

Präparative organische Chemie unter Verwendung einfach herzustellender Katalysatoren

A Simple Method for Preparation of Catalysts for Preparative Organic Chemistry

Friedrich Bölsing und Assadollah Hakim

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover

Z. Naturforsch. **33 b**, 632–635 (1978); eingegangen am 9. Februar 1978

Catalysts, Hydrogenation, Dehydrogenation, Dehydration

There are numerous simple chemical reactions in which reaction products arise, which compared with the materials at the outset, possess a considerably greater surface area. A significant example is the reaction of aluminium alcoholates with water. Reactions of this kind can, to a certain extent, be used as auxiliary reactions, in order to distribute other materials homogeneously. In the chosen example, a material dissolved beforehand in the alcoholate, e.g. a solution of a metal salt, would be transferred in the course of the distributing reaction into the newly-developing structure of the reaction product. In this publication the application of some catalysts thus prepared to some classical organic chemical reactions is described by way of example.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in einem anderen Zusammenhange über eine einfache Methode zur Verteilung von flüssigen Stoffen und flüssigen Lösungen fester oder flüssiger Stoffe im Verlaufe der Bildung großer Oberflächen durch chemische Reaktion berichtet und u. a. dargelegt, daß sich auf diesem Wege hochaktive Katalysatoren ohne besonderen Aufwand herstellen lassen [1].

Zwei kürzlich erschienene Arbeiten [2, 3], in denen ein von den Autoren ebenfalls nach diesem Prinzip hergestellter Katalysatortyp – offensichtlich in Unkenntnis unserer vorangegangenen Publikation – als „völlig neuartig“ gekennzeichnet wird, veranlassen uns, einige Teilergebnisse aus den laufenden Untersuchungen bezüglich der Anwendung derartiger Katalysatoren für präparative organisch-chemische Zwecke mitzuteilen [4].

1. Herstellung von Katalysatoren

Bei der Hydrolyse von Aluminiumalkoholaten entsteht neben dem zugehörigen Alkohol Aluminiumhydroxid, dessen spezifische Oberfläche gegenüber der des Ausgangsprodukts wesentlich vergrößert ist. Ein beispielsweise in dem bei Raumtemperatur flüssigen Aluminium-*sek.*butanolat vorab gelöster Stoff wird daher im Verlaufe der chemischen Reaktion des Alkoholats mit Wasser in die neu entstehende Oberfläche des Hydroxids über-

geführt und so optimal dispergiert. (Die spezifische Oberfläche eines aus Al-*sek.*-Butanolat hergestellten Al-Hydroxids wurde zu 600 m²/g bestimmt [5].) Es gibt zahlreiche chemische Reaktionen, die der Bedingung nach einer Oberflächenvergrößerung in dem eben dargelegten Sinne genügen und die daher für eine Verteilung auf chemischem Wege herangezogen werden können; von besonderer Bedeutung sind sehr einfach verlaufende Reaktionen des Typs $A + B \rightarrow C$, wie z. B. die Umsetzung von Calciumoxid mit Wasser zu Calciumhydroxid.

Es ist nicht erforderlich, daß die zu verteilenden Stoffe in derjenigen Ausgangsverbindung löslich sind, aus der das Reaktionsprodukt mit größerer Oberfläche auf direktem Wege gebildet wird. In dem Beispiel des flüssigen Al-Alkoholats führt eine Auflösung in dem Reaktionspartner Wasser zum gleichen Ergebnis, sofern die wäßrige Lösung in dem Alkoholat vorverteilt werden kann, bevor die Hydrolyse einsetzt [6].

Für Umsetzungen im Labormaßstab kann man die Zeitspanne, welche für die Vorverteilung zur Verfügung steht, dadurch verlängern, daß man einem der Reaktionspartner Verbindungen zusetzt, die das Anspringen der Reaktion verzögern. Dies trifft besonders auf die Umsetzungen mit Calciumoxid zu, das zu diesem Zwecke z. B. mit Methanol vorbehandelt wird. Der Alkohol kann aber auch dem Reaktionspartner Wasser zugegeben werden. Auch Ammoniak wirkt stark verzögernd; bei der Herstellung von Kupferkatalysatoren ist es deshalb häufig von Vorteil, eine Lösung des Tetraminkomplexes einzusetzen [7].

