

Carl von Ossietzky

UNIVERSITÄT

OLDENBURG

Diplomstudiengang Chemie

DIPLOMARBEIT

**Untersuchungen zur Acylierung
aromatischer Verbindungen an
zeolithischen Katalysatoren**

vorgelegt von Ute Freese

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

Zweiter Gutachter: Priv.-Doz. Dr. rer. nat. habil. Axel Brehm

Oldenburg, 5. Mai 1997

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1996 bis Mai 1997 in der Abteilung Technische Chemie des Fachbereichs Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Rößner für die Überlassung des Themas sowie für die Betreuung und Unterstützung dieser Arbeit recht herzlich danken.

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

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Untersuchungen wurden von der Firma Hoechst unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	6
2 LITERATURÜBERSICHT	8
2.1 Homogene Acylierungen von aromatischen Verbindungen mit Aluminiumchlorid.....	8
2.2 Heterogen katalysierte Acylierungen von Aromaten mit Zeolithen	9
2.2.1 <i>Acylierung von aromatischen Verbindungen.....</i>	<i>10</i>
2.2.2 <i>Friedel-Crafts-Acylierungen von Anisol.....</i>	<i>12</i>
2.2.3 <i>Fries-Umlagerung und die Acylierung von Phenolen</i>	<i>14</i>
2.2.4 <i>Einfluß der Dealuminierung auf die Aktivität von Zeolithen.....</i>	<i>18</i>
2.2.5 <i>Struktur des Beta Zeoliths.....</i>	<i>20</i>
3 EXPERIMENTELLER TEIL	23
3.1 Verwendete Chemikalien.....	23
3.2 Katalysatorpräparation.....	23
3.3 Bestimmung des Wassergehalts des H-Beta Zeoliths.....	24
3.4 Quantitative Bestimmung der aktiven Brönstedsäure-Zentren durch Ionenaustausch.....	25
3.5 Aktivierung des H-Beta Zeoliths	27
3.6 Versuchsaapparaturen.....	28
3.7 Versuchsdurchführung.....	29
3.7.1 <i>Zeolithisch-katalysierte Reaktionen.....</i>	<i>30</i>
3.7.2 <i>Homogene Reaktionen mit Aluminiumchlorid.....</i>	<i>31</i>
3.8 Versuchsbedingungen.....	33
3.8.1 <i>Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid.....</i>	<i>33</i>
3.8.2 <i>Fries-Umlagerung von Phenylacetat.....</i>	<i>34</i>

3.9 Analytik	34
3.10 Definitionen und Auswertung.....	35
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	38
4.1 Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid	38
4.1.1 Vorversuche	38
4.1.2 Variation des Verhältnisses Katalysator zu Reaktanden.....	40
4.1.3 Desaktivierungsverhalten des Katalysators	41
4.1.4 Einfluß eines Lösungsmittels	45
4.1.5 Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators.....	47
4.1.6 Stofftransportlimitierungen	49
4.1.7 Variation der Versuchsaapparaturen.....	50
4.1.8 Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid	51
4.2 Fries-Umlagerung von Phenylacetat.....	52
4.2.1 Vorversuche	52
4.2.2 Einfluß eines Lösungsmittels	56
4.2.3 Variation der Versuchsaapparaturen.....	56
4.2.4 Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid	58
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	59
6 LITERATUR.....	61

1 Einleitung

Friedel-Crafts-Acylierungen und die Fries-Umlagerung sind die Methoden der Wahl zur Herstellung von aromatischen Ketonen in der chemischen Industrie, die als Ausgangsprodukte zahlreicher organischer Synthesen zur Herstellung von Feinchemikalien, Pharmazeutika und Parfümen dienen.

Bereits 1877 wurde das erste Mal die große Anwendungsbreite der Ketonsynthese durch Einwirkung eines Acylierungsmittels in Gegenwart bestimmter Metallhalogenide, insbesondere Aluminiumchlorid, auf aromatische Verbindungen von Friedel und Crafts [1] beschrieben.

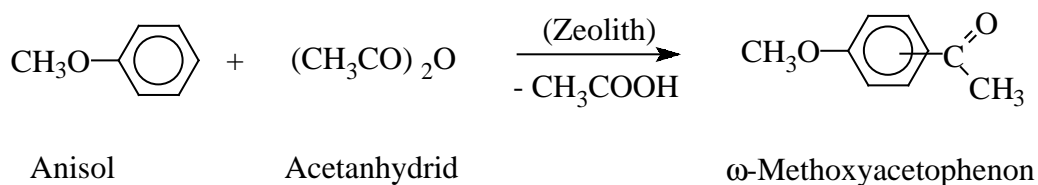
Gegenwärtig werden in der chemischen Industrie Acylierungsreaktionen unter dem Einsatz von Säurechloriden zusammen mit stöchiometrischen Mengen der Lewisäure Aluminiumchlorid in einer homogenen Reaktion durchgeführt. Dabei entstehen bei der Hydrolyse des Keton-Aluminium-Komplexes große Mengen anorganischer Nebenprodukte, die ein Abfallproblem darstellen. Die Reaktion ist stark exotherm und das Arbeiten mit Aluminiumchlorid erfordert anhydrogene Bedingungen. Neben dem erhöhten Aufwand in der Handhabung der Reaktion entstehen zudem hohe Kosten durch Korrosion infolge der Bildung von Salzsäure. Eine Methode, bei der weniger Nebenprodukte resultieren, wäre äußerst attraktiv.

