



Studiengang Diplom-Chemie

Diplomarbeit

Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren

vorgelegt von Arne Kuhlmann

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

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

Oldenburg, den 31.10.2000

Für meinen lieben Papa

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2000 bis Oktober 2000 in der Arbeitsgruppe „Technische Chemie 2“ an der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Rößner angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. Rößner möchte ich mich für die Überlassung des Themas sowie die sehr gute Betreuung herzlich bedanken. Besonders hervorheben möchte ich seine ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Brehm danke ich für seine Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe danke ich für das außergewöhnlich gute Arbeitsklima und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Herrn Gerold Bruns möchte ich für seine Ideen, Hilfestellungen und die vielen anregenden Diskussionen beim Aufbau der Anlage sowie bei der Optimierung der Analytik danken.

Besonderer Dank gebührt meiner Mutter und meiner Oma, die durch ihre jahrelange moralische, finanzielle und materielle Unterstützung mein Studium erst möglich gemacht haben.

Bei meiner Freundin Wiebke Schneider bedanke ich mich für ihre große Unterstützung, die ich in jeder Hinsicht von ihr bekommen habe, und für ihr unendliches Verständnis, dass sie mir, insbesondere während der letzten Monate entgegengebracht hat.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Literaturübersicht	2
2.1 ALLGEMEINE ASPEKTE DER HETEROGENEN BASISCHEN KATALYSE	2
2.2 BILDUNG UND EIGENSCHAFTEN BASISCHER ZENTREN.....	3
2.3 CHARAKTERISIERUNG BASISCHER ZENTREN	5
2.3.1 Indikatormethoden.....	5
2.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD).....	6
2.3.3 Spektroskopische Methoden.....	7
2.3.4 Testreaktionen.....	9
2.3.5 Sonstige Verfahren.....	13
2.4 REAKTIONEN AN HETEROGENEN BASISCHEN KATALYSATOREN	13
2.4.1 Isomerisierung	13
2.4.2 Dehydrierung und Dehydratisierung.....	15
2.4.3 Sonstige Reaktionen.....	17
2.5 KATALYSATOREN FÜR DEHYDRATISIERUNGSREAKTIONEN	18
2.5.1 Elementoxide.....	18
2.5.2 Alumosilikate	21
2.5.3 Superbasische Katalysatoren.....	22
2.5.4 Nicht oxidische Katalysatoren.....	23
2.5.5 Hydrotalkite	23
3 Experimenteller Teil.....	25
3.1 AUFBAU DER ANLAGE.....	25
3.2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	28
3.3 ANALYTIK	33
3.3.1 Gerätespezifikationen und Trennbedingungen.....	33
3.3.2 Bestimmung der Responsefaktoren.....	35

4 Ergebnisse und Diskussion.....	41
4.1 ANALYSE DER PRODUKTE	41
4.2 BLINDVERSUCHE	44
4.3 KATALYSATOR SIRALOX 30/470	52
4.4 KATALYSATOR PURALOX SBA 150	55
4.5 KATALYSATOR PURALOX MG 30.....	57
4.5.1 Versuch bei konstanter Temperatur.....	57
4.5.2 Abhängigkeit von der Aktivierung	59
4.5.3 Langzeitversuch	62
4.5.4 Variation der Ofentemperatur bei Versuchsbeginn.....	63
4.5.5 Versuch mit dem ersten Verdampfer.....	65
4.6 KATALYSATOR Y34813	67
4.6.1 Versuch bei konstanter Temperatur.....	67
4.6.2 Messungen zur Reproduzierbarkeit	70
4.7 SEESAND	72
5 Zusammenfassung und Ausblick	74
6 Anhang.....	76
6.1 BESTIMMUNG DER RESPONSEFAKTOREN	76
6.2 MASSENSPEKTREN.....	78
6.3 DIAGRAMMDATEN.....	85
7 Literaturverzeichnis.....	103

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Oberflächenmodell von MgO nach Coluccia und Tench.	4
Abbildung 2. Oberflächenspezies von adsorbiertem CO ₂	7
Abbildung 3. Modell für an einem basischen Zentrum chemisorbiertes Pyrrol.	9
Abbildung 4. Reaktionswege von Methylbutinol in Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften.	10
Abbildung 5. Mechanismus der sauer katalysierten Umsetzung von Methylbutinol.	11
Abbildung 6. Mögliche Reaktionswege der Umsetzung von Methylbutinol an amphoteren Katalysatoren.	11
Abbildung 7. Mechanismus der basisch katalysierten Umsetzung von Methylbutinol.	12
Abbildung 8. Schema der Isomerisierung von 1-Buten.	14
Abbildung 9. Mechanismus für die Dehydratisierung von Alkoholen an Metalloxiden.	16
Abbildung 10. Modell der Oberfläche von γ -Al ₂ O ₃ nach Peri.	20
Abbildung 11. Schema der Anlage zur Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren.	27
Abbildung 12. Bild der Anlage zur Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren.	28
Abbildung 13. Bestimmung des absoluten Responsefaktors von 1,6-Hexandiol 5.	39
Abbildung 14. Übersicht über die gebildeten Produkte und mögliche Reaktionswege.	41
Abbildung 15. Strukturformen der identifizierten Kohlenwasserstoffe.	42
Abbildung 16. Aktivität des ersten, bei der Aktivierung heißen Verdampfers im Blindversuch.	44
Abbildung 17. Aktivität des ersten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.	46
Abbildung 18. Aktivität des zweiten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.	47

Abbildung 19. Fläche und Flächenanteil des Eduktpeaks im Blindversuch.	48
Abbildung 20. Flächen der Peaks in der Evolutionsphase.	49
Abbildung 21. Thermische Reaktivität des Edukts.	50
Abbildung 22. Aktivitäts-Zeit-Verhalten im Blindversuch bei Reaktionstemperatur.	52
Abbildung 23. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit SIRALOX 30/470 bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	53
Abbildung 24. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von SIRALOX 30/470 bei $T = 500\text{ °C}$	54
Abbildung 25. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX SBA 150 bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	55
Abbildung 26. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX SBA bei $T = 500\text{ °C}$. ..	56
Abbildung 27. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX MG 30 bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	57
Abbildung 28. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei $T = 500\text{ °C}$	58
Abbildung 29. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	60
Abbildung 30. Vergleich der Umsätze aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	61
Abbildung 31. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 im Langzeitversuch bei $T = 500\text{ °C}$ und Aktivierung nach Methode 3.	62
Abbildung 32. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei $T = 500\text{ °C}$ mit und ohne Temperaturrampe bei Versuchsbeginn.	64
Abbildung 33. Temperaturabhängigkeit der Aktivität von PURALOX MG 30 bei Verwendung des ersten Verdampfers.	66

Abbildung 34. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Versuch mit Y34813 und dem Blindversuch bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	67
Abbildung 35. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von Y34813 bei $T = 500\text{ °C}$	68
Abbildung 36. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von Y34813 bei $T = 500\text{ °C}$, Ergebnisse einer früheren Arbeit.....	69
Abbildung 37. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus drei identischen Versuchen mit Y34813 bei jeweils $T = 500\text{ °C}$	70
Abbildung 38. Reproduzierbarkeit der Messungen am Beispiel von drei identischen Messungen des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Y34813 bei $T = 500\text{ °C}$	71
Abbildung 39. Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Seesand bei $T = 500\text{ °C}$ mit dem im Blindversuch bei identischer Temperatur gemessenen Verhaltens.....	73
Abbildung 40. Vergleich des bei $t_R = 6,6\text{ min}$ gemessenen Massenspektrums von 5-Hexenal 6 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).....	78
Abbildung 41. Vergleich des bei $t_R = 6,7\text{ min}$ gemessenen Massenspektrums von Hexanal 12 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).....	79
Abbildung 42. Vergleich des bei $t_R = 7,1\text{ min}$ gemessenen Massenspektrums von Cyclopentancarboxaldehyd 7 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	79
Abbildung 43. Vergleich des bei $t_R = 9,7\text{ min}$ gemessenen Massenspektrums von 2-Oxepanon 8 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).....	80
Abbildung 44. Bei $t_R = 9,0\text{ min}$ gemessenes Massenspektrum der unbekanntes Substanz.	80
Abbildung 45. Bei $t_R = 7,6\text{ min}$ gemessenes Massenspektrum von 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13.	81

Abbildung 46. Charakteristische Peaks des Massenspektrums von 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13.....	81
Abbildung 47. Vergleich des bei $t_R = 4,4$ min gemessenen Massenspektrums von 2-Methyl-1-propen 14 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	82
Abbildung 48. Vergleich des bei $t_R = 4,8$ min gemessenen Massenspektrums von 2-Methyl-2-buten 15 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	82
Abbildung 49. Vergleich des bei $t_R = 5,7$ min gemessenen Massenspektrums von Benzol 16 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	83
Abbildung 50. Vergleich des bei $t_R = 6,6$ min gemessenen Massenspektrums von Toluol 17 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	83
Abbildung 51. Vergleich des bei $t_R = 7,5$ min gemessenen Massenspektrums von Xylol 18 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).	84

1 *Einleitung*

Die heterogene Katalyse ist ein interdisziplinäres Gebiet, das bereits sehr lange intensiv untersucht wird. Durch den Einsatz heterogener Katalysatoren in industriellen Prozessen können Energie und Rohstoffe eingespart werden, wodurch die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses erhöht werden kann. Manche Verfahren werden erst durch heterogene Katalyse möglich. Durch die zunehmenden Umweltschutzmaßnahmen und die dadurch bedingte Einführung des Autoabgaskatalysators ist das Thema Katalyse auch in das Blickfeld der Öffentlichkeit gerückt.

Die Bedeutung der Katalyse zeigt sich allein daran, dass 75 % aller industriellen Prozesse, bei den neuentwickelten Prozessen sind es sogar 90 %, mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt werden.¹

Die Bedeutung gilt sowohl für die Herstellung von Massenprodukten als auch für die Herstellung von Feinchemikalien. Ein Beispiel für eine heterogene katalysierte Herstellung von Feinchemikalien ist die in der Industrie durchgeführte Gasphasendehydratisierung von 1,6-Hexandiol zu 5-Hexen-1-ol an basischen Katalysatoren.

Da der Verwendung von basischen Katalysatoren immer größere Bedeutung zukommt, sollte diese Reaktion als Ausgangspunkt für die Untersuchungen zur Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren dienen. Aufbauend auf einer früheren Arbeit² sollte eine zur Untersuchung der Reaktion geeignete Anlage aufgebaut, optimiert und die früheren Ergebnisse zunächst reproduziert werden. Anschließend sollte das Verhalten verschiedener industrieller Katalysatoren untersucht werden.

2 Literaturübersicht

2.1 Allgemeine Aspekte der heterogenen basischen Katalyse

Viele chemische Reaktionen können mit Hilfe des Konzeptes der Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen verstanden werden. So können viele Reaktionsmechanismen von homogenen Reaktionen durch saure oder basische Katalyse erklärt werden. Als Beispiele seien die Hydrolyse von Carbonsäureestern, die Hydratisierung von Carbonylverbindungen und die Keto-Enol-Tautomerisierung genannt.³ Das Säure-Base-Konzept kann auch auf heterogene Systeme übertragen werden. In basisch katalysierten heterogenen Reaktionen reagiert der feste Katalysator als Base, der Reaktand aus der fluiden Phase reagiert als Säure.

Basische Katalysatoren reagieren in einem heterogenen Katalysezyklus, indem sie freie Elektronenpaare für die Wechselwirkung mit einer Lewis- oder Brønsted-Säure aus der fluiden Phase zur Verfügung stellen. Die basischen Zentren, an denen diese Wechselwirkung stattfindet, sind in der Regel Oberflächensauerstoffatome von Oxiden.⁴

Sauer katalysierte heterogene Reaktionen sind in der Vergangenheit deutlich besser untersucht worden als die basisch katalysierten. Saure heterogene Katalysatoren finden u. a. bei Crackprozessen in der Petrochemie breite Anwendung,⁴ so dass die Bildung acider Zentren entsprechend gut untersucht ist. Die basischen Katalysatoren wurden lange als inert angesehen und entsprechend wenig untersucht.

Es werden folgende Typen von heterogenen basischen Katalysatoren unterschieden:⁴

a) Einkomponenten-Metalloxide

- Erdalkalimetalloxide
- Alkalimetalloxide
- Oxide der seltenen Erden
- ThO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2

- b) Zeolithe
 - mit Alkaliionen ausgetauschte Zeolithe
 - Zeolithe mit Alkalimetalloxidpartikeln in den Poren
- c) Alkalimetallionen auf einem der aufgeführten Träger
 - auf Al_2O_3
 - auf SiO_2
 - auf Erdalkalimetallen
 - Alkalimetallionen und -hydroxide auf Al_2O_3
- d) Tonminerale
 - Hydrotalkit
 - Chrysotil
 - Sepiolith
- e) nicht oxidische Katalysatoren
 - Kaliumfluorid auf Aluminiumoxid
 - Lanthanimid und -nitrid auf Zeolith

Mit Ausnahme der unter e) aufgeführten nicht oxidischen Katalysatoren handelt es sich bei den aktiven Zentren der Katalysatoren immer um Oberflächen-Sauerstoffatome.⁴

2.2 Bildung und Eigenschaften basischer Zentren

Die katalytisch aktiven basischen Zentren werden durch Säuren blockiert. Dies sind in der Regel CO_2 sowie H_2O , in manchen Fällen auch O_2 , die auf der Oberfläche Carbonate, Hydroxide sowie Peroxide bilden. Die Wechselwirkungen mit der Oberfläche sind sehr stark, weshalb eine hohe Temperatur zur Desorption der Adsorbate erforderlich ist.

Erst wenn die Desorption erfolgt ist, können die Oberflächensauerstoffatome katalytisch aktiv werden. Im Fall von MgO als Katalysator kann bis zu einer Temperatur von 800 K die Desorption von CO_2 und H_2O beobachtet werden.⁴

Die Eigenschaften der Zentren hängen von der Vorbehandlung ab. Die Lage des auftretenden Aktivitätsmaximums eines Katalysators ist von der Vorbehandlungstemperatur und von der betrachteten Reaktion abhängig.⁴

Bei steigender Temperatur werden die Moleküle nach und nach desorbiert. Die Temperatur, bei der die Desorption erfolgt, ist abhängig von der Stärke der Bin-

dung zur Oberfläche. Aus diesem Grund haben die aktiven Zentren, die schon bei niedrigen Temperaturen wieder als freie Oberflächenplätze zur Verfügung stehen, andere Eigenschaften als die, die bei höheren Temperaturen freigegeben werden. Es kommt außerdem zur Reorganisation der Oberfläche, was sich aus der Verkleinerung der Oberfläche bei steigender Temperatur schließen lässt.⁴ Nach dem von Coluccia und Tench⁵ vorgeschlagenen Oberflächenmodell für MgO (Abbildung 1) existieren verschiedene Mg-O-Ionenpaare mit unterschiedlichen Koordinationszahlen auf der Oberfläche.

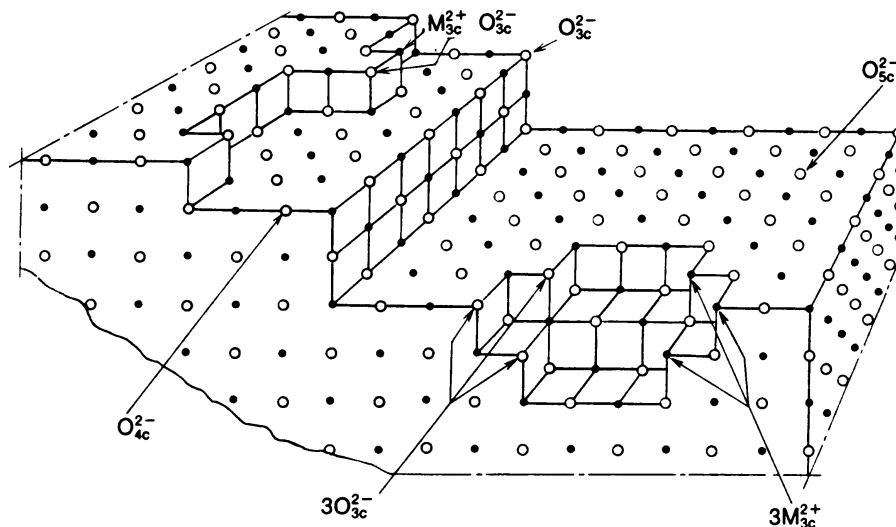


Abbildung 1. Oberflächenmodell von MgO nach Coluccia und Tench.⁵

An Ecken, Kanten oder Flächen mit Millerschen Indizes (100) existieren Ionenpaare mit niedrigen Koordinationszahlen. Zentren, die bei erhöhter Vorbehandlungstemperatur entstanden sind, haben andere Koordinationszahlen als die bei niedriger Vorbehandlungstemperatur entstandenen. Der genaue Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl eines aktiven Zentrums und seiner katalytischen Aktivität ist noch nicht geklärt.

Am stärksten ist die Adsorption von CO₂ an Ionenpaaren, die Ecken besetzen. Die Ionenpaare haben eine sehr niedrige Koordinationszahl. In Abbildung 1 sind diese Ionen mit dem Index „3c“ gekennzeichnet, sie sind dreifach koordiniert. Zur Erzeugung solcher Paare sind sehr hohe Temperaturen erforderlich. Gleichzeitig sind diese „Ecken“ sehr instabil und können sich bei hohen Temperaturen leicht neu organisieren, um die Koordinationszahl zu vergrößern. Diese Vorgänge ste-

hen in Konkurrenz zueinander, so dass es bei Erhöhung der Vorbehandlungstemperatur zu einem Maximum in der Aktivität kommt.

Ein ähnliches Modell wird für andere Metalloxide vermutet. Eine Ausnahme bilden die Oxide der seltenen Erden. Die größte Aktivität von La_2O_3 tritt bei unterschiedlichen Reaktionen immer bei einer Vorbehandlungstemperatur von 923 K auf. Dies lässt auf eine homogene Oberfläche schließen.⁴

2.3 Charakterisierung basischer Zentren

2.3.1 Indikatormethoden

Indikatoren für Säure-Base Reaktionen ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von der Stärke der Zentren auf der Oberfläche. Die Reaktion des Indikators BH mit dem aktiven Zentrum $\underline{\text{B}}$ wird mit dem in Gleichung (1) aufgeführten Gleichgewicht beschrieben.



Für die Stärke der Zentren H_- schlugen Paul und Long⁶ die in Gleichung (2) dargestellte Funktion vor.

$$H_- = pK_{BH} + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{BH}]} \quad (2)$$

Die Größen $[\text{BH}]$ bzw. $[\text{B}^-]$ bezeichnen die Konzentration des Indikators bzw. seiner konjugierten Base. Bei pK_{BH} handelt es sich um den negativen dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante des Indikators.

Als geeignete Methode zur Ermittlung der Anzahl der basischen Zentren hat sich die Titration mit Benzoesäure erwiesen. Dabei wird die Anzahl der Zentren ermittelt, die eine der Dissoziationskonstante des Indikators entsprechende Basenstärke haben. So ergibt sich für Magnesium- und Calciumoxid eine Basenstärke von $H_- = 26$.⁷

Durch eine chemische Reaktion, die nicht auf die Säure-Base-Wechselwirkungen zurückzuführen ist, kann es allerdings zur Entfärbung des Indikators kommen. Dadurch wird das Messergebnis verfälscht. Als weiteres Problem ist der lange Zeitraum bis zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes in

Lösung zu nennen. Außerdem kann es zur Auflösung des Katalysators kommen, wodurch neue Oberflächenzentren entstehen, so dass der erhaltene Wert deutlich zu hoch liegt.⁴

2.3.2 Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Desorption von CO₂

Die Desorption von CO₂ wird oft verwendet, um die Stärke und Anzahl basischer Zentren zu ermitteln. Die Stärke der Zentren korreliert mit der Desorptionstemperatur, die Anzahl ist aus der erhaltenen Peakfläche zu berechnen. Dabei ist es sehr schwierig, quantitative Ergebnisse zu erzielen. Oft werden qualitative Messungen durchgeführt, indem verschiedene Experimente unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Die Stärke der basischen Zentren in den Erdalkalimetalloxiden steigt in der Reihenfolge MgO, CaO, SrO, BaO. Die Anzahl der Zentren steigt in der Reihenfolge BaO, SrO, MgO, CaO.⁴

Desorption von H₂

Wasserstoff wird bei der Adsorption an MgO heterolytisch gespalten.⁴ Die temperaturprogrammierte Desorption von Wasserstoff gibt in Kombination mit anderen Methoden, wie z.B. der UV/VIS-Spektroskopie (Kapitel 2.3.3 „Spektroskopische Methoden“, siehe Seite 7), Informationen über die Koordinationssphäre der Oberflächenionen. So sind auch Informationen über die Anzahl der Zentren einer bestimmten Koordinationssphäre zugänglich.

Die erhaltenen Informationen beziehen sich immer auf ein Ionenpaar, da die Wasserstoffmoleküle heterolytisch gespalten werden, so dass Protonen und Hydridionen adsorbiert werden. Die nach der Adsorption auf der Oberfläche von MgO vorhandenen O-H und Mg-H Bindungen lassen sich durch IR-Spektroskopie nachweisen.⁵

2.3.3 Spektroskopische Methoden

UV/VIS-Spektroskopie

Durch die Einstrahlung von ultraviolettem Licht ($h\nu$) wird bei MgO ein Elektronenübergang angeregt, der sich durch Gleichung (3) beschreiben lässt.⁴



So können mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie Informationen über die Elektronenübergänge und daraus Informationen zur Koordinationssphäre der Oberflächenatome gewonnen werden.

MgO mit großer Oberfläche absorbiert UV-Licht und emittiert Lumineszenz. Ein MgO Einkristall zeigt diese Eigenschaft nicht. Es ist mit dieser Methode nur mit großem Aufwand möglich, die Anzahl der Zentren einer bestimmten Koordinationssphäre zu zählen.⁴

IR-Spektroskopie

CO₂ geht eine sehr starke Wechselwirkung mit den basischen Zentren der Oberfläche ein. Die Bindungsstärken können IR-spektroskopisch gemessen werden, so dass Rückschlüsse auf den Bindungszustand möglich sind.

CO₂ wird in verschiedenen Formen an der Oberfläche adsorbiert.⁸ Diese sind in Abbildung 2 dargestellt.

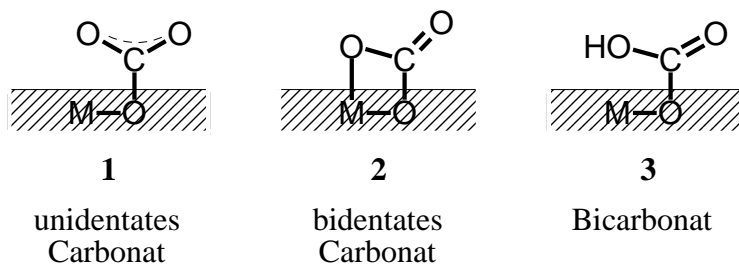


Abbildung 2. Oberflächenspezies von adsorbiertem CO₂.⁸

Bei starken Zentren tritt unidentates Carbonat **1** auf, bei Zentren mittlerer Basenstärke bidentates Carbonat **2** und bei schwachen Zentren Bicarbonat **3**, wobei zur Bildung der letztgenannten Spezies zusätzlich Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vorhanden sein müssen.

An der Bildung des bidentaten Carbonats **2** ist demnach auch ein Metallion beteiligt. Die basischen Eigenschaften lassen sich deshalb auch auf die vorhandenen Metallatome zurückführen und nicht allein auf die Oberflächensauerstoffatome.

Die IR-Banden der drei verschiedenen Spezies sind in Tabelle 1 dargestellt.⁹ Bidentates Carbonat **2** erscheint mehrfach, was auf die Beteiligung unterschiedlicher Oberflächensauerstoffatome zurückzuführen ist. Die Form, in der CO₂ an die Oberfläche gebunden wird, bleibt dabei gleich, obwohl sich die Stärke der Bindung und somit die Wellenzahl ändert.

Tabelle 1. Adsorptionsbanden von CO₂ an MgO.⁹

Oberflächenspezies	Wellenzahl in cm ⁻¹
Bicarbonat 3	1705, 1405, 1220
bidentates Carbonat 2	1675 (1650), 1305 (1327)
bidentates Carbonat 2	1635, 1370
bidentates Carbonat 2	1620, 1270
unidentates Carbonat 1	1530

Die auftretenden Formen sind bei MgO auch vom Bedeckungsgrad abhängig.¹⁰ Bei hoher Bedeckung liegt hauptsächlich unidentates Carbonat **1** vor. Bei geringeren Bedeckungen hingegen dominiert bidentates Carbonat **2**. Im Gegensatz dazu tritt bei CaO unabhängig vom Bedeckungsgrad bei Raumtemperatur (RT) die unidentate Form **1** auf. Erst bei höherer Temperatur findet sich auch bidentates Carbonat **2**.

Bei einer weiteren IR-spektroskopischen Methode wird Pyrrol als Probenmolekül verwendet. Die IR-Bande, die der N-H-Streckschwingung zugerechnet wird, verschiebt sich aufgrund der abnehmenden Bindungsordnung in Richtung kleinerer Wellenzahlen, wenn das Proton in Wechselwirkung mit einem basischen Zentrum tritt. Ein Modell dieser Wechselwirkung ist in Abbildung 3 dargestellt.⁴

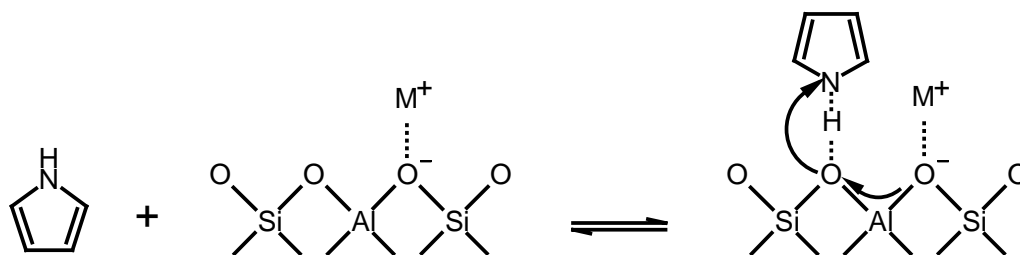


Abbildung 3. Modell für an einem basischen Zentrum chemisorbiertes Pyrrol.⁴

2.3.4 Testreaktionen

Eine wichtige Methode zur Charakterisierung von basischen Katalysatoren ist die Durchführung von Testreaktionen. Dazu wird ein geeignetes Testreagenz am Katalysator zur Reaktion gebracht. Aus der Produktverteilung lassen sich dann Rückschlüsse auf die Eigenschaften der basischen Zentren ziehen. Als Testreagenzien werden in der Literatur häufig 2-Propanol, 2-Butanol und 2-Methyl-3-butan-2-ol verwendet.

2-Propanol

Ai¹¹ schlug die Verwendung von 2-Propanol als Testreagenz vor. Bei der Reaktion von 2-Propanol an sauren oder basischen Katalysatoren gibt es drei verschiedene Reaktionswege mit unterschiedlichen Produkten:¹²

- bei intramolekularer Dehydratisierung entstehen Propen und Wasser
- bei intermolekularer Dehydratisierung entsteht Diisopropylether
- bei Dehydrierung entstehen Aceton und Wasserstoff

Die Dehydratisierungsreaktion findet ausschließlich an sauren Zentren statt, während die Dehydrierungsreaktion sowohl saure als auch basische Zentren benötigt. Aus dem Verhältnis von Dehydratisierungsprodukten zu Dehydrierungsprodukten lassen sich Rückschlüsse auf die Basizität des Katalysators ziehen. Dieses Verfahren funktioniert jedoch nur mit Katalysatoren, die auch Redox Eigenschaften zeigen. Bei MgO versagt deshalb diese Testreaktion, obwohl es sich um einen stark basischen Katalysator handelt.¹³

2-Methyl-3-butin-2-ol

Die Verwendung von 2-Methyl-3-butin-2-ol als Testreagenz wurde von Lauron-Pernot *et al.*¹⁴ vorgeschlagen und getestet. Es handelt sich um ein sehr geeignetes Reagenz, da an sauren, amphoteren und basischen Katalysatoren jeweils unterschiedliche Produkte entstehen. Die verschiedenen Reaktionswege sowie die Mechanismen¹⁴ sind in Abbildung 4 bis Abbildung 7 dargestellt. Die Umsetzung an amphoteren Katalysatoren (Abbildung 6) ist nur in Form eines Reaktionsschemas gezeigt, da Lauron-Pernot *et al.*¹⁴ keine Angaben zum Mechanismus machen. Untersuchungen zum Mechanismus der Umsetzung von 2-Methyl-3-butin-2-ol an ZrO_2 wurden von Audry *et al.*¹⁵ durchgeführt.

