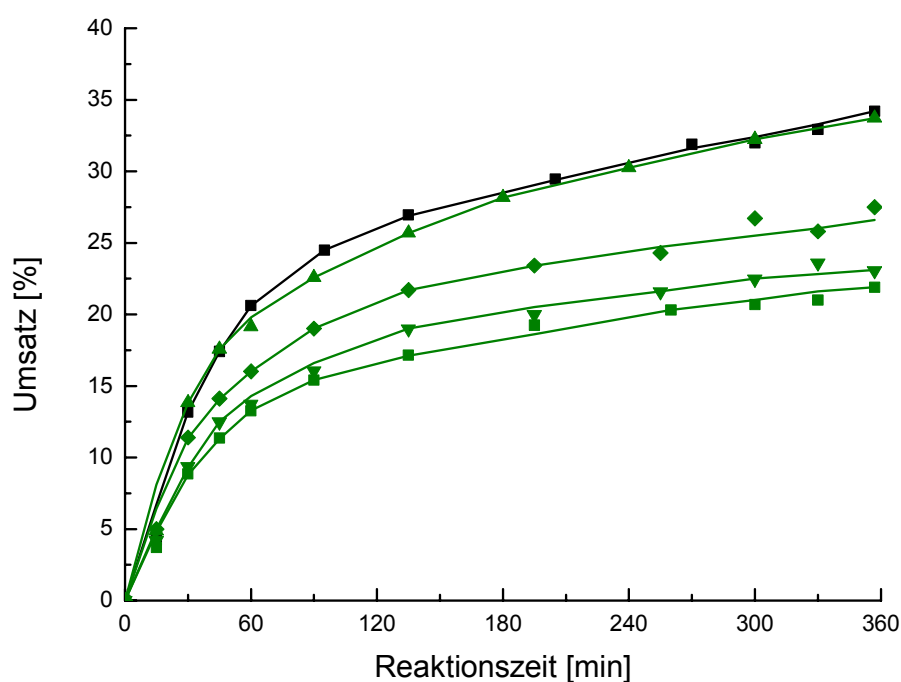


Abbildung 4.10: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am Zeolith H-Beta (schwarz, ■) und an mit Kalium modifizierten Beta-Zeolithen (grün, ▲ = 10 % Ca²⁺, ◆ = 53 % Ca²⁺, ▼ = 75 % Ca²⁺, ■ = 90 % Ca²⁺) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Die mit Calcium modifizierten Zeolithe zeigen in der Fries-Umlagerung über die Reaktionszeit von sechs Stunden einen ähnlichen Verlauf wie zuvor die mit Alkalimetallkationen ausgetauschten Katalysatoren - einen initialen Anstieg in den ersten 60 Minuten mit anschließender starker Desaktivierung. Im Vergleich zu den anderen modifizierten Katalystoren sind die mit Calcium ausgetauschten jedoch aktiver. Der Katalysator mit dem Restgehalt an Protonen von 10 % erzielte immer noch einen Umsatz von 20 %. Dies wird besonders deutlich in der in Abbildung 4.11 dargestellten Abhängigkeit des Umsatzes vom Austauschgrad. Die erzielten Umsätze sind höher als die für den jeweiligen Austauschgrad zu erwartenden Werten.

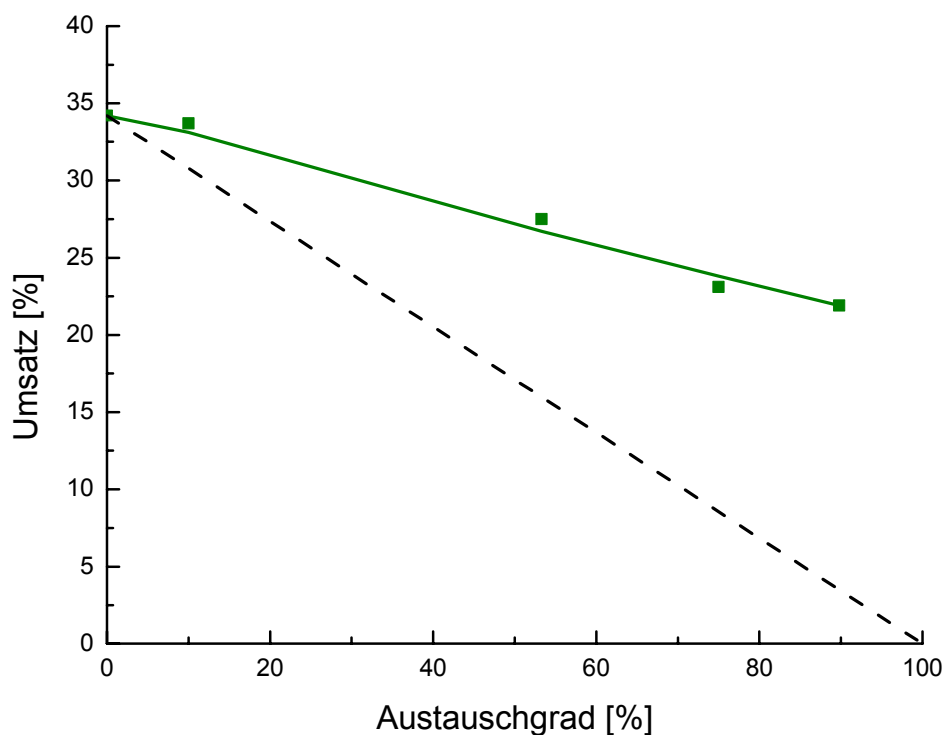


Abbildung 4.11: Abhängigkeit des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an modifizierten Beta-Zeolithen vom Austauschgrad der Protonen gegen Ca^{2+} (grün, ■) im Vergleich zum theoretischen Wert (schwarz, ---) ($T = 469 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol Phenylacetat}$; $2,0 \text{ g Beta}$).

Trotzdem ist die bei den Alkaliionen erhaltene lineare Abhängigkeit auch für die mit Calcium modifizierten Beta Zeolithe erkennbar. Anscheinend können nicht alle Calciumionen zum Rücktausch herangezogen werden, wodurch der

Ionenaustausch nicht mehr quantitativ verläuft. Dies ist möglicherweise bedingt durch eingeschränkte Diffusion der Kationen im Zeolithinneren aufgrund ihrer Größe. Zudem ist nicht wie beim Austausch gegen Alkaliionen eine hohe Triebkraft durch die Bildung von Wasser vorhanden, um einen der Einsatzmenge von Calciumionen entsprechenden Austauschgrad zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit wäre, entgegen der Auffassung von Kazansky [69], der Einbau der Calciumionen lediglich in einwertiger Form. Dementsprechend dürfte der effektive Austauschgrad niedriger sein, als der berechnete. Vergleicht man den Umsatz des zu 90 % zurückgetauschten CaH-Beta mit dem entsprechenden Umsatzwert im Umsatz-Austauschgrad-Diagramm der mit Alkaliionen modifizierten Zeolithe (Abbildung 4.9), so erhält man einen effektiven Austauschgrad von ca. 35 %. Eine genauere Bestimmung des Austauschgrades mittels temperaturprogrammierter Ammoniak Desorption war nicht möglich, da kein verwertbarer Zusammenhang zwischen der quantifizierten Menge desorbierten Ammoniaks und der Anzahl Brønsted-saurer Zentren erhalten werden konnte (vergleiche Abschnitt 4.3).

Durch Winkler [68] mittels Festkörperionenaustausch mit Natrium modifizierte Beta Zeolithe, wiesen eine bemerkenswert hohe Restaktivität auf. Der Grund könnte nach Ansicht des Autors in einer nicht quantitativ verlaufenden Austauschreaktion liegen.

4.2.3 Einfluss des Austauschgrades auf die Produktselektivitäten

Das Verhältnis der Produktselektivitäten $\frac{o\text{-HAP}}{p\text{-HAP} + p\text{-AAP}}$ der Fries-Umlagerung von Phenylacetat gibt Aufschluss über den Reaktionsweg. Das *o*-Hydroxyacetophenon wird nach dem zur Zeit angenommenen Mechanismus über einen *intramolekularen* Weg gebildet. Die *para*-Produkte, *p*-Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon, entstehen ausschließlich über ein zuvor adsorbiertes Acyliumion in einer *intermolekularen* Reaktion. Somit erhält man durch das *o*-/*p*-Verhältnis der Produkte einen Anhaltspunkt, über welchen Weg die Reaktion bevorzugt verläuft. In Abbildung 4.12 ist das *o*-/*p*-Verhältnis als Funktion des Austauschgrades gezeigt.

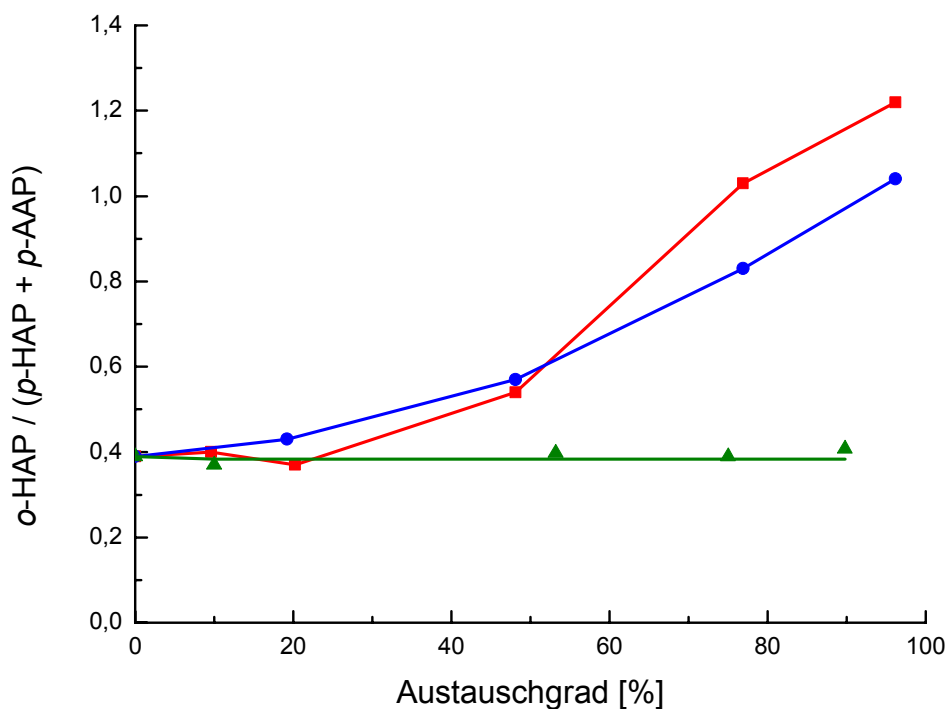


Abbildung 4.12: Selektivitätsverhältnis als Funktion des Austauschgrades in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an mit Natrium (rot, ■), Kalium (blau, ●) und Calcium (grün, ▲) modifizierten Beta-Zeolithen ($T = 469 \text{ K}$; $t = 360 \text{ min}$; $0,35 \text{ mol}$ Phenylacetat; $2,0 \text{ g}$ Beta).