Verschiedene Möglichkeiten wurden bereits dazu vorgeschlagen. Sie alle sehen den Einsatz regenerierbarer, heterogener Katalysatoren als Alternative zum Einsatz von Metallhalogeniden in Acylierungsreaktionen vor. Beispiele für solche Katalysatoren sind feste Supersäuren, Heteropolysäuren auf Siliciumdioxid-Trägermaterialien, Polyphosphorsäure, fluoridierte Ionenaustauscherharze und feste Supersäuren wie sulfatiertes Zirkoniumdioxid [2]. Der Vorteil bei der heterogenen Katalyse ist eine leichte Abtrennbarkeit der Produkte.

In dieser Arbeit wurde der Beta Zeolith verwendet. Er bietet sich an, weil er eine starke Festkörpersäure ist und ein großes dreidimensionales Porensystem besitzt, das aufgrund von Formselektivität die bevorzugte Bildung eines Produktes mit

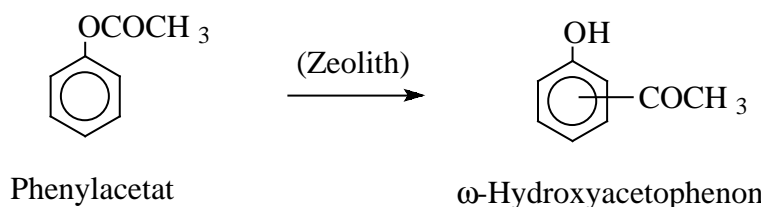
hoher Selektivität erwarten läßt. Ziel der Arbeit war es, das Aktivitäts-Zeit-Verhalten des Zeoliths H-Beta bei Acylierungsreaktionen in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern, wie z.B. Katalysatormasse, Lösungsmittel, unterschiedlich vorbehandelte Katalysatorproben sowie Reaktion in verschiedenen Reaktionsapparaturen, zu untersuchen. Besonderes Augenmerk galt dabei der Zurückdrängung der Desaktivierung des Zeoliths durch den Einsatz spezieller Reaktorsysteme.

Als Modellreaktion wurde zunächst die Umsetzung von Anisol mit Acetanhydrid in einer Friedel-Crafts-Acylierung mit unterschiedlich vorbehandelten H-Beta Zeolithen durchgeführt:



Diese Reaktion wurde gewählt, da die Acylierung des Anisols relativ leicht verläuft. Die Methoxygruppe des Anisols wirkt als Elektronendonator und erhöht im aromatischen Kern die Ladungsdichte in ortho- und para-Stellung. Demzufolge ist die Zweitsubstitution durch den Angriff eines Elektrophils begünstigt.

In einer weiteren Reaktion wurde die Umsetzung von Phenylacetat in der Fries-Umlagerung von Phenylestern zu Acylphenolen durchgeführt, die zu industriell relevanteren Produkten wie p-Hydroxyacetophenon führt, das zur Synthese von z.B. p-Hydroxystyrol eingesetzt wird:



2 Literaturübersicht

2.1 Homogene Acylierungen von aromatischen Verbindungen mit Aluminiumchlorid

Die Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid unter dem Einfluß von Lewissäuren, wie z.B. AlCl_3 , verläuft mit hoher para-Selektivität zum p-Methoxyacetophenon. Die Produktselektivität steigt jedoch nicht über einen Wert von 81 % hinaus [3], [4].

Die Schwächen des konventionellen Verfahrens, wie hohe Salzfracht, Einsatz mehr als molarer Mengen der Lewissäure bei vollständigem Verlust sowie die erhöhte Korrosion infolge der Bildung von Salzsäure, sind anhand der Darstellung des Reaktionsmechanismus in Abbildung 2-1 aufgezeigt [5], [6].

Die Acylierung des Anisols verläuft über ein Acylium-Kation als angreifendes Elektrophil in einer aromatischen Substitutionsreaktion. Die Bildung des Acylium-Kations geschieht durch Dissoziation des Komplexes der Lewissäure AlCl_3 mit Acetanhydrid aufgrund von Resonanzstabilisierung. Der bei dem elektrophilen Angriff auf den aromatischen Ring entstandene σ -Komplex bildet unter Protonenabgabe das aromatische System zurück. Hierbei bindet die Carbonylgruppe des Ketons ein weiteres Mol Aluminiumchlorid in einem starken Komplex. Um das Keton freizusetzen, muß das komplexierte AlCl_3 hydrolysiert werden. Dabei bilden sich neben der Salzsäure chlorierte Verbindungen an Aluminiumhydroxiden, wodurch das AlCl_3 für weitere Umsetzungen verloren geht. Die Salzsäure bereitet in den Reaktoren große Korrosionsprobleme, und die chlorierten Aluminiumhydroxide stellen ein Abfallproblem dar.