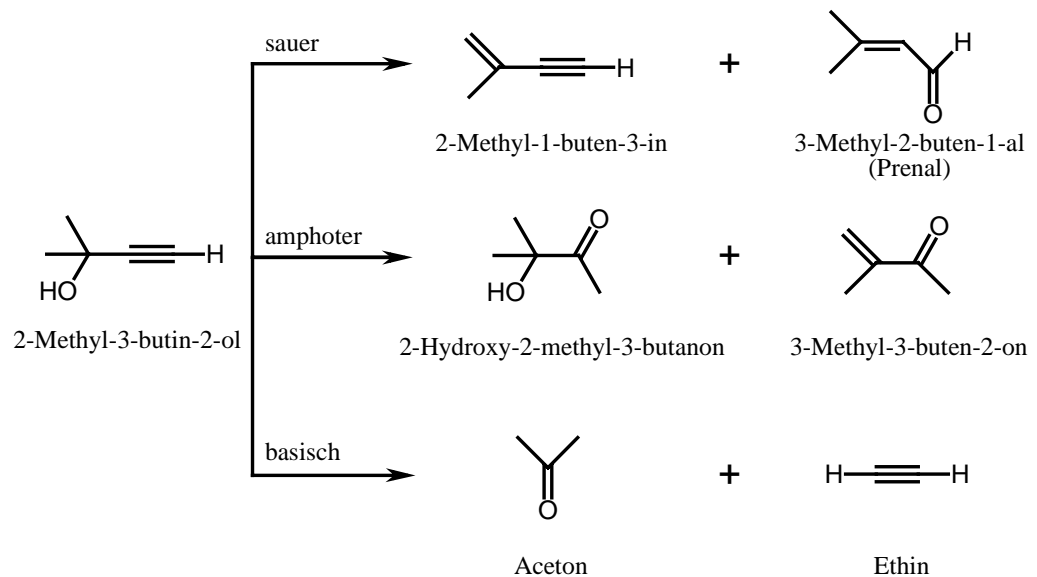


Abbildung 4. Reaktionswege von Methylbutinol in Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften.¹⁴

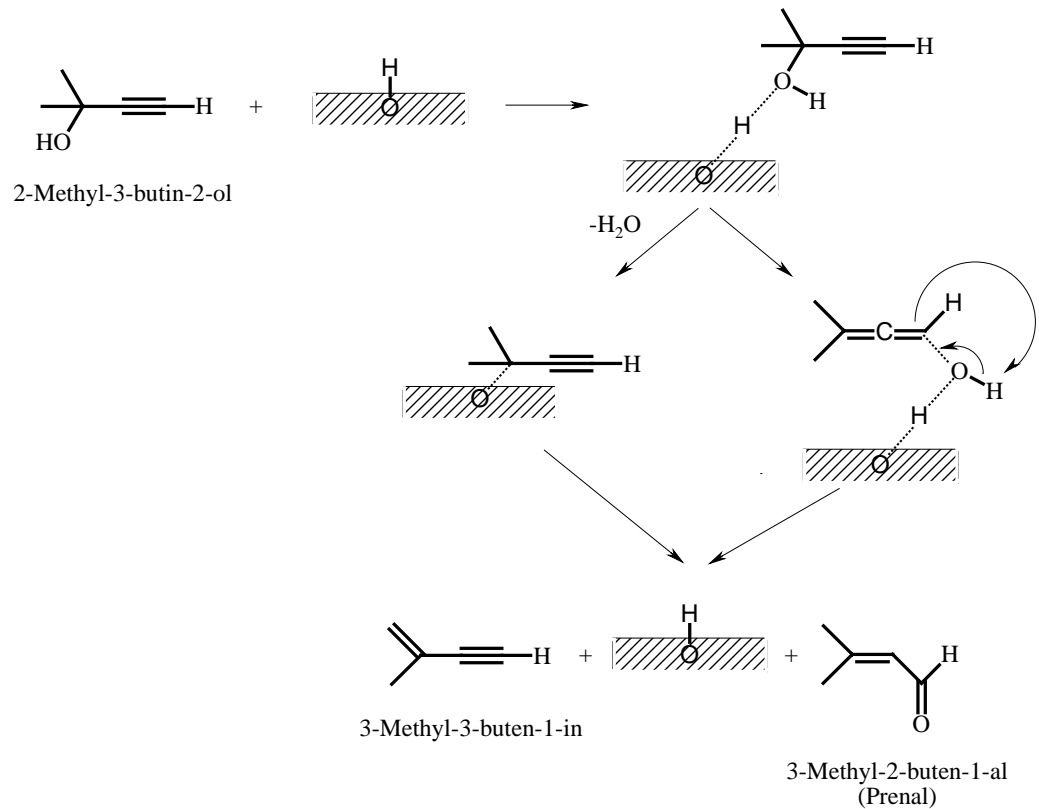


Abbildung 5. Mechanismus der sauer katalysierten Umsetzung von Methylbutinol.¹⁴

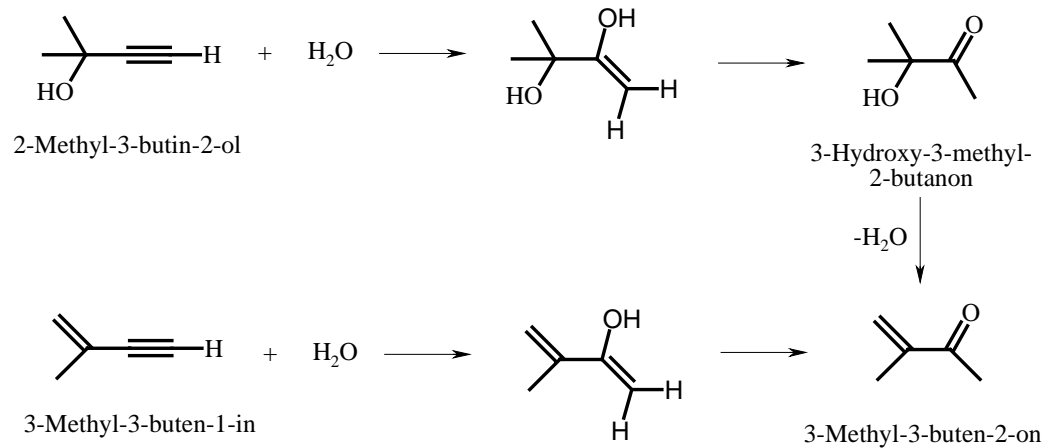


Abbildung 6. Mögliche Reaktionswege der Umsetzung von Methylbutinol an amphoteren Katalysatoren.¹⁴

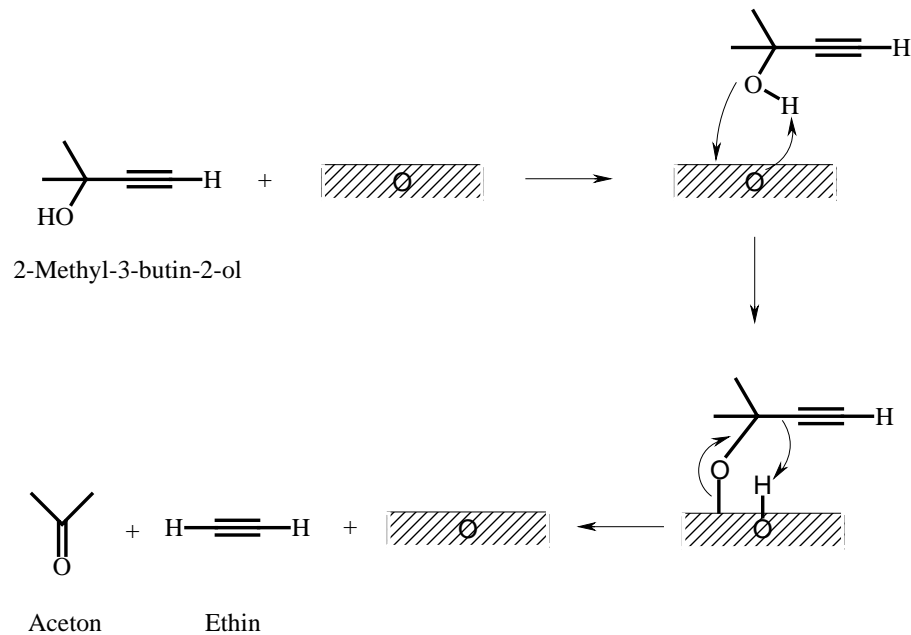


Abbildung 7. Mechanismus der basisch katalysierten Umsetzung von Methylbutinol.¹⁴

Außerdem gibt es im Gegensatz zur Verwendung von 2-Propanol keine Einschränkungen in Bezug auf bestimmte Katalysatoren wie im Fall von MgO bei 2-Propanol, weshalb Methylbutinol gerade in aktuellen Arbeiten vermehrt als Testreagenz verwendet wird.^{16, 17, 18}

Aramendía *et al.*¹⁹ fanden in einem Vergleich verschiedener Testreagenzien heraus, dass sich Methylbutinol aufgrund des großen, von den Eigenschaften des Katalysators abhängigen Produktspektrums sehr gut als Testreagenz eignet.

Bedingt geeignet ist Methylbutinol für die Verwendung als Testreagenz bei sehr starken basischen Katalysatoren, da die Produkte Ethin und Aceton an den basischen Zentren adsorbiert werden können.²⁰ Fouad *et al.*²¹ konnten die Adsorption und die nachfolgende Polymerisation dieser Produkte an mit Yttrium modifiziertem MgO nachweisen.

2-Butanol

Eine weitere verwendete Testreaktion ist die Umsetzung von 2-Butanol an basischen Katalysatoren. Die Produkte, die bei der Umsetzung an basischen Katalysatoren entstehen, unterscheiden sich von denen der Umsetzung an sauren Kataly-

satoren. Auf diese Unterschiede wird in Kapitel 2.4.2 („Dehydrierung und Dehydratisierung“, Seite 15) näher eingegangen.

2.3.5 Sonstige Verfahren

Isotopenexperimente

Durch die Markierung von CO₂ mit dem Sauerstoffisotop ¹⁸O können in Verbindung mit IR-spektroskopischen Untersuchungen und der TPD zusätzliche Informationen über Vorgänge auf der Oberfläche gewonnen werden.

Yanagisawa et al.²² konnten durch TPD-Messungen einen Sauerstoffaustausch zwischen der Oberfläche und C¹⁸O₂ nachweisen. Es wird vermutet, dass die adsorbierten CO₂-Moleküle in Form von bidentatem Carbonat **2** über die Oberfläche „rollen“, wodurch die markierten Sauerstoffatome aus den Molekülen die Positionen mit Oberflächensauerstoffatomen tauschen können. An diesem Austausch sind auch die Kationen beteiligt, die somit auch hier einen Beitrag zu den basischen Eigenschaften des Katalysators leisten.

XPS

Mit Hilfe der röntgenstrahlenangeregten Photonenelektronenspektroskopie (XPS, *X-Ray photoelectron spectroscopy*), die früher auch als ESCA (Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse) bezeichnet wurde, können Informationen über Bindungsenergien gewonnen werden. Aus diesen Energien lassen sich Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse und somit auf die Stärke der basischen Zentren ziehen.

2.4 Reaktionen an heterogenen basischen Katalysatoren

2.4.1 Isomerisierung

Die Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Butenen durch heterogene basische Katalysatoren wurde sehr intensiv untersucht, um Informationen über Reaktionsmechanismen und Oberflächeneigenschaften zu gewinnen. Die Reaktion an den meisten basischen Katalysatoren bereits bei Raumtemperatur oder darunter statt. Die in Abbildung 8 dargestellte Isomerisierung⁴ startet mit der Abspaltung eines allylischen Protons durch ein basisches Zentrum des Katalysators. Das gebildete

Allylanion liegt in der stabileren cis- oder der weniger stabilen trans-Form vor. Aus diesem Grund ist das cis/trans-Verhältnis sehr hoch. Bei sauer katalysierten Isomerisierungen entstehen die Produkte in gleich großen Mengen.

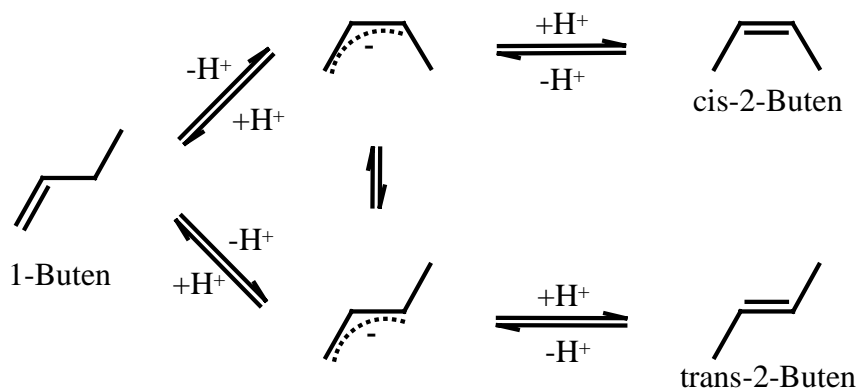


Abbildung 8. Schema der Isomerisierung von 1-Buten.⁴

Durch die Abhängigkeit der Produktverteilung vom Mechanismus lassen sich aus dem Verhältnis der Isomere Rückschlüsse ziehen, ob eine sauer oder eine basisch katalysierte Reaktion vorliegt.

Ebenfalls für einen basisch katalysierten Mechanismus spricht ein intramolekularer Wasserstoffaustausch, der durch Verwendung von 1-Buten-d₀ sowie 1-Buten-d₈ in gleichen Mengen nachgewiesen werden kann. Im Fall der basischen Katalyse, bei der zunächst ein Proton abgespalten und dann an ein anderes Kohlenstoffatom addiert wird, findet sich unter den Produkten Buten-d₀ sowie Buten-d₈.²³ Liegt ein sauer katalysierter Mechanismus vor, bei dem zunächst ein Proton addiert und anschließend ein anderes abgespalten wird, entsteht zusätzlich zu Buten-d₀ und Buten-d₈ auch Buten-d₁ sowie Buten-d₇.²⁴

Ein intramolekularer Wasserstoffaustausch und ein hohes cis/trans-Verhältnis sind also charakteristisch für eine heterogene basisch katalysierte Isomerisierung.

Bei der Isomerisierung von ringförmigen Olefinen wie Pinen und Caren, die neben einem Sechsring auch Drei- und Vierringe enthalten, findet bei Verwendung von basischen Katalysatoren keine Spaltung von Kohlenstoffbindungen statt, während bei saurer Katalyse sehr leicht eine Bindungsspaltung stattfindet, so dass die Selektivität für die Isomerisierung sinkt.^{25,26}

Ein weiterer Vorteil der Isomerisierung an basischen Katalysatoren sind die relativ niedrigen Temperaturen, die für die Reaktion benötigt werden. So kann auch mit Substanzen eine Isomerisierung durchgeführt werden, die bei höheren Tempe-

raturen instabil sind. Die Isomerisierung von 5-Vinylbicyclo[2.2.1]hepten wird industriell bei einer Temperatur von 243 K durchgeführt. Als Katalysator wird Na/NaOH/Al₂O₃ verwendet.²⁷

Die Isomerisierung an basischen Katalysatoren kann auch auf Moleküle mit Heteroatomen wie Stickstoff und Sauerstoff angewendet werden. Bei Verwendung von sauren Katalysatoren würden diese Atome aufgrund Ihrer freien Elektronenpaare mit den sauren Zentren wechselwirken und den Katalysator vergiften.⁴

2.4.2 Dehydrierung und Dehydratisierung

Die Dehydrierung von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen findet in der Regel an heterogenen basischen Katalysatoren statt. An sauren Katalysatoren ist die Dehydratisierung zu Olefinen und Ethern bevorzugt.

In einigen Fällen findet jedoch auch an basischen Katalysatoren eine Dehydratisierung statt. Dabei unterscheiden sich der Mechanismus und die Produktverteilung von denen der sauer katalysierten Dehydratisierung.

So entsteht bei der Dehydratisierung von 2-Butanol an basischen Katalysatoren wie den Oxiden der seltenen Erden, ThO₂ oder ZrO₂, 1-Buten als Hauptprodukt, während bei der Dehydratisierung an sauren Katalysatoren 2-Buten als Hauptprodukt entsteht. Der erste Schritt bei der basisch katalysierten Reaktion ist die Abspaltung eines Protons am ersten Kohlenstoffatom. Die Dehydratisierung von 1-Cyclohexylethanol zu Vinylcyclohexan mit ZrO₂ als Katalysator wird als industrieller Prozess durchgeführt.⁴

Mechanismus

Der Mechanismus der Dehydratisierung an basischen Katalysatoren wurde von Aramendía *et al.*¹² mit 2-Propanol und MgO untersucht. Es wird angenommen, dass dieser in Abbildung 9 dargestellte Mechanismus auch für andere Alkohole und Katalysatoren gilt.

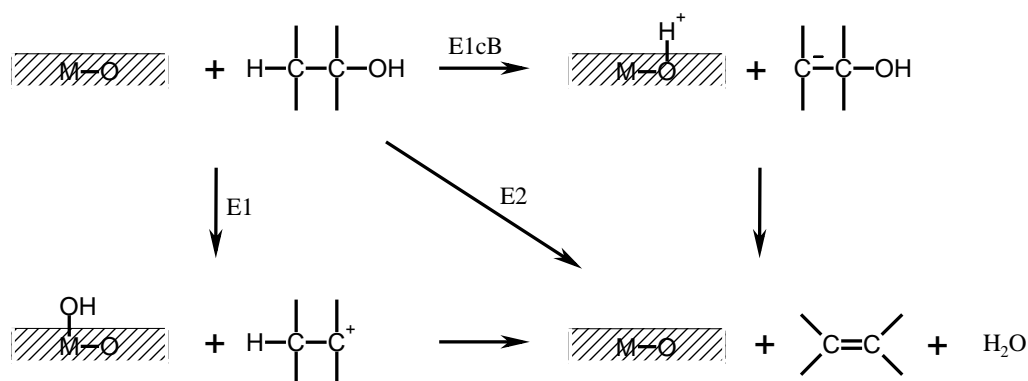


Abbildung 9. Mechanismus für die Dehydratisierung von Alkoholen an Metalloxiden.¹²

Beim E1cB-Mechanismus wird ein Proton in β -Stellung durch das basische Zentrum abstrahiert. Es bildet sich ein Carbanion. Anschließend wird die OH-Gruppe abgespalten und bildet mit dem an die Oberfläche gebundenen Proton Wasser. An dieser Abspaltung ist auch das mit M gekennzeichnete Metallzentrum beteiligt, was aus der schematisierten Abbildung nicht hervorgeht.

Beim E1-Mechanismus wird die OH-Gruppe abgespalten und an das saure Metallzentrum gebunden. Es entsteht ein Carbeniumion, von dem im nächsten Schritt ein Proton abstrahiert wird.

Beim E2-Mechanismus laufen die Bildung des Carbeniumions und die Abspaltung des Protons gleichzeitig ab. Es liegt ein konzertierter Mechanismus vor.

Der Unterschied der verschiedenen Mechanismen liegt in der Eigenschaft des Zentrums, das am einleitenden Schritt beteiligt ist. Beim E1cB-Mechanismus leitet ein basisches Zentrum den ersten Schritt ein, wodurch die konjugierte Base gebildet wird, die diesem Mechanismus auch den Namen gegeben hat (cB steht für *conjugated Base*).

Beim E1-Mechanismus wird der erste Schritt von einem sauren Zentrum eingeleitet. Beide Mechanismen benötigen jedoch das jeweils andere Zentrum, um stattfinden zu können.

Umsetzung von Diolen

Über die Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren wird in der Literatur nur sehr wenig berichtet. In einer aktuellen Arbeit²⁸ wurde die Umsetzung von 1,6-Hexandiol und 1,5-Pentandiol an einem Katalysator aus Eisen-, Silicium-, Chrom- und Kaliumoxid untersucht. Als Hauptprodukte wurden

2,3-Dihydropyran aus Pentandiol sowie Cyclopentanon aus 1,6-Hexandiol nachgewiesen. Im Falle der Bildung von 2,3-Dihydropyran findet also eine intramolekulare Kondensation statt. Außerdem wird Wasserstoff frei, es findet also auch eine Dehydrierung statt. Bei der Bildung von Cyclopentanon findet ebenfalls eine Dehydrierung statt. Als Produkt wird zusätzlich CO erhalten.

Scott und Naples²⁹ berichteten über die Umsetzung von 1,5-Pentandiol über Ionenaustauscher Harz Amberlyst 15 zum cyclischen Ether Tetrahydropyran mit 94 % Umsatz.

Inoue *et al.*³⁰ haben 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol in flüssiger Phase mit Aluminiumoxid als Katalysator dehydratisiert und die entsprechenden cyclischen Ether in Ausbeuten über 50% erhalten. Die Umsetzung von 1,3-Butandiol zum Vierring ist fehlgeschlagen.

2.4.3 Sonstige Reaktionen

Eine weitere mögliche Reaktion für heterogene basische Katalysatoren ist die Hydrierung. An basischen Katalysatoren kommt es zur heterolytischen Spaltung von H-H- und C-H-Bindungen. Die Hydrierung an basischen Katalysatoren lässt sich anhand verschiedener Kriterien von den Hydrierungen mit den üblichen Hydrierkatalysatoren wie Übergangsmetallen unterscheiden:⁴

- Konjugierte Diene werden deutlich schneller hydriert als Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen.
- Die 1,4-Addition dominiert bei der basischen Katalyse, die 1,2-Addition dominiert bei der Katalyse durch übliche Hydrierkatalysatoren.
- Die zur Hydrierung einer Doppelbindung in einem Reaktandmolekül notwendigen Wasserstoffatome stammen aus einem Wasserstoffmolekül.

Die ersten zwei Kriterien sind typisch für Reaktionen, die über anionische Zwischenstufen ablaufen.

Diene lassen sich mit heterogenen basischen Katalysatoren aminieren. Werden primäre und sekundäre Amine als Edukte eingesetzt, bilden sich ungesättigte sekundäre und tertiäre Amine. Der Mechanismus ist dem der Hydrierung analog.

Des Weiteren gibt es sehr viele homogene basisch katalysierte Reaktionen aus der organischen Chemie, die auch mit heterogenen Katalysatoren durchführbar sind. Als Beispiele seien hier die Seitenkettenalkylierung von Aromaten, die Aldol-Addition, die Michael-Addition und die Knoevenagel-Kondensation genannt.⁴

Einen Überblick über verschiedene Reaktionen an heterogenen basischen Katalysatoren geben Ono und Baba.³¹

2.5 Katalysatoren für Dehydratisierungsreaktionen

2.5.1 Elementoxide

Erdalkalimetalloxide

Die Erdalkalimetalloxide besitzen sehr starke basische Zentren, die allerdings erst durch hohe Temperaturen von Belegungen befreit werden müssen. Um eine Neubelegung zu verhindern, muss das Reaktionssystem frei von Verunreinigungen wie CO₂ oder H₂O sein. Dadurch wird die industrielle Anwendung dieser Katalysatoren – besonders bei niedrigen Reaktionstemperaturen – erschwert.

Ein Merkmal der Erdalkalimetalloxide ist die Fähigkeit, die Protonenabspaltung in allylischer Position zu katalysieren.⁴ Diese Fähigkeit wird bei der Isomerisierung genutzt.

Zirkoniumdioxid

Zirkoniumdioxid nimmt unter den Oxiden eine Sonderstellung ein. Es werden zwei industrielle Prozesse mit Zirkoniumdioxid als Katalysator durchgeführt.⁴ Dies ist die Reduktion von aromatischen Carbonsäuren mit Wasserstoff zu Aldehyden sowie die schon erwähnte Dehydratisierung von 1-Cyclohexylethanol zu Vinylcyclohexan. Die Eignung als industrieller Katalysator geht auf die im Vergleich zu anderen basischen Katalysatoren geringe Neigung von Zirkoniumdioxid zur Adsorption von CO₂ oder H₂O zurück. ZrO₂ behält seine Aktivität auch in Gegenwart von Wasser, welches bei der Reaktion von Carbonsäure und 1-Cyclohexylethanol als Produkt entsteht.

Diese Tatsache lässt sich durch bifunktionelle Säure-Base-Katalyse beschreiben und verstehen. Die Stärke der sauren und basischen Zentren ist jeweils gering, so dass die basischen Zentren nicht durch CO₂ oder H₂O vergiftet werden. Abhängig vom Edukt kann ZrO₂ sowohl saure als auch basische Eigenschaften zeigen. Die

genaue Struktur der aktiven Zentren, die dieses Verhalten hervorruft, konnte bisher noch nicht endgültig geklärt werden,⁴ es gibt jedoch vielversprechende Ansätze, die eine Aufklärung möglich machen könnten.³²

Aluminiumoxid

Aluminiumoxid wird als Katalysator sowie als Trägermaterial sehr häufig verwendet. Die aktive Form $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird durch Erhitzen der Aluminiumhydroxide Gibbsite und Böhmit auf Temperaturen von 773 K dargestellt. Die Eigenschaften sind sehr stark vom Ausgangsmaterial und der gewählten Parameter für die Aufheizmethode abhängig.³³ Aluminiumoxid des γ -Typs zeigt sowohl Brønsted-Acidität als auch Lewis-Acidität und -Basizität.

Beim Erhitzen von Aluminiumoxid nimmt die Dichte der Oberflächenhydroxylgruppen mit steigender Temperatur ab.³⁴ Die Aluminiumkationen bilden starke lewissaure Zentren, an denen Basen wie NH_3 und Pyridin stark adsorbieren. Bei Vorbehandlungstemperaturen über 670 K zeigt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ auch basische Eigenschaften. Die Anwesenheit von basischen Hydroxylgruppen konnte durch die Adsorption von CO_2 und den anschließenden Nachweis des sich bildenden Bicarbonats durch IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.³⁵

Die Oberflächenaktivität von Aluminiumoxid ist auf die teilweise Dehydroxylierung zurückzuführen. Die Oberfläche ist entsprechend komplex, da jeweils unterschiedliche Gruppen vorhanden sind, weshalb zwei Modelle vorgeschlagen wurden.

Das Modell von Peri³⁶ ist in Abbildung 10 dargestellt. Es erklärt die fünf im IR-Spektrum auftretenden Banden, die auf entsprechend viele verschiedene Zentren hindeuten. Diese sind in der Abbildung mit den Buchstaben „A“ bis „E“ gekennzeichnet. Die mit „A“ gekennzeichnete OH-Gruppe hat vier Oxidionen als Nachbarn und die größte Basizität. Die mit „C“ bezeichnete Hydroxylgruppe hat kein Oxidion als Nachbarn und die geringste Basizität.

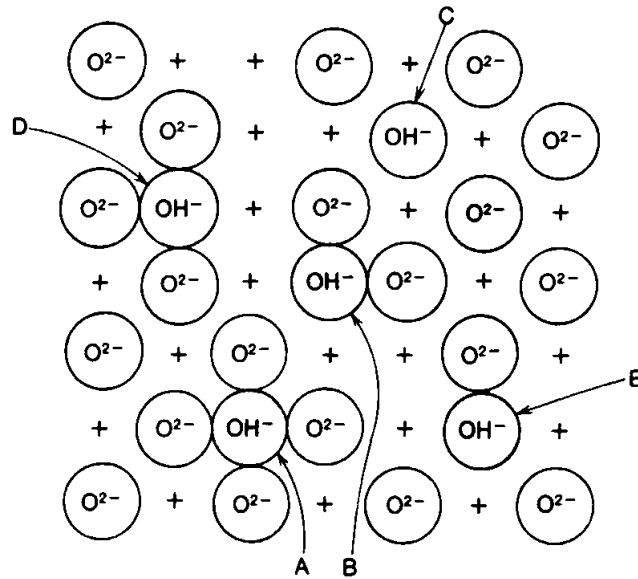


Abbildung 10. Modell der Oberfläche von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Peri.³⁶

Die Buchstaben „A“ bis „E“ kennzeichnen die verschiedenen basischen Zentren. Die mit „+“ gekennzeichneten Stellen der Oberfläche werden von Al^{3+} -Kationen besetzt.

Das Modell von Knözinger und Ratnasamy³⁷ basiert auf dem Modell von Peri und erweitert letzteres um einige sinnvolle Aspekte. Peri vermutete vernachlässigbare induktive Effekte durch die benachbarten Oxidionen, welche von Knözinger und Ratnasamy für das Modell berücksichtigt wurden. Außerdem wurde der Einfluss der Nettoladung berücksichtigt, die nach der Pauling-Regel berechnet werden kann.

Auf diese komplexe Oberfläche ist es zurückzuführen, dass Aluminiumoxid sehr viele verschiedene Reaktionen katalysiert, für die jeweils unterschiedliche Zentren benötigt werden. Deshalb kann Aluminiumoxid, je nach Vorbehandlung, sowohl als basischer, saurer oder bifunktioneller Katalysator verwendet werden.

Oxinitride

Bei der Klasse der Oxinitride handelt es sich um einen relativ neuen Katalysatortyp. Bei diesem Typ werden Sauerstoffatome teilweise gegen Stickstoffatome ausgetauscht. Ist der Austausch vollständig, erhält man einen Katalysator, der in die Klasse der nicht oxidischen Katalysatoren eingeordnet werden muss. Es handelt sich dann um ein Nitrid. Der Austausch findet üblicherweise durch Behandlung eines Oxids mit Ammoniak statt.³⁸ Die Charakterisierung der basischen

Zentren ist dabei schwieriger als bei oxidischen Katalysatoren, da auf der Oberfläche verschiedene basische Zentren vorhanden sind.³⁸ Interessant ist, dass bei Alumophosphatoxinitriden die Anzahl, aber nicht die Stärke der sauren Zentren abnimmt. Die basischen Zentren nehmen sowohl in ihrer Anzahl als auch in ihrer Stärke bei steigendem Stickstoffanteil zu. Die Stärke erreicht allerdings nicht die von MgO.³⁹ In der Literatur sind weiterhin Untersuchungen von Alumovanadatoxinitriden³⁸ sowie von Zeolithen des NaX-, NaY- und ZSM-5-Typs⁴⁰ bekannt.

2.5.2 Alumosilikate

Alumosilikate ist der Sammelbegriff für Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliziumdioxid. In Alumosilikaten besetzt Aluminium Gitterplätze des vierfach koordinierten Siliziums. Aluminium befindet sich dann in einer tetraedrischen und nicht mehr in seiner bevorzugten oktaedrischen Umgebung. Dadurch wird die positive Ladung des formal dreifach geladenen Aluminiumatoms nicht mehr kompensiert, so dass eine positive Überschussladung entsteht. Dadurch wird ein saures Zentrum gebildet. Alumosilikate werden also als saure Katalysatoren verwendet. Die Acidität kann über das Silizium-Aluminium-Verhältnis gesteuert werden.

Eine Form der Alumosilikate bilden die Zeolithe. Sie zeichnen sich durch die Fähigkeit des Ionenaustausches sowie die besondere Porenstruktur aus. Die Säure-Base-Eigenschaften können zusätzlich zu der Möglichkeit, das Silizium-Aluminium-Verhältnis zu verändern, durch die Art der ausgetauschten Ionen gesteuert werden. Die über den Ionenaustausch veränderten Eigenschaften bieten größere Variationsmöglichkeiten.

In den frühen 70er Jahren konnte die katalytische Aktivität von basischen Zeolithen des X- und Y-Typs durch Seitenkettenalkylierung nachgewiesen werden.⁴¹ Basische Zeolithe werden durch Ionenaustausch mit Alkalimetallionen oder durch Imprägnierung der Poren mit basischen Katalysatoren in Form von feinen Partikeln hergestellt. Die letztgenannte Möglichkeit liefert deutlich stärkere basische Zentren. Eine gängige Methode ist die Präparierung mit Alkalimetalloxiden durch Zersetzung von Alkalimetalacetaten.^{42,43,44} Bei der Imprägnierung kann die Porenstruktur allerdings zerstört werden. Dieser Vorgang wird durch Wasserdampf bei hohen Temperaturen sowie durch ein hohes Si/Al-Verhältnis gefördert.

In Alkaliionen-ausgetauschten Zeolithen fungieren die Sauerstoffatome des Netzwerkes als basische Zentren. Da die Bindungen innerhalb dieses Netzwerkes kovalenten Charakter haben, sind die Bindungen zu Adsorbaten relativ schwach, weshalb es sich um schwache Zentren handelt.

Auch die Imprägnierung mit MgO wurde erfolgreich versucht.⁴⁵ Die entstandenen Zeolithe zeigten starke basische Eigenschaften, erreichten jedoch nicht die Basenstärke von MgO. Der kovalente Bindungsanteil ist bei kleinen MgO Partikeln erhöht, wodurch die Basizität der Zentren sinkt.

Ein wichtiger Aspekt bei der Präparierung von Zeolithen ist die Porengröße. Durch die Poren im Netzwerk können Zeolithe formselektiv wirken. Diese Eigenschaft kann für Reaktionen, bei denen Produkte oder Übergangszustände unterschiedlicher Form entstehen können, genutzt werden.

So können auch Folgereaktionen von Produktmolekülen mit anderen Produktmolekülen oder mit im Überschuss vorhandenen Eduktmolekülen verhindert werden.

2.5.3 Superbasische Katalysatoren

Superbasische Katalysatoren können mit einem Edukt bereits bei milden Bedingungen in Wechselwirkung treten. Deshalb liegt ein wachsendes Interesse an der Herstellung solcher Katalysatoren vor.