Für die Umsetzung am H-Beta (0 % Austauschgrad) im soxhletbasierten Reaktorsystem ergibt sich ein Wert von etwa 0,4. Der *intermolekulare* Reaktionsweg ist also gegenüber dem *intramolekularen* Weg begünstigt. Dieser Wert verschiebt sich für Beta Zeolithe, bei denen der Rücktausch durch Alkaliionen stattfand, mit steigendem Austauschgrad zu höheren Werten. Bis ca. 20 % ist kaum ein Anstieg zu erkennen, im weiteren Verlauf steigt jedoch das *o-/p*-Verhältnis immer stärker an. Bei einem Austauschgrad von 96 % liegt dann, mit einem Wert um 1, in etwa eine Gleichberechtigung der beiden Reaktionswege vor.

Die Ergebnisse für die Calciummessreihe werden vermutlich durch den berechneten bzw. effektiven Austauschgrad verzerrt. Durch den möglicherweise nicht quantitativen Austausch der Protonen gegen Calciumkationen sind die effektiven Austauschgrade der modifizierten Katalysatoren sehr viel geringer, so dass der annähernd waagerechte Verlauf des Graphen in den Anfangsbereich fällt,

in dem die Steigung der anderen Messreihen ebenfalls nur leicht ansteigend verläuft.

Der Anstieg des *o*-/*p*-Verhältnisses mit steigendem Austauschgrad kann ein Einfluss des niedrigeren Maximalumsatzes sein. Der Umsatz nimmt entsprechend der Anzahl der brønstedsauren Zentren ab. Da Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon als primäre und die Hydroxyacetophenone scheinbar als sekundäre Produkte gebildet werden, verschiebt sich das *o*-/*p*-Verhältnis der Umlagerungsprodukte bei niedrigeren Umsätzen bedingt durch die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten. Trägt man die Selektivitäten der einzelnen Reaktionsprodukte gegen den Umsatz auf, sollten in diesem Fall die Kurven übereinander liegen und für gleiche Umsätze identische *o*-/*p*-Verhältnisse ergeben. Die Umsatz-Selektivitäts-Diagramme für Phenol, die Hydroxyacetophenone und *p*-Acetoxyacetophenon sind in Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.16 gezeigt.

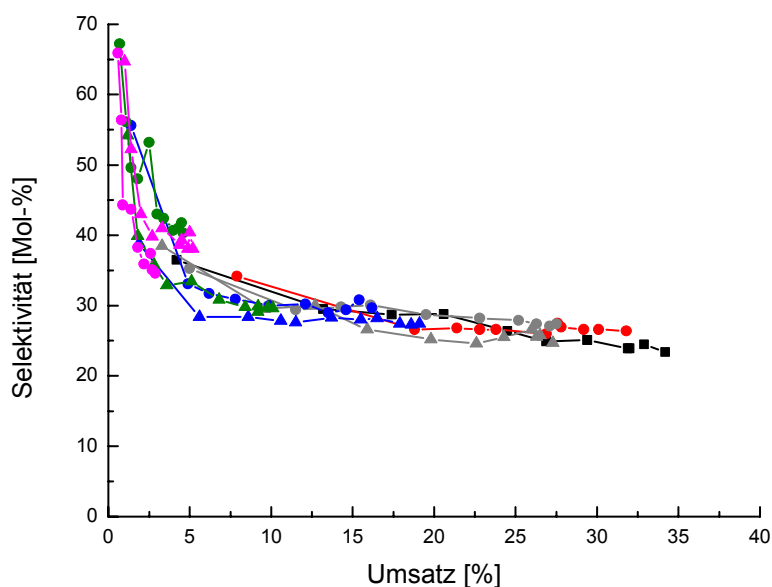


Abbildung 4.13: Selektivität von Phenol als Funktion des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta (schwarz, ■) und an natrium- (●) und kalium- (▲) modifizierten Beta Zeolithen (rot = 10 %, grau = 20 %, blau = 48 %, grün = 77 %, magenta = 96 %) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

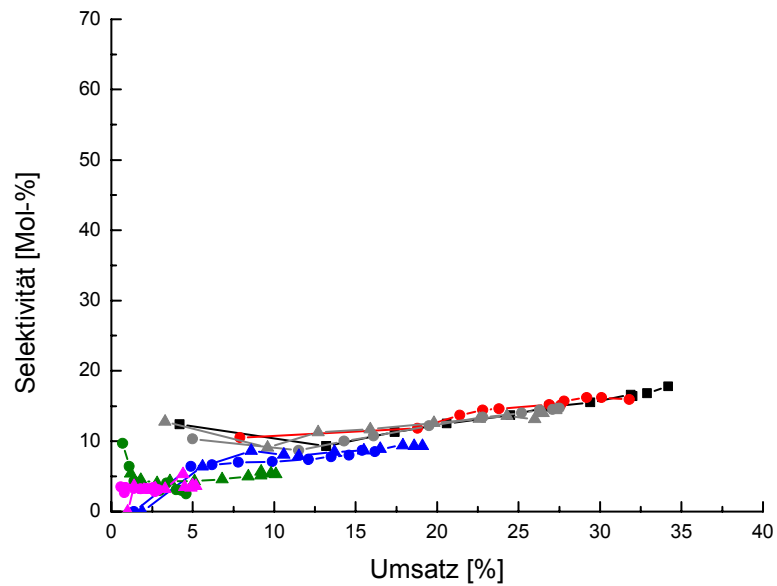


Abbildung 4.14: Selektivität von *p*-HAP als Funktion des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta (schwarz, ■) und an natrium- (●) und kalium- (▲) modifizierten Beta Zeolithen (rot = 10 %, grau = 20 %, blau = 48 %, grün = 77 %, magenta = 96 %) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

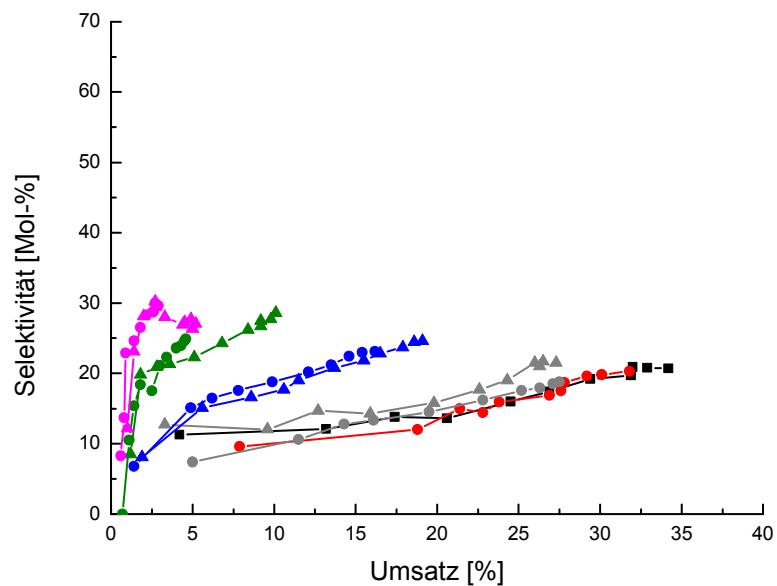


Abbildung 4.15: Selektivität von *o*-HAP als Funktion des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta (schwarz, ■) und an natrium- (●) und kalium- (▲) modifizierten Beta Zeolithen (rot = 10 %, grau = 20 %, blau = 48 %, grün = 77 %, magenta = 96 %) (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

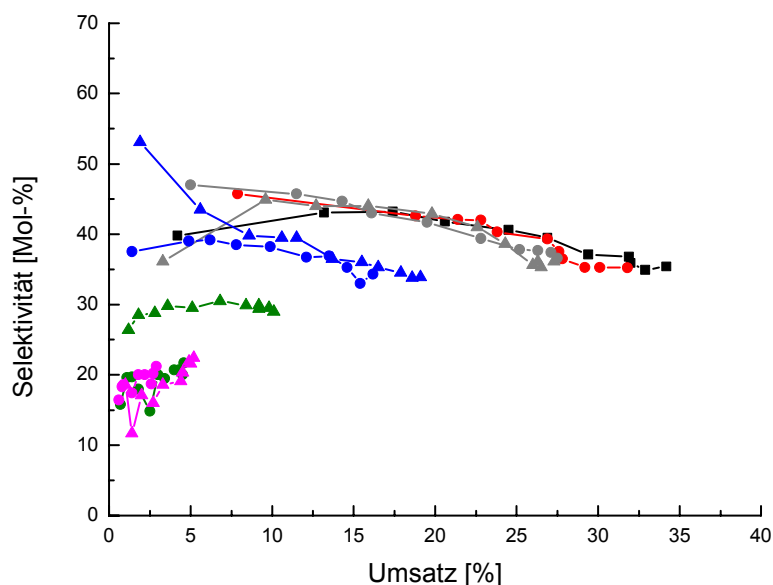


Abbildung 4.16: Selektivität von *p*-AAP als Funktion des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta (schwarz, ■) und an natrium- (●) und kalium- (▲) modifizierten Beta Zeolithen (rot = 10 %, grau = 20 %, blau = 48 %, grün = 77 %, magenta = 96 %) ($T = 469 \text{ K}$; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Die Diagramme für Phenol und *p*-Acetoxyacetophenon zeigen beide sehr hohe Anfangsselektivitäten, so dass diese Produkte als primäre Produkte anzusehen sind. Die mit zunehmendem Umsatz steigenden Selektivitäten von *o*- und *p*-Hydroxyacetophenon und die kleinen Anfangsselektivitäten lassen darauf schließen, dass die Hydroxyacetophenone als Sekundärprodukte auftreten.