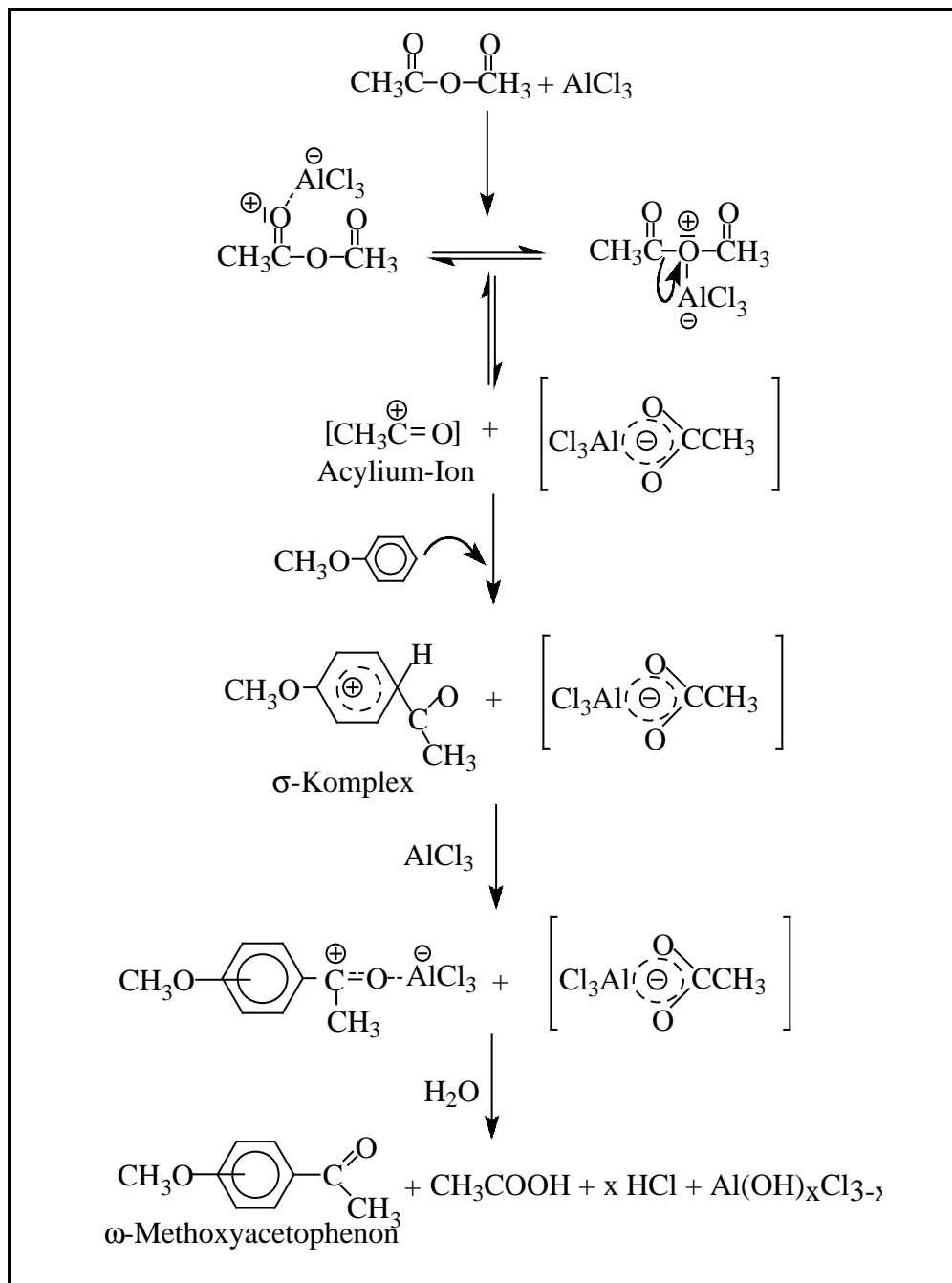


Abbildung 2-1: Reaktionsmechanismus der homogenen Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid und Aluminiumchlorid.

2.2 Heterogen katalysierte Acylierungen von Aromaten mit Zeolithen

In der heterogenen Katalyse wird der Ablauf der Reaktion, ähnlich wie im Fall der homogenen Reaktion, durch die Bildung eines Elektrophils initiiert. Zur Bildung des Elektrophils wird die Aktivierung des Acylierungsreagenzes durch

Lewis säure-Zentren oder Brönstedsäure-Zentren angenommen. Bosáček et al. [7] haben *in situ* die Acylierung des Toluols mit Acetylchlorid an Zn-Y Zeolithen untersucht. Mittels ^{13}C -NMR Spektroskopie konnten sie zwei unterschiedliche Adsorptionszustände des Acylierungsagences beobachten. Zum einen ist dies ein physikalisch adsorbiertes Acetylchlorid in Form eines Komplexes mit einem Zn^{2+} -Kation, zum anderen ein am Gitter-Sauerstoffatom chemisorbiertes Acyliumion in einer acetatähnlichen Struktur (siehe Abbildung 2-2 A). Für die Adsorption von Carbonsäuren an Brönstedsäure-Zentren wird eine symmetrische Anordnung vorgeschlagen (siehe Abbildung 2-2 B) [2].