Suzukamo *et al.*²⁷ stellten einen Katalysator dieses Typs durch Auftragung von Alkalihydroxiden auf Aluminiumoxid sowie anschließende Auftragung von Alkalimetallen her. Die Basenstärke dieses Katalysators beträgt $H_- = 37$.

Durch Addition von metallischem Natrium zu MgO konnte ebenfalls ein superbasischer Katalysator gewonnen werden,⁴⁶ wobei die Basenstärke nicht ermittelt wurde. Die Einordnung in die Kategorie der superbasischen Katalysatoren wurde aufgrund der hohen Aktivität für die Umsetzung von Ameisensäuremethylester zu Kohlenmonoxid und Methanol vorgenommen.⁴

In einer aktuellen Arbeit⁴⁷ sind superbasische Katalysatoren hergestellt worden, indem mit Kalium modifiziertes γ -Aluminiumoxid zusätzlich mit Naphthalen, Anthracen und Perylen modifiziert wurde, so dass sich auf der Oberfläche Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Komplexe bilden. Diese Katalysatoren enthalten dann Spezies, die denen in den Schritten der Hydrierung von Alkenen über Einelektronendonator-Zentren vorkommenden sehr ähnlich sind.

2.5.4 Nicht oxidische Katalysatoren

Die basischen Zentren dieses Katalysatortyps bestehen nicht aus Sauerstoffionen. Aufgrund dieses wichtigen Merkmals unterscheiden sich diese Katalysatoren in ihrem Verhalten deutlich von Oxiden.

Ein Katalysator dieses Typs ist Kaliumfluorid auf Aluminiumoxid. Er kann als Fluorierungsmittel sowie als basischer Katalysator für eine Vielzahl von Reaktionen eingesetzt werden. Trotz der Vielzahl der untersuchten Reaktionen konnte die Struktur der aktiven Zentren bisher nicht näher spezifiziert werden. Es wird allerdings vermutet, dass drei verschiedene Typen basischer Zentren vorhanden sind.⁴⁸

Bei dem zweiten Typ Katalysator handelt es sich um Zeolithe, deren Poren Lanthanoide enthalten. Baba *et al.*⁴⁹ imprägnierten Y-Zeolithe mit Ytterbium oder Europium, welche in flüssigem Ammoniak gelöst waren. Auch K-Y-Zeolithe wurden mit der gleichen Methode mit Ytterbium imprägniert. Als aktive Zentren konnten Yb(II)-imide und Yb(III)-nitride nachgewiesen werden.⁵⁰

2.5.5 Hydrotalkite

Hydrotalkit gehört zu den Tonerden. Es handelt sich um ein Hydroxycarbonat von Magnesium und Aluminium mit der Formel $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und einer Schichtstruktur, die sich vom Brukit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ableitet.⁵¹

In dieser Struktur ist Magnesium oktaedrisch von Hydroxidionen umgeben. Wird Magnesium gegen ein dreiwertiges Ion mit ähnlichem Radius ausgetauscht, wie z.B. Fe^{3+} oder Al^{3+} , entsteht eine positive Überschussladung. Diese wird durch Anionen wie z.B. CO_3^{2-} kompensiert. Diese Anionen liegen zwischen zwei Brukit-Schichten.

Materialien mit ähnlichem Aufbau, die sich in Zusammensetzung und Art der beteiligten Kationen und Anionen unterscheiden, werden als Hydrotalkite bezeichnet. Im angelsächsischen Sprachraum wird der Begriff *Hydrotalcite-like compound* (HTlc) verwendet.⁵¹

Hydrotalkite sind aus folgenden Gründen für die Anwendung in der Katalyse sehr interessant:⁵²

- sie besitzen eine sehr hohe Oberfläche
- sie zeigen basische Eigenschaften
- sie bilden homogene Mischungen von Oxiden mit sehr kleiner Kristallgröße
- sie zeigen einen „Memory-Effekt“: mit einer Behandlung mit wässrigen Lösungen, die Anionen enthalten, lässt sich die ursprüngliche Kristallstruktur wiederherstellen.

Aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten in der Zusammensetzung und dem immer größer werdenden Interesse an der heterogenen basischen Katalyse liegt in der Verwendung von Hydrotalkiten ein großes Entwicklungspotenzial.

3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau der Anlage

Zur Durchführung der experimentellen Arbeiten wurde eine für die Untersuchung von heterogen-katalysierten Gasphasenreaktionen typische Anlage aufgebaut.

Die Gaszuführung besteht aus einem Ventilblock mit drei Dreiwegeventilen, die die zeitgesteuerte Schaltung von drei Gasen ermöglicht. Von den Ventilen werden zwei für die Gase Stickstoff und synthetische Luft genutzt, so dass eine Aktivierung des Katalysators über Nacht möglich ist. Wird ein Ventil eingeschaltet, so wird der Weg für das angeschlossene Gas freigegeben und der Weg der anderen Gase abgeriegelt.

An den Ventilblock schließt sich ein Massenflussregler (MFC) mit zugehöriger Steuereinrichtung an. Die Gase werden anschließend dem Verdampfer zugeführt. Zwischengeschaltet ist direkt nach dem Massenflussregler ein Manometer (PI), um einen Druckaufbau in der Anlage rechtzeitig erkennen zu können.

Die Dosierung des Eduktes wird über eine laminare Strömung in einer Kapillare mit 0,127 mm Innendurchmesser durchgeführt. Die Kapillare ist an ein Vorratsgefäß angeschlossen, in dem das Edukt vorgelegt wird. Auf das Vorratsgefäß wird mit Hilfe des Druckminderers an der Gasversorgung ein Druck von 4 bar aufgegeben, so dass sich ein konstanter Eduktmassenstrom einstellt. Um das bei Raumtemperatur feste Edukt 1,6-Hexandiol zu verflüssigen und eine für einen konstanten Strom erforderliche konstante Temperatur zu gewährleisten, sind sowohl das Vorratsgefäß und die Kapillare in einem Temperierbad, dessen Temperatur 60 °C beträgt, untergebracht.

Das Edukt wird über eine weitere beheizte Kapillare dem mit Kupferdrähten gefüllten Verdampfer von oben zugeführt. Die Drähte sind so komprimiert, dass sie eine feste Packung bilden. Um Pulsation durch ein Abreißen der Eduktropfen am Kapillarende zu vermeiden, liegt die Kapillare direkt auf der Kupferpackung auf.

Diese befindet sich in einem Kupferrohr von etwa 20 cm Länge, einem Außendurchmesser von acht Millimetern und einem Innendurchmesser von sechs Millimetern. An dieses Kupferrohr schließt sich ein weiteres ca. 70 cm langes Kupferrohr mit 1/8" Außen- und zwei Millimetern Innendurchmesser an. Dieses ist zu

einer Spirale mit ca. 20 cm Innendurchmesser geformt. Um diese Rohre sind Kupferbänder, die Heizbänder und Isoliermaterial gewickelt.

Der Verdampfer wird von einer temperaturinduzierten Regeleinrichtung (TIC) auf die nötige Temperatur beheizt. Die Wicklung der Heizbänder im Verdampfer ist so angelegt, dass ein Temperaturgefälle von unten nach oben entsteht. Der Verdampfer wird dann so beheizt, dass das Edukt erst im Laufe des Wegs durch den Verdampfer vollständig in die Gasphase und somit in den Trägergasstrom überführt wird.

Der Reaktor ist in einem mit einer temperaturinduzierten Regeleinrichtung gesteuerten Ofen angeordnet. Der Reaktor besteht aus einem äußeren etwa 40 cm langen Edelstahlrohr mit zwölf Millimetern Außen- und zehn Millimetern Innendurchmesser. Da die Öffnung des Ofens kleiner als die SWAGELOK-Verschraubung für das Reaktorrohr ist, befindet sich im äußeren Rohr ein weiteres Rohr mit 3/8" Durchmesser, so dass der Reaktor leicht mit Katalysator zu befüllen ist. In diesem inneren Rohr befindet sich ein Netz, um den Katalysator zu halten. Um Gasschlupf zwischen den Rohren zu vermeiden, ist an dem inneren Rohr unten eine Unterlegscheibe mit 11,8 mm Durchmesser angeschweißt, auf der eine Kupferdichtung liegt. In dem inneren Rohr wird das Thermoelement der Ofensteuerung an das Netz herangeführt.

Der Gasstrom ist über ein Sechsheventil mit einem Probenschleifenvolumen von 0,25 ml *online* an einen Gaschromatografen (GC) mit rechnergestützter Auswertung gekoppelt. Nach dem Gaschromatografen passiert der Gasstrom einen mit Wasser gekühlten Kondensator, um eine Abkühlung ohne Verstopfung der Leitung und die Möglichkeit der weiteren Analytik z.B. durch Kopplung von Gaschromatografie und Massenspektrometrie (GC-MS) zu gewährleisten. Zur Kontrolle des Gasstroms ist vor der Abgasleitung, die nach dem Kondensator folgt, noch ein Gasblasenzähler eingebaut.

Eine schematische Zeichnung der Anlage ist in Abbildung 11 dargestellt, ein Foto der Anlage zeigt Abbildung 12.

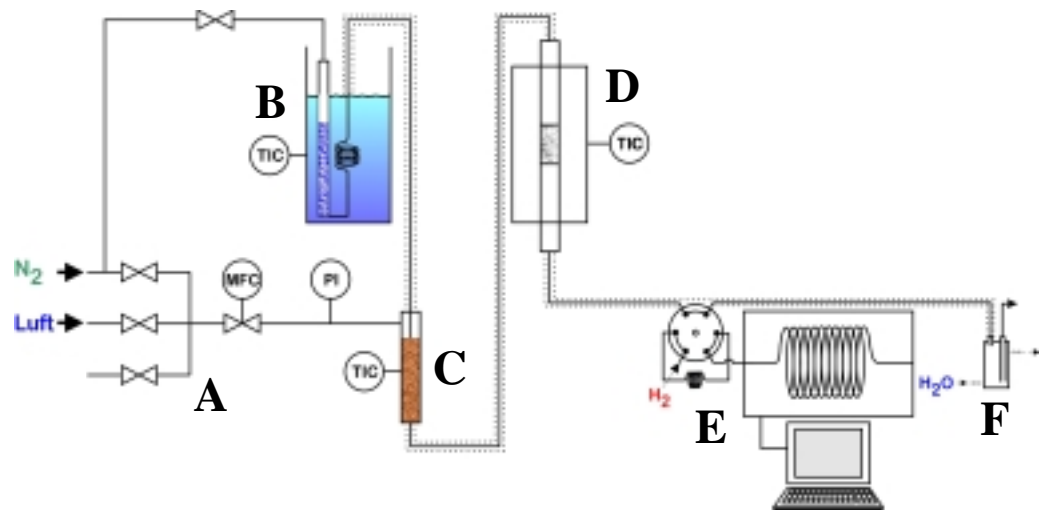


Abbildung 11. Schema der Anlage zur Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren.

A – Gasdosierung, bestehend aus einem Ventilblock, Massenflussregler und Manometer

B – Temperierbad mit Vorratsgefäß und Kapillare

C – Verdampfer

D – Ofen und Reaktor

E – Gaschromatograf

F – Kondensator

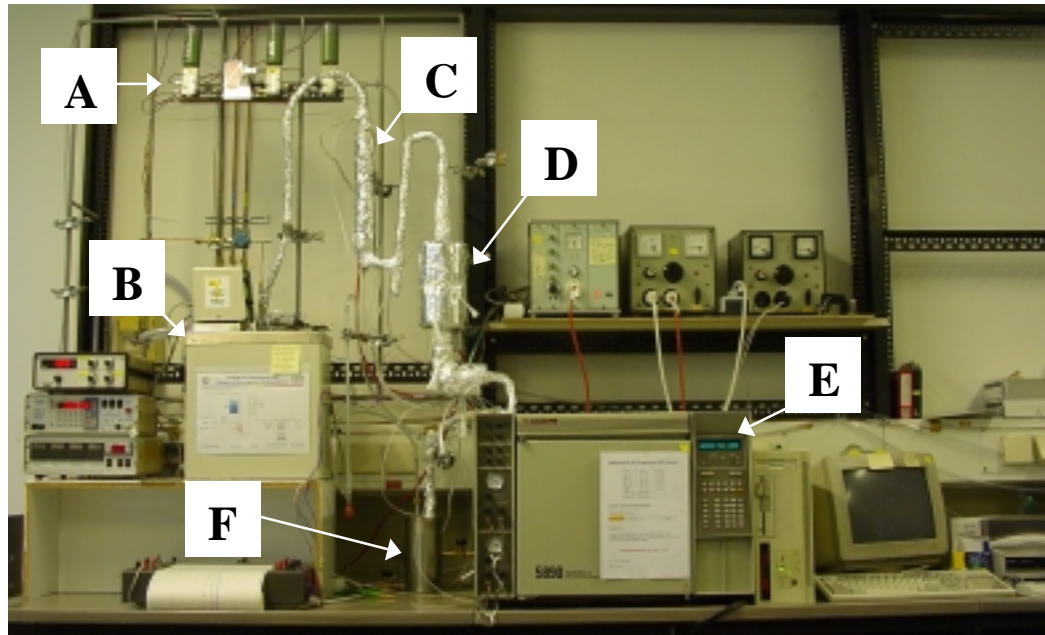


Abbildung 12. Bild der Anlage zur Umsetzung von Diolen an heterogenen Katalysatoren.

A – Gasdosierung, bestehend aus einem Ventilblock und Massenflussreglerⁱ

B – Temperierbad mit Vorratsgefäß und Kapillare

C – Verdampfer

D – Ofen und Reaktor

E – Gaschromatograf

F – Kondensator

3.2 Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden jeweils mit ca. 400 mg frischer Katalysatorfüllung mit einem Korndurchmesser zwischen 200 μm und 350 μm durchgeführt. Zum Befüllen wurde die Patrone aus dem äußeren Rohr entnommen, entleert, gereinigt und neu mit Quarzwolle, Katalysator und einer weiteren Schicht Quarzwolle beschickt und wieder in das äußere Rohr eingesetzt.

ⁱ Das Manometer war zum Zeitpunkt der Aufnahme noch nicht eingebaut und fehlt deshalb auf der Aufnahme

Zur Aktivierung des Katalysators wurde der Ofen in 55 Minuten von Raumtemperatur auf 550 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde drei Stunden gehalten und anschließend auf 200 °C abgesenkt und bis Versuchsbeginn gehalten. Bei Beginn der Aufheizphase wurde der Luftstrom von 30 mL/min für drei Stunden eingeschaltet. Anschließend wurde auf Stickstoffstrom des gleichen Volumenstroms umgeschaltet.

Sind beheizte Anlagenteile häufig Aufheiz- und Abkühlvorgängen ausgesetzt, kann es leicht zu Undichtigkeiten der Verschraubungen kommen. Es ist also günstiger, die entsprechenden Anlagenteile ständig zu beheizen. Dies wurde auch zunächst so durchgeführt, so dass die Anlage auch während der Aktivierung beheizt war. Aufgrund der erzielten Ergebnisse musste die Vorgehensweise geändert werden.

Der Verdampfer wurde gegen ein identisches Modell mit frischer Kupferschüttung ausgetauscht und nach Versuchsende wurden die Heizbänder aller Anlagenabschnitte ausgeschaltet. Bei der Aktivierung hatten bis auf den Ofen alle Anlagenteile Raumtemperatur.

Um die Abhängigkeit der Katalysatoraktivität von der Aktivierung zu testen, wurde in zwei Versuchen jeweils die Zeit im Luftstrom bzw. die Zeit im Stickstoffstrom verändert. Die genauen Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2. Übersicht über die verschiedenen Aktivierungen.

Bezeichnung	Ofenprogramm	Gasstrom
Aktivierung 1 (normal)	55 min von RT bis 550 °C	Luft
	2 h bei 550 °C	Luft
	1 h bei 550 °C	Stickstoff
	Abkühlen auf 200 °C	Stickstoff
Aktivierung 2 (länger im Luftstrom)	55 min von RT bis 550 °C	Luft
	6 h bei 550 °C	Luft
	1 h bei 550 °C	Stickstoff
	Abkühlen auf 200 °C	Stickstoff
Aktivierung 3 (länger im Stickstoffstrom)	55 min von RT bis 550 °C	Luft
	2 h bei 550 °C	Luft
	5 h bei 550 °C	Stickstoff
	Abkühlen auf 200 °C	Stickstoff

Bei Versuchsbeginn wurden die Sequenz am Gaschromatografen und gleichzeitig das Ofenprogramm (Aufheizrate 10 °C/min) zur Einstellung der Versuchstemperatur gestartet. In einem Versuch wurde die Rampe bereits eine Stunde vor Sequenz- bzw. Dosierungsbeginn gestartet, um einen Einfluss der Temperaturrampe während der Evolutionsphase auszuschließen.

Das Dosierventil vor dem Vorratsgefäß wurde geöffnet, so dass Druck auf dem Vorratsgefäß anlag und die Dosierung startete. Vorher wurde durch ein Chromatogramm sichergestellt, dass sich bei Versuchsbeginn keine Substanzen im Gasstrom befinden.

Die Temperaturen der einzelnen Anlagenabschnitte sind in Tabelle 3 dargestellt. Diese Parameter sind bis auf die Verdampfertemperaturen, die in einigen Versuchen variiert wurden, bei allen Versuchen konstant.

Tabelle 3. Übersicht über die Temperaturen der Anlagenabschnitte.

Anlagenabschnitt	Temperatur, °C
Temperierbad	60
Transferleitung Temperierbad → Verdampfer	150
Verdampfer (1. Modell), oben	240
Verdampfer (1. Modell), unten	290
Verdampfer (2. Modell), oben	240
Verdampfer (2. Modell), unten	275
Transferleitung Verdampfer → Reaktor	250
Transferleitung Reaktor → GC bzw. GC → Kondensator	250
Transferleitung im GC (zum/vom Ventil, Probeschleife)	ca. 200 – 220 ⁱ
Ventil	175

Nach Versuchsende wurde die Dosierung durch Absperren des Ventils vor dem Vorratsgefäß und die Belüftung des Behälters sowie die Abschaltung des Temperierbades und des Heizbandes der Kapillare, die zum Verdampfer führt, beendet.

Nach dem Spülen der Anlage und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die Patrone entnommen, um den Katalysator wechseln zu können. Der Kondensatorinhalt wurde in etwa 30 mL Lösungsmittel (2-Propanol) gelöst. Der Kondensator selbst wurde nach Entnahme der Lösung mit einer größeren Menge Lösungsmittel ausgespült. Um Substanzen aufzufangen, die nicht bei der Temperatur des Kühlwassers auskondensieren, wurden bei den Versuchen Gasproben (jeweils gegen Ende der Messung) nach dem Kondensator mit Hilfe einer Gasmaus genommen. Bei einem Versuch wurden die Gase nach dem Kondensator mit 2-Propanol/Aceton bei ca. -70 °C auskondensiert.

Als Katalysatoren wurden die drei Katalysatoren der CONDEA (SIRALOX 30/470, PURALOX SBA 150 und PURALOX MG 30) sowie ein Katalysator der CHEMTECH

ⁱ Die Temperatur der Transferleitung im GC ist aufgrund des Temperaturprogramms des Ofens während einer Analyse nicht konstant.

LEUNA (Y34813) verwendet. Als weiteres Material wurde Seesand der Firma MERCK vermessen. Die Proben der CONDEA lagen als feine, weiße Pulver vor, die in Tablettenform gepresst, im Mörser zerkleinert und anschließend gesiebt wurden, um die gewünschte Kornfraktion zu erhalten. Der Katalysator der CHEMTECH LEUNA lag in kleinen Stäbchen von ca. 0,5 cm Länge und ca. ein Millimeter Durchmesser vor und wurde im Mörser zerkleinert und anschließend gesiebt. Der Seesand konnte ohne weitere Vorbehandlung gesiebt werden.

Über die Katalysatoren sind folgende Herstellerangaben bekannt:

- **PURALOX SBA 150**: Al_2O_3 , Oberfläche $150 \text{ m}^2/\text{g}$, „S“ steht für „Sprühgetrocknet“, „a“ für „aktiviert“
- **SIRALOX 30/470**: Alumosilikat mit einem Verhältnis $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ von 70:30 mit einer Oberfläche von $470 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach einer Aktivierung bei $550 \text{ }^\circ\text{C}$ für 3 Stunden)
- **PURALOX MG 30**: Aluminium Magnesium Hydroxide (Hydrotalkit) mit einem Verhältnis $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 30:70
- **Y34813**: Bariumphosphat

Für die Messung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität des Katalysators SIRALOX 30/470 wurde nach Beginn der Dosierung zunächst in 20 Minuten von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Diese Temperatur wurde für 2,5 Stunden beibehalten und anschließend in $50 \text{ }^\circ\text{C}$ Schritten bis auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Dabei wurde jede Temperaturstufe für längstens 1,5 Stunden gehalten. In einigen Fällen wurde nach zwei Messungen (nach ca. einer Stunde) die nächste Rampe manuell gestartet.

Für die Ermittlung der thermischen Reaktivität des Edukts wurde ähnlich vorgefahren. Die Messung wurde allerdings im Anschluss an einen Versuch zur Edukt-dosierung durchgeführt, so dass beim Start des Ofenprogramms bereits über Nacht Edukt dosiert worden war. Die Ofentemperatur betrug $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und wurde beim Versuchsstart in zehn Minuten auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Diese Temperatur wurde für 1,5 Stunden beibehalten. Anschließend wurde analog zur oben beschriebenen Messung die Temperatur schrittweise bis auf $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht.

Für die Messungen bei konstanter Temperatur und Belastung wurde der Ofen mit $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ auf die gewünschte Temperatur geheizt. Als Reaktionstemperatur wurde in allen Versuchen mit Katalysator $500 \text{ }^\circ\text{C}$ gewählt. Die

Blindversuche mit konstanter Temperatur wurden bis auf einen (500 °C) bei 300 °C durchgeführt.

3.3 Analytik

3.3.1 Gerätespezifikationen und Trennbedingungen

Zur Analyse der Produkte wurde für den *online* Gasstrom ein Gaschromatograf HP 5890 SERIES II mit HP-CHEMSTATION unter WINDOWS 3.1 sowie für die kondensierten Produkte ein Gaschromatograf HP 6890 mit QUADRUPOLE MSD 5973 Massenspektrometer und HP-CHEMSTATION unter WINDOWS NT verwendet.

Die Geräteeinstellungen und die Trennbedingungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Von diesen Standardprogrammen wurde nur abgewichen, um Informationen über die Evolutionsphase der Edukt dosierung in Abständen von vier Minuten zu erhalten. Die Säule wurde isotherm bei 180 °C betrieben. Beim Programmstart wurde das Ventil ein- und nach zwei Minuten ausgeschaltet und weitere zwei Minuten später wieder eingeschaltet. Dies wurde über einen Zeitraum von 74 Minuten fortgesetzt. So konnten alle vier Minuten Informationen über die Zusammensetzung des Gasstroms gewonnen werden, was aufgrund der schlechten Trennung nur bei den Blindversuchen möglich war.

Tabelle 4. Übersicht über die Gerätespezifikationen und die Trennbedingungen.

	HP 5890 Series II GC		HP 6890 GC-MS
Trägergas	H ₂		He
Durchfluss	3,5 mL/min		0,6 mL/min
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)		Quadrupol Massenspektrometer
Detektortemperatur	230 °C		-
Brenngase	H ₂ /Druckluft		-
Vordruck H ₂	120 kPa		-
Durchfluss H ₂	34 mL/min		-
Vordruck Druckluft	315 kPa		-
Durchfluss Druckluft	420 mL/min		-
Durchfluss Make-up Gas (N ₂)	31 mL/min		-
Injektor	Split/Splitless		Split/Splitless
Injektortemperatur	300 °C		250 °C
Split	60:1		20:1
Säule	Supelco Nukol		HP-Pona
Säulenlänge	30 m		50 m
Säulendurchmesser	0,32 mm		200 µm
Stationäre Phase	Polyethylenglykol, modifiziert mit Nitroterephthalsäure		Methylsiloxan
Filmdicke	0,25 µm		0,5 µm
Säulenvordruck	55 kPa		139 kPa
Programmbezeichnung	Standard	lang	Standard
Starttemperatur	35 °C	35 °C	50 °C
Haltezeit Starttemperatur	4 min	10 min	0 min
Aufheizrate	20 °C/min	10 °C/min	20 °C/min
Endtemperatur	180 °C	180 °C	220 °C
Haltezeit Endtemperatur	3,75 min	10,00 min	11,50 min
Ventil an (nur <i>online</i>)	0,00 min	-	-
Ventil aus (nur <i>online</i>)	15,00 min	-	-

3.3.2 Bestimmung der Responsefaktoren

Bei Verwendung eines FID lassen sich die aus der Substanzmenge resultierenden Peakflächen in einem Chromatogramm aufgrund der unterschiedlichen Ionisierbarkeit der Stoffe nicht direkt auf die im Detektor vorhandene Masse zurückführen. Um dieses unterschiedliche Verhalten im FID rechnerisch korrigieren zu können, müssen Responsefaktoren bestimmt werden.

Die Responsefaktoren wurden in dieser Arbeit nach der Methode des inneren Standards bestimmt. Dazu wurden drei Mischungen mit unterschiedlichen Substanzeinwaagen hergestellt. In Anlehnung an die Ergebnisse einer früheren Arbeit² standen 1,6-Hexandiol, 5-Hexen-1-ol, Oxepan, cis-2-Hexen-1-ol und trans-2-Hexen-1-ol als Substanzen zur Verfügung. Die Strukturformeln und mögliche Reaktionswege dieser Substanzen sind in Abbildung 14 dargestellt. Für den inneren Standard wurde der Mischung 1-Dodecanol zugegeben und als Lösungsmittel 1-Decanol verwendet, da dessen Siedepunkt ($T_b = 233\text{ °C}$) sehr nahe am Siedepunkt der höchst siedenden Komponente im Gemisch, dem 1,6-Hexandiol **5** ($T_b = 252\text{ °C}$), liegt. So sollte eine einheitliche Zusammensetzung des im Injektor verdampften Gemisches gewährleistet werden. Ist dies nicht der Fall, können die Messungen, gerade bei dem hier vorliegenden hohen Splitverhältnis, verfälscht werden. Die Reinheiten und die Herkunft der verwendeten Substanzen sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5. Übersicht über die Herkunft und Reinheit der verwendeten Substanzen

Substanz	Reinheit	Herkunft
	%	
1,6-Hexandiol 5	>97	Merck-Schuchardt
5-Hexen-1-ol 9	97	Fluka
trans-2-Hexen-1-ol 11	97	Lancaster
cis-2-Hexen-1-ol 10	98	Lancaster
Oxepan 4	98	Lancaster
2-Oxepanon 8	99	Aldrich
iso-Propanol	reinst	Lager Uni Oldenburg
1-Decanol	99	Aldrich
1-Dodecanol	98	Aldrich

Von den Lösungen wurden jeweils 0,5 μL sowie ein Luftpolster von 3,5 μL aufgezogen und je dreimal eingespritzt und die erhaltenen Flächenanteile auf die Massenanteile in der Lösung bezogen. Die Anteile wurden jeweils auf das Edukt 1,6-Hexandiol **5** normiert. Die Einwaagen und die aus den Chromatogrammen erhaltenen Flächen für die drei Lösungen sind in Tabelle 9 bis Tabelle 11 im Anhang dargestellt.

Zur Berechnung des relativen Responsefaktors (rRf) werden die eingewogenen Massen zu der eingewogenen Masse von 1,6-Hexandiol **5** ins Verhältnis gesetzt. Mit den erhaltenen Flächen wird ebenso verfahren. Der relative Responsefaktor ergibt sich aus dem Verhältnis von Einwaagen- zu Flächenverhältnis. Die Werte sind in Tabelle 12 bis Tabelle 14 im Anhang dargestellt. Der Mittelwert für den Responsefaktor jeder Substanz sowie die Standardabweichung σ_{n-1} sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6. Relative Responsefaktoren und Standardabweichungen.

Substanz	rRf	σ_{n-1}
1-Decanol	0,71	0,01
5-Hexen-1-ol 9	0,79	0,01
trans-2-Hexen-1-ol 11	0,75	0,01
cis-2-Hexen-1-ol 10	0,76	0,01
Oxepan 4	0,94	0,02
1,6-Hexandiol 5	1,00	0,00
1-Dodecanol	0,67	0,02

Die Produkte, die nicht als reine Referenzsubstanzen zur Verfügung standen, wurden durch Analyse der Kondensatorinhalte im GC-MS identifiziert und die Retentionszeiten (t_R) im GC durch zusätzliches Einspritzen der Lösungen aus dem Kondensator in den GC und anschließende Vergleiche der auftretenden Peaks bzw. deren Flächenanteile ermittelt. Die Retentionszeiten sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Zur Abschätzung der Responsefaktoren wurde angenommen, dass Substanzen mit der gleichen Anzahl an Sauerstoffatomen auch einen ähnlichen Responsefaktor haben. Der Responsefaktor von 2-Oxepanon **8** wurde mit eins, der von 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd **13** mit 0,8 und die Responsefaktoren der unbekanntenen Komponenten wurden in Anlehnung an die bekannten Responsefaktoren mit 0,7 abgeschätzt.

Tabelle 7. Übersicht über die Retentionszeiten in den verschiedenen GC-Programmen

Substanz	Retentionszeiten		
	GC	GC	GC-MS
	(Standard)	(isotherm)	(Standard)
	min	min	min
1,6-Hexandiol 5	14,4	3,4	9,6
5-Hexen-1-ol 9	9,2	-	7,2
trans-2-Hexen-1-ol 11	9,2	-	7,3
cis-2-Hexen-1-ol 12	9,3	-	7,3
Oxepan 4	2,9	-	7,1
2-Oxepanon 8	12,5	2,1	9,7
1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13	8,2	-	7,6
iso-Propanol	1,6	-	4,6
1-Decanol	11,8	-	11,0
1-Dodecanol	12,9	-	13,3

Um die Funktionsweise des Verdampfers zu testen, wurden Blindversuche durchgeführt, in denen Edukt dosiert wurde, ohne dass die Patrone mit Katalysator befüllt war. Um aus den Peakflächen in den Chromatogrammen zunächst auf die in der Probeschleife vorhandene Masse und so auf die durch Dosiereinheit dem System zugeführte Menge an Edukt schließen zu können, muss der absolute Responsefaktor von Hexandiol bekannt sein.

Zur Bestimmung wurden fünf Lösungen von 1,6-Hexandiol **5** in 1-Decanol angesetzt und von den Lösungen ein Volumen von je 0,5 µL sowie 3,5 µL Luftpolster aufgezo- gen und je dreimal injiziert. Um so genau wie möglich zu arbeiten, wurde nach dem Aufziehen die Gesamtmenge in der Spritze, die aufgrund des Lösungsvolumens in der Nadel größer ist als 0,5 µL, notiert. Nach dem Einspritzen wurde die in der Nadel verbliebene Lösung in die Spritze gezogen und das Volu-

men ebenfalls notiert. Aus der Differenz ergibt sich das Volumen, welches in den Injektor gelangt ist. Dieser Wert betrug jedoch immer 0,5 μL .