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Bölsing, Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover, Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover.

In der beschriebenen Weise lassen sich nicht nur reine Stoffe und Lösungen [8], sondern auch heterogene Stoffe verteilen, sofern die Komponenten jeweils für sich in der betreffenden verteilenden Reaktion verteilbar sind. Aber auch Ausgangsprodukte verschiedener Reaktionen lassen sich kombinieren, z. B. Al-Alkoholat und Calciumoxid. Schließlich ist es in manchen Fällen von Vorteil, zur Lösung eines zu verteilenden Stoffes die wäßrige Phase eines heterogenen Stoffes zu verwenden, z. B. eine Suspension feindisperser Kieselsäure in Kombination mit Al-Alkoholat oder CaO oder mit beiden.

Mit Hilfe dieser allgemein anwendbaren Methode lassen sich zahlreiche Katalysatorsysteme mit einem breiten Anwendungsbereich schnell und unproblematisch herstellen; einige Beispiele sind in Tab. I zusammengestellt. Die Katalysatoren können in der jeweils anfallenden Form direkt eingesetzt werden; d. h. ohne jede weitere Behandlung (Aktivierung).

2. Modellreaktionen

Zur grundsätzlichen Überprüfung der Verwendbarkeit der nach dieser Methode hergestellten Katalysatoren wurden einige klassische organisch-chemische Reaktionen herangezogen, für welche die für einen Vergleich erforderlichen Daten in der Literatur zugänglich waren; die Ergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt.

Alle Reaktionen wurden in einem Reaktionsrohr aus Chromstahl von 20 cm Länge und 3 mm Innendurchmesser (Vorsäule zum Fraktometer F 7 von Perkin-Elmer; Temperaturkonstanz $\pm 2^\circ\text{C}$) unter Konstanthaltung aller nicht angegebenen Parameter durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden unmittelbar nach der Reaktion, d. h. ohne irgendeine Zwischenbehandlung, in dem nachgeschalteten Gaschromatographen analysiert.

Tab. I. Herstellung von Katalysatoren durch verteilende Reaktion.

Typ	Metallsalz	Reaktionspartner	
		A	B
A	10 g Ni-Nitrat	41 g Al-sek.butanolat	9 g H ₂ O
B	10 g Cu-Acetat	56 g CaO	10 g H ₂ O + 11 g NH ₃ -Lösg. (25-proz.)
C	3 g Cu-Acetat	56 g CaO	50 g Kieselsäuresuspension (18-proz.) 5 g NH ₃ -Lösg. (25-proz.)
D	3 g Cu-Acetat	41 g Al-sek.butanolat	wie bei Typ C
E	2 g Cr-Nitrat 1 g Cu-Acetat	82 g Al-sek.butanolat	18 g H ₂ O
F	5 g bas. Cu-Carbonat	56 g CaO	25 g NH ₃ -Lösg. (25-proz.)

Tab. II. Modellreaktionen mit Hilfe der nach Tab. I hergestellten Katalysatoren.

Edukt	Produkt	Kat.-Typ	Kat.-Menge		Ausbeute [%]
			[g]	[°C]	
Benzol	Cyclohexan	A	0,2	150	100
Cyclopentadien	Cyclopentan	A	0,2	100	100
1-Propanol	Propionaldehyd	B	0,2	280	90
2-Propanol	Aceton	B	0,2	280	96
2-Propanol	Aceton	B	0,1	280	98
2-Propanol	Aceton	C	0,2	280	98
2-Propanol	Aceton	C	0,1	280	96
2-Propanol	Aceton	E	0,2	280	98
2-Propanol	Aceton	E	0,1	280	96
1-Butanol	Butyraldehyd	B	0,2	280	95
2-Butanol	Methyläthylketon	B	0,1	250	84
2-Propanol	Propylen	D	0,2	200	—
	Aceton				20
	2-Propanol				80
2-Propanol	Propylen	D	0,2	250	35
	Aceton				60
	2-Propanol				5
2-Propanol	Propylen	D	0,2	280	48
	Aceton				51
	2-Propanol				—
2-Propanol	Propylen	D	0,2	350	62
	Aceton				38
	2-Propanol				—

Im Falle der Dehydrierung des 2-Propanols zu Aceton haben wir für einen direkten Vergleich Untersuchungen mit einem von Kawamoto [9] optimierten Cu-Katalysator („reduced copper“) unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt (Tab. III).