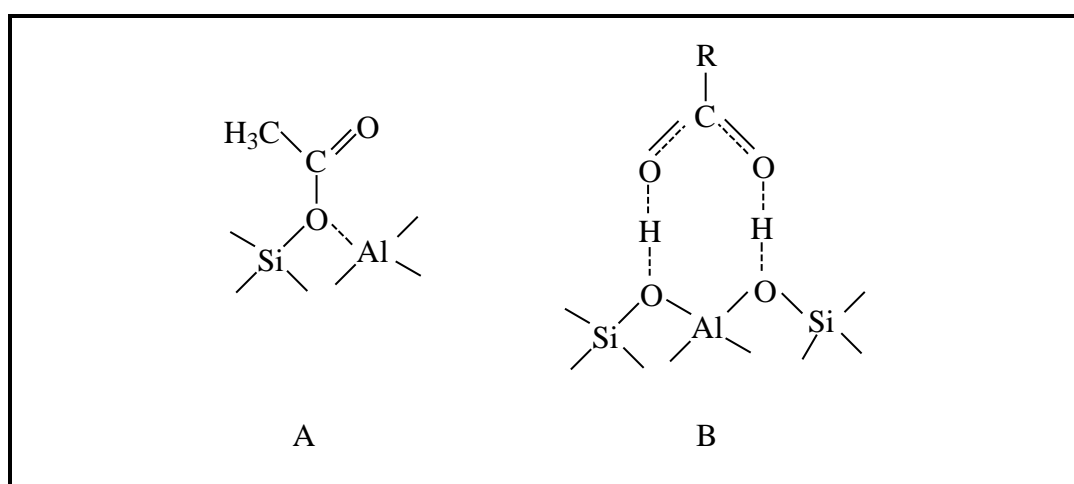


Abbildung 2-2: Unterschiedliche Adsorptionszustände des Acylierungsreagenzes am Zeolith; A: chemisorbiertes Acyliumion am Sauerstoffatom des Zeolithgitters, B: Carbonsäure adsorbiert an Protonenzentren des Zeoliths.

2.2.1 Acylierung von aromatischen Verbindungen

Eine Vielzahl an Acylierungsreaktionen von Aromaten mit einer Reihe von Säurechloriden, Säureanhydriden und Carbonsäuren wurden sowohl an weitporigen Zeolithen als auch an ZSM-5 Zeolithen in der Vergangenheit bereits untersucht.

In allen Fällen der Friedel-Crafts-Acylierung ist die bevorzugte Bildung des para-Produktes zu beobachten.

Dabei gelten der Y und der Beta Zeolith als die geeignetsten Katalysatoren, da sie aufgrund ihrer großen Porenöffnungen (12-Ring Systeme) den besten Zugang für aromatische Moleküle bieten.

Generell zeigen die weitporigen Zeolithe eine hohe Anfangsaktivität, die jedoch im Laufe einer Reaktion abnimmt. Für die Verlangsamung des Umsatzes wird die Desaktivierung des Zeoliths mit Reaktionsprodukten verantwortlich gemacht.

Die Acylierung von Aromaten nach der konventionellen Methode erfordert den Einsatz von Säurechloriden als Acylierungsreagenz, weil Carbonsäuren nicht genügend reaktiv für die Umsetzung sind [6]. In der heterogenen Katalyse mit Zeolithen zeigten sich auch Carbonsäuren [9], [15], [16] und Säureanhydride, z.B. [10], [11], genügend reaktiv, um beachtliche Umsätze in der flüssigen Phase mit außerordentlich hoher Selektivität zu erzielen.

Chiche et al. [9] haben intensive Studien auf dem Gebiet der Acylierung von Toluol und p-Xylol mit geradkettigen Carbonsäuren (C_2 bis C_{22}) an CeNaY Zeolithen in der flüssigen Phase bei 150 °C geführt. Dabei haben sie in allen Fällen nahezu ausschließliche para-Substitution (> 94 %) des acylierten Toluols beobachtet. Die höchsten Ausbeuten wurden für die Säuren im Bereich von C_{12} bis C_{16} erhalten. Für längere Ketten sanken die Ausbeuten. Dies liegt vermutlich daran, weil große Substrate die Porenöffnungen nicht passieren und infolgedessen nicht mit den aktiven Zentren im Zeolith wechselwirken können. Der lineare Anstieg der Ausbeuten mit wachsender Kettenlänge der Carbonsäuren ist allerdings ungewöhnlich und bisher nicht eindeutig geklärt.

Zum Kationenaustausch in den Zeolithen wurden neben Cerium [9], [13] auch andere Metallionen der Gruppe der Seltenerd-Metalle, wie beispielsweise Lanthanum [11], [12], eingesetzt.

Akporiaye et al. [12] haben die Acylierung von Toluol mit Acetyl-, Propionyl- und Benzoylchlorid an lanthanumausgetauschten Y Zeolithen in der flüssigen Phase untersucht. Dabei wurde mit einer hohen Selektivität bevorzugt das para-Produkt erhalten. Die Aktivität des Zeoliths zeigte sich abhängig vom Kationengehalt und stieg mit zunehmendem La-Anteil. Die Reaktivität der Säurechloride nahm in der Reihenfolge Propionylchlorid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid zu. Dabei wurde mit den Säurechloriden ein vergleichsweise höherer Umsatz als beim Einsatz der entsprechenden Carbonsäuren erreicht. Die in den Experimenten erzielten

Ausbeuten mit den La-Y Zeolithen waren höher als mit dem eingesetzten H-Y Zeolith.