Aus den je drei Messungen pro Lösung wurde ein Mittelwert aus den erhaltenen Flächen gebildet und aus den Einwaagen die in 0,5 μL Lösung enthaltene Masse errechnet und gegen die Peakflächenmittelwerte grafisch aufgetragen. Das erhaltene Diagramm sowie die lineare Regression sind in Abbildung 13 dargestellt.

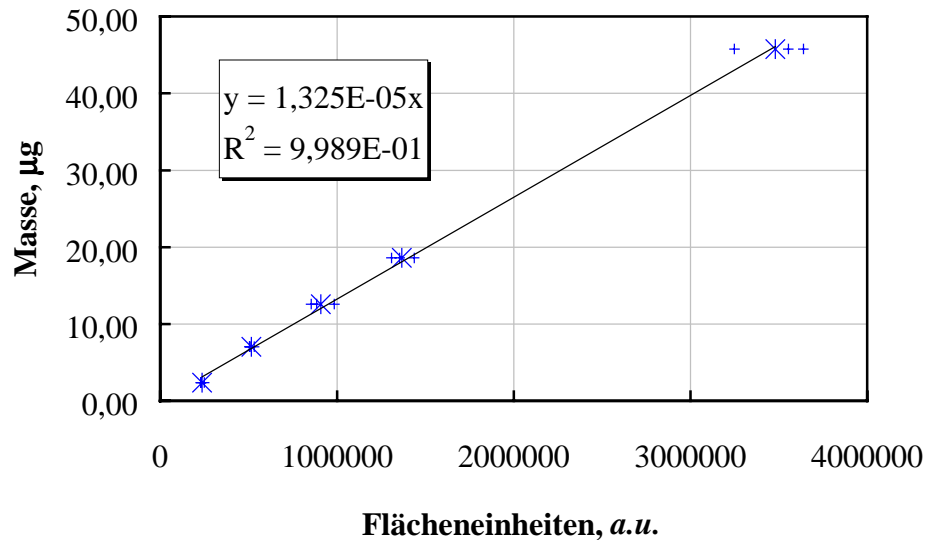


Abbildung 13. Bestimmung des absoluten Responsefaktors von 1,6-Hexandiol 5.

* Mittelwert aus drei Messungen

+ Einzelmesswerte

— lineare Regression der Mittelwerte (die Gleichung und der Korrelationskoeffizient R^2 sind im Diagramm dargestellt)

Aus den im Versuch erhaltenen Chromatogrammen lassen sich Umsatz X, Ausbeute Y und Selektivität S gemäß den Formeln (4), (5) und (6) berechnen.

$$X_i = 1 - \frac{A_i \cdot rRf_i}{\sum_k A_k \cdot rRf_k} \quad (4)$$

$$Y_j = \frac{A_j \cdot rRf_j}{\sum_k A_k \cdot rRf_k} \quad (5)$$

$$S_{ij} = \frac{Y_j}{X_i} \quad (6)$$

mit X_i : Umsatz an Komponente i

Y_j : Ausbeute an Komponente j

S_{ij} : Selektivität an Komponente j, bezogen auf den Umsatz an Komponente i

A: Fläche der im Index genannten Komponente

rRf: relativer Responsefaktor (Korrekturfaktor) der im Index genannten Komponente

k: Summe aller im Chromatogramm auftretenden Peaks bzw. Komponenten

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analyse der Produkte

In Abbildung 14 sind die in den Versuchen gefundenen Produkte und die Substanzen, die als Referenzsubstanzen vorlagen, sowie mögliche Reaktionswege schematisch dargestellt. Die identifizierten Kohlenwasserstoffe sind in Form von Strukturformeln in Abbildung 15 gezeigt.

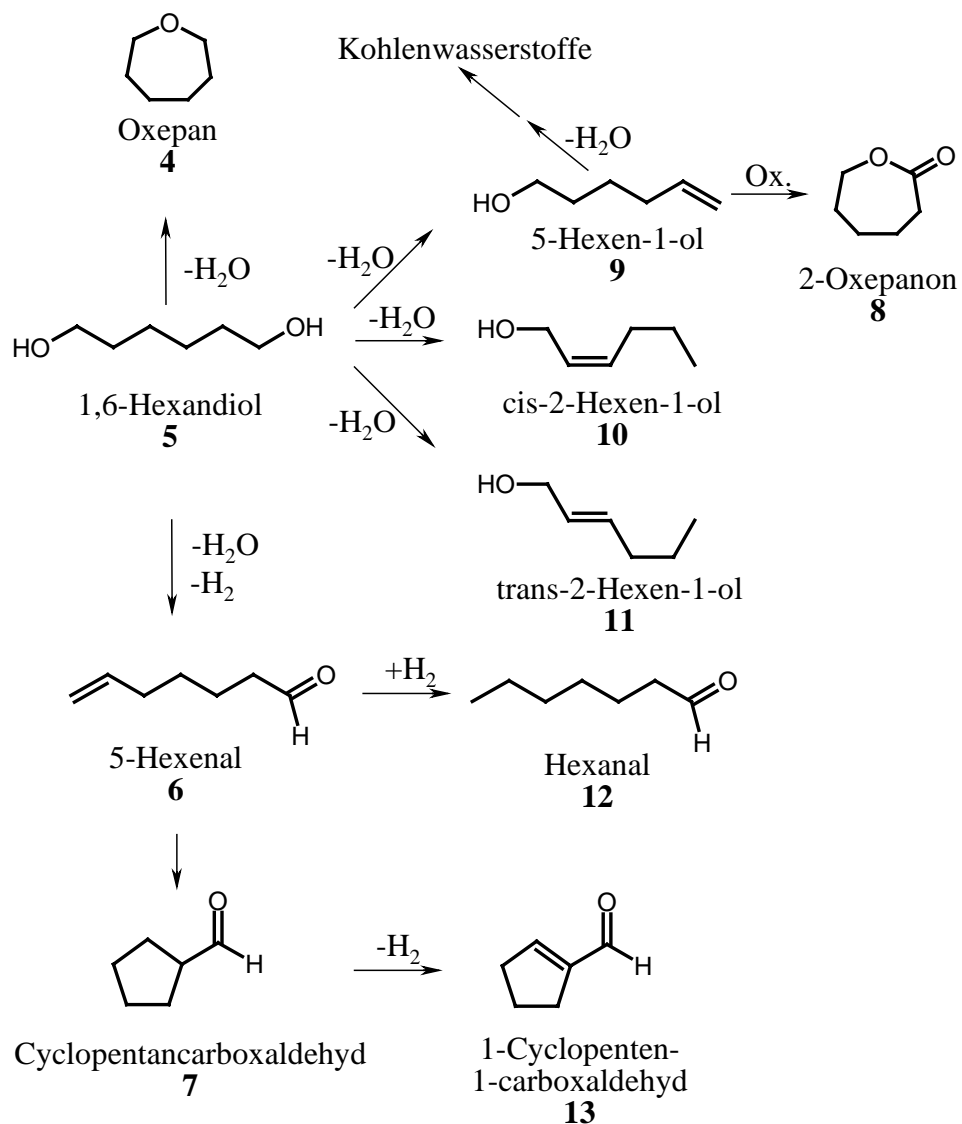


Abbildung 14. Übersicht über die gebildeten Produkte und mögliche Reaktionswege.

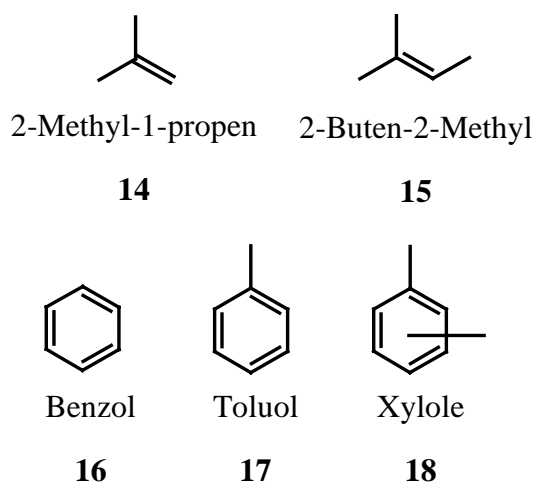


Abbildung 15. Strukturformen der identifizierten Kohlenwasserstoffe.

Das vorgeschlagene Reaktionsschema beruht auf Dehydratisierung, Dehydrierung, Hydrierung und Oxidation. Letztere ist bei der Bildung von 2-Oxepanon **8** aus 5-Hexen-1-ol **9** vorgeschlagen, da diese Umsetzung in Gegenwart von Oxidationsmitteln in homogener Phase in der Literatur beschrieben wird.^{53,54}

Die Substanzen Oxepan **4**, 1,6-Hexandiol **5** und 5-Hexen-1-ol **9** lagen als Referenz vor. In Tabelle 8 sind die per GC-MS identifizierten Substanzen und ihre Retentionszeiten im GC-MS gezeigt. Konnten den Substanzen auch Peaks im GC zugeordnet werden, sind diese Retentionszeiten angegeben. Die Abbildungen der aufgenommenen Spektren und der Spektren aus der Datenbank sind im Anhang dargestellt, die Verweise sind in die Tabelle aufgenommen. In dieser ist eine Substanz aufgelistet, die nicht identifiziert werden konnte. Die Substanz hat im Standardprogramm die gleiche Retentionszeit wie 2-Oxepanon **8**, so dass nicht zu erkennen ist, dass es sich um zwei Komponenten handelt. Im langen Programm haben 2-Oxepanon **8** und die unbekannte Substanz eine Retentionszeitdifferenz von 0,2 Minuten. Da die Substanzen im Standardprogramm nicht getrennt wurden, konnten die erhaltenen Peakflächen nur als eine Substanz in die Berechnung eingehen. In den Auswertungen wird der Peak 2-Oxepanon **8** zugeordnet. Die Bezeichnung 2-Oxepanon **8** steht also im Folgenden immer für eine Mischung aus 2-Oxepanon **8** und der unbekannt Substanz.

Tabelle 8. Übersicht über die Retentionszeiten der per GC-MS identifizierten Substanzen in den verschiedenen GC-Programmen.

Substanz	Retentionszeiten			Verweis auf das Massen- spektrum im Anhang
	GC	GC	GC-MS	
	(Standard)	(lang)	(Standard)	
	min	min	min	
5-Hexenal 6	-	-	6,6	Abbildung 40
Hexanal 12	-	-	6,7	Abbildung 41
Cyclopentan- carboxaldehyd 7	-	-	7,1	Abbildung 42
2-Oxepanon 8	12,5	22,5	9,7	Abbildung 43
unbekannte Substanz	12,5	22,7	9,0	Abbildung 44
1-Cyclopenten-1- carboxaldehyd 13	8,2	-	7,6	Abbildung 45/ Abbildung 46
2-Methyl-1-propen 14	-	-	4,4	Abbildung 47
2-Methyl-2-buten 15	-	-	4,8	Abbildung 48
Benzol 16	-	-	5,7	Abbildung 49
Toluol 17	-	-	6,6	Abbildung 50
Xylol 18	-	-	7,5	Abbildung 51

4.2 Blindversuche

In Abbildung 16 ist das Aktivitätsverhalten des ersten, bei der Aktivierung heißen Verdampfers in Form von Umsatz- und Ausbeute-Zeit-Kurven gezeigt.

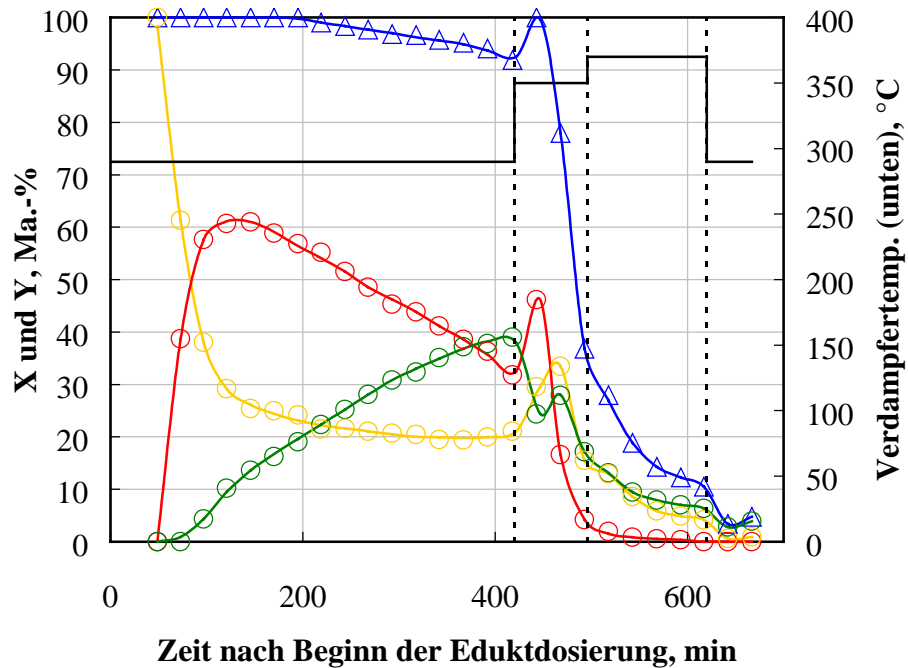


Abbildung 16. Aktivität des ersten, bei der Aktivierung heißen Verdampfers im Blindversuch.

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- Ausbeute 2-Oxepanon 8
- Ausbeute Andere
- Verdampfertemperatur (unten)

Das Edukt wird bis 200 Minuten nach Beginn der Eduktdosierung quantitativ umgesetzt. Dabei entsteht der Aldehyd **13** in Ausbeuten von über 50 Ma.-%. Die Ausbeuten sinken jedoch mit steigender Versuchsdauer langsam ab.

Der Umsatz beginnt nach einer Versuchslaufzeit von 200 Minuten ebenfalls zu sinken. Die Ausbeute an 2-Oxepanon **8** nimmt mit steigender Versuchsdauer zu.

An der starken Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeuten von der Verdampfer­temperatur zeigt sich, dass diese Umsetzung im Verdampfer stattfindet. Dies wird besonders bei der ersten Temperaturerhöhung im Verdampfer nach 400 Minuten Versuchszeit deutlich. An dieser Stelle zeigen der Umsatz und die Ausbeuten deutliche Sprünge im Kurvenverlauf. Bei den nachfolgenden Temperatur­änderungen wird die Abhängigkeit nicht so stark deutlich. Allerdings werden bei Wiedereinstellung der ursprünglichen Temperatur Umsätze und Ausbeuten erreicht, die deutlich unter den anfänglichen Werten liegen. Es könnte also zu einer verstärkten Desaktivierung durch die Temperaturerhöhung gekommen sein.

Die sehr hohe katalytische Aktivität ist vermutlich auf bei der Aktivierung im Luftstrom im heißen Verdampfer gebildetes Kupfer(II)oxid zurückzuführen. In Abbildung 17 ist das Aktivitätsverhalten des ersten Verdampfers in Form von Umsatz- und Ausbeute-Zeit-Kurven gezeigt. Bei diesem Versuch blieb der Verdampfer bei der Aktivierung kalt.

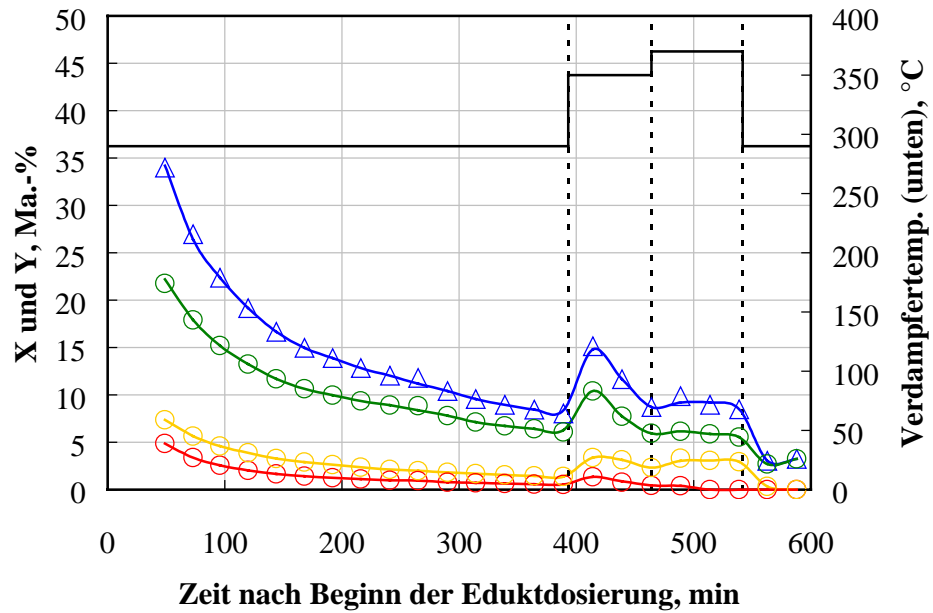


Abbildung 17. Aktivität des ersten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- Ausbeute 2-Oxepanon 8
- Ausbeute Andere
- Verdampfertemperatur (unten)

Die Aktivität ist deutlich geringer als bei dem Verdampfer, der während der Aktivierung heiß ist. Durch die geringe Temperatur bei der Aktivierung wurden wesentlich weniger aktive Zentren in Form von Kupfer(II)oxid gebildet. Die Aktivität ist jedoch mit über 30 Ma.-% Umsatz an 1,6-Hexandiol **5** zu Beginn des Versuchs für eine möglichst konstante Eduktdosierung immer noch zu hoch. Aus diesem Grund wurde für die im folgenden beschriebenen Messungen ein neuer Verdampfer mit frischem Kupferbett verwendet.

Die Aufrechterhaltung des heißen Zustands möglichst vieler Anlagenabschnitte hat große Vorteile, da durch ein ständiges Aufheizen und Abkühlen Probleme durch entstehende Undichtigkeiten gefördert werden. Aufgrund der Notwendigkeit eines bei der Aktivierung kalten Verdampfers musste jedoch auf die Versuchsführung, bei der die Anlagenteile beheizt bleiben, verzichtet werden.

Zum Vergleich wurde die zuvor beschriebene Messung mit dem zweiten Verdampfer durchgeführt. Die in Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Aktivität deutlich geringer als bei einem bereits mehrmals im heißen Luftstrom aktivierten Kupferbett ist.

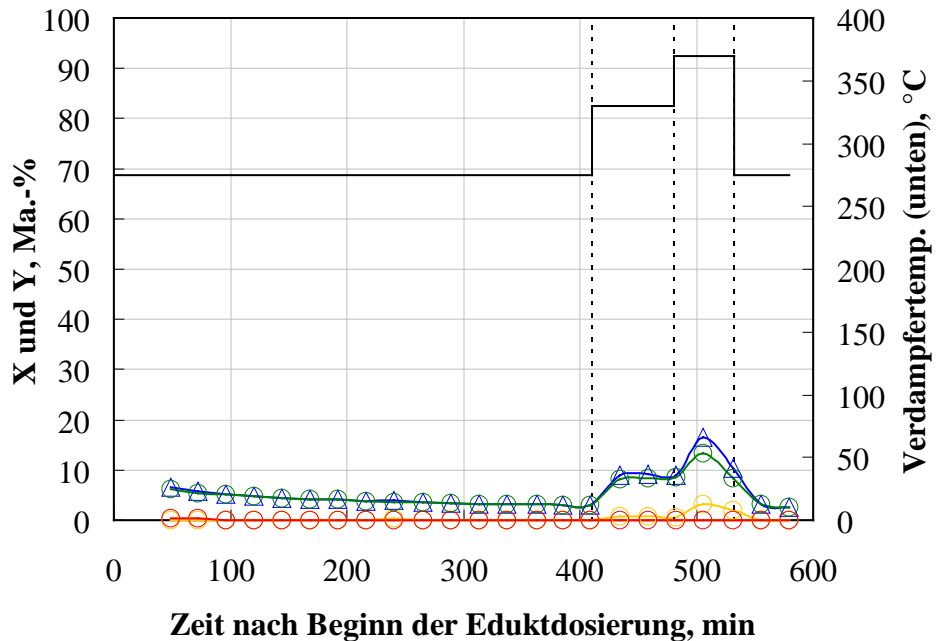


Abbildung 18. Aktivität des zweiten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- Ausbeute 2-Oxepanon 8
- Ausbeute Andere
- Verdampfertemperatur (unten)

Die Umsätze liegen deutlich unter zehn Prozent. Das 2-Oxepanon **8** ist keine Eduktverunreinigung, da es in einer GC-Analyse von 1,6-Hexandiol **5** nicht nachgewiesen wurde. Deshalb können die Begriffe „Umsatz“ und „Ausbeute“ verwendet werden. Bei einer Verunreinigung des Edukts wäre dies nicht mehr zulässig.

Dass eine Umsetzung stattfindet, zeigt sich wie schon bei den zuvor beschriebenen Messungen an der Abhängigkeit des Umsatzes und der Ausbeuten von der Verdampfertemperatur. Aus den Ergebnissen der Messungen lässt sich abschätzen, ob die Umsetzung an der Schüttung selbst stattfindet, also katalysiert durch

metallisches Kupfer, oder ob es sich um eine thermische Reaktion aufgrund der bereits relativ hohen Temperaturen im Verdampfer handelt. Im ersten Fall kann eine Umsetzung ggf. durch ein anderes, möglichst inertes Schüttmaterial verhindert werden. Die leicht sinkenden Umsätze sprechen dafür, dass das Kupfer aktiv ist und mit zunehmender Versuchsdauer deaktiviert wird. Erst bei der Durchführung dieses Versuchs mit anderen Schüttmaterialien kann beantwortet werden, ob es sich tatsächlich um eine durch das Kupfer katalysierte Reaktion handelt.

Um das Verhalten der Anlage bis zum Erreichen einer möglichst konstanten Eduktkonzentration beurteilen zu können, sind in Abbildung 19 die Fläche und der Flächenanteil des Eduktpeaks im Chromatogramm in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Eduktdosierung gezeigt.

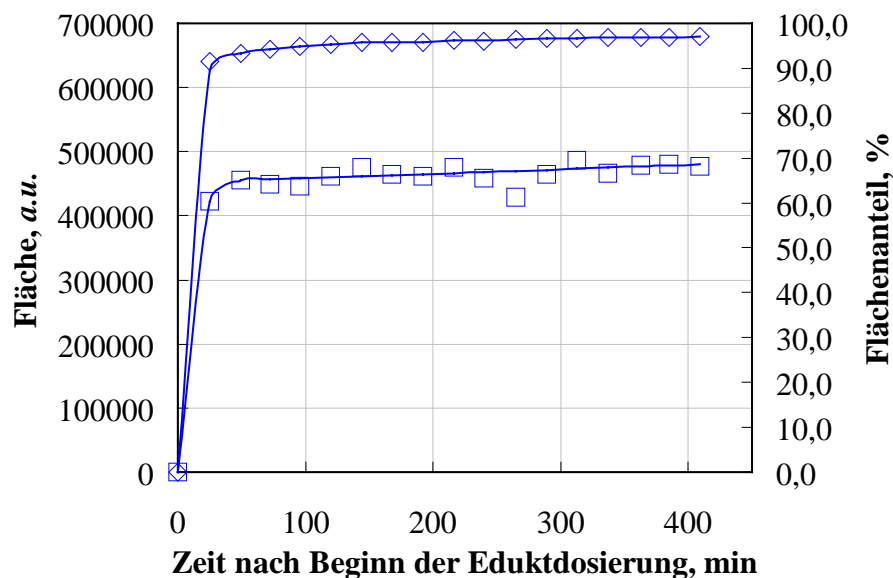


Abbildung 19. Fläche und Flächenanteil des Eduktpeaks im Blindversuch.

- Fläche des Eduktpeaks im Chromatogramm
- ◇ Flächenanteil des Eduktpeaks im Chromatogramm

Das System zeigt kein Schwingungsverhalten. Bereits beim zweiten Messwert nach etwas weniger als einer Stunde erreicht das System eine fast konstante Eduktkonzentration im Trägergasstrom. Durch die stattfindende Umsetzung und die leichte Desaktivierung steigen die Peakfläche und der Peakflächenanteil mit zunehmender Versuchsdauer leicht an. Dadurch erhöht sich bei Versuchen mit

Katalysator im Laufe des Versuchs die Belastung leicht. Dies sollte jedoch nur geringen Einfluss haben.

Aus den erhaltenen Flächen ergibt sich für die Messwerte ab einer Versuchslaufzeit von ca. 50 Minuten ein Flächenmittelwert von 473274. Diese Fläche entspricht gemäß der in Abbildung 13 gezeigten Regressionsgleichung einer Masse von $6,3 \mu\text{g}$, die bei der Dosierung aus der Probeschleife in den Injektor gelangen. Bei gegebenem Volumen der Probeschleife und Volumenstrom des Trägergases ergibt sich ein Massenstrom des Edukts von 45 mg/h . Die Belastung WHSV (*weight hour space velocity*) beträgt somit $0,1 \text{ h}^{-1}$.

Da mit der Standard-Methode nur etwa alle 25 Minuten eine Probe genommen werden kann und die Totzeit unter 25 Minuten liegt, wurde – wie im experimentellen Teil beschrieben – alle vier Minuten eine Probe analysiert, um nähere Informationen über die Evolutionsphase nach Beginn der Dosierung zu erhalten. In Abbildung 20 sind die so erhaltenen Peakflächen in Abhängigkeit von der Zeit nach Beginn der Eduktdosierung gezeigt.

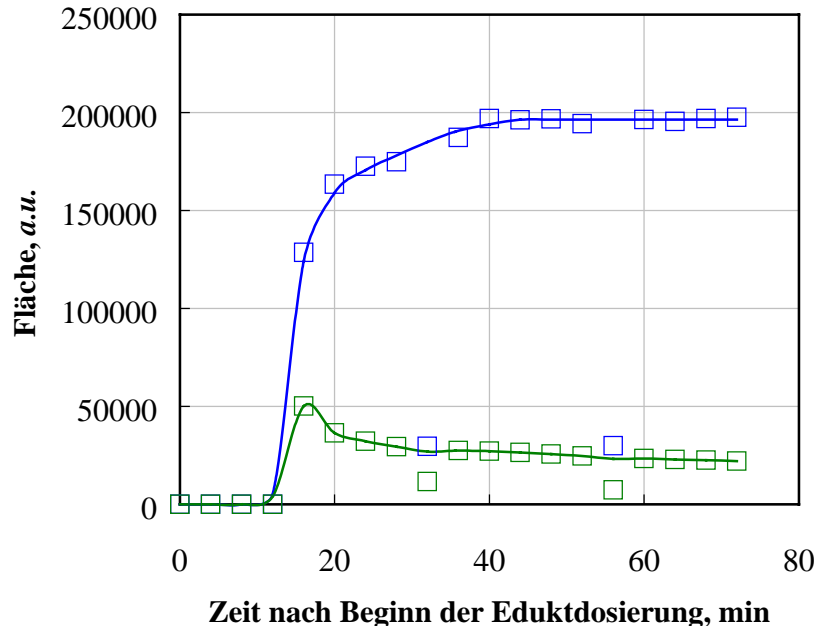


Abbildung 20. Flächen der Peaks in der Evolutionsphase.

- Fläche des Eduktpeaks im Chromatogramm
- Fläche des Peaks von 2-Oxepanon 8 im Chromatogramm

Eine Schwingung der Eduktkonzentration findet nicht statt. Die in der Probe-
schleife vorhandene Masse nimmt nach Ablauf der Totzeit von weniger als 16
Minuten langsam zu und erreicht nach etwa 40 Minuten einen konstanten Wert.
Da die Messwerte in dieser Phase in Bezug auf Umsatz und Ausbeuten nicht aus-
sagefähig sind, sind in den Diagrammen, aus denen keine Aussagen zur Evoluti-
onsphase hergeleitet werden sollen, erst die Messwerte ab ca. 50 Minuten gezeigt.

Um Informationen über möglicherweise ablaufende homogene bzw. thermische
Reaktionen zu erhalten, wurde die Temperaturabhängigkeit der Aktivität in einem
Blindversuch ermittelt. Der Umsatz bei Sequenzbeginn wurde zum Vergleich auf
„null“ gesetzt. Wie schon im experimentellen Teil beschrieben, ist beim Start der
Sequenz über Nacht Edukt dosiert worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21
in Form der üblichen Kurven dargestellt.

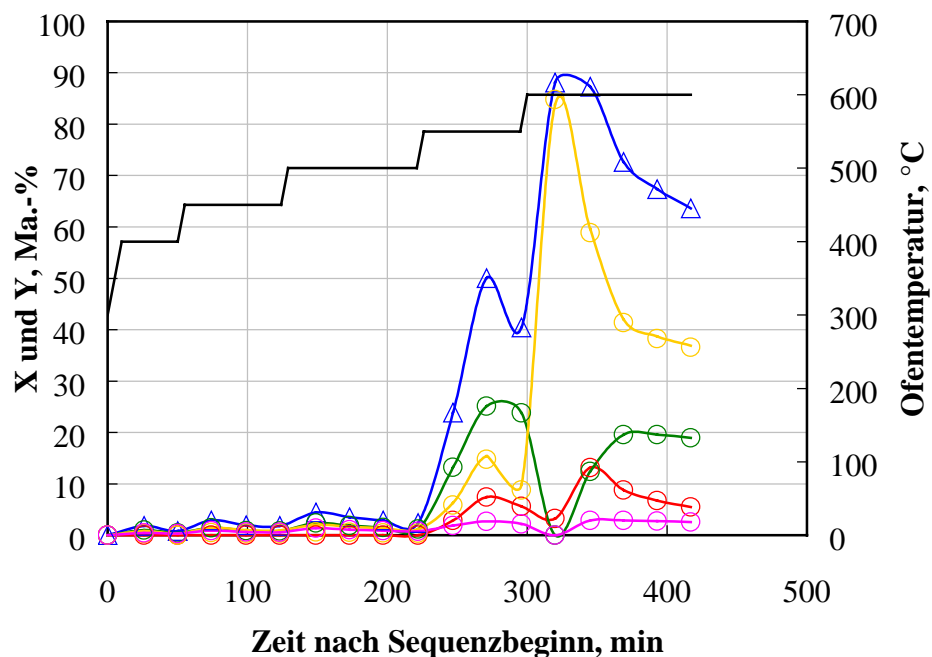


Abbildung 21. Thermische Reaktivität des Edukts.

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- Ausbeute 2-Oxepanon 8
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9
- Ausbeute Andere
- Ofentemperatur

Bis zu Temperaturen von 500 °C zeigt sich nur ein sehr geringer Umsatzanstieg. Ab 550 °C steigt der Umsatz deutlich an. Bei dieser thermischen Reaktion wird auch 5-Hexen-1-ol **9** als Produkt in geringen Ausbeuten gebildet. Der Anteil der unter „Andere“ zusammengefassten Produkte ist gerade bei 600 °C sehr hoch. Diese konnten nicht näher identifiziert werden. Es handelt sich jedoch um Substanzen, die die verwendete Säule nach der Retentionszeit von Methan ($t_R = 0,7$ min) wieder verlassen. Aufgrund der Polarität der Säule muss es sich um unpolare Substanzen handeln.