Im Falle des Phenols und des *p*-Hydroxyacetophenons fallen die Selektivitäts-Umsatz-Kurven (Abbildung 4.13 und Abbildung 4.14) für die verschiedenen Austauschgrade zusammen. Das bedeutet, dass das Verhältnis dieser Produkte lediglich durch den Umsatzgrad beeinflusst wird. Bei Betrachtung der Diagramme für *o*-Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon (Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16) zeigt sich eine Aufspaltung der Graphen in vier verschiedene Gruppen. Die Gruppen lassen sich nach dem Austauschgrad des Katalysators einteilen. Die Graphen der Umsetzung an gering oder gar nicht ausgetauschten Zeolithen (0 % bis 20 %) bilden die erste Gruppe, dann folgen der Reihe nach die der Reaktion an höher rückgetauschten Beta Zeolithen mit 48 %, 77 % und 96 % Austauschgrad. Der Ionenaustausch beeinflusst danach die brønstedsauren

Zentren und reduziert dadurch den maximalen Umsatz nach sechs Stunden Reaktionszeit. Darüber hinaus kommt es aber anscheinend zu einem weiteren Einfluss auf den Reaktionsweg und die Produktverteilung durch den Austausch der Protonen. Dabei wird der *intramolekulare* Bildungsweg des *ortho*-Hydroxyacetophenons dem *intermolekularen* Weg der *para*-Produkte mit höherem Austauschgrad des Katalysators bevorzugt. Die Art des austauschenden Alkalikations hingegen scheint dabei unbedeutend zu sein, da Natrium- und Kaliumionen die selbe Aufspaltung zeigen.

Die Trennung in die verschiedenen Gruppen für das *o*-Hydroxyacetophenon ist in umgekehrter Weise im Diagramm für das *p*-Acetoxyacetophenon wiederzufinden. Die Diagramme der anderen beiden Produkte geben diese Gruppierungen nicht wieder. Es hat den Anschein, als würde die Bildung von *o*-HAP und *p*-AAP in direktem Zusammenhang stehen. Bei geringer Protonenkonzentration im Zeolith scheint die Bildung des *p*-Acetoxyacetophenons über den *intermolekularen* Reaktionsweg gehemmt zu sein. Die Reaktion läuft verstärkt über den *intramolekularen* Bildungsweg unter Bildung von *o*-Hydroxyacetophenon ab. Dagegen ist die Bildung des *p*-Acetoxyacetophenons an Katalysatoren hoher Protonenkonzentration erhöht, so dass die Umlagerung schneller über den *intermolekularen* Reaktionsweg abläuft.

4.3 Temperaturprogrammierte Ammoniak Desorption

Die temperaturprogrammierte Ammoniak Desorption (NH₃-TPD) bietet die Möglichkeit, die sauren Zentren eines Zeolithen zu charakterisieren und Informationen über die Anzahl und die Säurestärke zu erhalten. Zur Charakterisierung wird bei niedriger Temperatur Ammoniak über die Zeolithprobe gegeben, welches an den sauren Zentren adsorbiert wird. Anschließend wird zunächst der physisorbierte Ammoniak bei einer Temperatur von 393 K entfernt. Schließlich wird die Temperatur definiert angehoben und die desorbierende Menge des restlichen adsorbierten Ammoniaks detektiert. Anhand der Lage der Maxima lässt sich die Säurestärke abschätzen. Je größer die Säurestärke, desto weiter ist das Maximum in Richtung höherer Temperatur verschoben. Die Integration der Peakfläche ermöglicht die Bestimmung der desorbierten Menge Ammoniak und liefert für den Fall, dass jeweils ein

Ammoniakmolekül an einem Brønstedsäurezentrum chemisorbiert wird, Informationen über die Anzahl der aziden Zentren.

Abbildung 4.17 zeigt die TPD-Spektren von NaH-Beta Zeolithen verschiedener Austauschgrade im Vergleich mit einem Spektrum eines nicht modifizierten H-Beta.

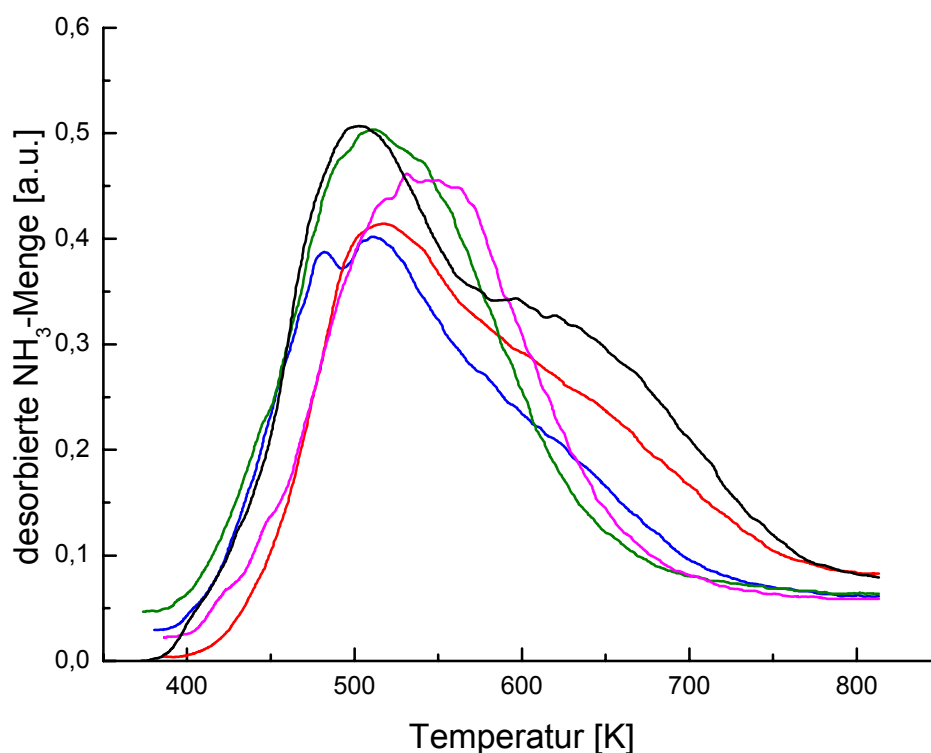


Abbildung 4.17: TPD-Spektren von Beta Zeolithen verschiedener Austauschgrade (schwarz = 0 % Na⁺; rot = 20 % Na⁺; blau = 48 % Na⁺; grün = 77 % Na⁺; magenta = 96 % Na⁺) (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 373 K).

Im Spektrum des unmodifizierten H-Beta ist ein stark ausgeprägtes Maximum bei 510 K und ein weniger stark ausgeprägtes Maximum zwischen 600 K und 650 K in Form einer Schulter zu erkennen, welches teilweise vom Maximum niedrigerer Temperatur überlagert wird. Der erste Peak ist vermutlich noch der Desorption restlichen physisorbierten Ammoniaks zuzuordnen, während das zweite Maximum die desorbierte Menge an chemisorbiertem NH₃ an brønstedaziden Zentren darstellt. Hedge *et al.* [70] untersuchten zwei verschiedene Zeolithe des Typs H-Beta mittels temperaturprogrammierter Ammoniak Desorption und

erhielten zwei Peakbereiche. Einen breiten Bereich um 473 K und einen kleineren Peak zwischen 653 K und 673 K. Der Niedertemperaturpeak wurde von ihnen schwach an Silanolgruppen gebundenem Ammoniak zugeordnet. Der zweite, bei höherer Temperatur liegende Bereich entspricht nach Ansicht der Autoren an Brønstedsäurezentren adsorbierten NH_3 -Molekülen. Heitling [51] führte TPD-Untersuchungen von H-Beta Zeolithen mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen durch. Die Ergebnisse zeigen ein unterschiedliches Verhalten. Für den Zeolith mit einem Si/Al-Verhältnis von 12,5 konnte ein ausgeprägtes Maximum bei 520 K beobachtet werden, welches bei Zeolithen höherer Si/Al-Verhältnisse gar nicht oder nur noch als schwache Schulter zu finden war. Ein weiterer Peak war in allen Fällen bei ca. 620 K zu erkennen. Die Peaks wurden ebenfalls zum einen schwach an Silanolgruppen adsorbiertem, bzw. zum anderen stärker an Brønstedzentren gebundenem Ammoniak zugeordnet.

Bei den in Abbildung 4.17 gezeigten Spektren ist deutlich erkennbar, dass die bei höherer Temperatur liegende Schulter mit steigendem Austauschgrad immer mehr abflacht, bis sie schließlich bei Austauschgraden von 77 % und 96 % nicht mehr zu finden ist. Dies zeigt die Reduzierung der Anzahl der Brønstedsäurezentren durch den Ionenaustausch. Die Menge der aktiven Zentren im Zeolith nimmt ab. Gleichzeitig kommt es mit ansteigendem Austauschgrad zur Ausbildung eines neuen Peaks bei etwa 550 K. Dieser fällt zu einem großen Teil mit dem bereits existierenden Niedertemperaturmaximum zusammen. Die Alkalikationen bilden ein neues Zentrum, welches vermutlich schwache Lewissäure-Eigenschaften besitzt und an dem Ammoniak schwach gebunden werden kann.

Zur Bestimmung der desorbierten Ammoniakmenge wurde die Gesamtpeakfläche über die Zeit integriert. Über eine Kalibrierkurve wurde die Menge Ammoniak bestimmt, die einer Flächeneinheit entspricht. Unter der Annahme, dass ein Ammoniakmolekül jeweils an einem brønstedsauren Zentrum absorbiert ist, kann über die desorbierte Menge des chemisorbierten Ammoniaks die Anzahl der Säurezentren abgeschätzt werden. Für verschiedene mit Natriumionen ausgetauschte Zeolithe sind in Abbildung 4.18 die über die Peakfläche bestimmten Protonenkonzentrationen gegen die über den Austauschgrad berechneten Werte gezeigt.