Von Gaare et al. [11] wurde die Flüssigphasen-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid an La-Y Zeolithen untersucht. Es konnte dabei ebenfalls ein Anstieg der Ausbeuten an acyliertem Produkt mit zunehmendem La-Gehalt beobachtet werden. Damit stehen die erhaltenen Ergebnisse im Einklang mit denen von Akporiaye et al. [12].

Neben der Verwendung von Zeolithen wurden auch Schichtsilikate wie der Montmorillonit [13] oder der mesoporöse MCM-41 [14] eingesetzt.

Bei der Acylierung von Benzol, Toluol und Xylol mit geradkettigen Carbonsäuren ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, $n = 0-14$) an kationenausgetauschten Montmorilloniten (H^+ , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} , Cu^{2+} , La^{3+}) zeigten sich H^+ und Al^{3+} am effektivsten, während Cu^{2+} nur unbedeutende Ausbeuten lieferte [13]. Generell wurde gefunden, daß Montmorillonite mit dreiwertigen Metallkationen aktiver als mit zweiwertigen Metallkationen sind. Im Gegensatz zu Ce^{3+} -Faujasit zeigte der Montmorillonit geringe bis gar keine Formselektivität.

Gunnewegh et al. [14] haben die Verwendung von mesoporösem MCM-41 in der Friedel-Crafts-Acylierung von 2-Methoxynaphthalen mit Acetanhydrid in der flüssigen Phase untersucht. In der H^+ -Form des MCM-41 als Brönstedsäure-Katalysator wurde vorzugsweise das in 1-Stellung substituierte Produkt erhalten. Mit steigender Temperatur sanken die Ausbeuten. Zur Untersuchung der Acylierungsreaktion mit Acetylchlorid wurde Zn-MCM-41 als Lewissäure Katalysator eingesetzt, doch sowohl die Selektivität als auch die Regenerierbarkeit des Katalysators waren im Vergleich zum H-MCM-41 schlechter.

2.2.2 Friedel-Crafts-Acylierungen von Anisol

Die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Säurechloriden, Säureanhydriden und Carbonsäuren an unterschiedlichen Zeolithen in der flüssigen Phase wurde bereits in der Literatur intensiv von Corma et al [15], Gaare et al. [11], Wang et al. [16] und Harvey et al. [10] untersucht. Allen gemeinsam ist die hohe Produktselektivität des Y Zeoliths und des Beta Zeoliths zum para-Produkt.

Die Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid am Beta Zeolith in der flüssigen Phase bei 90 °C in Abwesenheit eines Lösungsmittels wurde bereits von Harvey et al. [10] durchgeführt. Neben dem Beta Zeolith wurden auch USY und ZSM-5 Zeolithe verwendet. Ferner wurde durch den Einsatz von Phenylacetylchlorid das Acylierungsreagenz variiert. Dabei zeigten alle durchgeführten Friedel-Crafts-Acylierungen bereits unter milden Bedingungen hohe Umsätze, da Anisol ein aktivierter Aromat ist. Alle Reaktionen verliefen mit selektiver Bildung des p-Methoxyacetophenons (S = 99 %) unabhängig vom eingesetzten Zeolith. Sowohl bei der Verwendung von Acetanhydrid als auch von Phenylacetylchlorid zeigte sich der Beta Zeolith im Vergleich zum USY und ZSM-5 Zeolith am aktivsten (Umsatz vom Beta Zeolith: 92 %, USY: 59 %, ZSM-5: 35 %). Mit dem ZSM-5 Zeolith konnte beim Einsatz von Phenylacetylchlorid keine Reaktion festgestellt werden, vermutlich weil das 10-Ring Porensystem des Zeoliths für den Durchgang großer Moleküle zu klein ist.

Corma et al. [15] haben die Acylierung von Anisol mit Phenylacetylchlorid und Phenylpropanoylchlorid sowie den entsprechenden Carbonsäuren in Flüssigphasen-Reaktionen an H-Y, H-Beta und H-ZSM-5 Zeolithen untersucht. Dabei wurde ebenfalls eine hohe para-Selektivität beobachtet, mit Spuren an ortho-Produkten. Generell konnten keine Etherspaltungsprodukte wie Phenol oder Cresol gefunden werden. Beim Einsatz der Zeolithe mit unterschiedlicher Porengröße zeigten der H-Y und der H-Beta Zeolith ein ähnliches Verhalten, während an dem mittelporigen ZSM-5 Zeolith keine Katalyse ablief. Der Einfluß von unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen auf die Aktivität des Zeoliths wurde in Abhängigkeit vom eingesetzten Acylierungsreagenz untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abschnitt 2.2.4 beschrieben.

Die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetylchlorid und Acetanhydrid mit H-Y, La-Y und dealuminierten Zeolithen wurde von Gaare et al. [11] in der flüssigen Phase untersucht. Die Beschreibung der Ergebnisse zu den Untersuchungen mit den unterschiedlich dealuminierten Zeolithen folgt ebenfalls in Abschnitt 2.2.4.