Die Reaktionstemperatur sollte nicht über 500 °C liegen, um die Überlagerung der durch heterogene Reaktionen erzielten Ergebnisse durch homogene Reaktionen zu vermeiden.

Um das Verhalten im Blindversuch bei der verwendeten Reaktionstemperatur abschätzen und mit anderen Ergebnissen vergleichen zu können, wurde ein Blindversuch bei der Reaktionstemperatur von 500 °C durchgeführt. Die Ergebnisse, die mit den Katalysatoren erzielt wurden, beinhalten immer die Umsätze und Ausbeuten, die aus der Reaktion im Verdampfer und der thermischen Reaktion resultieren. Um die Daten zu erhalten, die sich tatsächlich aus einer Reaktion am Katalysator ergeben, werden die Daten mit den in diesem Versuch erhaltenen Daten verglichen. In Abbildung 22 sind die Ergebnisse dieses Versuchs dargestellt.

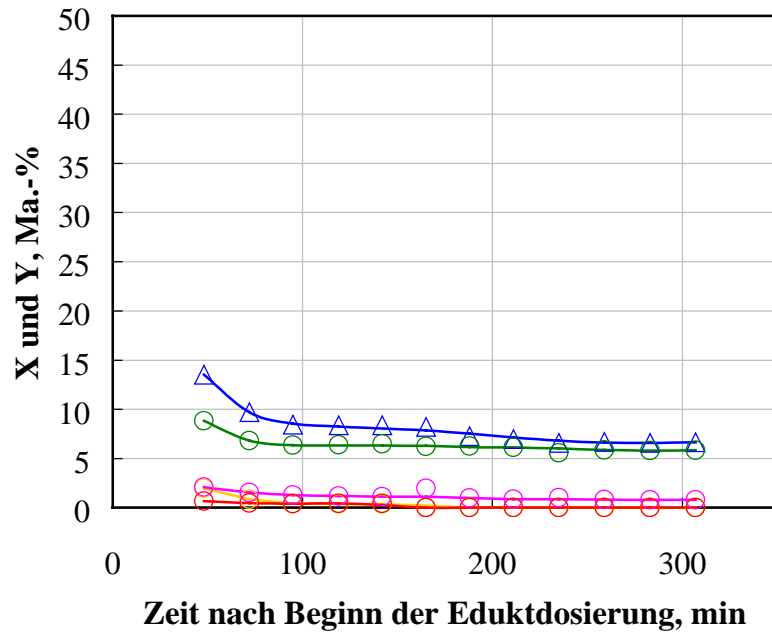


Abbildung 22. Aktivitäts-Zeit-Verhalten im Blindversuch bei Reaktions-temperatur.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- ⊖ Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- ⊖ Ausbeute 2-Oxepanon 8
- ⊖ Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9
- ⊖ Ausbeute Andere

4.3 Katalysator SIRALOX 30/470

Da der Verdampfer selbst bereits eine geringe Aktivität zeigt, findet sich bei der Analyse der Produkte auch immer das 2-Oxepanon **8**, welches im Verdampfer gebildet wird. Wenn dieses sich inert verhält, es also im Reaktor nicht umgesetzt oder gebildet wird, kann es bei den Umsatz- und Ausbeuteberechnungen unberücksichtigt bleiben. Um entscheiden zu können, ob dies zutrifft, müssen die Ausbeuten, die im Blindversuch erzielt wurden, mit den Ausbeuten im Versuch mit Katalysator verglichen werden. Sind die Ausbeutekurven identisch, stammt die Substanz aus der Umsetzung im Verdampfer und kann bei der Betrachtung des Umsatzes im Reaktor als inerte Substanz verrechnet werden. Der Vergleich der Ausbeuten ist in Abbildung 23 gezeigt.

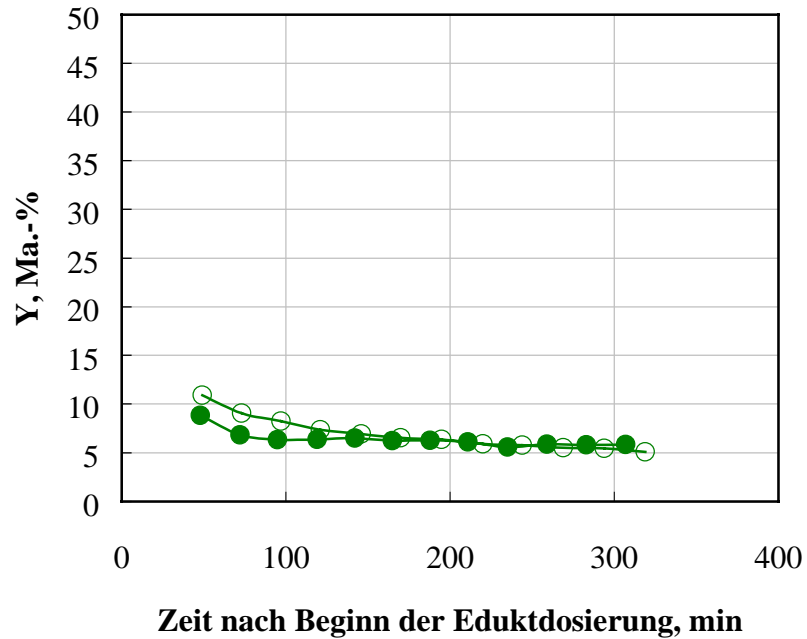


Abbildung 23. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit SIRALOX 30/470 bei jeweils $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Ausbeute 2-Oxepanon 8 im Versuch mit SIRALOX 30/470
- Ausbeute 2-Oxepanon 8 im Blindversuch

In der Abbildung zeigt sich deutlich, dass die Kurvenverläufe – abgesehen von kleinen Abweichungen zu Beginn der Messung – identisch sind. Es wird also kein 2-Oxepanon 8 im Reaktor umgesetzt oder gebildet. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 24 dargestellt.

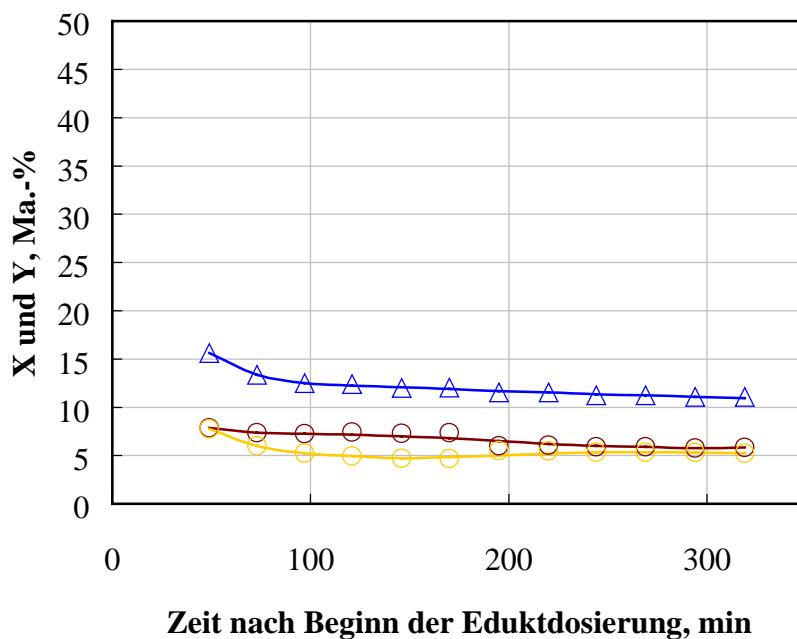


Abbildung 24. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von SIRALOX 30/470 bei $T = 500\text{ °C}$.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- ⊖ Ausbeute C₄₋₇-Kohlenwasserstoffe ($t_R = 0,7\text{ min}$)
- ⊖ Ausbeute Andere

Die Umsätze sind mit etwas mehr als zehn Massenprozent (Ma.-%) gering. Der wichtigste Produktpeak tritt bei der Retentionszeit von 0,7 min auf. Diese Zeit entspricht der Retentionszeit von Methan. Der Peak kann keiner Substanz zugeordnet werden, da sich in der GC-MS Analyse der Gasprobe zeigt, dass es sich um ein Gemisch aus im wesentlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit vier bis sieben Kohlenstoffatomen handelt. Aus diesem Gemisch konnten durch die Analyse der Gasprobe 2-Methyl-1-propen **14**, 2-Methyl-2-buten **15**, Benzol **16**, Toluol **17** und Xylol **18** identifiziert werden.

Die unter „Andere“ zusammengefassten Produkte entstehen in Ausbeuten von $Y < 1\text{ Ma.-%}$ und konnten mit Ausnahme des cyclischen Ethers Oxepan **4**, der als Referenz vorlag und in der Gasprobe gefunden wurde, nicht näher charakterisiert werden.

Der vor der Reaktion weiße Katalysator ist nach der Reaktion dunkelgrau verfärbt.

4.4 Katalysator PURALOX SBA 150

Auch bei Verwendung von PURALOX SBA 150 als Katalysator kann das im Verdampfer gebildete 2-Oxepanon **8** als inerte Stoff im Trägergasstrom bei den Umsatz- und Ausbeuteberechnungen berücksichtigt werden. Dies geht aus dem in Abbildung 25 gezeigten Vergleich der Umsätze an 2-Oxepanon **8** im Blindversuch und im Versuch mit PURALOX SBA 150 als Katalysator hervor, da die Kurven nur geringe Abweichungen zeigen.

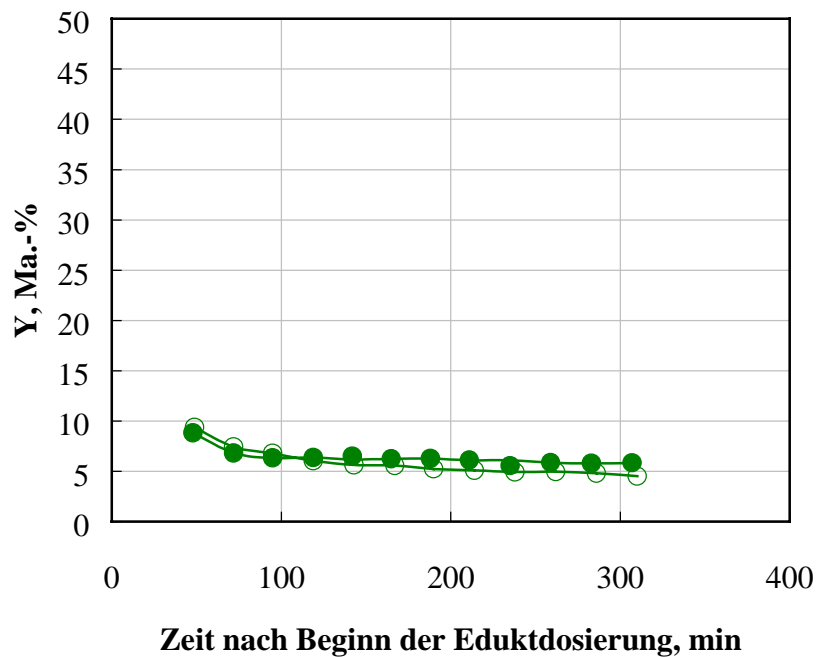


Abbildung 25. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon **8** aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX SBA 150 bei jeweils $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- ⊕ Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Versuch mit PURALOX SBA 150
- Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Blindversuch

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Messung in Form von Umsatz- und Ausbeute-Zeit-Kurven gezeigt.

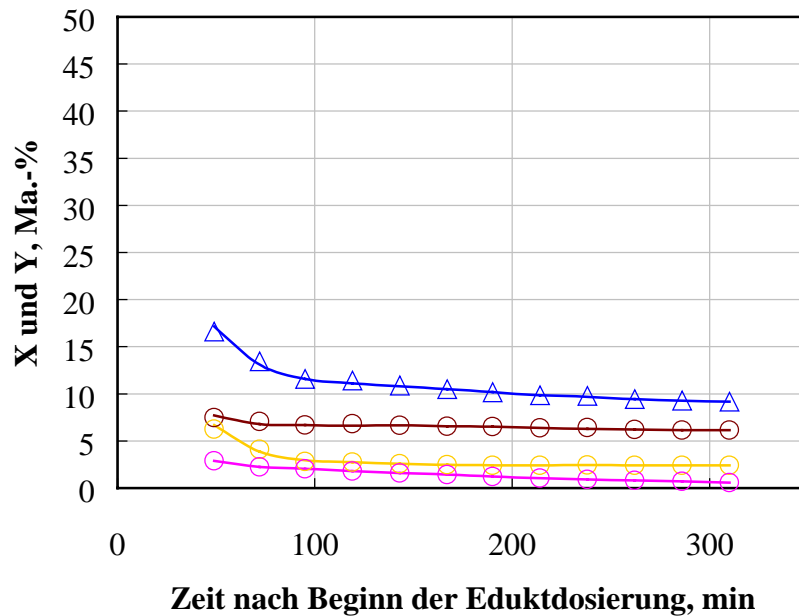


Abbildung 26. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX SBA bei $T = 500\text{ °C}$.

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute C₄₋₇-Kohlenwasserstoffe ($t_R = 0,7\text{ min}$)
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9
- Ausbeute Andere

Der Umsatz liegt wiederum bei zehn Massenprozent, es werden hauptsächlich Kohlenwasserstoffe gebildet. Aus diesem Gemisch konnten in der Gasprobe 2-Methyl-1-propen **14**, 2-Methyl-2-buten **15**, Benzol **16** und Toluol **17** eindeutig identifiziert werden. Das Oxepan **4** konnte ebenfalls nachgewiesen werden, ist aber aufgrund der geringen Ausbeuten nicht dargestellt.

An dem in diesem Versuch verwendeten Katalysator bildet sich das nur einfach dehydratisierte 5-Hexen-1-ol **9**. Dies spricht für die Ausführungen im Literaturteil, wonach die Dehydratisierung eine Reaktion ist, die bevorzugt an sauren Zentren stattfindet. Im Vergleich zum SIRALOX 30/470 liegen weniger saure Zentren vor, so dass keine vollständige Dehydratisierung stattfindet.

Der vor der Reaktion weiße Katalysator ist nach der Reaktion dunkelgrau bis fast schwarz verfärbt.

4.5 Katalysator PURALOX MG 30

4.5.1 Versuch bei konstanter Temperatur

Auch bei der Reaktion am Katalysator PURALOX MG 30 stimmen die Ausbeuten an 2-Oxepanon **8** mit den Ausbeuten aus dem Blindversuch gut überein, so dass dies bei der Ausbeuteberechnung entsprechend berücksichtigt werden kann. Die Ausbeute-Zeit-Kurven sind in Abbildung 27 dargestellt.

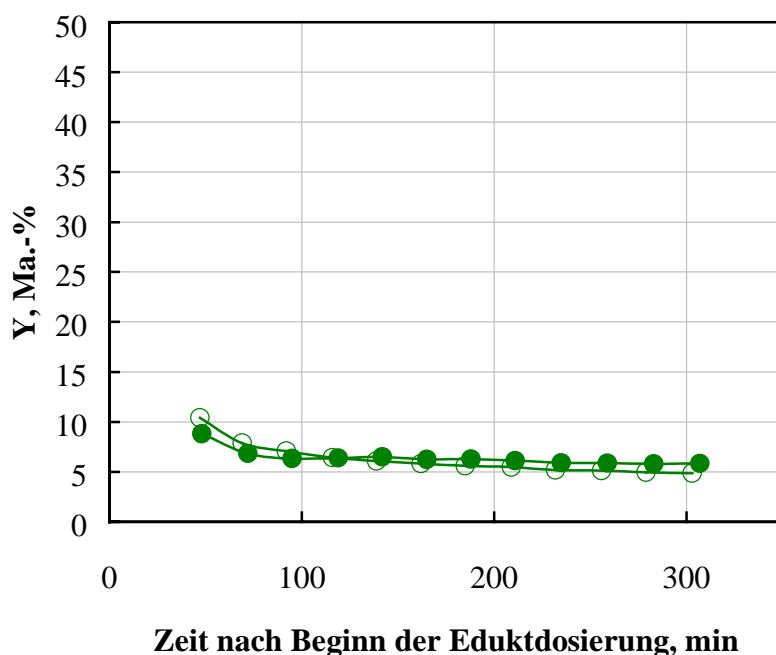


Abbildung 27. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon **8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX MG 30 bei jeweils $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.**

- Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Versuch mit PURALOX MG 30
- Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Blindversuch

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Messung in Form von Umsatz- und Ausbeute-Zeit-Kurven dargestellt.

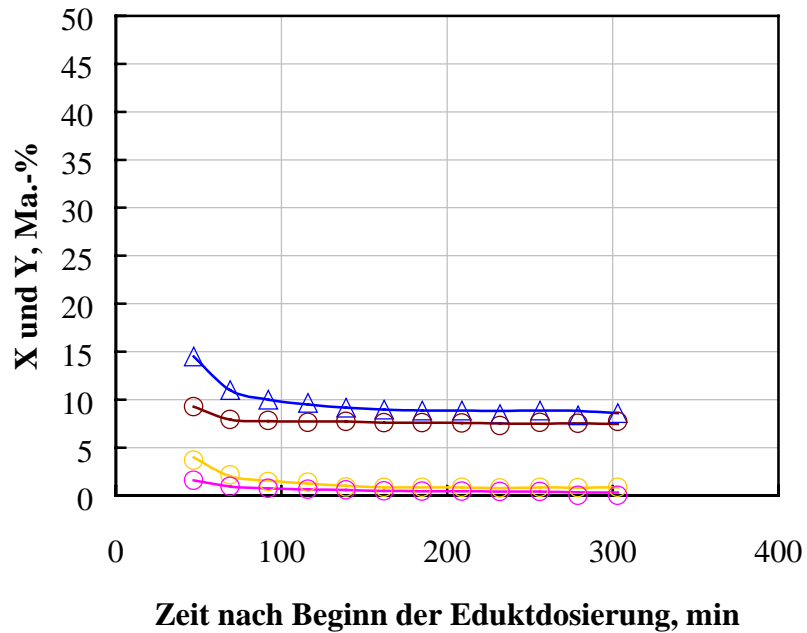


Abbildung 28. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei $T = 500\text{ °C}$.

—△ Umsatz 1,6-Hexandiol 5

—○ Ausbeute C₆-Kohlenwasserstoffe ($t_R = 0,7\text{ min}$ bis $1,16\text{ min}$)

—○ Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9

—○ Ausbeute Andere

Die Umsätze von zehn Massenprozent sind mit den in den Versuchen mit PURALOX SBA 150 und SIRALOX 30/470 erzielten Umsätzen vergleichbar. Als Produkt entsteht wie beim PURALOX SBA 150 5-Hexen-1-ol **9** in geringen Ausbeuten. Es werden, wie bereits in den zuvor beschriebenen Versuchen, Kohlenwasserstoffe gebildet, wobei die Ausbeuten höher liegen. Die anhand der Gasprobe identifizierten Substanzen unterscheiden sich deutlich von den Substanzen, die in den beiden zuvor beschriebenen Versuchen nachgewiesen werden konnten. Es finden sich nur noch C₆-Kohlenwasserstoffe. Diese sind, bis auf Benzol **16**, zweifach ungesättigt. Da die Substanzen alle ähnliche Fragmentierungsmuster zeigen, ist eine genaue Zuordnung nicht möglich. In diesem Versuch werden also hauptsächlich zweifach dehydratisierte Produkte gebildet. Im Gegensatz zu den beiden saureren Katalysatoren kommt es zwar zu Umlagerungen, es finden sich aber keine Crackprodukte.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass diese Produkte in einem Retentionszeitbereich von 0,7 Minuten bis 1,16 Minuten detektiert werden. In den zuvor beschriebenen Versuchen konnten nur Peaks bei der Retentionszeit von Methan von 0,7 Minuten gemessen werden.

Es werden hier also auch Substanzen mit etwas längeren Retentionszeiten gebildet, also Substanzen mit etwas höherer Polarität. Es ist anhand der Gasproben bzw. der bei einer Temperatur von -70 °C auskondensierten Proben zwar gelungen, diese Produkte als C_6 -Kohlenwasserstoffe zu identifizieren, eine genaue Zuordnung der Peaks aus den *online* Chromatogrammen zu den identifizierten Substanzen ist jedoch nicht gelungen. Dies ist möglich, wenn die Polaritäten der verwendeten Säulen identisch oder sehr ähnlich sind, so dass bei gleichem Temperaturprogramm die Retentionszeiten im GC-MS und im GC vergleichbar sind. Ist dies nicht der Fall, müssen die quantitativen Ergebnisse in Form der Flächenanteile verglichen werden. Sind verschiedene Substanzen in ähnlichen Anteilen vorhanden, sind Rückschlüsse nur sehr schwer möglich.

Der vor der Reaktion weiße Katalysator ist nach der Reaktion grau verfärbt. Auch in den nachfolgend beschriebenen Versuchen hatte der Katalysator nach der Reaktion diese Farbe.

4.5.2 *Abhängigkeit von der Aktivierung*

Im Literaturteil wurde ausgeführt, dass die Vorbehandlung bei basischen Katalysatoren einen wichtigen Einfluss auf die Aktivität hat. Um diesen Einfluss bei Verwendung von PURALOX MG 30 zu testen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Aktivierungen durchgeführt.

In Abbildung 29 werden die Ausbeuten an 2-Oxepanon **8** in den drei Versuchen mit unterschiedlichen Aktivierungen verglichen.

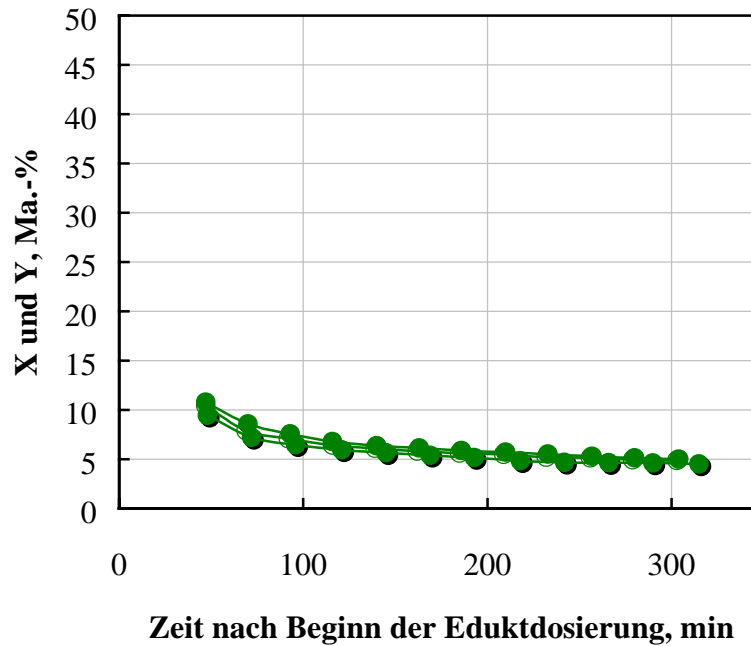


Abbildung 29. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.ⁱ

- Ausbeute 2-Oxepanon 8, Aktivierung 1
- Ausbeute 2-Oxepanon 8, Aktivierung 2 (länger im Luftstrom)
- Ausbeute 2-Oxepanon 8, Aktivierung 3 (länger im Stickstoffstrom)

Die Ausbeute im Versuch mit dem nach Methode 1 aktivierten Katalysator wird in Abbildung 27 mit der im Blindversuch erzielten Ausbeute verglichen. Die Ausbeuten in allen Versuchen mit diesem Katalysator stimmen also mit den im Blindversuch erzielten Ausbeuten überein. Die durchgeführte Änderung der Aktivierung hat keinen Einfluss auf die Aktivität des Verdampfers, so dass der Anteil an 2-Oxepanon 8 im Trägergasstrom als inerter Anteil in die Berechnung eingeht.

Die Veränderung der Aktivierung durch Verlängerung der Zeit im Luft- bzw. Stickstoffstrom hat keine signifikanten Auswirkungen auf den Umsatz. Dies wird aus Abbildung 30 deutlich, in der die Umsatz-Zeit-Kurven der Versuche mit

ⁱ Der Vergleich mit dem Blindversuch ist in dieser Abbildung nicht gezeigt, da die Ausbeuten des Blindversuchs in Abbildung 27 mit denen des Versuchs, bei dem der Katalysator nach der ersten Methode aktiviert wurde, verglichen wurden.

PURALOX MG 30 bei einer Reaktionstemperatur von 500 °C mit den drei unterschiedlichen Aktivierungsmethoden gezeigt sind.

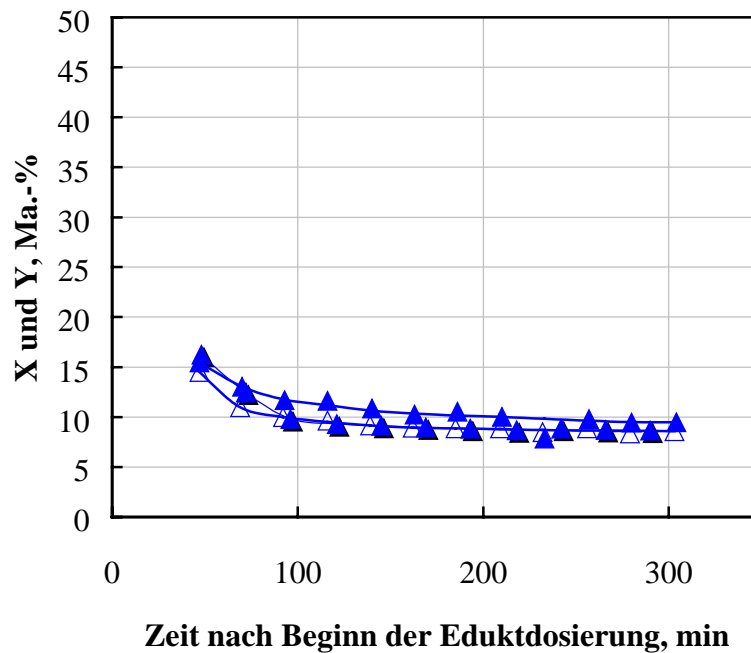


Abbildung 30. Vergleich der Umsätze aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils $T = 500\text{ °C}$.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, Aktivierung 1
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, Aktivierung 2 (länger im Luftstrom)
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, Aktivierung 3 (länger im Stickstoffstrom)

Die Umsatzkurven unterscheiden sich nur wenig. Der im Versuch, bei dem der Katalysator längere Zeit im Luftstrom behandelt wurde, erzielte Umsatz ist etwa ein Prozentpunkt höher, als die in den anderen Versuchen erzielten Umsätze. Dies kann jedoch auch auf Schwankungen im Rahmen der Messgenauigkeit zurückzuführen sein.

4.5.3 Langzeitversuch

Im Langzeitversuch, bei dem der Katalysator nach Methode 3 aktiviert wurde, zeigt der PURALOX MG 30 ein sehr auffälliges Verhalten (Abbildung 31).

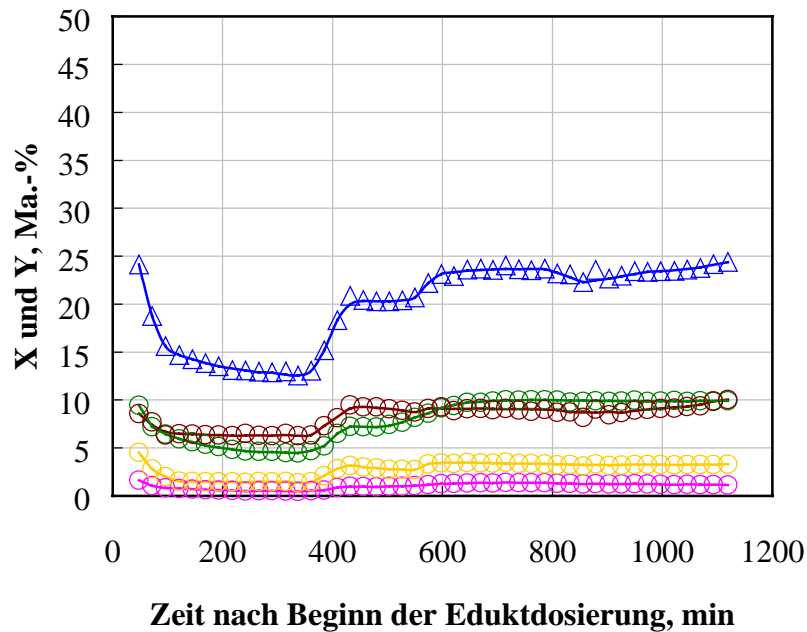


Abbildung 31. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 im Langzeitversuch bei T = 500 °C und Aktivierung nach Methode 3.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- ⊖ Ausbeute 2-Oxepanon 8ⁱ
- ⊖ Ausbeute C₆-Kohlenwasserstoffe (t_R = 0,7 min bis 1,16 min)
- ⊖ Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9
- ⊖ Ausbeute Andere

Nach etwa 400 Minuten Versuchslaufzeit kommt es zu einem Umsatzanstieg um zehn Prozentpunkte. Die Ausbeuten aller Produkte steigen ebenfalls an. Sehr auffällig ist, dass es auch zu einem Anstieg der Ausbeute an 2-Oxepanon **8** kommt.

ⁱ Die schon im Verdampfer gebildete Menge 2-Oxepanon ist hier nicht als Inertstoff berücksichtigt, da sich die Ausbeute im Versuch ändert.

Es könnte sich demnach um ein Verdampferphänomen handeln. Um das Verhalten des Verdampfers mit diesem Versuch vergleichen zu können, müsste ein Langzeitblindversuch durchgeführt werden.

Das Verhalten kann aber auch auf den Katalysator selbst zurückzuführen sein. So wäre die Zunahme der Ausbeuten der Produkte, die nachweislich am Katalysator gebildet werden, zu erklären. Es könnte z.B. durch die hohe Temperatur und die lange Zeit im Stickstoffstrom zur Desorption von Adsorbaten kommen, wodurch neue katalytisch aktive Zentren zur Verfügung stehen. Dagegen spricht allerdings der z. T. sprunghafte Anstieg der Kurven. Bei langsamer Desorption wird die Anzahl der aktiven Zentren und somit der Umsatz langsam ansteigen. Zudem hat gerade bei diesem Versuch eine Aktivierung stattgefunden, bei der der Katalysator relativ lange im Stickstoffstrom verbleibt.

Da der Versuch auf Grund der Zeitspanne über Nacht durchgeführt wurde, kann auch eine Veränderung von Anlagenparametern, wie z.B. der Strömungsgeschwindigkeit, stattgefunden haben. Dies ist allerdings unwahrscheinlich, da die Anlagenparameter vor dem letzten Messpunkt kontrolliert und keine Abweichungen festgestellt wurden.

4.5.4 Variation der Ofentemperatur bei Versuchsbeginn

Um einen Einfluss der Aufheizphase des Ofens, die erst nach 30 Minuten beendet ist, auf die Reaktion auszuschließen, wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem die Temperaturrampe bereits vor dem Beginn der Eduktdosierung abgeschlossen ist.