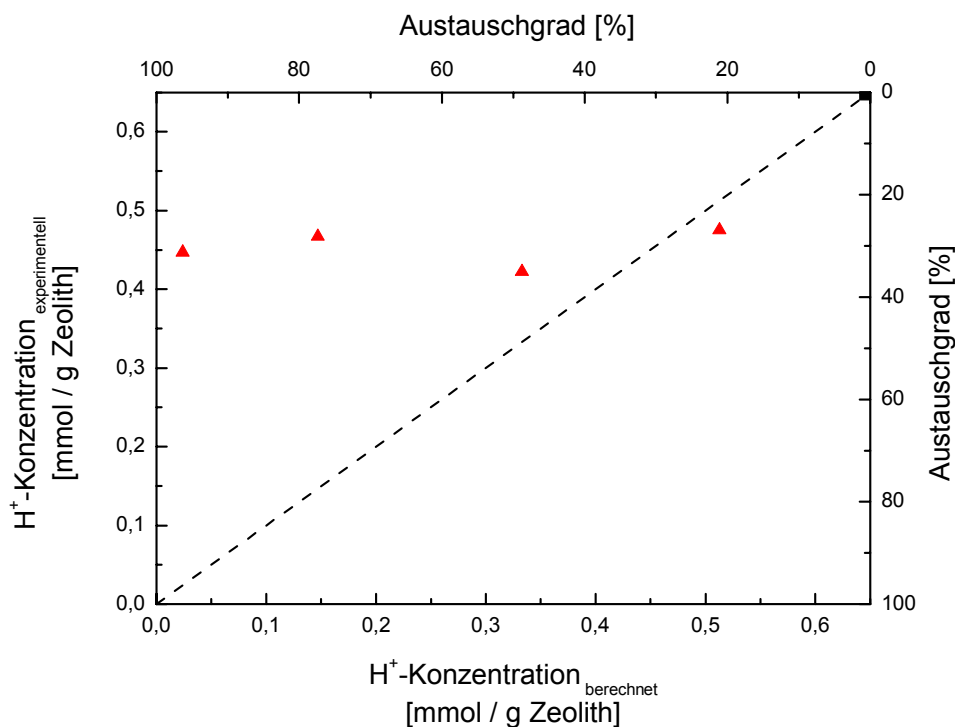


Abbildung 4.18: Vergleich der experimentell über TPD ermittelten H⁺-Konzentration mit der über den Austauschgrad berechneten H⁺-Konzentration und den theoretisch zu erwartenden Werten (---) (schwarz, ■ = H⁺; rot, ▲ = Na⁺) (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 373 K).

Aus dem Diagramm ist keine Korrelation zwischen den über die Fläche berechneten Konzentrationen und den Werten, die über den Austauschgrad ermittelt wurden, zu erkennen. Gerade die Konzentrationen der Zeolithe mit hohem Austauschgrad liegen weit über den zu erwartenden Ergebnissen, die durch die Diagonale dargestellt werden. Die Konzentrationen an Protonen, die für die ausgetauschten Zeolithe über die Peakfläche berechnet wurden, liegen alle im Bereich zwischen 0,4 mmol/g Zeolith und 0,5 mmol/g Zeolith, was einem Austauschgrad von ungefähr 30 % entspricht. Dies ist mit den erhaltenen Umsätzen der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an diesen Katalysatoren nicht vereinbar. Der Umsatz der Umlagerungsreaktion zeigt eine deutlich lineare Abhängigkeit vom Austauschgrad, der stöchiometrisch bei der Ionenaustauschreaktion eingestellt wurde. Hedge *et al.* [70] beschrieben ebenfalls, dass die ermittelte Gesamtmenge desorbierten Ammoniaks über dem, nach den aziden

Zentren, zu erwartenden Wert liegt. Sie begründen dies mit einem Restanteil Ammoniak, welcher an Zentren wie Silanolgruppen physisorbiert vorliegt. Die Peakfläche des bei höherer Temperatur gelegenen Maximums korreliert jedoch recht gut mit der Anzahl der sauren Zentren.

Demnach sollte ein Teil des bei niedriger Temperatur auftretenden Maximums noch physisorbiertem Ammoniak zugeschrieben werden. Auf dieser Grundlage wurde die Analysenmethode angepasst und in weiteren Versuchen die Desorption des physisorbierten Ammoniaks bei 473 K durchgeführt. Abbildung 4.19 zeigt die TPD-Spektren verschiedener mit Natrium- und Kaliumionen ausgetauschter Zeolithe.

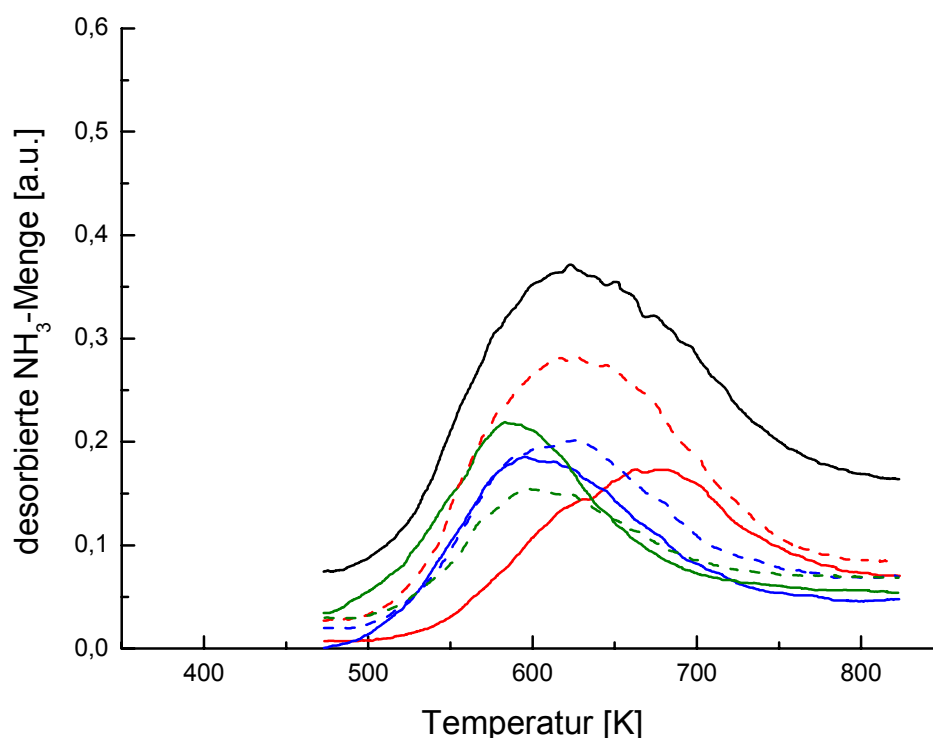


Abbildung 4.19: TPD-Spektren von Beta Zeolithen verschiedener Austauschgrade (Na^+ (—); K^+ (- - -); schwarz = 0 %; rot = 19 %; blau = 48 %; grün = 77 %) (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 473 K).

Wie zu erwarten, sind durch die höhere Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks die Niedertemperaturmaxima nicht mehr vorhanden, so dass nur noch ein einfaches Maximum bei höherer Temperatur erkennbar wird.

Sowohl für die natrium- als auch die kaliumausgetauschten Zeolithe sind die Peakverschiebungen zu niedrigerer Temperatur mit steigendem Austauschgrad erkennbar, die schon bei den zuvor gezeigten Spektren zu beobachten waren. Zudem sind starke Größenunterschiede der Peaks zwischen den einzelnen Spektren zu finden.

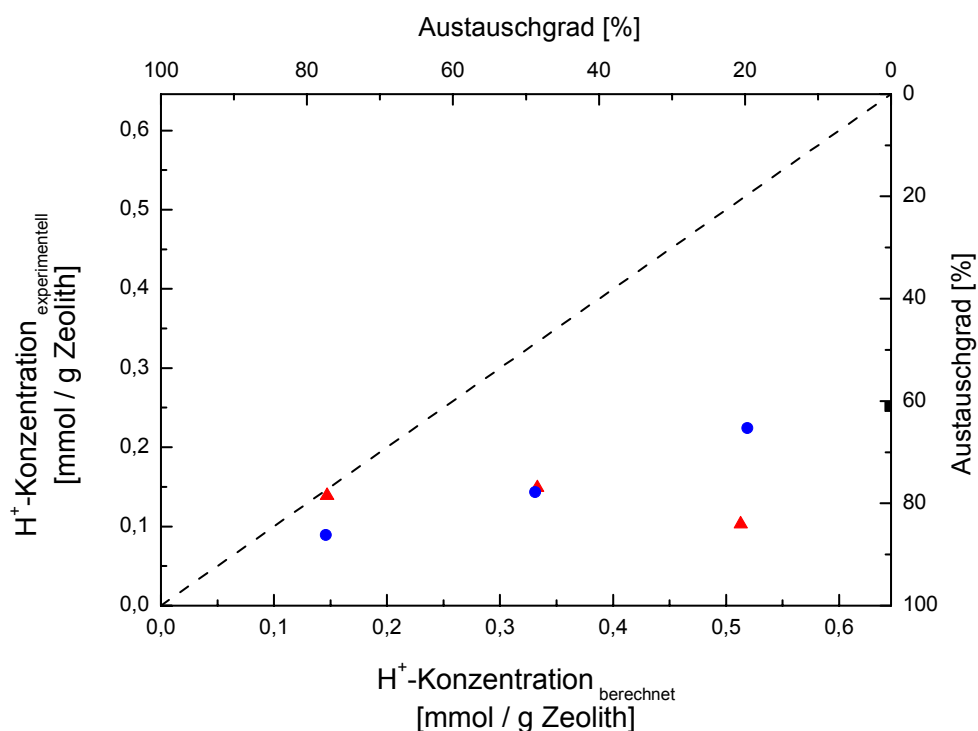


Abbildung 4.20: Vergleich der experimentell über TPD ermittelten H^+ -Konzentration mit der über den Austauschgrad berechneten H^+ -Konzentration und den theoretisch zu erwartenden Werten (---) (schwarz, ■ = H^+ ; rot, ▲ = Na^+ ; blau, ● = K^+) (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 473 K).

Auch mit der höheren Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks ist keine Übereinstimmung der beiden unterschiedlich ermittelten Protonenkonzentration zu sehen. Die aus den Peakflächen berechneten H^+ -Konzentrationen je Gramm Zeolith sind jeweils zu klein. Es besteht dazu noch ein großer Unterschied zwischen den natrium- und kaliummodifizierten Zeolithen. Während eine Linearität der Protonenkonzentration mit fallendem Austauschgrad der mit Kaliumionen ausgetauschten Katalysatoren erkennbar ist, kann ein sinnvoller

Zusammenhang für die natriummodifizierte Zeolithe nicht beobachtet werden. Vermutlich wird durch die erhöhte Desorptionstemperatur des physisorbierten NH_3 bereits eine jeweils unterschiedliche Menge chemisorbierten Ammoniaks entfernt, so dass die anschließend ermittelte Ammoniakmenge zu gering ist.