Von Wang et al. [16] wurde die Flüssigphasen-Acylierung von Anisol mit Carbonsäuren am H-ZSM-5 Zeolith untersucht. Dabei sank der Umsatz von 92 % auf 0 % mit zunehmender Kettenlänge von Propansäure zu Stearinsäure. Die erhaltenen Selektivitäten sind für das para-Produkt mit Werten zwischen 0,5 bis hin zu 80 % weit gestreut. Das deutet darauf hin, daß die Porenstruktur des ZSM-5 Zeoliths infolge eines formselektiven Effektes restriktiv auf die Umsetzung großer Moleküle wirkt.

Es wurden auch Acylierungen von Heterocylen wie Benzofuran und 2-Methylbenzofuran an Y Zeolithen von Richard et al. [17] in der flüssigen Phase durchgeführt. Es wurde der Einfluß verschiedener Reaktionsparameter, wie z.B. der Reaktionszeit und der Menge des eingesetzten Katalysators, auf den Reaktionsverlauf untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Anfangsaktivität proportional zur eingesetzten Katalysatormenge zunimmt. Bezüglich der Reaktionszeit wurde generell eine Abnahme der Aktivität mit der Zeit beobachtet. Dieser Effekt wird neben der fortschreitenden Desaktivierung durch Koksablagerungen mit der Blockierung des Katalysators durch Reaktionsprodukte begründet.

Fang et al. [18] untersuchten den Einfluß von Lösungsmitteln in der zeolithisch-katalysierten Benzoylierung von Xylenen. Sie fanden heraus, daß polare Lösungsmittel wie Sulfolan und Nitrobenzol den Umsatz erhöhen, während nicht-polare Lösungsmittel den Umsatz verlangsamen. Aufgrund ihres hohen Dipolmomentes eignen sich polare Lösungsmittel besonders gut zur Stabilisierung von Ionenpaaren in der flüssigen Phase.

2.2.3 Fries-Umlagerung und die Acylierung von Phenolen

Mehrere Gruppen haben die Fries-Reaktion von substituierten Phenolen, wie beispielsweise Phenylacetat, untersucht [10], [19], [20], [21]. Dabei kommt es zu einer Umlagerung des Phenylesters zu Hydroxyacetophenonen. Neben der Fries-Umlagerung können die Hydroxyacetophenone auch in einer direkten Acylierungsreaktion von Phenol mit z.B. Essigsäure gebildet werden [22], [23].

Generell wurden die erwarteten Produkte o- und p-Hydroxyacetophenon nur in vergleichsweise geringen Mengen gebildet, während Phenol das Hauptprodukt war. Darüber hinaus wurde in allen Fällen der Fries-Umlagerung mit reinem Phenylacetat eine schnelle Katalysatordesaktivierung beobachtet.

Harvey et al. [10] haben die Fries-Umlagerung von Phenylacetat und Phenylbenzoat sowohl im diskontinuierlichen Rührkesselreaktor als auch im Strömungsrohrreaktor bei 180 °C unter Atmosphärendruck an USY, Beta und ZSM-5 Zeolithen untersucht. In den Experimenten im Rührkesselreaktor beobachteten sie für den Beta Zeolith und USY Zeolith ein ähnliches Reaktionsverhalten. Nach einer hohen Anfangsaktivität des Katalysators wurde bereits nach einer Stunde Reaktionszeit ein annähernd konstanter Umsatz erreicht. Infolge der Bildung von Phenol und höhermolekularen Nebenprodukten lagen die Selektivitäten der beiden 12-Ring Zeolithe im Vergleich zum ZSM-5 Zeolith niedriger. Ebenfalls geringer zeigte sich das p/o-Verhältnis bei den weitporigen Zeolithen. Die Reaktion am ZSM-5 Zeolith verlief zwar langsamer dafür aber mit kontinuierlich steigendem Umsatz. Die Ursache für den langsameren Reaktionsverlauf könnte in einer geringeren Diffusionsrate der Moleküle durch die 10-Ring Poren begründet sein. Beim Einsatz eines größeren Moleküls wie beispielsweise Phenylbenzoat zeigte der Beta Zeolith jedoch eine sehr viel höhere Selektivität und ein höheres p/o-Verhältnis, während am ZSM-5 keine Reaktion ablief. Es wurden nur geringe Mengen von Phenol und Benzoesäure gefunden. Die Umlagerung zum para-Produkt findet vermutlich über einen intermolekularen Mechanismus statt. Demzufolge ist eine Bildung des p-Hydroxyacetophenons in 12-Ring Zeolithen begünstigt.

Neben der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in der flüssigen Phase [10] wurde die Reaktion auch in der Gasphase durchgeführt [19], [20], [21].

Pouilloux et al. [19] haben die Fries-Umlagerung von Phenylacetat an fluoriertem Aluminiumoxid, am Y Zeolith und am ZSM-5 Zeolith in der Gasphase bei 400 °C im Strömungsrohrreaktor untersucht. Bei allen Katalysatoren wurden ebenfalls große Mengen an Phenol gebildet. Am fluoriertem Aluminiumoxid und am Y Zeolith wurden neben o- und p-Hydroxyacetophenon auch o- und

p-Acetoxyacetophenon, Diphenylether sowie diverse andere Produkte gebildet. Am H-ZSM-5 Zeolith wurden hingegen nur o- und p-Hydroxyacetophenon mit einem zehnfach höherem p/o-Verhältnis gebildet. Die höhermolekularen Produkte wurden wahrscheinlich wegen der Formselektivität des H-ZSM-5 Zeoliths nicht gebildet.