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der beiden Versuche mit und ohne Temperaturrampe während der Dosierung gegenübergestellt. In der Abbildung sind in diesem Fall auch die Messwerte bei null Minuten, also bei Beginn der Dosierung (keine Peaks im Chromatogramm), und nach 25 Minuten gezeigt, um die Kurvenverläufe in diesem Bereich vergleichen zu können.

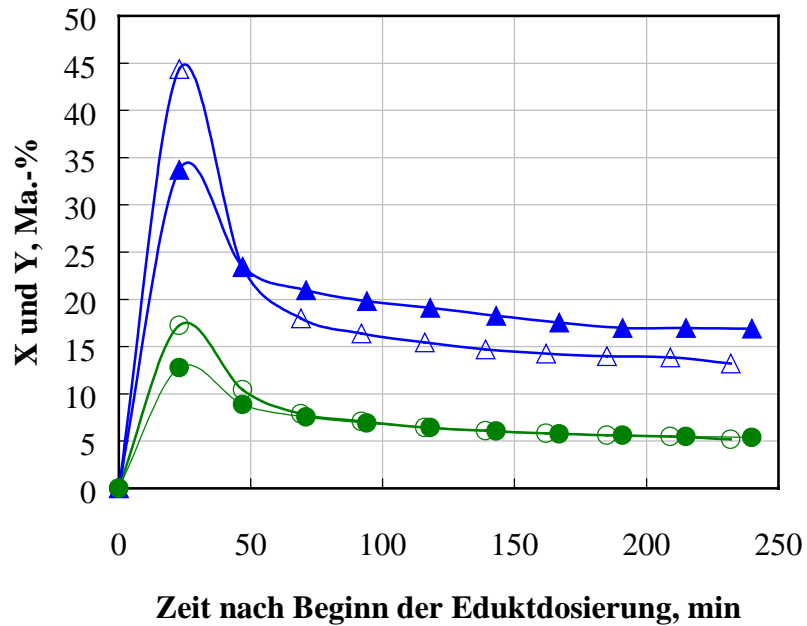


Abbildung 32. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit und ohne Temperaturrampe bei Versuchsbeginn.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, Versuch mit Temperaturrampe
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, Versuch ohne Temperaturrampe
- Ausbeute 2-Oxepanon 8, Versuch mit Temperaturrampe
- Ausbeute 2-Oxepanon 8, Versuch ohne Temperaturrampe

Die Kurvenverläufe unterscheiden sich qualitativ nicht. Die Ausbeuten von 2-Oxepanon **8** haben identische Kurvenverläufe. Die Ausbeute liegt im Versuch, bei dem der Ofen bei Dosierungsstart bereits seit 30 Minuten Reaktionstemperatur hatte (ohne Temperaturrampe während der Dosierung), etwas höher.

Zu Beginn des Versuchs kommt es zu einem Umsatzanstieg und anschließend zu einem -abfall. Der Anstieg ergibt sich zwangsläufig durch das erste Chromatogramm ohne Peaks und den Beginn der Dosierung. Anschließend fällt der Umsatz ab, wodurch sich in der Grafik ein Maximum ergibt.

Dieser Verlauf kann auf zwei Ursachen zurückzuführen sein. Das Maximum kann den tatsächlichen Reaktionsverlauf widerspiegeln. Durch den Reaktions-

verlauf kommt es durch starke Anfangsaktivität des Katalysators zu einem Anstieg des Umsatzes und anschließend zu einem starken Abfall durch schnelle Desaktivierung. Das dadurch entstehende Maximum muss nicht mit dem gemessenen übereinstimmen. Es kann auch zwischen dem ersten und zweiten bzw. dem zweiten und dritten Messwert liegen. Aufgrund der Zeitspanne zwischen zwei Messpunkten kann es dort aber nicht gemessen werden. Bei einem kürzeren Programm oder einer Verschiebung der Messpunkte um die Hälfte der Messzeit ließen sich Informationen über das Verhalten zwischen den vorliegenden Messpunkten bekommen.

Aufgrund der bereits in Abschnitt 4.2 diskutierten Ergebnisse zur Eduktdosierung, die in Abbildung 19 und Abbildung 20 gezeigt sind, ist der Kurvenverlauf auf das Verhalten während der Evolutionsphase der Dosierung zurückzuführen. In diesem Bereich ist die Konzentration an 1,6-Hexandiol **5** im Gasstrom noch nicht konstant, obwohl sich schon 2-Oxepanon **8** gebildet hat. Dessen Konzentration im Gasstrom nimmt langsam ab, die des 1,6-Hexandiol **5** nimmt noch zu, wodurch der berechnete Umsatz sinkt. Eine Extrapolation auf die Anfangsaktivität des Katalysators ($t = 0$ min) ist deshalb nicht sinnvoll, da der Kurvenverlauf entscheidend von der Evolutionsphase der Dosierung beeinflusst ist.

Die Ofentemperaturrampe hat, wenn sie während der Evolutionsphase der Dosierung gefahren wird, keine wesentlichen Auswirkungen auf die Kurvenverläufe, da die Ergebnisse in der Evolutionsphase der Dosierung keine reaktionstechnische Ursache haben.

4.5.5 Versuch mit dem ersten Verdampfer

Mit dem ersten Verdampfer wurden zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse zur Aktivität der Verdampferschüttung noch Versuche mit Katalysatoren durchgeführt. In Abbildung 33 ist die Temperaturabhängigkeit der Aktivität von PURALOX MG 30 gezeigt.

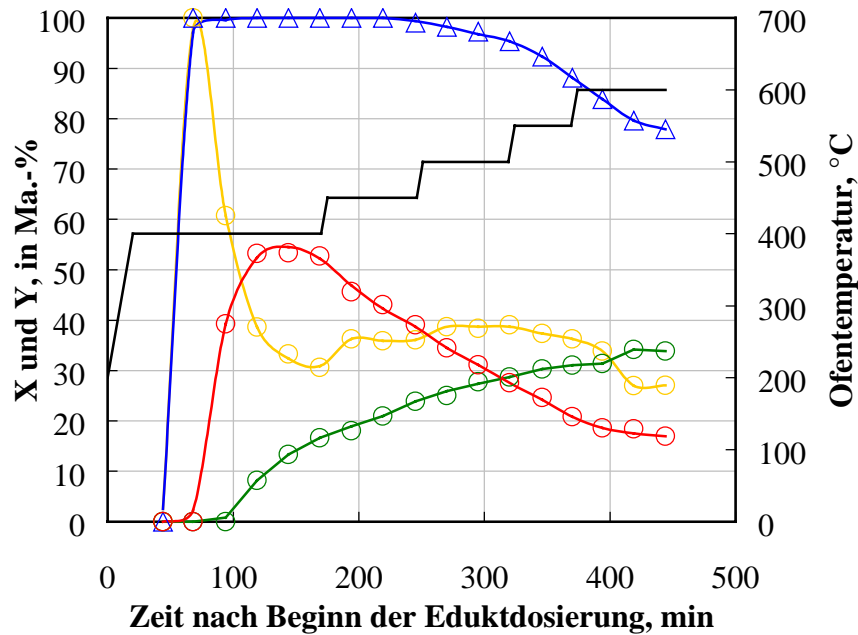


Abbildung 33. Temperaturabhängigkeit der Aktivität von PURALOX MG 30 bei Verwendung des ersten Verdampfers.ⁱ

- △— Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- Ausbeute 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13
- Ausbeute 2-Oxepanon 8
- Ausbeute Andere
- Ofentemperatur

Die Kurven ähneln den in Abbildung 16 gezeigten Ergebnissen sehr. Es ist besonders auffällig, dass sich aus drei der vier Kurvenverläufe keine Temperaturabhängigkeit ableiten lässt. Lediglich die unter „Andere“ zusammengefassten Ausbeuten zeigen eine leichte Temperaturabhängigkeit.

An diesen Ergebnissen bestätigt sich die Aussage, dass die Reaktion bereits im Verdampfer stattfindet, wenn dieser bei der Aktivierung heiß ist. Da die Temperaturänderung nicht am Reaktionsort stattfindet, hat sie nur wenig Einfluss. Im Ofen finden ebenfalls Reaktionen statt, wie sich an der leichten Temperaturabhängigkeit der Ausbeuten der anderen Produkte zeigt. Dabei kann es sich um Um-

ⁱ Die Totzeit der Anlage bei Verwendung des ersten Verdampfers ist länger als die beim zweiten Verdampfer. Beim Großteil der bisher gezeigten Diagramme wurden die ersten beiden Messpunkte nicht aufgetragen. Aus Konsistenzgründen wurde dieses Vorgehen auch hier beibehalten, obwohl das Chromatogramm nach 50 Minuten noch keine Peaks aufweist.

setzung von im Verdampfer nicht abreagiertem Edukt sowie um Reaktionen der im Verdampfer gebildeten Produkte handeln.

4.6 Katalysator Y34813

4.6.1 Versuch bei konstanter Temperatur

In Abbildung 34 sind die Ausbeuten an 2-Oxepanon **8** aus dem Versuch mit dem Katalysator Y34813 mit den Ergebnissen des Blindversuchs verglichen.

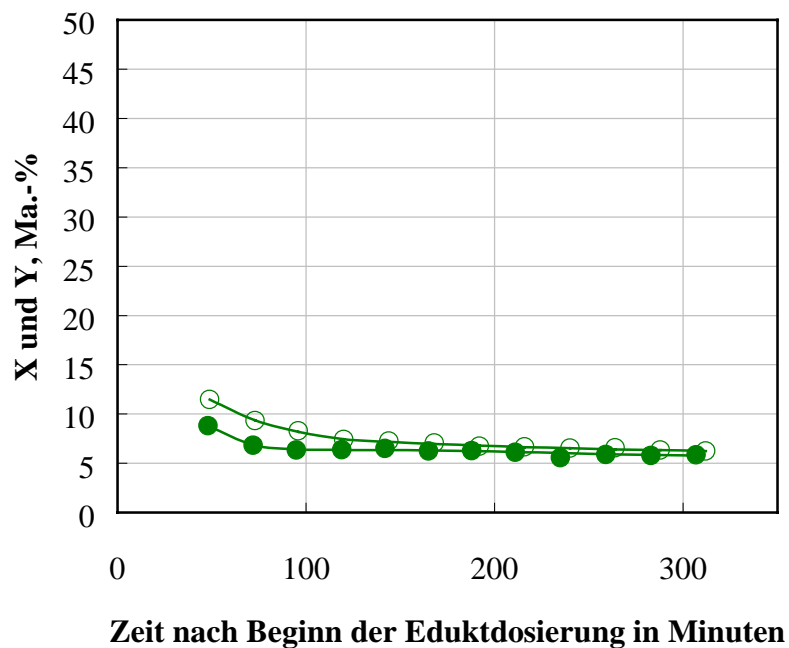


Abbildung 34. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon **8 aus dem Versuch mit Y34813 und dem Blindversuch bei jeweils $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.**

- Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Versuch mit Y34813
- Ausbeute 2-Oxepanon **8** im Blindversuch

Es gibt Abweichungen der Ausbeuten im Versuchslaufzeitbereich bis 100 Minuten, die aber im Verlauf der Messung immer geringer werden. Die Abweichungen sind so gering, dass 2-Oxepanon **8** als inerter Anteil im Gasstrom berücksichtigt werden kann.

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse einer Messung mit dem Katalysator Y34813 gezeigt.

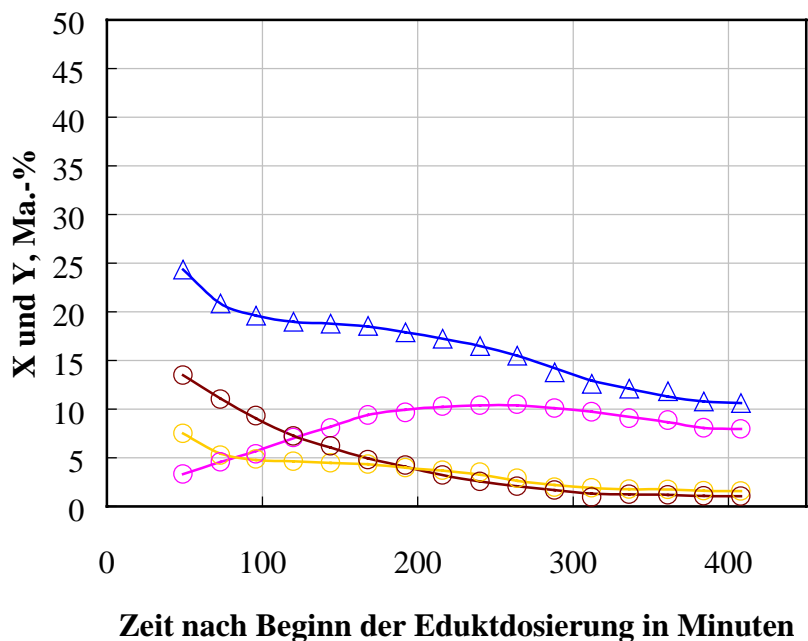


Abbildung 35. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von Y34813 bei $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5
- ⊙ Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9
- ⊙ Ausbeute an Produkten mit Retentionszeiten zwischen $t_R = 0,7$ min und $t_R = 1,16$ min
- ⊙ Ausbeute Andere

Dieser Katalysator zeigt eine höhere Aktivität als die Katalysatoren der CONDEA, allerdings auch eine schnellere Desaktivierung. Der Umsatz liegt bei Beginn der Messung (ca. 50 Minuten) bei über 20 Massenprozent und sinkt im Laufe der Messung auf zehn Prozent ab. Hauptprodukt ist 5-Hexen-1-ol **9**, wobei die Ausbeute zunächst auf zehn Prozent ansteigt (nach ca. 250 Minuten) und dann leicht sinkt. Die Selektivität nimmt mit sinkendem Umsatz von 13,7 Ma.-% auf 74,9 Ma.-% zu. Demnach ist 5-Hexen-1-ol **9** das Primärprodukt.

Als weitere Produkte wurden wieder unpolare Substanzen mit Retentionszeiten, die im Bereich der Retentionszeit von Methan liegen, gefunden. Da hier keine Analyse des Gasstroms vorliegt, kann keine Aussage getroffen werden, um welche Substanzen bzw. Substanzklassen es sich handelt. Die Ausbeute und die Selektivität sinkt im Laufe des Versuchs stark ab.

Die unter „Andere“ zusammengefassten Produkte treten nur in sehr geringen Ausbeuten auf. Unter den Produkten finden sich auch Oxepan **4**, Hexanal **12**,

5-Hexenal **6**, Cyclopentancarboxaldehyd **7** sowie 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd **13** in so geringen Ausbeuten, dass eine Darstellung im Diagramm nicht sinnvoll ist.

Der vor der Reaktion weiße Katalysator ist nach der Reaktion dunkelgrau bis schwarz verfärbt.

Die in Abbildung 36 aufgetragenen Umsätze und Ausbeuten, die in einer früheren Arbeit² erzielt wurden, konnten nicht reproduziert werden.

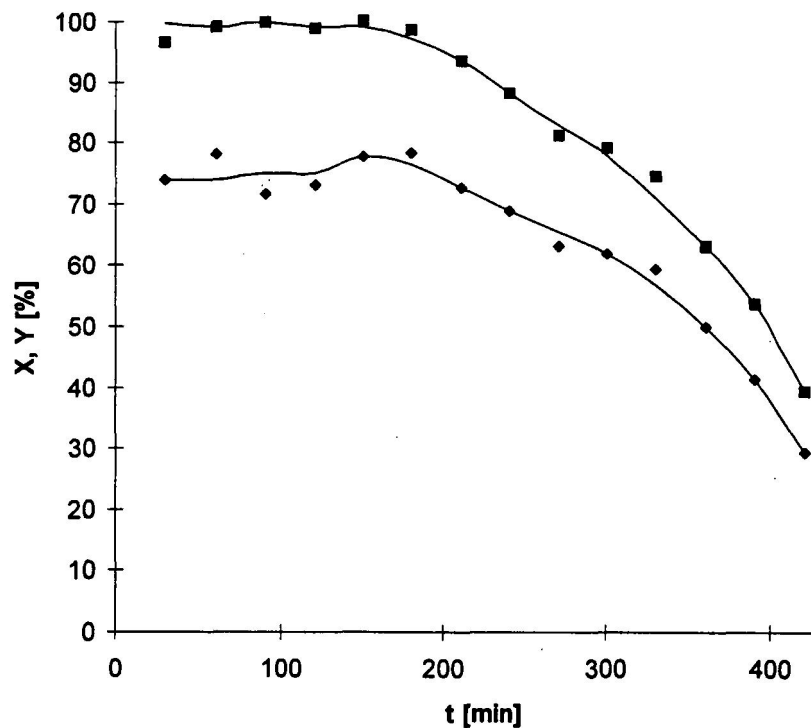


Abbildung 36. Aktivitäts-Zeit-Verhalten von Y34813 bei $T = 500\text{ °C}$, Ergebnisse einer früheren Arbeit.²

■ Umsatz 1,6-Hexandiol 5

◆ Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9

Die Umsätze waren bei identischer Reaktionstemperatur fast quantitativ, die Ausbeuten lagen über 70 Massenprozent. Die starke Desaktivierung, die am Umsatzrückgang um ca. 50 % deutlich wird, zeigt sich in beiden Versuchen.

4.6.2 Messungen zur Reproduzierbarkeit

Um die Aussagefähigkeit der Messungen beurteilen zu können, ist es notwendig, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Dazu wurden drei identisch durchgeführte Messungen mit dem Katalysator Y34813 durchgeführt.

In Abbildung 37 sind die Ausbeuten an 2-Oxepanon **8** aus den Versuchen mit der im Blindversuch erzielten Ausbeute verglichen.

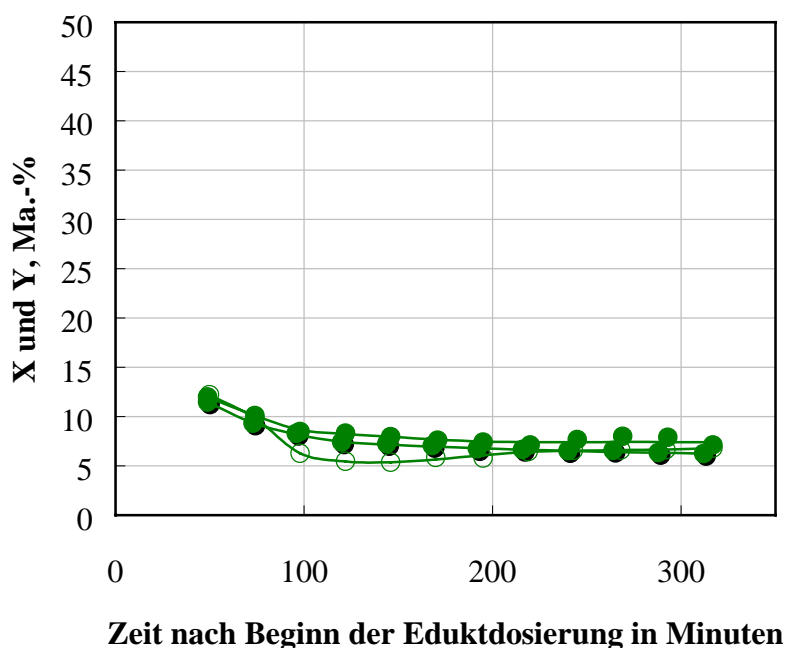


Abbildung 37. Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon **8 aus drei identischen Versuchen mit Y34813 bei jeweils $T = 500 \text{ °C}$.ⁱ**

- ⊕ Ausbeute 2-Oxepanon **8**, 1. Versuch mit Y34813
- Ausbeute 2-Oxepanon **8**, 2. Versuch mit Y34813
- Ausbeute 2-Oxepanon **8**, 3. Versuch mit Y34813

Die Übereinstimmung ist nicht so gut wie in den zuvor gezeigten Vergleichen. Die Abweichungen bewegen sich aber noch in einem akzeptablen Rahmen, so dass auch bei der Auswertung der Versuchsdaten für die beschriebenen Versuche der Anteil an 2-Oxepanon **8** im Gasstrom als Inertanteil berücksichtigt wird.

ⁱ Der Vergleich mit dem Blindversuch ist in dieser Abbildung nicht gezeigt, da die Ausbeuten des Blindversuchs in Abbildung 34 mit denen des Versuchs, bei der Katalysator nach der ersten Methode aktiviert wurde, verglichen wurden.

In Abbildung 38 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der drei Versuche sowie die Ausbeute-Zeit-Kurve für das Hauptprodukt gezeigt.

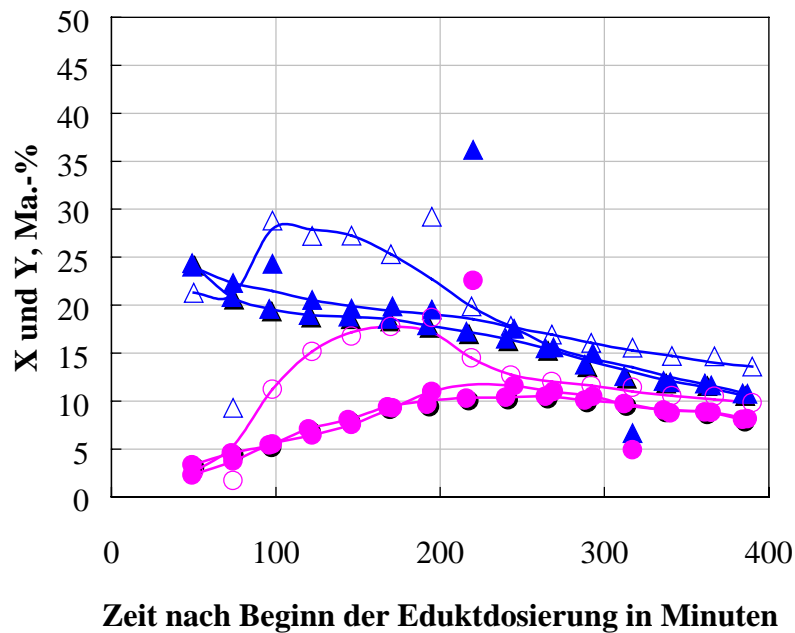


Abbildung 38. Reproduzierbarkeit der Messungen am Beispiel von drei identischen Messungen des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Y34813 bei $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, 1. Versuch
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, 2. Versuch
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5, 3. Versuch
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9, 1. Versuch
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9, 2. Versuch
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9, 3. Versuch

Die in den Versuchen zwei und drei erhaltenen Ergebnisse zeigen sehr gute Übereinstimmung, wohingegen der erste Versuch im Bereich von 100 bis 250 Minuten nach Beginn der Dosierung größere Abweichungen zeigt. Vor der Versuchszeit von 100 Minuten und nach 250 Minuten zeigen alle drei Umsatz- bzw. Ausbeutekurven sehr gute Übereinstimmung. Die Reproduzierbarkeit der Messungen für diesen Katalysator ist gegeben. Da bei anderen Versuchen der grundsätzliche Aufbau und die Versuchsdurchführung unverändert bleiben und ledig-

lich der Katalysator ausgewechselt wird, sollte die Reproduzierbarkeit auch für andere Katalysatoren gegeben sein.

4.7 Seesand

Um Informationen über Primär- und Sekundärprodukte zu erhalten, ist es sinnvoll, die Belastung am Katalysator zu verändern. Bei hoher Belastung werden vermehrt Primärprodukte, bei geringer Belastung vermehrt Sekundärprodukte aus Folgereaktionen im Produktspektrum gefunden. Eine Möglichkeit, die Belastung zu erhöhen, ist die Verringerung der Katalysatormasse. Um die hydrodynamischen Bedingungen in der Schüttung nicht zu verändern, muss die Volumendifferenz mit inertem Füllmaterial beseitigt werden.

Als Füllmaterial wird häufig Seesand verwendet. Aus den in Abbildung 39 gezeigten Ergebnissen geht hervor, dass Seesand für die vorliegende Reaktion und die gegebenen Parameter wie Temperatur und Anlagenaufbau nicht als Füllmaterial geeignet ist.

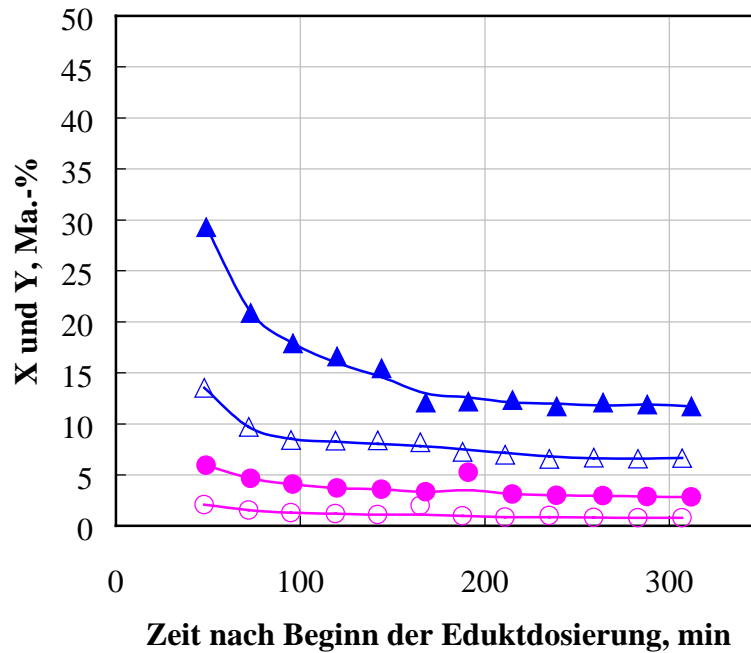


Abbildung 39. Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Seesand bei $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit dem im Blindversuch bei identischer Temperatur gemessenen Verhaltens.

- △ Umsatz 1,6-Hexandiol 5 im Blindversuch
- ▲ Umsatz 1,6-Hexandiol 5 im Versuch mit Seesand
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9 im Blindversuch
- Ausbeute 5-Hexen-1-ol 9 im Versuch mit Seesand

Der Seesand zeigt eine Aktivität, wodurch eine Interpretation von Versuchen mit erhöhter Belastung durch Verringerung der Katalysatormasse nicht möglich wäre. Die erhöhte Aktivität im Vergleich zum Blindversuch zeigt sich an dem deutlich höheren Umsatz und an den höheren Ausbeuten an 5-Hexen-1-ol **9**. Der vor der Reaktion weiße Seesand ist nach der Reaktion hellgrau.

Es muss ein anderes Material zur Verwendung als Füllmaterial gefunden werden. Mögliche Materialien könnten Quarzbruch oder $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sein, wobei Quarzbruch in Bezug auf Herstellung und Verarbeitung problematisch sein könnte.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine einfache, funktionsfähige Anlage zur Untersuchung von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen neu aufgebaut. In dieser Anlage wurde ein neues Dosier- und Verdampfersystem getestet, das sich als funktionsfähig erwiesen hat. Es gewährleistet eine konstante Eduktdosierung von sehr kleinen Mengen. Problematisch für die untersuchte Reaktion hat sich jedoch Kupfer als Material der Verdampferschüttung erwiesen, da es für die vorliegende Reaktion katalytisch aktiv ist. In Zukunft können deshalb noch andere Materialien wie z.B. Edelstahlröhren, Graphitkugeln oder Quarzglaskugeln auf ihre Eignung als Schüttmaterial getestet werden. Dies sollte mit der Dosierung des hier verwendeten Edukts erfolgen, um zu klären, ob es sich um eine homogene oder heterogene Reaktion im Verdampfer handelt.

Es wurden verschiedene Katalysatoren der CONDEA und ein Katalysator der CHEMTECH LEUNA vermessen. Es konnten in allen Fällen nur geringe Umsätze erreicht werden. Dies ist bei dem Katalysator der CHEMTECH LEUNA insofern überraschend, weil er industriell für die Gasphasendehydratisierung von 1,6-Hexandiol **5** eingesetzt wird. Die Katalysatoren der CONDEA bilden 5-Hexen-1-ol **9** nicht sehr selektiv. Zusätzlich sind die Umsätze gering, so dass eine Verwendung dieser Katalysatoren für die selektive Dehydratisierung vom 1,6-Hexandiol **5** zum 5-Hexen-1-ol **9** nicht sinnvoll ist.

Die Bildung von hauptsächlich olefinischen Kohlenwasserstoffen scheint die bevorzugte Reaktion an allen drei Katalysatoren der CONDEA zu sein. Anhand der gebildeten Substanzen lassen sich jedoch Rückschlüsse auf die Katalysatoreigenschaften ziehen. Der saure SIRALOX 30/470 und der amphotere PURALOX SBA 150 bilden Crackprodukte mit geringerer und höherer Kohlenstoffzahl als das Edukt. Bei beiden entstehen einfach ungesättigte Verbindungen und Aromaten. Im Vergleich dazu bildet der basische PURALOX MG 30 zweifach ungesättigte Verbindungen und Aromaten mit gleicher Kohlenstoffzahl wie das Edukt. Aufgrund der verwendeten Säule konnten nur qualitative Aussagen über diese Kohlenwasserstoffe gemacht werden. Um die Ergebnisse von zukünftigen Versuchen quantifizieren zu können, sollte eine Säule verwendet werden, die diese Kohlenwasserstoffe trennen kann.

Die einfache Dehydratisierung des Edukts zu 5-Hexen-1-ol **9** findet nur sehr bedingt statt. Es bestätigt sich das in der Literatur beschriebene Reaktionsverhalten von Alkoholen an sauren Katalysatoren. Die Dehydratisierung ist die bevorzugte Reaktion, die am sauren SIRALOX 30/470 offensichtlich vollständig abläuft. Ein einfach dehydratisiertes Produkt konnte nicht gefunden werden.

Um die jeweils bevorzugten Reaktionen an verschiedenen Katalysatoren zu untersuchen, wäre es sinnvoll, die sauren bzw. basischen Eigenschaften systematisch zu verändern (z. B. bei Zeolithen). Wenn verschiedene Katalysatoren zum Einsatz kommen, ist auch die Anwendung von Testreaktionen interessant, wobei die Verwendung von Methylbutinol eine vielversprechende Methode ist.

Sehr interessant ist auch die Untersuchung des Einflusses der Vorbehandlungsbedingungen. Im Literaturteil wurde dargelegt, dass dies in der heterogenen basischen Katalyse ein sehr wichtiger Parameter ist. Diese Messungen sind allerdings zeitaufwendig, da die Vorbehandlungsbedingungen nicht während des Versuchs veränderbar sind. Jede Veränderung eines Parameters erfordert eine eigene Messung.

6 Anhang

6.1 Bestimmung der Responsefaktoren

Tabelle 9. Einwaagen und aus den Chromatogrammen erhaltene Flächen der Standardlösung 1.

Substanz	Einwaage		Fläche	
	mg		a.u.	
1-Decanol	2833,7	70065700	85234700	65074600
5-Hexen-1-ol 9	40,3	923132	1092985	801140
trans-2-Hexen-1-ol 11	35,4	838754	1022279	751853
cis-2-Hexen-1-ol 10	42,6	1040717	1230304	908951
Oxepan 4	41,9	787132	931064	699733
1,6-Hexandiol 5	78,5	1416838	1691834	1256236
1-Dodecanol	40,4	1047699	1308428	964143

Tabelle 10. Einwaagen und aus den Chromatogrammen erhaltene Flächen der Standardlösung 2.