Yoo *et al.* [71] stellten bei TPD-Untersuchungen von Zeolithen des Typs Beta mit verschiedenen Si/Al-Verhältnissen fest, dass die desorbierte Menge an Ammoniak für Beta Zeolithe mit hohem Aluminiumanteil geringer ist, als die Menge, für den Fall, dass jedes Aluminiumzentrum mit Ammoniak besetzt wäre. Der Grund dafür ist nach den Autoren in der gehinderten Chemisorption von Probenmolekülen durch zuvor bereits adsorbierte, benachbarte Moleküle zu suchen. Selbst kleine adsorbierte Moleküle wie Ammoniak beeinflussen demnach die Chemisorption weiterer Ammoniakmoleküle in der Nachbarschaft.

Eine Quantifizierung der Brønstedsauren Zentren über die Gesamtpeakfläche ist mit den angewandten Methoden nach den erhaltenen Ergebnissen nicht sinnvoll.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit hatte den Einsatz von Zeolithen als heterogene Katalysatoren in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat zum Thema. Ziel war es die Frage des Einflusses der brønstedsauren Zentren als katalytisch aktive Zentren auf den Umsatz und die Produktselektivitäten zu klären. Dazu wurden durch Ionenaustausch verschiedene mit Alkali- und Erdalkalimetallen modifizierte Zeolithe hergestellt und in der Fries-Umlagerung eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit den Resultaten der Umsetzung am H-Beta verglichen. Zudem wurde untersucht, ob der positiv wirkende Lösungsmiteinfluss des Sulfolans, vom Rührkessel auf das soxhletbasierte Reaktorkonzept übertragen werden konnte. Mittels temperaturprogrammierter Ammoniak Desorption wurde ferner eine Charakterisierung der Veränderung der Säurestärke im Zeolith nach dem Ionenaustausch vorgenommen.

Zur Beurteilung des soxhletbasierten Reaktorkonzeptes wurden zunächst Vergleichsexperimente zum klassischen Rührkesselreaktor unternommen. Es zeigte sich eine deutlich gesteigerte Aktivität des Katalysators im soxhletähnlichen Reaktorsystem. Der erzielte Umsatz von 34 % überstieg den Vergleichswert aus dem Rührkessel um 44 %. Auch nach dem Abflachen der Umsatz-Zeit-Kurve war im soxhletbasierten Reaktorsystem eine erheblich größere Steigerung des Umsatzes gegenüber dem Vergleichsreaktor erkennbar. Es zeigt sich, dass die Kopplung von Fries-Umlagerung und gleichzeitiger Extraktion des Katalysators durch zurücklaufendes Kondensat die Desaktivierung des Zeolithen verlangsamt und somit den Umsatz positiv beeinflusst. Beim Vergleich der Produktselektivitäten ist für das soxhletbasierte Reaktorsystem eine leichte Verschiebung zum *ortho*-Produkt und eine deutlich geringere Menge an Phenol zu beobachten. Die Untersuchungen zum Lösungsmiteffekt des Sulfolans im soxhletbasierten Reaktor haben gezeigt, dass zwar ein positiver Einfluss, resultierend in höheren Umsätzen, auszumachen ist, dennoch konnten die Umsatz-Zeit-Verläufe nicht hinreichend reproduziert werden. Der Grund liegt hierbei vermutlich in stark schwankenden Anteilen des Sulfolans im Kondensatstrom.

Zur Beurteilung des Einflusses der Metallkationen in modifizierten Katalysatoren auf die Fries-Umlagerung von Phenylacetat wurden unterschiedlich stark ausgetauschte NaH-Beta, KH-Beta und CaH-Beta Zeolithe eingesetzt. Für die Umsetzung an den alkalimetallausgetauschten Katalysatoren zeigte der Umsatz eine lineare Abhängigkeit vom Austauschgrad. Zudem war eine direkte Proportionalität erkennbar, so dass der Umsatz entsprechend des steigenden Austauschgrades abfällt. Damit wird deutlich, dass die katalytisch aktiven Zentren im Zeolith die Brønstedsäurezentren sind. Ferner zeigt sich, dass die brønstedsauren Zentren jeweils die gleiche Aktivität auf die Fries-Umlagerung besitzen. Bei Betrachtung der Selektivitäts-Umsatz-Diagramme fiel für *o*-Hydroxyacetophenon und *p*-Acetoxyacetophenon eine Aufspaltung entsprechend des Austauschgrades auf, während Phenol und *p*-Hydroxyacetophenon diesen Effekt nicht aufwiesen. Es scheint eine Bevorzugung der Bildung von *o*-HAP bei hohen Austauschgraden gegenüber *p*-AAP zu geben, während bei niedrigen Austauschgraden *p*-AAP bevorzugt ist. Mit dem derzeit angenommenen Mechanismus ist dieser Zusammenhang bisher nicht ohne Weiteres zu erklären. Genauere Untersuchungen hierzu sollten folgen. Eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes vom Austauschgrad konnte auch für die CaH-Beta Zeolithe gezeigt werden. Der Ionenaustausch ist jedoch vermutlich nicht quantitativ verlaufen, so dass die erhaltenen Austauschgrade niedriger anzusetzen sind.

Anhand der temperaturprogrammierten Ammoniak Desorption konnte eine Peakverschiebung beobachtet werden. Mit zunehmendem Austauschgrad wurde ein neuer Peak sichtbar, der eine schwache Säurestärke aufweist und vermutlich an einem Lewiszentrum gebundenem Ammoniak zugeordnet werden kann. Dieses neue schwache Lewiszentrum entsteht durch die in den Zeolithen eingebrachten Metallkationen. Währenddessen ist eine Reduzierung des Peaks zu beobachten, der den Brønstedsäurezentren zuzuordnen ist. Eine Quantifizierung des desorbierten Ammoniaks erwies sich auch nach Erhöhung der Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks als nicht zweckmäßig. Eine Optimierung des Messprogramms sollte angestrebt werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- 2 Falbe, J., Regnitz, M. (Hrsg.), Römpp Chemie Lexikon, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- 3 Kroschwitz, J. I., Howe-Grant, M. (Hrsg.), Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4. Ed., Wiley, New York, 1995.
- 4 Cronstedt, A. F., Om en obekant bärg art, som kallas Zeolites. *Akad. Handl. Stockholm* 18 (1756), 120.
- 5 Baerlocher, C., Meier, W. M., Olson, D. H., Atlas of zeolite framework types. 5., überarb. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2001.
- 6 Weitkamp, J., Engelhardt, G., Ernst, S., Zeolithe – vielseitige mikroporöse Festkörper für Wissenschaft und Technik. *Dechema Jahresbericht* (1992), 8.
- 7 Thomas, J. M., Bell, R. G., Catlow, C. R. A., A synoptic guide to the structures of zeolitic and related solid catalysts, in: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Vol. 1, 286.
- 8 Hagen, J., Technische Katalyse: Eine Einführung. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- 9 Feijen, E. J. P., Martens, J. A., Jacobs, P. A., Hydrothermal zeolite synthesis, in: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Vol. 1, 311.
- 10 Wadlinger, R. L., Kerr, G. T., Rosinski, E. J. Catalytic composition of a crystalline zeolite. US 3.308.069, 1967, Mobil Oil Corp.
- 11 Newsam, J. M., Treacy, M. M. J., Koetsier, W. T., de Gruyter, C. B., Structural characterisation of zeolite Beta. *Proc. R. Soc. Lond. A* **420** (1988), 375.
- 12 Martens, J. A., Souverijns, W., Van Rhijn, W., Jacobs, P. A., Acidity and basicity in zeolites, in: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.), *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Vol. 1, 324.
- 13 Löwenstein, W., The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates. *Am. Mineral.* **39** (1954), 92.
- 14 Corma, A., Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* **95** (1995), 559.

- 15 Weisz, P. B., Molecular shape selective catalysis. *Pure Appl. Chem.* **52** (1980), 2091.
- 16 Csicsery, S. M., Shape-selective catalysis in zeolites. *Zeolites* **4** (1984), 202.
- 17 Derouane, E. G., Gabelica, Z., A novel effect of shape selectivity: Molecular traffic control in zeolite ZSM-5. *J. Catal.* **65** (1980), 486.
- 18 Puppe, L., Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chem. unserer Zeit* **20** (1086), 117.
- 19 Hölderich, W., Hesse, M., Näumann, F., Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen. *Angew. Chem.* **100** (1988), 232.
- 20 Venuto, P. B., Organic catalysis over zeolites: A perspective on reaction paths within micropores. *Micropor. Mater.* **2** (1994), 297.
- 21 Corma, A., Garcia, H., Organic reactions catalysed over solid acids. *Catal. Today* **38** (1997), 257.
- 22 Weitkamp, J., Puppe, L., Catalysis and Zeolites. Springer-Verlag, Berlin 1999.
- 23 Mavrodinova, V. P., Solid-state ion exchange in beta zeolites. I Alkaline chlorides / NH₄-β. *Micropor. Mater.* **24** (1998), 1.
- 24 Beyer, H. K., Karge, H. G., Borbely, G., Solid-state ion exchange in zeolites: Part I. Alkaline chlorides / ZSM-5. *Zeolites* **8** (1988), 79.
- 25 Fries, K., Finck, G., Über Homologe des Cumaranon und ihre Abkömmlinge. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41** (1908), 4271.
- 26 Henecka, H., Ketone durch Umlagerung von Carbonsäure-arylestern (Fries-Verschiebung), in Müller, E. (Hrsg.), *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*. 4., neubearb. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, Bd. 7/2a, 379.
- 27 Rosenmund, K. W., Schnurr, W., Über Acylwanderungen an Phenolen. *Liebigs Ann. Chem.* **460** (1928), 56.
- 28 D'Ans, J., Zimmer, H., Der Einfluß von Katalysatoren auf den Verlauf der Friesschen Reaktion. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **85** (1952), 585.
- 29 Hocking, M. B., 2-Hydroxyacetophenone via Fries rearrangement and related reactions: A comparative applied study. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **30** (1980), 626.
- 30 Martin, R., Uses of the Fries rearrangement for the preparation of hydroxyarylketones. *Org. Prep. Proc. Int.* **24** (1992), 369.
- 31 Norell, J. R., Organic reactions in liquid hydrogen fluoride. IV. The Fries rearrangement of aryl benzoates. *J. Org. Chem.* **38** (1973), 1924.
- 32 Behr, A., Ritter, W., Krause, W., Verfahren zur Herstellung von *o*-Hydroxyacetophenonderivaten. DE 197 36 905 (1998), Henkel KGaA.