Von Vogt et al. [20] wurde die Fries-Umlagerung sowohl in der flüssigen Phase bei 180 °C als auch in der kontinuierlichen Gasphase bei 420 °C untersucht. Auch sie konnten die schnelle Desaktivierung des Katalysators, wie schon zuvor von Pouilloux et al. [19] und Harvey et al.[10], beobachten. Ferner bestätigte sich Phenol als Hauptprodukt. Generell fanden sie ein p/o-HAP-Verhältnis unterhalb von eins, das unabhängig von der Porengröße des eingesetzten Zeoliths unsystematisch variierte. Der ZSM-5 Zeolith zeigte die höchste Aktivität. In den Gasphasenreaktionen wurden bei niedrigeren Temperaturen höhere Selektivitäten infolge einer geringeren Phenolbildung erzielt. Trotzdem konnte die Katalysatorstabilität dadurch nicht signifikant verbessert werden. Es hatte den Anschein, als wären die Reaktionsbedingungen in der Gasphase zu drastisch, wodurch es zu einer schnellen Abnahme der Katalysatoraktivität durch instabile Reaktionsprodukte und Koksablagerungen kam. In der diskontinuierlich durchgeführten Flüssigphasen-Reaktion bei 200 °C wurde eine stärkere Abhängigkeit der Produktbildung von dem eingesetzten Katalysator beobachtet. Das p/o-HAP-Verhältnis verschlechterte sich mit wachsendem Porendurchmesser, war jedoch in jedem Fall höher als in den Gasphasen-Experimenten.

In nachfolgenden Studien von Neves et al. [21] konnte gezeigt werden, daß sich die Katalysatoraktivität durch den Zusatz von Wasser oder Essigsäure zum reinen Phenylacetat verbessern läßt. Dazu haben sie die Fries-Umlagerung von Phenylacetat, Phenylacetat und Wasser sowie die Acylierung von Phenol mit Essigsäure bei 400 °C in der Gasphase an H-Y und an H-ZSM-5 Zeolithen untersucht und miteinander verglichen. In der Fries-Umlagerung von Phenylacetat allein kam es, wie bereits festgestellt, sehr schnell zu einer Desaktivierung des Zeoliths. Bei der Umsetzung von Reaktionsmischungen, wie z.B. Phenylacetat mit Wasser und Phenol mit Essigsäure, zeigte der Katalysator eine vergleichsweise

höhere Aktivität. Das lag vermutlich daran, weil weniger Kondensationsprodukte und Ketene bei der Reaktion gebildet wurden. Im Fall der Acylierung von Phenol findet die O-Acylierung zum Phenylacetat und die C-Acylierung zum o-Hydroxyacetophenon zu Beginn der Reaktion im gleichen Verhältnis unabhängig vom eingesetzten Zeolith statt. Jedoch wird mit dem H-Y Zeolith ein höheres o/p-Verhältnis (20) erreicht als mit dem H-ZSM-5 Zeolith (9). Das Verhältnis der O/C-Acylierung nimmt mit der Zeit zu, während das o/p-Verhältnis abnimmt. Dafür verantwortlich sind vermutlich Diffusionslimitierungen infolge von Ablagerungsprodukten. Unabhängig vom eingesetzten Katalysator war Phenol das Hauptprodukt der Fries-Umlagerung von Phenylacetat, während bei der Acylierung von Phenol Phenylacetat das signifikant gebildete Produkt war. Die höchsten Ausbeuten von Hydroxyacetophenonen wurden in der Acylierung von Phenol mit Essigsäure gebildet und die geringsten Ausbeuten in der Fries-Umlagerung von reinem Phenylacetat.

Die Acylierung von Phenol mit Essigsäure an H-ZSM-5 Zeolithen in der Gasphase haben Neves et al. [22] untersucht. Dabei waren Phenylacetat und o-Hydroxyacetophenon die Hauptprodukte in der Reaktion. Die O-Acylierung von Phenol mit Essigsäure zum Phenylacetat verläuft dabei vergleichsweise schneller als die C-Acylierung zum o-Hydroxyacetophenon. Ein Teil des o-Hydroxyacetophenons entsteht auch durch die Acylierung von Phenol mit Phenylacetat. Das p-Hydroxyacetophenon entsteht durch Hydrolyse des p-Acetoxyacetophenons. Es wurde aber in der Reaktion nicht gebildet. Das p-Acetoxyacetophenon resultiert aus der Autoacylierung von Phenylacetat. Die bevorzugte Bildung des ortho-Produktes bei der direkten Acylierung von Phenol mit Essigsäure wird mit einem stabilen Übergangszustand begründet. Zusätzlich wurden von Neves et al. [23] kinetische Untersuchungen zur Acylierung von Phenol mit Essigsäure an H-ZSM-5 und Y Zeolithen durchgeführt. Dabei wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur im Bereich zwischen 250 °C bis 400 °C untersucht. Es wurde eine Abhängigkeit der Produktbildung von der Temperatur und dem verwendeten Zeolith beobachtet. Bemerkenswert dabei war, daß am H-ZSM-5 Zeolith die Ausbeute des o-Hydroxyacetophenons bei 280 °C ein