3. Umsetzung im präparativen Maßstabe

Um die Brauchbarkeit der Methode für präparative Zwecke zu belegen, sind einige Umsetzungen im Labormaßstab ausgeführt worden. Die Reaktionsapparatur besteht aus einem Kontaktrohr aus

Tab. III. Dehydrierung von 2-Propanol mit einem durch verteilende Reaktion und einem konventionell hergestellten Katalysator.

Kat.-Menge (g) [10]	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Temp. (°C)	185	250	280	200	250	280	300	320
Ausbeute mit „reduced copper“	52	76	—	69	88	—	94	98
Ausbeute mit Typ B	—	96	98	47	96	96	—	—

Supremaxglas, dessen Länge 100 cm und dessen Durchmesser 20 mm beträgt. Es ist außen mit einer Heizwicklung versehen. Dieses Kontaktrohr wird mit der entsprechenden Menge des jeweiligen Katalysators locker gefüllt und auf einem 250 ml-Dreihalskolben angebracht, der sich in einem Heizbad befindet. (Für größere Ansätze läßt man die verteilende Reaktion in einem porösen Trägermaterial ablaufen.)

An das Kontaktrohr schließt sich über eine Brücke der Kühler an, der in eine Tiefkühlvorlage mündet. Das Heizbad wird auf eine Temperatur gebracht, die 50 °C über dem Siedepunkt des betreffenden Edukts liegt; das Kontaktrohr wird auf ca. 300 °C erhitzt und während der Reaktion auf dieser Tem-

peratur gehalten. Die Trägergaszufuhr regelt man so, daß 45 l Gas/h die Apparatur passieren. Ein mol des Edukts wird durch den Tropftrichter gleichmäßig innerhalb von 60 min zugetropft. Zur Aufarbeitung der Produkte wird das Destillat zunächst getrocknet und in einzelnen Fällen einer fraktionierten Destillation unterworfen.

Tab. IV. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der im präparativen Maßstab durchgeführten Reaktionen.

Edukt	Produkt	Kat.- Typ	Temp. [°C]	Ausb. [%]	Re- aktions- zeit je 100 g Edukt [min]
2-Propanol	Aceton	B	290	76	110
2-Butanol	Methyläthyl- keton	B	300	71	180
1-Propanol	Propional- dehyd	B	300	62	105
1-Butanol	Butyral- dehyd	B	300	63	160
1-Hexanal	Hexanol	B	300	52	170
Essigsäure	Aceton	B	350	62	100
Glycerin	Acrolein	E	320	60	120
Glycerin	Allylalkohol	F	350	60	120

- [1] F. Bölsing, E. Schiele u. L. W. Berens, Zement – Kalk – Gips **25**, 254 (1972).
- [2] G. E. E. Gardes, G. Pajonk u. S. J. Teichner, J. Catal. **33**, 145 (1974).
- [3] G. Pajonk, M. B. Taghani u. S. J. Teichner, Bull. Soc. Chem. **1975**, 983.
- [4] Teile aus der Dissertation A. Hakim, Technische Universität, Hannover 1976.
- [5] M. A. Vicarini, G. A. Nicolaon u. S. J. Teichner, Bull. Soc. Chem. **1969**, 1466.
- [6] Der Begriff Vorverteilung wird hier benutzt, um auch Übergänge zwischen Systemen mit einer Phase (Lösungen im weiteren Sinne) und mit mehreren Phasen allgemein beschreiben zu können. Ein zu verteilender Stoff ist dann und nur dann durch eine chemische Reaktion verteilt, wenn er verfahrensgemäß vorverteilt wurde, d. h. wenn seine „Konzentration“ in demselben Maße wie im Grenzfall einer Lösung in allen Volumenelementen des Gesamtsystems gleich ist, bevor die verteilende chemische Reaktion in nennenswertem Umfang einsetzt.
- Mit dieser Definition werden auch jene Fälle erfaßt, in denen der zu verteilende Stoff oder eine Lösung dieses Stoffes im Überschuß in bezug auf diejenigen Ausgangsverbindungen vorliegt, welche die neu entstehende Oberfläche direkt bilden, d. h. in denen die Ausgangsverbindungen, beispielsweise in Form einer Suspension, in dem zu