- 33 Harjani, J. R., Nara, S. J. Salunkhe, M. M., Fries rearrangement in ionic melts. *Tetrahedron* **42** (2001), 1979.
- 34 Pouilloux, Y., Bodibo, J.-P., Neves, I., Gubelmann, M., Perot, G., Guisnet, M., Mechanism of phenylacetate transformation on zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **59** (1991), 513.
- 35 Neves, I., Ribeiro, F. R., Bodibo, J.-P., Pouilloux, Y., Gubelmann, M., Magnoux, P., Guisnet, M., Perot, G., Acylation of phenol and transformation of phenylacetate over zeolites. *9th Proc. Int. Zeolite Conf.* (1993), 543.
- 36 Jayat, F., Sabater Picot, M. J., Guisnet, M., Solvent effects in liquid phase Fries rearrangement of phenyl acetate over a HBEA zeolite. *Catal. Lett.* **41** (1996), 181.
- 37 Heitling, E., van Steen, E., Roessner, F., A new approach describing solvent effects on zeolite catalysed Fries rearrangement of phenyl acetate, in van Steen, E., Callanan, L. H., Claeys, M., *14th Proc. Int. Zeolite Conf.* ISBN 0-958-46636-X, Document Transformation Technologies, Cape Town, 2004, 2809.
- 38 Heitling, E., Roessner, F., van Steen, E., Origin of catalyst deactivation in Fries rearrangement of phenyl acetate over zeolite H-Beta. *J. Mol. Catal. A* **216** (2004), 61.
- 39 Pouilloux, Y., Gnep, N. S., Magnoux, P., Perot, G., Zeolite-catalyzed rearrangement of phenyl acetate. *J. Mol. Catal.* **40** (1987), 231.
- 40 Vogt, A., Kouwenhoven, H. W., Prins, R., Fries rearrangement over zeolitic catalysts. *Appl. Catal. A* **123** (1995), 37.
- 41 Cundy, C. S., Higgins, R., Kibby, S. A. M., Lowe, B. M., Paton, R. M., Para-selective Fries rearrangement of phenyl acetate in the presence of zeolite molecular sieves. *Tetrahedron Lett.* **30** (1989), 2281.
- 42 Harvey, G., Vogt, A., Kouwenhoven, H. W., Prins, R., Performance of zeolite beta in Friedel-Crafts reactions of functionalised aromatics. *9th Proc. Int. Zeolite Conf.* (1993), 363.
- 43 Heidekum, A., Harmer, M. A., Hölderich, W. F., Highly selective Fries rearrangement over zeolites and nafion in silica composite catalysts: A comparison. *J. Catal.* **176** (1998), 260.
- 44 Vogt, A. H. G., Kouwenhoven, H. W., Fries rearrangement of phenyl acetate over ZSM-5 based catalysts. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **57** (1992), 853.
- 45 Heitling, E., Rössner, F., Neue Reaktorkonzepte für die satzweise, heterogen-katalysierte Flüssigphasenumsetzung von Phenylacetat. *Chem. Ing. Tech.* **74** (2002), 1560.
- 46 Guisnet, M., Magnoux, P., Coking and deactivation of zeolites. Influence of the pore structure. *Appl. Catal.* **54** (1989), 1.

- 47 Derouane, E. G., Factors affecting the deactivation of zeolites by coking. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1985), 221.
- 48 Neves, I., Jayat, F., Magnoux, P., Perot, G., Ribeiro, F. R., Gubelmann, M., Guisnet, M., Acylation of phenol with acetic acid over a HZSM5 zeolite, reaction scheme. *J. Mol. Catal.* **93** (1994), 169.
- 49 Freese, U., Heinrich, F., Roessner, F., Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites. *Catal. Today* **49** (1999), 237.
- 50 Rohan, D., Canaff, C., Magnoux, P., Guisnet, M., Origin of the deactivation of HBEA zeolites during the acylation of phenol with phenylacetate. *J. Mol. Catal. A* **129** (1998), 69.
- 51 Heitling, E., Untersuchungen zur heterogen-katalysierten Fries-Umlagerung in der flüssigen Phase. Shaker, Aachen, 2004.
- 52 Bonati, M. L. M., Joyner, R. W., Paine, G. S., Stockenhuber, M., Adsorption studies of acylation reagents and products on zeolite Beta catalysts, in van Steen, E., Callanan, L. H., Claeys, M., *14th Proc. Int. Zeolite Conf.* ISBN 0-958-46636-X, Document Transformation Technologies, Cape Town, 2004, 2724.
- 53 Bonati, M. L. M., Joyner, R. W., Stockenhuber, M., A temperature programmed desorption study of the interaction of acetic anhydride with zeolite Beta (BEA). *Catal. Today* **81** (2003), 653.
- 54 Derouane, E. G., Dillon, C. J., Bethell, D., Derouane-Abd-Hamid, S. B., Zeolite catalysts as solid solvents in fine chemicals synthesis. 1. Catalyst deactivation in the Friedel-Crafts acetylation of anisole. *J. Catal.* **187** (1999), 209.
- 55 Derouane, E. G., Crehan, G., Dillon, C. J., Bethell, D., He, H., Derouane-Abd-Hamid, S. B., Zeolite catalysts as solid solvents in fine chemicals synthesis. 2. Competitive adsorption of the reactants and products in the Friedel-Crafts acetylations of anisole and toluene. *J. Catal.* **194** (2000), 410.
- 56 Jayat, F., Sabater Picot, M. J., Rohan, D., Guisnet, M., Acylation of aromatics over a HBEA Zeolite. Effect of solvent and of acylating agent. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **108** (1997), 91.
- 57 Gaare, K., Akporiaye, D., Modified zeolites as catalysts in the Friedel-Crafts acylation. *J. Mol. Catal. A* **109** (1996), 177.
- 58 Gauthier, C., Chiche, B., Finiels, A., Geneste, P., Influence of acidity in Friedel-Crafts acylation catalyzed by zeolites. *J. Mol. Catal.* **50** (1989), 219.
- 59 Subba Rao, Y. V., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A. V., An improved acylation of phenol over modified ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A* **133** (1995), L1.
- 60 Subba Rao, Y. V., Kulkarni, S. J., Subrahmanyam, M., Rama Rao, A. V., Highly selective Fries rearrangement over modified ZSM-5 catalysts. *Tetrahedron Lett.* **34** (1993), 7799.

- 61 Lee, E. F. T., Rees, L. V. C., Effect of calcinations on location and valency of lanthanum ions in zeolite Y. *Zeolites* **7** (1987), 143.
- 62 Wang, H., Zou, Y., Modified Beta zeolite as catalyst for Fries rearrangement reaction. *Catal. Lett.* **86** (2003), 163.
- 63 Chen, Y. S., Guisnet, M., Kern, M., Lemberon, J. L., Brønsted and Lewis acidity of cation-exchanged Y zeolites: Comparison between NaHY and KNaHY zeolites. *New J. Chem.* **11** (1987), 623.
- 64 Shen, J. P., Ma, J., Sun, T., Jiang, D. Z., Min, E. Z., The effects of alkali metal (Na^+ , K^+) on the exchange degree of H β zeolite and the catalytic properties of the alkalized zeolites. *Chin. J. Chem.* **13** (1995), 124.
- 65 Hesse, M., Meier, H., Zeeh, B., Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
- 66 Engelhardt, G., Solid-state NMR, in: Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J. (Hrsg.) *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, Vol. 2, 525.
- 67 Bourgeat-Lami, E., Massiani, P., Di Renzo, F., Espiau, P., Fajula, F., Des Courieres, T., Study of the state of aluminium in zeolite- β . *Appl. Catal.* **72** (1991), 139.
- 68 Winkler, A., Heterogen katalysierte Fries-Umlagerung, Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, 2000.
- 69 Kazansky, V. B., Localization of bivalent transition metal ions in high-silica zeolites with the very broad range of Si/Al ratios in the framework probed by low-temperature H_2 adsorption. *J. Catal.* **216** (2003), 192.
- 70 Hedge, S. G., Kumar, R., Bhat, R. N., Ratnasamy, P., Characterization of the acidity of zeolite Beta by Fti.r. spectroscopy and t.p.d. of NH_3 . *Zeolites* **9** (1989), 231.
- 71 Yoo, K., Smirniotis, P. G., The influence of Si/Al ratios of synthesized beta zeolites for the alkylation of isobutene with 2-butene. *Appl. Catal. A* **277** (2002), 171.

7 Anhang

7.1 Chemikalien

Tabelle 7.1: Bezugsquellen verwendeter Chemikalien.

Komponente	Hersteller
H-Beta, Pulver, templatfrei (Si/Al = 12,5)	Südchemie
Phenylacetat, 99 %	Aldrich
Natronlauge, 32 %	Fluka
Kaliumhydroxid	Herkunft unbekannt
Calciumnitrat Tetrahydrat, p.a.	Scharlau
Sulfolan, 99 %	Lancaster
1,2-Dichlorbenzol	Merck

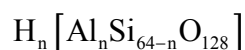
Tabelle 7.2: Siedepunkte des Reaktionssystems Phenylacetat und verwendeter Chemikalien.

Komponente	Siedetemperatur [K]
Phenylacetat	469
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	486 _{717 mm Hg}
<i>m</i> -Hydroxyacetophenon	569
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon	420 _{3 mm Hg}
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon	433 _{22 mm Hg}
Phenol	455
Sulfolan	377 _{0,2 mm Hg}
1,2-Dichlorbenzol	452

7.2 Zeolithe

Berechnung der Protonenkonzentration für Zeolith H-Beta:

Mit dem effektiven Si/Al-Verhältnis von 25 und der Summenformel



für Zeolith H-Beta ergibt sich $n = 2,46$.

Daraus folgt eine Molmasse von 3845,14 g/mol.

Die Protonenkonzentration berechnet sich dann zu

$$0,645 \text{ mmol } H^+/\text{g Zeolith.}$$

Beispielberechnung der Einsatzmenge von NaOH für NaH-Beta mit 20 % Na⁺:

Eine Menge von 10 g Zeolith, entspricht einer Protonenkonzentration von

6,45 mmol.

Für einen Austauschgrad von 20 %, bezogen auf die ausgetauschte Protonenmenge, müssen

$$6,45 \text{ mmol} \cdot 0,2 = 1,29 \text{ mmol}$$

gegen Protonen ersetzt werden. Bei einem Austausch mit einer 1,083 M NaOH entspricht das einer Einsatzmenge von

1,19 mL NaOH.