Substanz	Einwaage		Fläche	
	mg		a.u.	
1-Decanol	2720,5	55673000	74633800	55673000
5-Hexen-1-ol 9	38,1	702042	947218	702042
trans-2-Hexen-1-ol 11	54,3	1053408	1427091	1053408
cis-2-Hexen-1-ol 10	63,3	1186575	1610879	1186575
Oxepan 4	63,7	994767	1355063	994767
1,6-Hexandiol 5	75,9	1085352	1501725	1085352
1-Dodecanol	56,3	1238002	1646178	1238002

Tabelle 11. Einwaagen und aus den Chromatogrammen erhaltene Flächen der Standardlösung 3.

Substanz	Einwaage		Fläche	
	mg		a.u.	
1-Decanol	2672,8	60788900	60341000	54109100
5-Hexen-1-ol 9	59,8	1241062	1196905	1086952
trans-2-Hexen-1-ol 11	74,0	1600913	1545446	1401444
cis-2-Hexen-1-ol 10	76,4	1630340	1573531	1431646
Oxepan 4	83,7	1466678	1386207	1256248
1,6-Hexandiol 5	89,3	1455626	1401754	1295486
1-Dodecanol	70,6	1696331	1702808	1519050

Tabelle 12. Berechnung der relativen Responsefaktoren für die Standardlösung 1.

Substanz	Verh. der Einwaagen	Flächenverhältnisse			relativer Responsefaktor		
1-Decanol	36,1	49,45	50,38	51,80	0,73	0,72	0,70
5-Hexen-1-ol 9	0,5	0,65	0,65	0,64	0,79	0,79	0,80
trans-2-Hexen-1-ol 11	0,5	0,59	0,60	0,60	0,76	0,75	0,75
cis-2-Hexen-1-ol 10	0,5	0,73	0,73	0,72	0,74	0,75	0,75
Oxepan 4	0,5	0,56	0,55	0,56	0,96	0,97	0,96
1,6-Hexandiol 5	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-Dodecanol	0,5	0,74	0,77	0,77	0,70	0,67	0,67

Tabelle 13. Berechnung der relativen Responsefaktoren für die Standardlösung 2.

Substanz	Verh. der Einwaagen	Flächenverhältnisse			relativer Responsefaktor		
1-Decanol	35,9	51,29	49,70	51,29	0,70	0,72	0,70
5-Hexen-1-ol 9	0,5	0,65	0,63	0,65	0,78	0,80	0,78
trans-2-Hexen-1-ol 11	0,7	0,97	0,95	0,97	0,74	0,75	0,74
cis-2-Hexen-1-ol 10	0,8	1,09	1,07	1,09	0,76	0,78	0,76
Oxepan 4	0,8	0,92	0,90	0,92	0,92	0,93	0,92
1,6-Hexandiol 5	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-Dodecanol	0,7	1,14	1,10	1,14	0,65	0,68	0,65

Tabelle 14. Berechnung der relativen Responsefaktoren für die Standardlösung 3.

Substanz	Verh. der Einwaagen	Flächenverhältnisse			relativer Responsefaktor		
1-Decanol	29,9	41,76	43,05	41,77	0,72	0,70	0,72
5-Hexen-1-ol 9	0,7	0,85	0,85	0,84	0,79	0,78	0,80
trans-2-Hexen-1-ol 11	0,8	1,10	1,10	1,08	0,75	0,75	0,77
cis-2-Hexen-1-ol 10	0,9	1,12	1,12	1,11	0,76	0,76	0,77
Oxepan 4	0,9	1,01	0,99	0,97	0,93	0,95	0,97
1,6-Hexandiol 5	1,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1-Dodecanol	0,8	1,17	1,21	1,17	0,68	0,65	0,67

6.2 Massenspektren

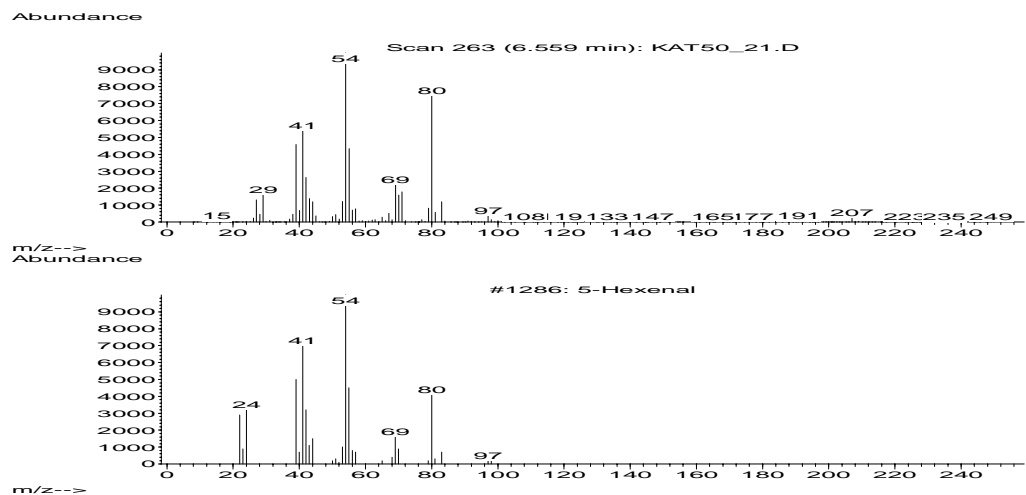


Abbildung 40. Vergleich des bei $t_R = 6,6$ min gemessenen Massenspektrums von 5-Hexenal 6 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

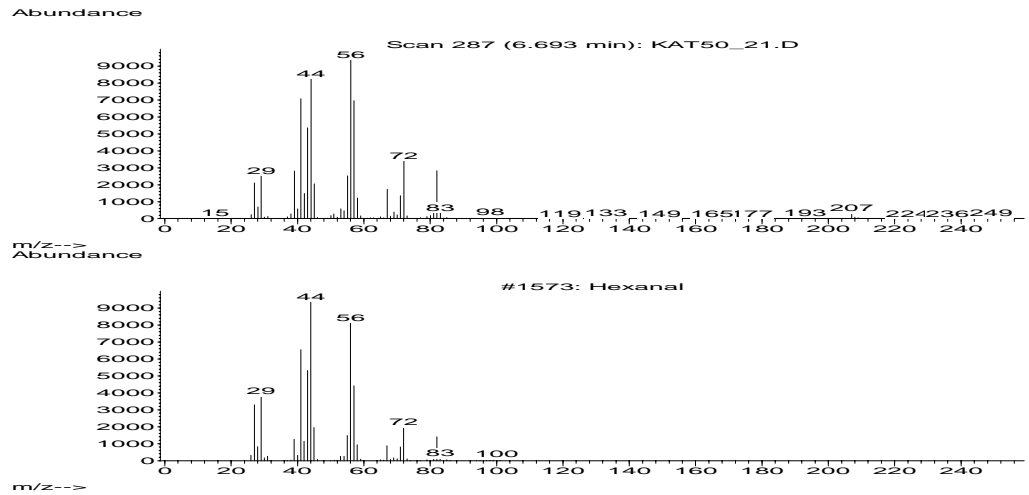


Abbildung 41. Vergleich des bei $t_R = 6,7$ min gemessenen Massenspektrums von Hexanal 12 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

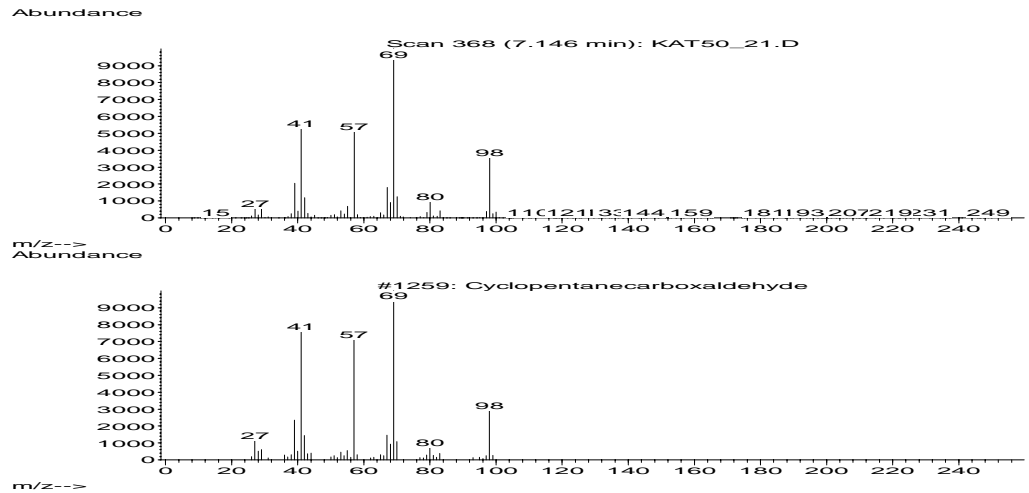


Abbildung 42. Vergleich des bei $t_R = 7,1$ min gemessenen Massenspektrums von Cyclopentanecarboxaldehyd 7 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

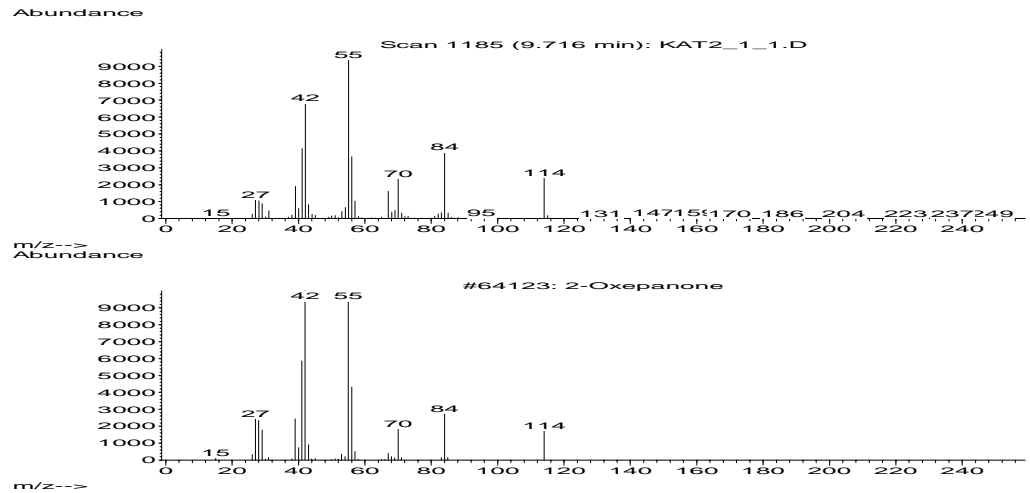


Abbildung 43. Vergleich des bei $t_R = 9,7$ min gemessenen Massenspektrums von 2-Oxepanon 8 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

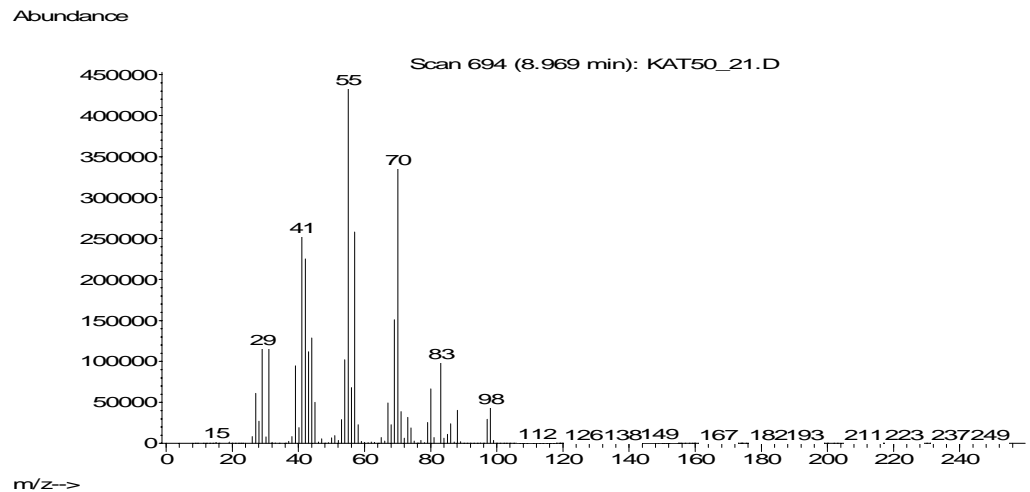


Abbildung 44. Bei $t_R = 9,0$ min gemessenes Massenspektrum der unbekanntesten Substanz.

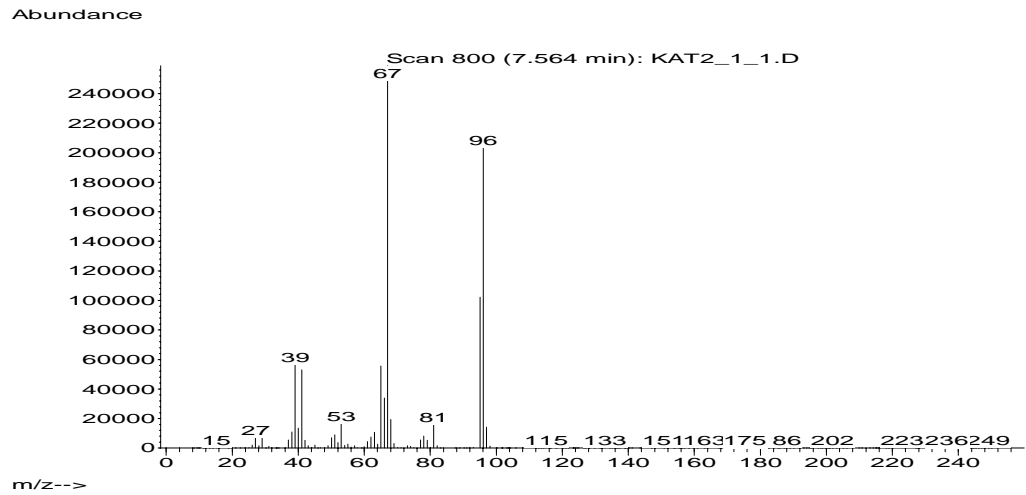


Abbildung 45. Bei $t_R = 7,6$ min gemessenes Massenspektrum von 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13.

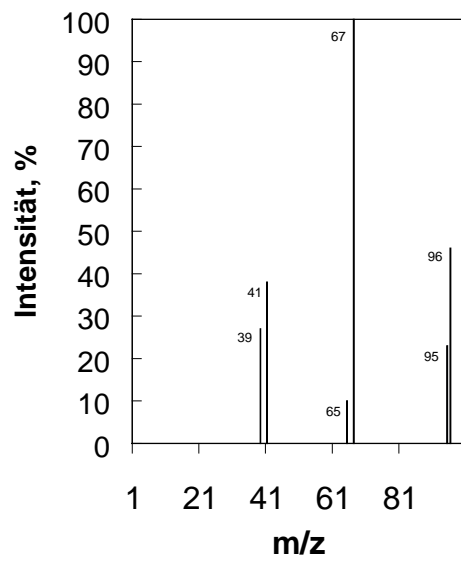


Abbildung 46. Charakteristische Peaks des Massenspektrums von 1-Cyclopenten-1-carboxaldehyd 13.⁵⁵

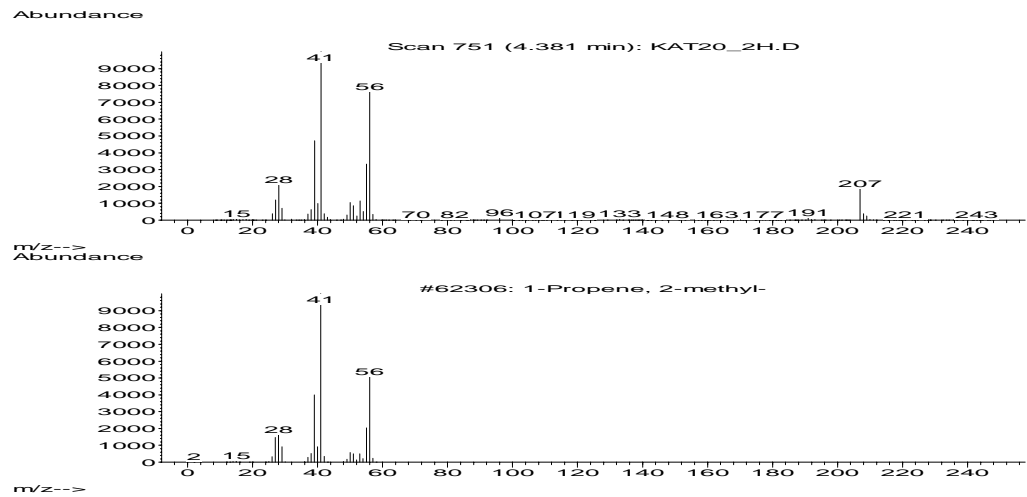


Abbildung 47. Vergleich des bei $t_R = 4,4$ min gemessenen Massenspektrums von 2-Methyl-1-propen 14 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

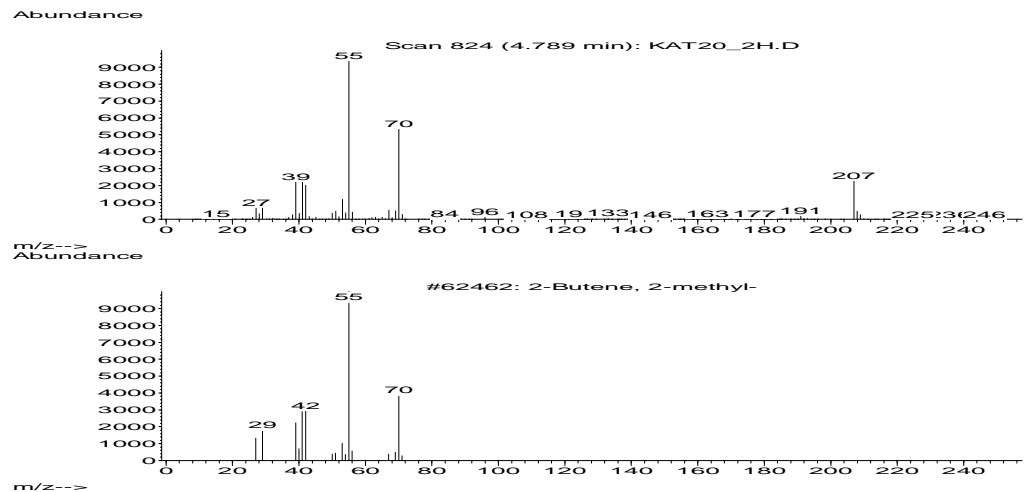


Abbildung 48. Vergleich des bei $t_R = 4,8$ min gemessenen Massenspektrums von 2-Methyl-2-buten 15 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

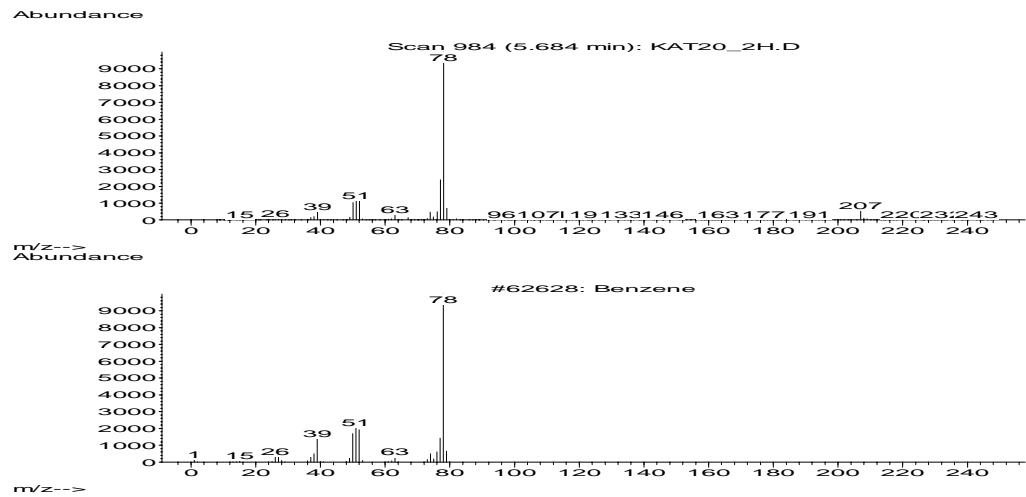


Abbildung 49. Vergleich des bei $t_R = 5,7$ min gemessenen Massenspektrums von Benzol 16 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

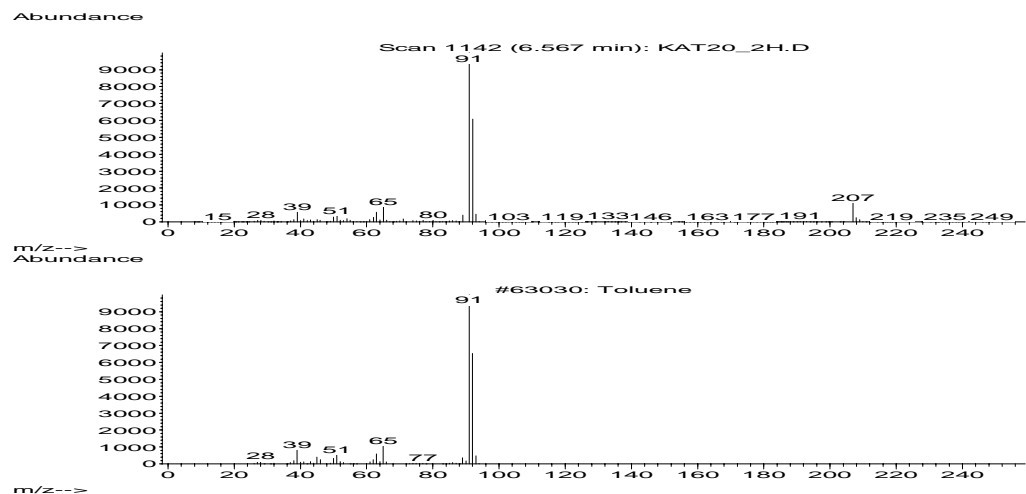


Abbildung 50. Vergleich des bei $t_R = 6,6$ min gemessenen Massenspektrums von Toluol 17 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

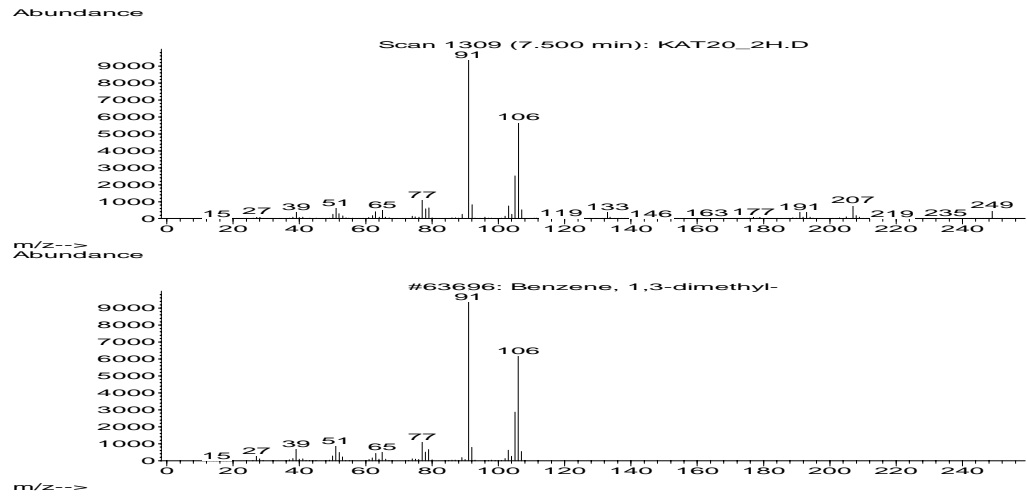


Abbildung 51. Vergleich des bei $t_R = 7,5$ min gemessenen Massenspektrums von Xylol 18 (oben) mit einem Spektrum aus der Datenbank der HP CHEMSTATION Software (unten).

6.3 Diagrammdaten

Tabelle 15. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der in Abbildung 16 dargestellten Versuchsergebnisse: Aktivität des ersten, bei der Aktivierung heißen Verdampfers im Blindversuch.

Zeit min	1,6-Hexandiol	1-Cyclopenten-1- carboxaldehyd 13		2-Oxepanon 8		Andere	
	5	Y	S	Y	S	Y	S
	X Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
49	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0
73	100,0	38,7	38,7	0,0	0,0	61,3	61,3
97	100,0	57,7	57,7	4,3	4,3	38,0	38,0
121	100,0	60,7	60,7	10,2	10,2	29,2	29,2
146	100,0	61,0	61,0	13,6	13,6	25,4	25,4
170	100,0	58,8	58,8	16,2	16,2	25,0	25,0
195	100,0	56,8	56,8	19,0	19,0	24,2	24,2
219	99,0	55,2	55,7	22,3	22,6	21,5	21,7
244	98,4	51,5	52,4	25,2	25,6	21,6	22,0
268	97,7	48,6	49,7	28,1	28,7	21,1	21,6
293	96,9	45,3	46,8	30,8	31,8	20,7	21,4
318	96,7	43,9	45,4	32,4	33,5	20,4	21,2
342	95,7	41,1	43,0	35,1	36,7	19,5	20,3
367	95,2	38,6	40,5	37,2	39,1	19,4	20,4
392	94,1	36,3	38,6	37,8	40,2	19,9	21,2
418	91,9	31,8	34,6	39,0	42,5	21,0	22,9
443	100,0	46,1	46,1	24,3	24,3	29,5	29,5
468	78,0	16,6	21,3	27,9	35,8	33,5	42,9
493	36,8	4,2	11,5	17,1	46,5	15,5	42,0
518	28,0	1,9	6,9	13,1	46,8	12,9	46,3
543	18,9	0,8	4,5	9,5	50,1	8,6	45,4
568	14,3	0,5	3,6	7,9	55,3	5,9	41,1
593	12,3	0,4	3,1	7,0	57,2	4,9	39,7
617	10,5	0,0	0,0	6,3	60,5	4,1	39,5
642	3,4	0,0	0,0	2,8	82,7	0,6	17,3
667	4,8	0,0	0,0	3,9	81,6	0,9	18,4

Tabelle 16. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der in Abbildung 17 dargestellten Versuchsergebnisse: Aktivität des ersten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.

Zeit min	1,6-Hexandiol	1-Cyclopenten-1- carboxaldehyd 13		2-Oxepanon 8		Andere	
	5	Y	S	Y	S	Y	S
	X Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
49	34,0	4,9	14,3	21,8	64,0	7,4	21,7
73	27,0	3,4	12,5	17,9	66,5	5,7	21,0
96	22,4	2,6	11,5	15,2	68,0	4,6	20,5
120	19,2	2,0	10,6	13,3	69,1	3,9	20,2
144	16,7	1,7	10,0	11,7	70,3	3,3	19,7
168	15,0	1,4	9,4	10,6	71,1	2,9	19,4
192	13,9	1,3	9,1	10,0	71,9	2,6	19,0
216	12,8	1,1	8,7	9,4	72,9	2,4	18,4
241	12,0	1,0	8,3	8,9	74,0	2,1	17,7
265	11,8	1,0	8,1	8,8	75,0	2,0	16,8
290	10,4	0,8	7,6	7,8	75,0	1,8	17,5
314	9,6	0,7	7,5	7,1	74,6	1,7	17,9
339	8,9	0,6	7,2	6,7	75,3	1,6	17,5
364	8,5	0,6	7,0	6,4	75,8	1,5	17,2
389	8,0	0,6	7,0	6,1	75,7	1,4	17,3
414	15,2	1,4	8,9	10,4	68,8	3,4	22,3
439	11,7	0,8	6,6	7,8	66,4	3,1	27,0
464	8,7	0,5	5,2	5,9	68,1	2,3	26,7
489	9,9	0,4	4,1	6,2	62,3	3,3	33,7
514	9,0	0,0	0,0	5,9	65,6	3,1	34,4
539	8,5	0,0	0,0	5,5	65,3	2,9	34,7
563	3,0	0,0	0,0	2,7	88,7	0,3	11,3
588	3,2	0,0	0,0	3,2	100,0	0,0	0,0

Tabelle 17. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 18 dargestellten Versuchsergebnissen: Aktivität des zweiten, bei der Aktivierung kalten Verdampfers im Blindversuch.

Zeit min	1,6-Hexandiol	1-Cyclopenten-1- carboxaldehyd 13		2-Oxepanon 8		Andere	
	X	Y	S	Y	S	Y	S
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
49	6,6	0,4	6,0	6,2	94,1	0,0	0,0
72	5,8	0,3	5,3	5,5	94,7	0,0	0,0
96	5,2	0,0	0,0	5,2	100,0	0,0	0,0
120	4,7	0,0	0,0	4,7	100,0	0,0	0,0
144	4,3	0,0	0,0	4,3	100,0	0,0	0,0
168	4,2	0,0	0,0	4,2	100,0	0,0	0,0
192	4,1	0,0	0,0	4,1	100,0	0,0	0,0
216	3,8	0,0	0,0	3,8	100,0	0,0	0,0
240	3,9	0,0	0,0	3,6	92,3	0,3	7,7
265	3,6	0,0	0,0	3,6	100,0	0,0	0,0
289	3,4	0,0	0,0	3,4	100,0	0,0	0,0
313	3,3	0,0	0,0	3,3	100,0	0,0	0,0
337	3,2	0,0	0,0	3,2	100,0	0,0	0,0
363	3,2	0,0	0,0	3,2	100,0	0,0	0,0
385	3,0	0,0	0,0	3,0	100,0	0,0	0,0
409	2,9	0,0	0,0	3,0	100,0	0,0	0,0
434	8,9	0,0	0,0	8,2	91,7	0,7	8,3
458	9,2	0,0	0,0	8,4	91,2	0,8	8,8
482	9,0	0,0	0,0	8,5	94,4	0,5	5,6
506	16,6	0,0	0,0	13,4	80,6	3,2	19,4
531	10,3	0,0	0,0	8,4	81,4	1,9	18,6
555	3,2	0,0	0,0	3,2	100,0	0,0	0,0
579	2,6	0,0	0,0	2,6	100,0	0,0	0,0

Tabelle 18. Zahlenwerte der Flächen und Flächenanteile der in Abbildung 19 dargestellten Versuchsergebnisse: Fläche und Flächenanteil des Eduktpeaks im Blindversuch.

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	
	Fläche <i>a.u.</i>	Flächenanteil %
0	0	-
25	422208	91,4
49	454601	93,3
72	449581	94,1
96	445219	94,8
120	461797	95,3
144	474745	95,7
168	464141	95,8
192	461918	95,9
216	475739	96,2
240	457979	96,0
265	428766	96,4
289	465139	96,6
313	486643	96,7
337	466844	96,8
363	478943	96,9
385	480497	97,0
409	477595	97,1

Tabelle 19. Zahlenwerte der Flächen der in Abbildung 20 dargestellten Versuchsergebnisse: Flächen der Peaks in der Evolutionsphase.