verteilenden Stoff oder dessen Lösung vorliegt. (Die Suspension muß folglich bis zur abgeschlossenen Verteilung – in der Regel auf mechanischem Weg – gleichförmig gehalten werden.)

- [7] In diesem Beispiel läßt sich die im Grunde trivial erscheinende Vorbedingung nach einer optimalen Vorverteilung eindrucksvoll demonstrieren: noch während der Zugabe der benötigten Menge einer wäßrigen Lösung eines Kupfersalzes zu Calciumoxid erfolgt in den mit der Lösung benetzten Bereichen die Umsetzung zu Calciumhydroxid. In der heftigen exothermen Reaktion verdampft ein erheblicher Teil des Wassers und geht für die Umsetzung des restlichen CaO verloren, ein weiterer Anteil bleibt zunächst im entstehenden Hydroxid adsorbiert.

Ein Teil des adsorbierten Wassers wird in der heißer werdenden Mischung später wieder frei verfügbar und für die nachfolgende Umsetzung einer äquivalenten Menge des bisher nicht abgereagerten Calciumoxids verbraucht. Es resultiert ein Gemisch aus mit dem Katalysator belegtem Calciumhydroxid, reinem Calciumhydroxid und unumgesetztem Calciumoxid. Durch Verreiben kann man die heterogene Mischung derart behandeln, daß sie dem Auge gleichförmig erscheint. Dennoch ist die Verteilung in hohem Maße unvollständig!

Durch Zugabe einer berechneten Menge einer ammoniakalischen wäßrigen Lösung des Kupfersal-

zes wird die verteilende Reaktion stark verzögert. Es ist ausreichend Zeit vorhanden, um die wäßrige Lösung gleichförmig in das Calciumoxid einziehen zu lassen; hierbei entsteht mit dem angegebenen Mengenverhältnis eine pastöse Dispersion, in der alle CaO-Partikeln gleichförmig mit der Lösung durchsetzt sind. Erst nach einer längeren Wartezeit setzt die Reaktion ein, und die halbflüssige Dispersion zerfällt zu einem staubtrockenen feinen Pulver, in dem der ohne jede weitere Behandlung gebrauchsfertige Katalysator nun gleichmäßig verteilt ist. Beide Proben unterscheiden sich naturgemäß in ihrer Aktivität als Katalysator ganz erheblich, denn nur im letzten Fall hat eine vollständige Verteilung durch chemische Reaktion stattgefunden.

[8] In Fällen, in denen ein wasserunlöslicher oder schwerlöslicher Stoff in so geringer Menge ver-

teilt werden soll, daß, selbst wenn es sich um einen flüssigen Stoff handelt, die erforderliche Vorverteilung auf mechanischem Wege (Rühren, Mahlen) nicht erreicht werden kann, verwendet man eine Lösung dieses Stoffes in einem indifferenten Lösungsmittel, wobei die Auswahl des Lösungsmittels dergestalt erfolgt, daß es entweder, ohne zu stören, in dem Umsetzungsprodukt verbleiben oder während der exothermen Reaktion, notfalls unter vermindertem Druck, zur Rückgewinnung abdestilliert werden kann.

[9] K. Kawamoto, Bull. Chem. Jpn. **34**, 161 (1961).

[10] Man beachte, daß zwar die eingesetzte Menge an Katalysator in beiden Fällen gleich ist, daß jedoch bei dem Katalysator nach Kawamoto reines Kupfer vorliegt, während der Kupferanteil in dem durch Verteilung hergestellten Katalysator wesentlich geringer ist.