Tabelle 7.3: Einsatzmengen NaOH, Wassergehalte und H⁺-Konzentration der modifizierten Zeolithe (10,515 g H-Beta; Wassergehalt H-Beta 5,15 %; 1,083 M NaOH).

Austauschgrad [%]	Volumen NaOH [mL]	Wassergehalt [%]	H ⁺ -Konzentration [mmol/g Zeolith]
9,6	0,57	4,2	0,583
20,2	1,20	11,2	0,513
48,1	2,85	11,6	0,333
76,9	4,54	11,7	0,147
96,2	5,66	6,1	0,024

Tabelle 7.4: Einsatzmengen KOH, Wassergehalte und H⁺-Konzentration der modifizierten Zeolithe (10,773 g H-Beta; Wassergehalt H-Beta 7,73 %; 1,001 M KOH).

Austauschgrad [%]	Volumen KOH [mL]	Wassergehalt [%]	H ⁺ -Konzentration [mmol/g Zeolith]
19,2	1,24	11,5	0,519
48,1	3,10	5,2	0,331
76,9	4,97	5,3	0,146
96,2	6,21	4,9	0,024

Tabelle 7.5: Einsatzmengen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Wassergehalte und H^+ -Konzentration der modifizierten Zeolithe (10,773 g H-Beta; Wassergehalt H-Beta 7,73 %; 0,500 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$).

Austauschgrad [%]	Volumen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [mL]	Wassergehalt [%]	H^+ -Konzentration [mmol/g Zeolith]
9,6	0,62	6,4	0,583
53,3	3,44	5,9	0,299
75,0	4,84	7,4	0,160
89,8	5,80	5,6	0,065

7.3 Analytik

Tabelle 7.6: Parameter und Einstellungen des Perkin Elmer Autosystem Gaschromatographen.

Trärgas	H_2
Durchfluss	63 kPa
Detektor	FID
Detektortemperatur	603 K
Brenngase	H_2 / Luft
Vordruck H_2	2,5 bar
Durchfluss H_2	40 mL/min
Vordruck Luft	4,0 bar
Durchfluss Luft	430 mL/min
Make-Up Gas	-
Injektor	Split
Injektortemperatur	573 K
Kapillarsäule	HP-5
Säulenlänge	30 m
Säulendurchmesser	0,32 mm
Filmdicke	0,25 μm
Temperaturprogramm	313 K isotherm für 1,6 min, 40 K/min auf 373 K, 20 K/min auf 453 K, 453 K isotherm für 0,9 min, Gesamtzeit: 8 min
Probenmenge	0,4 μL

Tabelle 7.7: Retentionszeiten und Response Faktoren der Umlagerungsprodukte.

Komponente	Retentionszeit [min]	Response Faktor
Essigsäure	1,49	6,65
Phenol	4,26	1,17
Phenylacetat	4,85	1,00
<i>o</i> -Hydroxyacetophenon	5,55	1,00
<i>m</i> -Hydroxyacetophenon	6,98	1,13
<i>p</i> -Hydroxyacetophenon	7,44	1,15
<i>p</i> -Acetoxyacetophenon	7,63	0,95

7.4 Tabellen

Tabelle 7.8 zu Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5: Umsätze (in %) und Selektivitäten (in Mol-%) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im soxhletbasierten Reaktorsystem und im Rührkesselreaktor (T = 452 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g H-Beta).

Reaktorsystem	Umsatz	Phenol	<i>o</i> -HAP	<i>m</i> -HAP	<i>p</i> -HAP	<i>p</i> -AAP
soxhletbasiert	34,2	23,4	20,7	2,7	17,8	35,4
Rührkessel	19,7	35,7	14,8	1,0	16,1	32,5

Tabelle 7.9 zu Abbildung 3.2, Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4: Umsätze und *o/p*-Verhältnis der Produkte der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im soxhletbasierten Reaktorsystem und Umsätze im Rührkesselreaktor (T = 452 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g H-Beta).

soxhletbasiertes Reaktorsystem				Rührkessel		
Zeit [min]	Umsatz [%]	<i>o/p</i> - Verhältnis	Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]
0	0,0	0,00	0	0,0	0	0,7
15	4,2	0,22	15	4,9	15	7,1
30	13,2	0,23	30	13,1	30	13,0
45	17,4	0,25	45	16,6	45	13,8
60	20,6	0,25	60	19,4	60	15,1
95	24,5	0,29	90	22,5	90	16,7
135	26,9	0,32	135	25,8	150	17,2
205	29,4	0,37	195	28,3	210	17,9
270	31,9	0,37	265	30,3	255	19,0
300	32,0	0,40	325	31,7	300	18,4
330	32,9	0,40	360	32,6	330	18,8
360	34,2	0,39			360	20,2

Tabelle 7.10 zu Abbildung 4.6: Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat im soxhletbasierten Reaktorsystem in 40 mL Sulfolan (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g H-Beta).

Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]
0	0,0	0	0,0	0	0,0
10	0,6	15	0,1	15	0,7
20	6,1	25	12,2	30	13,2
35	13,7	45	24,7	45	19,3
45	18,2	90	39,7	60	24,2
60	23,5	135	45,3	105	31,7
120	32,9	195	48,9	165	37,1
180	43,1	255	53,6	225	41,4
240	48,6	300	55,9	285	42,3
300	53,8	330	57,8	305	44,8
360	60,5	360	61,0	360	45,6

Tabelle 7.11 zu Abbildung 4.7: Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an mit Natrium modifizierten Beta-Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

10 %		20 %		48 %		77 %		96 %	
Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz
[min]	[%]	[min]	[%]	[min]	[%]	[min]	[%]	[min]	[%]
0	0,0	0	0,4	0	0,0	0	0,0	0	0,0
15	7,9	15	6,4	15	2,4	15	0,7	15	0,3
40	18,0	30	11,5	35	4,9	30	1,1	30	0,6
60	21,4	45	14,7	45	6,2	45	1,5	45	0,8
75	23,1	60	16,7	60	7,8	60	1,8	60	1,0
90	24,1	90	19,5	90	9,9	95	2,5	90	1,4
135	26,4	150	22,8	135	12,1	135	3,0	135	1,8
180	28,0	235	25,2	180	13,5	180	3,6	195	2,2
240	29,0	270	25,9	240	15,0	210	3,8	255	2,6
300	30,2	300	26,2	300	15,9	270	4,3	300	2,7
330	30,7	330	26,7	330	16,2	315	4,5	330	2,8
360	31,2	360	27,0	360	16,4	360	4,6	360	2,9

Tabelle 7.12 zu Abbildung 4.8: Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an mit Kalium modifizierten Beta-Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

19 %		48 %		77 %		96 %	
Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz	Zeit	Umsatz
[min]	[%]	[min]	[%]	[min]	[%]	[min]	[%]
0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
15	5,2	15	3,0	15	1,2	15	0,7
30	9,6	30	5,6	30	2,2	30	1,2
45	12,7	50	8,6	45	3,0	45	1,6
60	15,9	70	10,6	60	3,6	60	2,0
90	19,8	85	11,7	90	5,1	90	2,7
135	22,6	135	14,0	150	6,8	135	3,5
195	24,3	180	15,5	230	8,4	195	4,4
260	25,7	225	16,9	270	9,1	255	4,8
300	26,3	290	17,9	305	9,5	300	5,0
335	26,9	330	18,6	330	9,8	330	5,1
360	27,3	360	19,1	360	10,1	360	5,2

Tabelle 7.13 zu Abbildung 4.10: Umsätze der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an mit Calcium modifizierten Beta-Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

10 %		53 %		75 %		90 %	
Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]	Zeit [min]	Umsatz [%]
0	0,0	0	0,0	0	0,0	0	0,0
15	4,8	15	5,0	15	4,2	15	3,7
30	13,8	30	11,4	30	9,3	30	8,8
45	17,6	45	14,1	45	12,5	45	11,3
60	19,1	60	16,0	60	13,7	60	13,3
90	22,6	90	19,0	90	16,1	90	15,4
135	25,7	135	21,7	135	19,0	135	17,1
180	28,2	195	23,4	195	20,0	195	19,2
240	30,2	255	24,3	255	21,6	260	20,3
300	32,2	300	26,7	300	22,5	300	20,7
360	33,7	330	25,8	330	23,6	330	21,0
		360	27,5	360	23,1	360	21,9

Tabelle 7.14 zu Abbildung 4.9 und Abbildung 4.11: Abhängigkeit des Umsatzes der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an modifizierten Beta-Zeolithen vom Austauschgrad (T = 469 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Natrium		Kalium		Calcium	
Austausch- grad [%]	Umsatz [%]	Austausch- grad [%]	Umsatz [%]	Austausch- grad [%]	Umsatz [%]
10	31,2	19	27,3	10	33,7
20	27,0	48	19,1	53	27,5
48	17,0	77	10,1	75	23,1
77	4,6	96	5,2	90	21,9
96	2,9				

Tabelle 7.15 zu Abbildung 4.12: Abhängigkeit des *o/p*-Verhältnisses der Produkte der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an modifizierten Beta-Zeolithen vom Austauschgrad (T = 469 K; t = 360 min; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

Natrium		Kalium		Calcium	
Austausch- grad [%]	<i>o/p</i> - Verhältnis	Austausch- grad [%]	<i>o/p</i> - Verhältnis	Austausch- grad [%]	<i>o/p</i> - Verhältnis
10	0,40	19	0,43	10	0,37
20	0,37	48	0,57	53	0,40
48	0,54	77	0,83	75	0,39
77	1,03	96	1,04	90	0,41
96	1,22				

Tabelle 7.16 zu Abbildung 4.13: Selektivität (S) von Phenol in Abhängigkeit des Umsatzes (X) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta und an modifizierten Beta Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

H-Beta		19 % K ⁺		48 % K ⁺		77 % K ⁺		96 % K ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
4,2	36,5	3,3	38,5	1,9	38,8	1,2	54,2	1,0	64,7
13,2	29,5	9,6	29,5	5,6	28,4	1,8	39,9	1,4	52,2
17,4	28,7	12,7	30,0	8,6	28,4	2,8	35,8	2,0	43,0
20,6	28,8	15,9	26,6	10,6	27,8	3,6	32,9	2,7	39,8
24,5	26,4	19,8	25,2	11,5	27,6	5,1	33,4	3,3	41,0
26,9	24,9	22,6	24,6	13,7	28,3	6,8	30,8	4,4	38,6
29,4	25,1	24,3	25,5	15,5	28,0	8,4	29,8	4,5	39,3
31,9	23,9	26,0	26,6	16,5	28,2	9,2	29,1	4,9	38,1
32,0	23,9	26,3	25,6	17,9	27,4	9,2	29,9	5,0	40,4
32,9	24,5	26,5	25,8	18,6	27,3	9,8	29,7	5,2	38,1
34,2	23,4	27,3	24,7	19,1	27,4	10,1	29,6		