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	2-Oxepanon 8
	Fläche <i>a.u.</i>	Fläche <i>a.u.</i>
0	0	0
4	0	0
8	0	0
12	0	0
16	128566	50140
20	163469	36516
24	172612	32256
28	174869	29461
32	29675	11623
36	187336	27457
40	196978	27201
44	196277	26486
48	196806	25628
52	194328	24728
56	29887	7323
60	196525	23471
64	195420	22895
68	196938	22621
72	197659	22155

**Tabelle 20. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der in
Abbildung 21 dargestellten Versuchsergebnisse: Thermische
Reaktivität des Edukts.**

Zeit min	1,6- Hexan- diol 5	1-Cyclopen- ten-1-carbox- aldehyd 13		2-Oxepanon 8		5-Hexen-1-ol 9		Andere	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
26	1,8	0,0	0,0	1,0	54,6	0,5	26,5	0,3	18,9
50	0,8	0,0	0,0	0,5	57,9	0,3	42,1	0,0	0,0
74	2,9	0,0	0,0	1,5	50,6	0,9	31,0	0,5	18,4
99	1,9	0,0	0,0	0,9	46,9	0,6	32,8	0,4	20,3
123	1,8	0,0	0,0	0,8	45,9	0,6	32,9	0,4	21,2
149	4,4	0,0	0,0	2,4	54,1	1,4	31,0	0,7	14,9
173	3,5	0,0	0,0	1,9	53,2	1,1	30,9	0,6	15,9
197	2,9	0,0	0,0	1,5	51,9	0,9	31,3	0,5	16,8
222	2,4	0,0	0,0	1,2	50,6	0,8	32,3	0,4	17,1
247	23,9	2,9	12,0	13,2	55,3	1,9	8,0	5,9	24,6
271	50,0	7,5	14,9	25,1	50,2	2,7	5,4	14,8	29,5
296	40,4	5,6	13,9	23,8	58,9	2,2	5,5	8,8	21,8
320	88,1	3,3	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	84,8	96,3
345	87,3	13,1	15,0	12,4	14,2	2,9	3,3	58,9	67,5
369	72,7	8,8	12,1	19,6	27,0	2,9	4,0	41,4	57,0
393	67,4	6,8	10,0	19,6	29,1	2,8	4,1	38,2	56,8
417	63,6	5,5	8,7	18,9	29,7	2,6	4,1	36,6	57,5

Tabelle 21. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der in Abbildung 22 dargestellten Versuchsergebnisse: Aktivitäts-Zeit-Verhalten im Blindversuch bei Reaktionstemperatur.

Zeit min	1,6- Hexan- diol 5	1-Cyclopen- ten-1-carbox- aldehyd 13		2-Oxepanon 8		5-Hexen-1-ol 9		Andere	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
48	13,5	0,7	4,9	8,8	65,2	2,1	15,4	2,0	14,6
72	9,7	0,5	4,8	6,8	70,3	1,5	15,9	0,9	8,9
95	8,4	0,4	4,8	6,3	75,3	1,3	15,2	0,4	4,7
119	8,4	0,4	5,0	6,4	76,3	1,2	14,2	0,4	4,4
142	8,4	0,4	5,1	6,5	77,4	1,1	13,2	0,4	4,3
165	8,2	0,0	0,0	6,2	76,0	2,0	24,0	0,0	0,0
188	7,3	0,0	0,0	6,3	86,5	1,0	13,5	0,0	0,0
211	7,0	0,0	0,0	6,1	87,7	0,9	12,3	0,0	0,0
235	6,6	0,0	0,0	5,6	84,7	1,0	15,3	0,0	0,0
259	6,7	0,0	0,0	5,9	87,8	0,8	12,2	0,0	0,0
283	6,6	0,0	0,0	5,8	88,0	0,8	12,0	0,0	0,0
307	6,6	0,0	0,0	5,8	88,0	0,8	12,0	0,0	0,0

Tabelle 22. Zahlenwerte der Ausbeuten der in Abbildung 23 dargestellten Versuchsergebnisse: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit SIRALOX 30/470 bei jeweils T = 500 °C.ⁱ

Zeit min	SIRALOX 30/470
	Y Ma.-%
49	10,9
73	9,1
97	8,3
121	7,4
146	6,9
170	6,5
195	6,4
220	5,9
244	5,8
269	5,5
294	5,4
319	5,1

ⁱ Die Ergebnisse aus dem Blindversuch sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 23. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten der in Abbildung 24 dargestellten Ergebnisse: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von SIRALOX 30/470 bei T = 500 °C

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	C ₄₋₇ -KW		Andere	
	X Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%
49	15,6	7,9	50,4	7,8	49,6
73	13,4	7,4	55,2	6,0	44,8
97	12,5	7,3	58,1	5,2	41,9
121	12,4	7,4	60,0	5,0	40,0
146	12,0	7,3	60,7	4,7	39,3
170	12,0	7,4	61,2	4,7	38,8
195	11,5	6,0	52,3	5,5	47,7
220	11,6	6,1	52,7	5,5	47,3
244	11,2	5,9	52,6	5,3	47,4
269	11,2	5,9	52,5	5,3	47,5
294	11,1	5,8	52,0	5,3	48,0
319	11,1	5,8	52,6	5,3	47,4

Tabelle 24. Zahlenwerte der Ausbeuten der in Abbildung 25 dargestellten Versuchsergebnisse: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX SBA 150 bei jeweils T = 500 °C.ⁱ

Zeit min	PURALOX SBA 150
	Y Ma.-%
48	8,8
72	6,8
95	6,3
119	6,4
142	6,5
165	6,2
188	6,3
211	6,1
235	5,6
259	5,9
283	5,8
307	5,8

ⁱ Die Ergebnisse aus dem Blindversuch sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 25. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 26 dargestellten Ergebnissen: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX SBA bei T = 500 °C.

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	C ₄₋₇ -KW		5-Hexen-1-ol 8		Andere	
	X Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%
49	16,6	7,5	45,0	2,9	17,4	6,3	37,6
72	13,5	7,1	52,6	2,3	16,8	4,1	30,7
95	11,6	6,7	57,8	2,1	17,7	2,8	24,4
119	11,4	6,8	59,9	1,8	16,0	2,8	24,1
143	10,9	6,7	61,3	1,6	14,7	2,6	23,9
167	10,5	6,6	62,7	1,4	13,7	2,5	23,6
190	10,2	6,5	64,1	1,2	12,2	2,4	23,8
214	9,9	6,4	64,8	1,1	10,7	2,4	24,5
238	9,8	6,4	65,5	0,9	9,3	2,5	25,2
262	9,4	6,2	65,8	0,8	8,6	2,4	25,6
286	9,3	6,1	66,2	0,7	7,7	2,4	26,1
310	9,2	6,2	67,3	0,6	6,4	2,4	26,3

Tabelle 26. Zahlenwerte der Ausbeuten der in Abbildung 27 dargestellten Versuchsergebnisse: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Blindversuch und dem Versuch mit PURALOX MG 30 bei jeweils T = 500 °C.ⁱ

Zeit min	PURALOX MG 30
	Y Ma.-%
47	10,4
69	7,9
92	7,1
116	6,4
139	6,1
162	5,8
185	5,6
209	5,5
232	5,2
256	5,1
279	4,9
303	4,8

ⁱ Die Ergebnisse aus dem Blindversuch sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 27. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 28 dargestellten Versuchsergebnissen: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei T = 500 °C.

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	C ₆ -KW		5-Hexen-1-ol 9		Andere	
	X Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%
47	14,5	9,2	63,8	1,6	11,0	3,7	25,3
69	11,0	7,9	72,0	0,9	8,5	2,2	19,6
92	10,0	7,8	78,0	0,8	7,5	1,4	14,5
116	9,6	7,6	79,1	0,6	6,6	1,4	14,3
139	9,2	7,7	84,2	0,6	6,2	0,9	9,6
162	8,9	7,6	85,0	0,5	5,4	0,9	9,5
185	8,9	7,6	85,6	0,4	5,0	0,8	9,4
209	8,9	7,6	85,3	0,5	5,2	0,8	9,5
232	8,5	7,3	85,9	0,4	4,9	0,8	9,2
256	8,9	7,6	86,0	0,4	4,6	0,8	9,4
279	8,4	7,5	90,2	0,0	0,0	0,8	9,8
303	8,6	7,7	90,2	0,0	0,0	0,8	9,8

Tabelle 28. Zahlenwerte der Umsätze und Ausbeuten zu den in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellten Versuchsergebnissen: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils T = 500 °C und Vergleich der Umsätze aus drei Versuchen mit PURALOX MG 30 mit unterschiedlichen Aktivierungen bei jeweils T = 500 °C

Aktivierung 1			Aktivierung 2			Aktivierung 3		
Zeit	X	Y	Zeit	X	Y	Zeit	X	Y
min	Ma.-%	Ma.-%	min	Ma.-%	Ma.-%	min	Ma.-%	Ma.-%
47	14,5	10,4	47	15,5	10,8	48	16,2	9,43
69	11,0	7,9	70	13,0	8,6	72	12,5	7,21
92	10,0	7,1	93	11,8	7,5	96	9,8	6,45
116	9,5	6,4	116	11,2	6,8	121	9,3	5,95
139	9,2	6,1	140	10,6	6,4	145	9,1	5,64
162	8,9	5,8	163	10,3	6,1	169	9,0	5,38
185	8,9	5,6	186	10,2	5,9	193	8,8	5,14
209	8,8	5,5	210	10,0	5,7	218	8,7	4,84
232	8,7	5,2	233	9,8	5,5	242	8,7	4,66
256	8,7	5,1	257	9,6	5,3	266	8,7	4,64
279	8,6	4,9	280	9,5	5,1	290	8,7	4,62
303	8,6	4,8	304	9,5	5,0	315	8,9	4,50

Tabelle 29. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 31 dargestellten Ergebnissen: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 im Langzeitversuch bei T = 500 °C und Aktivierung nach Methode 3.

Zeit min	1,6- Hexandiol 5	1-Cyclopen- ten-1-carbox- aldehyd 13		2-Oxepanon 8		5-Hexen-1-ol 9		Andere	
	X	Y	S	Y	S	Y	S	Y	S
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
48	24,1	8,6	35,5	9,4	39,1	1,6	6,7	4,5	18,8
72	18,8	7,7	41,0	7,2	38,4	1,1	5,6	2,8	15,0
96	15,6	6,3	40,5	6,5	41,3	0,8	5,4	2,0	12,8
121	14,7	6,5	44,1	5,9	40,5	0,8	5,1	1,5	10,3
145	14,3	6,4	45,1	5,6	39,5	0,7	4,9	1,5	10,4
169	13,9	6,4	46,0	5,4	38,8	0,6	4,6	1,5	10,6
193	13,5	6,3	46,8	5,1	38,0	0,6	4,4	1,5	10,8
218	13,1	6,3	47,8	4,8	36,9	0,5	4,2	1,5	11,1
242	13,1	6,5	49,7	4,7	35,6	0,5	3,9	1,4	10,8
266	12,9	6,3	48,7	4,6	35,9	0,5	4,0	1,5	11,4
290	12,9	6,3	48,8	4,6	35,9	0,5	4,1	1,5	11,3
315	13,0	6,5	50,1	4,5	34,7	0,5	3,8	1,5	11,5
337	12,6	6,3	50,0	4,5	35,6	0,5	3,6	1,4	10,8
361	13,0	6,3	48,6	4,7	36,1	0,5	4,1	1,5	11,1
385	15,2	7,3	48,1	5,2	34,2	0,6	3,9	2,1	13,8
409	18,3	8,2	44,5	6,5	35,5	0,9	4,7	2,8	15,4
432	20,9	9,5	45,4	7,2	34,7	1,0	4,8	3,2	15,1
456	20,4	9,3	45,3	7,2	35,3	0,9	4,6	3,0	14,7
480	20,3	9,3	45,8	7,2	35,3	0,9	4,6	2,9	14,2
503	20,3	9,1	44,8	7,5	36,7	1,0	4,8	2,8	13,7
527	20,4	8,9	43,7	7,7	37,7	1,0	4,9	2,8	13,6
550	20,7	8,7	42,2	8,2	39,4	1,1	5,2	2,7	13,1
574	22,2	9,1	41,0	8,6	38,8	1,2	5,2	3,3	15,0
598	23,1	9,3	40,1	9,2	39,7	1,3	5,4	3,4	14,8
621	22,9	8,9	38,6	9,4	41,0	1,3	5,6	3,4	14,7
645	23,6	9,1	38,4	9,8	41,3	1,3	5,6	3,5	14,6
670	23,7	9,1	38,5	9,7	41,2	1,4	5,8	3,4	14,6
692	23,6	9,0	38,0	9,9	41,8	1,3	5,7	3,4	14,5
715	24,0	9,1	37,9	10,0	41,7	1,4	5,9	3,5	14,6
739	23,6	8,9	37,8	10,0	42,2	1,3	5,7	3,4	14,3
762	23,5	8,8	37,4	10,0	42,5	1,4	5,8	3,4	14,3
786	23,7	9,0	38,0	10,0	42,2	1,4	5,8	3,3	14,1
809	23,2	8,7	37,5	10,0	43,0	1,3	5,6	3,2	13,9
832	23,1	8,7	37,9	9,8	42,4	1,3	5,6	3,3	14,2
856	22,3	8,2	36,6	9,8	44,0	1,2	5,6	3,1	13,8
879	23,6	9,0	38,3	9,9	42,1	1,3	5,4	3,3	14,2
903	22,6	8,4	37,2	9,8	43,4	1,2	5,4	3,2	13,9
926	23,0	8,7	37,8	9,9	43,0	1,2	5,3	3,2	13,9
950	23,4	8,9	38,1	10,0	42,6	1,3	5,3	3,3	14,0
973	23,4	9,0	38,6	9,9	42,2	1,2	5,2	3,3	14,0
997	23,4	9,1	38,9	9,9	42,1	1,2	5,1	3,3	13,9
1022	23,5	9,1	38,9	9,9	42,4	1,2	4,9	3,2	13,8
1045	23,6	9,3	39,5	9,9	41,8	1,2	5,0	3,3	13,8
1069	23,8	9,4	39,5	9,9	41,8	1,2	4,9	3,3	13,8
1093	24,2	9,8	40,7	9,9	41,0	1,2	4,8	3,3	13,6
1119	24,4	10,1	41,2	9,9	40,6	1,1	4,6	3,3	13,5

Tabelle 30. Zahlenwerte der Umsätze und Ausbeuten zu den in Abbildung 32 dargestellten Versuchsergebnissen: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von PURALOX MG 30 bei T = 500 °C mit und ohne Temperaturrampe bei Versuchsbeginn.

mit Temperaturrampe			ohne Temperaturrampe		
Zeit min	X _{1,6-Hexandiol 5} Ma.-%	Y _{2-Oxepanon 8} Ma.-%	Zeit min	X _{1,6-Hexandiol 5} Ma.-%	Y _{2-Oxepanon 8} Ma.-%
0	-	-	0	-	-
23	44,4	17,3	23	33,7	12,8
47	23,4	10,4	47	23,5	8,9
69	18,0	7,9	71	21,0	7,5
92	16,4	7,1	94	19,8	6,9
116	15,4	6,4	118	19,1	6,4
139	14,7	6,1	143	18,3	6,1
162	14,2	5,8	167	17,5	5,8
185	14,0	5,6	191	17,0	5,6
209	13,9	5,5	215	17,0	5,5
232	13,2	5,2	240	16,9	5,4

Tabelle 31. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 33 dargestellten Ergebnissen: Temperaturabhängigkeit der Aktivität von PURALOX MG 30 bei Verwendung des ersten Verdampfers.

Zeit min	1,6-Hexandiol	1-Cyclopenten-1-		2-Oxepanon 8		Andere	
	5	carboxaldehyd					
	X	Y	S	Y	S	Y	S
	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%	Ma.-%
44	-	-	-	-	-	-	-
68	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	100,0	100,0
94	100,0	39,3	39,3	0,0	0,0	60,7	60,7
119	100,0	53,2	53,2	8,2	8,2	38,6	38,6
144	100,0	53,4	53,4	13,3	13,3	33,3	33,3
169	100,0	52,7	52,7	16,7	16,7	30,6	30,6
194	100,0	45,6	45,6	18,1	18,1	36,3	36,3
219	100,0	43,1	43,1	21,0	21,0	35,9	35,9
245	99,1	39,1	39,5	23,9	24,1	36,1	36,4
270	98,2	34,5	35,1	25,0	25,5	38,7	39,4
295	97,3	31,1	32,0	27,8	28,5	38,4	39,5
320	95,4	27,6	28,9	28,7	30,1	39,1	41,0
346	92,3	24,7	26,7	30,3	32,8	37,3	40,4
370	88,2	20,8	23,6	31,1	35,2	36,3	41,1
394	83,9	18,6	22,2	31,4	37,4	33,9	40,4
419	79,6	18,4	23,1	34,2	43,0	27,0	33,9
444	77,9	16,9	21,8	33,9	43,5	27,1	34,8

Tabelle 32. Zahlenwerte der Ausbeuten der in Abbildung 34 dargestellten Ergebnisse: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus dem Versuch mit Y34813 und dem Blindversuch bei jeweils T = 500 °C.ⁱ

Zeit min	Y34813
	Y Ma.-%
49	11,5
73	9,3
96	8,3
120	7,4
144	7,2
168	7,1
192	6,7
216	6,7
240	6,5
264	6,6
288	6,4
312	6,2
336	6,4
361	6,2
384	5,9

ⁱ Die Ergebnisse aus dem Blindversuch sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 33. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 35 dargestellten Ergebnissen: Aktivitäts-Zeit-Verhalten von Y34813 bei T = 500 °C.

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	KW		5-Hexen-1-ol 9		Andere	
	X Ma.-%	X, Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%
49	24,4	13,5	55,4	3,3	13,7	7,5	0,3
73	20,8	11,0	52,8	4,6	21,9	5,3	0,3
96	19,6	9,3	47,5	5,4	27,6	4,9	0,2
120	19,0	7,2	38,1	7,1	37,4	4,6	0,2
144	18,8	6,2	33,2	8,1	42,9	4,5	0,2
168	18,6	4,8	26,0	9,4	50,6	4,3	0,2
192	17,9	4,3	23,8	9,7	54,0	4,0	0,2
216	17,2	3,2	18,7	10,3	59,7	3,7	0,2
240	16,5	2,6	15,6	10,4	63,0	3,5	0,2
264	15,5	2,1	13,5	10,5	67,7	2,9	0,2
288	13,8	1,7	12,3	10,1	73,3	2,0	0,1
312	12,6	1,0	7,6	9,7	77,3	1,9	0,2
336	12,1	1,2	10,3	9,1	75,0	1,8	0,1
361	11,8	1,2	10,1	8,9	75,0	1,8	0,1
384	10,8	1,1	10,0	8,1	74,9	1,6	0,2
408	10,6	1,1	10,0	8,0	74,9	1,6	0,2

Tabelle 34. Zahlenwerte der Ausbeuten zu den in Abbildung 37 dargestellten Versuchsergebnissen: Vergleich der Ausbeuten an 2-Oxepanon 8 aus drei identischen Versuchen mit Y34813 bei jeweils $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Versuch		2. Versuch		3. Versuch	
Zeit min	Y _{2-Oxepanon 8} Ma.-%	Zeit min	Y _{2-Oxepanon 8} Ma.-%	Zeit min	Y _{2-Oxepanon 8} Ma.-%
50	12,2	49	12,0	49	11,5
74	9,8	74	10,1	73	9,3
98	6,3	98	8,5	96	8,3
122	5,5	122	8,3	120	7,4
146	5,4	146	8,0	144	7,2
170	5,8	171	7,6	168	7,1
195	5,8	195	7,4	192	6,7
219	6,4	220	7,1	216	6,7
243	6,6	245	7,7	240	6,5
268	6,6	269	8,0	264	6,6
292	6,6	293	7,9	288	6,4
317	6,8	317	7,1	312	6,2
341	6,7	340	7,4	336	6,4
367	6,9	365	7,4	361	6,2
390	6,9	387	7,2	384	5,9

Tabelle 35. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 38 dargestellten Versuchsergebnissen: Reproduzierbarkeit der Messungen am Beispiel von drei identischen Messungen des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Y34813 bei T = 500 °C.

1. Versuch				2. versuch				3. versuch			
1,6-Hexandiol 5		5-Hexen-1-ol 9		1,6-Hexandiol 5		5-Hexen-1-ol 9		1,6-Hexandiol 5		5-Hexen-1-ol 9	
Zeit min	X Ma.-%	Y Ma.-%	S	Zeit min	X Ma.-%	Y Ma.-%	S	Zeit min	X Ma.-%	Y Ma.-%	S
50	21,3	2,6	12,1	49	24,0	2,3	9,4	49	24,4	3,3	13,7
74	9,3	1,7	18,4	74	22,3	3,7	16,7	73	20,8	4,6	21,9
98	28,8	11,2	39,0	98	24,3	5,5	22,7	96	19,6	5,4	27,6
122	27,2	15,2	55,7	122	20,5	6,4	31,3	120	19,0	7,1	37,4
146	27,3	16,8	61,5	146	19,6	7,5	38,4	144	18,8	8,1	42,9
170	25,3	17,8	70,2	171	19,9	9,3	46,7	168	18,6	9,4	50,6
195	29,2	18,7	64,0	195	19,5	11,0	56,3	192	17,9	9,7	54,0
219	19,9	14,5	73,0	220	36,2	22,6	62,4	216	17,2	10,3	59,7
243	17,9	12,7	71,0	245	17,5	11,6	66,0	240	16,5	10,4	63,0
268	16,9	12,0	71,1	269	15,6	11,0	70,4	264	15,5	10,5	67,7
292	16,1	11,6	72,4	293	15,0	10,5	69,8	288	13,8	10,1	73,3
317	15,6	11,4	73,3	317	6,7	4,9	73,5	312	12,6	9,7	77,3
341	14,7	10,6	71,8	340	12,0	8,8	73,3	336	12,1	9,1	75,0
367	14,7	10,5	71,5	365	11,6	8,8	75,9	361	11,8	8,9	75,0
390	13,6	9,8	72,3	387	10,7	8,1	75,8	384	10,8	8,1	74,9

Tabelle 36. Zahlenwerte der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten zu den in Abbildung 39 dargestellten Versuchsergebnissen: Vergleich des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens von Seesand bei $T = 500\text{ °C}$ mit dem im Blindversuch bei identischer Temperatur gemessenen Verhaltens.ⁱ

Zeit min	1,6-Hexandiol 5	5-Hexen-1-ol 9	
	X Ma.-%	Y Ma.-%	S Ma.-%
49	29,3	5,9	20,2
73	20,9	4,6	22,3
96	17,9	4,1	22,8
120	16,6	3,7	22,2
144	15,5	3,6	23,1
168	12,1	3,3	27,5
191	12,2	5,2	43,1
215	12,3	3,1	25,3
239	11,7	3,0	25,5
264	12,1	3,0	24,4
288	11,9	2,9	24,1
312	11,7	2,8	24,0

ⁱ Die Ergebnisse aus dem Blindversuch sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Erklärung

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

Oldenburg, den 31.10.2000

7 Literaturverzeichnis

- ¹ Hagen, J.; *Technische Katalyse – Eine Einführung*, 1. Auflage, VCH (Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo), 1996.
- ² Heemsoth, J.; Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1997.
- ³ Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH (Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo), 1995.
- ⁴ Hattori, H. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 537-558.
- ⁵ Coluccia, S.; Tench, A.J. In *New Horizons in Catalysis: Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis, 1980, Tokyo, Japan*; Seiyama, T.; Tanabe, K., Ed.; Kodansha (Tokyo)-Elsevier (Amsterdam, Oxford, New York), 1981, p. 1154-1169 (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1981**, 7, 1154-1169).
- ⁶ Paul, M. A.; Long, F. A. *Chem. Rev.* **1957**, 51, 1-54.
- ⁷ Take, J.-I.; Kikuchi, N.; Yoneda, Y. *J. Catal.* **1971**, 21, 164-170.
- ⁸ Di Cosimo, J. I.; Díez, V. K.; Xu M.; Iglesia E.; Apesteguía C. R. *J. Catal.* **1998**, 178 (2), 499-510.
- ⁹ Davydov, A. A.; Sokolovski, V. D.; Budneva, A. A.; Rajput, A. M.; Buyevskaya, O. V. In *Recent Developments in Catalysis – Theory and Practice*; Viswanathan, B., Pillai, C. N., Ed.; Narosa Publishing House (New Delhi, Madras, Bombay, Calcutta), 1991, p. 431-440.
- ¹⁰ Fukuda, Y.; Tanabe, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, 46 (6), 1616-1619.
- ¹¹ Ai, M. *J. Catal.* **1975**, 40, 318-326.
- ¹² Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J. *J. Catal.* **1996**, 161, 829-838.
- ¹³ Lahousse, C.; Bachelier, J.; Lavalley, J.-C.; Lauron-Pernot, H.; Le Govic, A.-M. *J. Mol. Catal.* **1994**, 87, 329-332.
- ¹⁴ Lauron-Pernot, H.; Luck, F.; Popa, J. M. *Appl. Catal.* **1991**, 78, 213-225.
- ¹⁵ Audry, F.; Hoggan, P. E.; Saussey, J.; Lavalley, J. C.; Lauron-Pernot, H.; Le Govic, A. M. *J. Catal.* **1997**, 168, 471-481.
- ¹⁶ Thomasson, P.; Tyagi, O. S.; Knözinger, H. *Appl. Catal. A* **1999**, 181, 181-188.
- ¹⁷ Fouad, N. E.; Thomasson, P.; Knözinger H. *Appl. Catal. A* **2000**, 194/195, 213-225.

- ¹⁸ Meyer, U.; Hoelderlich, W. F. *J. Mol. Catal. A* **1999**, 142, 213-222.
- ¹⁹ Aramendía, M. A.; Boráu, V.; García, I. M.; Jiménez, C.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F.J. *Appl. Catal. A* **1999**, 184, 115-125.
- ²⁰ Handa, H.; Fu, Y.; Baba, T.; Ono, Y. *Catal. Lett.* **1999**, 59 (2-4), 195-200.
- ²¹ Fouad, N. E.; Thomasson, P.; Knözinger, H. *Appl. Catal. A* **2000**, 196, 125-133.
- ²² Yanagisawa, Y.; Shimodama, H.; Ito, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, No. 7, 610-611.
- ²³ Hattori, H.; Satoh, A. *J. Catal.* **1976**, 45, 32-40.
- ²⁴ Hattori, H.; Itoh, M.; Tanabe, K. *J. Catal.* **1976**, 41, 46-50.
- ²⁵ Hattori, H.; Tanabe, K.; Hayano, K.; Shirahama, H.; Matsumoto, T.; *Chem. Lett.* **1979**, 133-134.
- ²⁶ Shimazu, K.; Tanabe, K.; Hattori, H.; *J. Catal.* **1977**, 48, 302-311.
- ²⁷ Suzukamo, G., Fukao, M., Hibi, T., Chikaishi, K. In *Acid-Base Catalysis*; Tanabe, K., Hattori, H., Yamaguchi, T., Tanaka, T., Ed.; Kodansha (Tokyo)-VCH (Basel, Cambridge, New York, Weinheim), 1989, p. 405-420.
- ²⁸ Grabowska, H.; Klimkiewicz, R.; Wrzyszczyk, J.; Syper, L. *J. Mol. Catal. A* **2000**, 154 (1-2), 225-228.
- ²⁹ Scott, L. T.; Naples, J. O. *Synthesis* **1973**, 209.
- ³⁰ Inoue Y.; Deguchi, S.; Hakushi, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53 (10), 3031-3032.
- ³¹ Ono, Y.; Baba, T. *Catal. Today* **1997**, 38, 321-337.
- ³² Ouyang, F.; Nakayama, A.; Tabada, K.; Suzuki, E. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 2012-2018.
- ³³ Schüth, F.; Unger K. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Ed.; VCH (Weinheim), 1997, p. 72-94.
- ³⁴ Knözinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1978**, 17 (1), 31-70.
- ³⁵ Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H. *New Solid Acids and Bases*; Kodansha (Tokyo), 1989, p. 81 (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 51).
- ³⁶ Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69 (1), 220-230.
- ³⁷ Knözinger, H.; Ratnasamy, P. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1978**, 17 (1), 31-70.
- ³⁸ Wiame, H.; Cellier, C.; Grange, P. *J. Catal.* **2000**, 190, 406-418.

- ³⁹ Zhan, Y.; Guo, S.; Liu, D.; Pan, G.; Guopeng, R. *Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong* **1999**, 15 (6), 15-18; *Chem. Abstr.* **2000**; 132 (15), 196075q.
- ⁴⁰ Sauerbeck, S.; Hartmann, M.; Ernst, S. *12. Deutsche Zeolithtagung*, München 2000, KV16.
- ⁴¹ Yashima, T.; Sato, K.; Hayasaka, T.; Hara, N. *J. Catal.* **1972**, 26, 303-312.
- ⁴² Hathaway, P. E.; Davis, M. E. *J. Catal.* **1989**, 116, 263-278.
- ⁴³ Hathaway, P. E.; Davis, M. E. *J. Catal.* **1989**, 116, 279-284.
- ⁴⁴ Hathaway, P. E.; Davis, M. E. *J. Catal.* **1989**, 119, 497-507.
- ⁴⁵ Tsuji, H.; Yagi, F.; Hattori, H.; Kita, H. In *New Frontiers in Catalysis: Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis, 1992, Budapest, Hungary*; Guzzi, L.; Solymosi, F.; Tétényi, P., Ed.; Elsevier (Amsterdam)-Akadémia Kiadó (Budapest), 1993, p. 1171-1183 (*Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, 75, 1171-1183).
- ⁴⁶ Ushikubo, T.; Hattori, H.; Tanabe, K. *Chem Lett.* **1984**, 649-652.
- ⁴⁷ Kijenski, J.; Hombek, R. *J. Catal.* **1997**, 167, 503-512.
- ⁴⁸ Ando, T.; Clark, J. H.; Cork, D.G.; Hanafusa, T.; Ichihara, J.; Kimura, T.; *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28 (13), 1421-1424.
- ⁴⁹ Baba, T.; Kim, G. J.; Ono, Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88(6), 891-897.
- ⁵⁰ Baba, T.; Hikita, S.; Koide, R.; Ono, Y.; Hanada, T.; Tanaka, T.; Yoshida, S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, 89 (16), 3177-3180.
- ⁵¹ Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. *Catal. Today* **1991**, 11, 173-301.
- ⁵² Menon, P.G.; Delmon, B. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Volume 1*; Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Ed.; VCH (Weinheim), 1997, p. 100-118.
- ⁵³ Chakraborty, T. K.; Chandrasekaran, S. *Chem. Lett.* **1985**, 551-554.
- ⁵⁴ Rathore, R.; Vankar, P. S.; Chandrasekaran, S. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27 (34), 4079-4082.
- ⁵⁵ Griesbaum, K.; Neumeister, J. *Chem. Ber.* **1982**, 115, 2697-2706.