10 % Na ⁺		20 % Na ⁺		48 % Na ⁺		77 % Na ⁺		96 % Na ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
7,9	34,2	5,0	35,3	1,4	55,6	0,7	67,2	0,6	65,9
18,8	26,6	11,5	29,4	4,9	33,1	1,1	56,1	0,8	56,4
21,4	26,8	14,3	29,8	6,2	31,7	1,4	49,6	0,9	44,3
22,8	26,6	16,1	30,1	7,8	30,9	1,8	48,0	1,4	43,7
23,8	26,6	19,5	28,7	9,9	30,0	2,5	53,2	1,8	38,3
26,9	26,0	22,8	28,2	12,1	30,2	3,0	43,0	2,2	35,9
27,6	27,5	25,2	27,9	13,5	29,0	3,4	42,4	2,6	37,4
27,8	26,9	26,3	27,4	14,6	29,4	4,0	40,7	2,7	35,1
29,2	26,6	27,1	27,1	15,4	30,8	4,3	41,0	2,9	34,6
30,1	26,6	27,5	27,4	16,2	29,7	4,5	41,8		
31,8	26,4					4,6	40,3		

Tabelle 7.17 zu Abbildung 4.14: Selektivität (S) von *p*-HAP in Abhängigkeit des Umsatzes (X) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta und an modifizierten Beta Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

H-Beta		19 % K ⁺		48 % K ⁺		77 % K ⁺		96 % K ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
4,2	12,4	3,3	12,8	1,9	0,0	1,2	5,4	1,0	0,0
13,2	9,3	9,6	9,1	5,6	6,4	1,8	4,5	1,4	3,6
17,4	11,3	12,7	11,3	8,6	8,6	2,8	4,0	2,0	3,1
20,6	12,5	15,9	11,7	10,6	8,1	3,6	4,3	2,7	3,3
24,5	13,7	19,8	12,6	11,5	7,9	5,1	4,3	3,3	3,2
26,9	14,9	22,6	13,2	13,7	8,5	6,8	4,6	4,4	5,3
29,4	15,5	24,3	13,6	15,5	8,7	8,4	5,0	4,5	3,5
31,9	16,6	26,0	13,1	16,5	8,9	9,2	5,7	4,9	3,4
32,0	16,4	26,3	14,0	17,9	9,4	9,2	5,1	5,0	3,7
32,9	16,8	26,5	14,0	18,6	9,3	9,8	5,4	5,2	3,6
34,2	17,8	27,3	14,4	19,1	9,3	10,1	5,3		

10 % Na ⁺		20 % Na ⁺		48 % Na ⁺		77 % Na ⁺		96 % Na ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
7,9	10,5	5,0	10,3	1,4	0,0	0,7	9,7	0,6	3,5
18,8	11,8	11,5	8,7	4,9	6,4	1,1	6,4	0,8	2,7
21,4	13,7	14,3	10,0	6,2	6,6	1,4	4,3	0,9	3,4
22,8	14,4	16,1	10,7	7,8	7,0	1,8	3,3	1,4	3,3
23,8	14,6	19,5	12,2	9,9	7,1	2,5	3,3	1,8	3,2
26,9	15,2	22,8	13,4	12,1	7,4	3,0	3,0	2,2	3,3
27,6	15,1	25,2	14,0	13,5	7,8	3,4	4,0	2,6	3,4
27,8	15,7	26,3	14,4	14,6	8,0	4,0	3,1	2,7	2,8
29,2	16,2	27,1	14,5	15,4	8,7	4,3	3,0	2,9	3,1
30,1	16,2	27,5	14,7	16,2	8,5	4,5	2,9		
31,8	15,9					4,6	2,5		

Tabelle 7.18 zu Abbildung 4.15: Selektivität (S) von *o*-HAP in Abhängigkeit des Umsatzes (X) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta und an modifizierten Beta Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

H-Beta		19 % K ⁺		48 % K ⁺		77 % K ⁺		96 % K ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
4,2	11,3	3,3	12,7	1,9	8,1	1,2	8,5	1,0	12,2
13,2	12,1	9,6	12,0	5,6	15,1	1,8	19,8	1,4	23,1
17,4	13,8	12,7	14,7	8,6	16,6	2,8	20,9	2,0	28,1
20,6	13,6	15,9	14,3	10,6	17,7	3,6	21,3	2,7	30,2
24,5	16,0	19,8	15,8	11,5	19,0	5,1	22,3	3,3	28,0
26,9	17,4	22,6	17,7	13,7	20,8	6,8	24,3	4,4	26,9
29,4	19,2	24,3	19,0	15,5	21,8	8,4	26,2	4,5	27,3
31,9	19,7	26,0	21,5	16,5	22,8	9,2	26,7	4,9	27,7
32,0	20,9	26,3	21,0	17,9	23,7	9,2	27,5	5,0	26,3
32,9	20,8	26,5	21,7	18,6	24,5	9,8	27,7	5,2	27,1
34,2	20,7	27,3	21,5	19,1	24,6	10,1	28,6		

10 % Na ⁺		20 % Na ⁺		48 % Na ⁺		77 % Na ⁺		96 % Na ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
7,9	9,6	5,0	7,4	1,4	6,8	0,7	0,0	0,6	8,3
18,8	12,0	11,5	10,6	4,9	15,1	1,1	10,5	0,8	13,7
21,4	15,0	14,3	12,8	6,2	16,5	1,4	15,4	0,9	22,9
22,8	14,4	16,1	13,3	7,8	17,6	1,8	18,4	1,4	24,6
23,8	15,9	19,5	14,5	9,9	18,8	2,5	17,5	1,8	26,5
26,9	16,9	22,8	16,2	12,1	20,2	3,0	21,1	2,2	28,3
27,6	17,5	25,2	17,6	13,5	21,2	3,4	22,3	2,6	28,7
27,8	18,7	26,3	17,9	14,6	22,4	4,0	23,6	2,7	30,0
29,2	19,6	27,1	18,5	15,4	23,0	4,3	23,9	2,9	29,6
30,1	19,8	27,5	18,8	16,2	23,1	4,5	24,6		
31,8	20,3					4,6	24,9		

Tabelle 7.19 zu Abbildung 4.16: Selektivität (S) von *p*-AAP in Abhängigkeit des Umsatzes (X) der Fries-Umlagerung von Phenylacetat an H-Beta und an modifizierten Beta Zeolithen (T = 469 K; 0,35 mol Phenylacetat; 2,0 g Beta).

H-Beta		19 % K ⁺		48 % K ⁺		77 % K ⁺		96 % K ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
4,2	39,8	3,3	36,1	1,9	53,1	1,2	26,4	1,0	18,6
13,2	43,1	9,6	44,9	5,6	43,5	1,8	28,5	1,4	11,7
17,4	43,2	12,7	44,0	8,6	39,8	2,8	28,8	2,0	17,1
20,6	41,8	15,9	44,0	10,6	39,5	3,6	29,8	2,7	16,0
24,5	40,6	19,8	42,9	11,5	39,5	5,1	29,5	3,3	18,6
26,9	39,5	22,6	41,0	13,7	36,5	6,8	30,5	4,4	19,1
29,4	37,1	24,3	38,6	15,5	36,0	8,4	29,9	4,5	20,3
31,9	36,8	26,0	35,6	16,5	35,3	9,2	29,9	4,9	21,9
32,0	35,9	26,3	36,1	17,9	34,5	9,2	29,4	5,0	21,6
32,9	34,9	26,5	35,3	18,6	33,8	9,8	29,5	5,2	22,4
34,2	35,4	27,3	36,1	19,1	33,9	10,1	29,0		

10 % Na ⁺		20 % Na ⁺		48 % Na ⁺		77 % Na ⁺		96 % Na ⁺	
X	S	X	S	X	S	X	S	X	S
7,9	45,7	5,0	47,0	1,4	37,5	0,7	15,8	0,6	16,4
18,8	42,6	11,5	45,7	4,9	39,0	1,1	19,6	0,8	18,3
21,4	42,1	14,3	44,7	6,2	39,2	1,4	19,7	0,9	18,6
22,8	42,0	16,1	43,0	7,8	38,5	1,8	18,0	1,4	17,4
23,8	40,3	19,5	41,7	9,9	38,2	2,5	14,8	1,8	20,0
26,9	39,3	22,8	39,4	12,1	36,7	3,0	20,0	2,2	20,0
27,6	37,5	25,2	37,8	13,5	36,9	3,4	19,5	2,6	18,7
27,8	36,5	26,3	37,7	14,6	35,3	4,0	20,7	2,7	20,2
29,2	35,3	27,1	37,4	15,4	33,0	4,3	20,7	2,9	21,2
30,1	35,3	27,5	36,6	16,2	34,3	4,5	20,0		
31,8	35,2					4,6	21,7		

Tabelle 7.20 zu Abbildung 4.18: Über Austauschgrad berechnete und mittels TPD experimentell ermittelte H⁺-Konzentration verschiedener modifizierter Zeolithe (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 373 K) (in mmol/g Zeolith).

Austauschgrad [%]	Natrium	
	berechnet	experimentell
0	0,645	0,646
20	0,513	0,475
48	0,333	0,422
77	0,147	0,467
96	0,024	0,447

Tabelle 7.21 zu Abbildung 4.20: Über Austauschgrad berechnete und mittels TPD experimentell ermittelte H^+ -Konzentration verschiedener modifizierter Zeolithe (Desorptionstemperatur des physisorbierten Ammoniaks = 473 K) (in mmol/g Zeolith).

Austauschgrad [%]	Natrium		Kalium	
	berechnet	experimentell	berechnet	experimentell
0	0,645	0,251	0,645	0,251
20	0,513	0,103	0,519	0,224
48	0,333	0,149	0,331	0,143
77	0,147	0,139	0,146	0,089

ERKLÄRUNG

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

Oldenburg, 17. September 2004

(Philipp Adryan)