Maximum mit dem höchsten o/p-Verhältnis von 12 durchlief. Vergleichsweise nahm die Bildung von Phenylacetat sowie den para-Produkten p-Hydroxyacetophenon und p-Acetoxyacetophenon mit der Temperatur zu. Am Y Zeolith hingegen stieg der Anteil des ortho-Produktes mit steigender Temperatur. Die bevorzugte Bildung des ortho-Produktes am H-ZSM-5 Zeolith wurde auf die Formselektivität zurückgeführt. Die Porenstruktur im ZSM-5 Zeolith wirkt dabei restriktiv auf die intermolekulare Bildung der para-Produkte, wohingegen die intramolekulare Bildung des ortho-Produktes infolge eines stabilen Übergangszustandes begünstigt ist. Mit steigender Temperatur nehmen die Molekülschwingungen zu, so daß auch eine Reaktion zwischen zwei Molekülen stattfinden kann.

2.2.4 Einfluß der Dealuminierung auf die Aktivität von Zeolithen

Durch die Dealuminierung von Zeolithen wird das Si/Al-Verhältnis erhöht. Mit steigendem Si-Gehalt sinkt zum einen die Anzahl der Brönstedsäure-Zentren (Brücken-OH-Gruppen), zum anderen nimmt der Anteil an Lewissäure-Zentren (Al-Oxospezies außerhalb des Gitters sowie Metallkationen) zu [24]. In mehreren Arbeiten wurde das Verhältnis zwischen Al-Gehalt und Aktivität beschrieben [10], [11], [15], [17], [18]. Durch die Erhöhung der Anzahl der Lewissäure-Zentren sollte die Aktivität von H-Zeolithen in Acylierungsreaktionen, insbesondere gegenüber Säurechloriden, erhöht sein. In der Literatur wurden jedoch unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Aktivität dealuminierter Zeolithe in Abhängigkeit vom eingesetzten Acylierungsreagenz beschrieben. Ebenfalls unterschiedliche Beobachtungen wurden hinsichtlich einer generellen Zunahme der Aktivität des Zeoliths mit der Erhöhung des Si/Al-Verhältnisses gemacht.

Bei der Acylierung von Benzofuran mit Acetanhydrid in der flüssigen Phase an dealuminierten H-Y Zeolithen haben Richard et al. [17] einen Anstieg des Umsatzes von Benzofuran mit steigendem Si/Al-Verhältnis von 4,8 zu 18 beobachtet. Für die Erhöhung der Aktivität wird neben der Zunahme der

Säurestärke der aciden Zentren eine geringere Desaktivierung durch Verkokungen infolge der geringeren Dichte der aciden Zentren verantwortlich gemacht.

Corma et al. [15] erhielten mit zunehmendem Si/Al-Verhältnis höhere Ausbeuten acylierten Produktes bei der Flüssigphasen-Acylierung von Anisol mit Phenylacetylchlorid an dealuminierten Zeolithen. Für den wichtigsten Faktor bezüglich der gestiegenen Aktivität hielten sie dabei die Zunahme der Hydrophobie des Zeoliths. Mit steigendem Si/Al-Verhältnis durch die Dealuminierung wird der Zeolith hydrophober, wodurch möglicherweise die Adsorption von Reaktanden im Zeolith begünstigt wird.

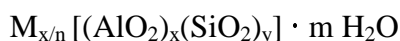
Von Fang et al. [18] wurden die Aktivitäten dealuminiertes Zeolithe hinsichtlich des eingesetzten Acylierungsreagenzes untersucht. Bei der Benzoylierung von Xylenen an dealuminierten USY Zeolithen in der flüssigen Phase wurde eine bis zu dreifach höhere Anfangsaktivität mit Benzoylchlorid gegenüber der Reaktion mit Benzoesäureanhydrid gefunden. Es wurde angenommen, daß das Benzoylchlorid einen katalytisch aktiven Komplex mit dem Extra-Gitter-Aluminium bildet.

Auch Gaare et al. [11] haben bei der Flüssigphasen-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid an dealuminierten Y Zeolithen gefunden, daß mit abnehmendem Aluminiumgehalt ein linearer Anstieg der Ausbeute zu verzeichnen ist. Im Gegensatz zu den Befunden von Fang et al. [18] wurden jedoch sowohl für die Umsetzung mit Acetylchlorid als auch mit Acetanhydrid die gleichen Ausbeuten acylierten Produktes erhalten. Die ähnlichen Aktivitäten beider Acylierungsreagentien liefern den Hinweis auf eine Brönstedtsäure katalysierte Reaktion. Beim Vergleich der katalytischen Aktivität vom Beta Zeolith mit dealuminiertem H-Y Zeolith wurden etwa die gleichen Ausbeuten an acyliertem Produkt erhalten. Berücksichtigt man die höhere Dichte an Säure-Zentren bei dem Beta Zeolith, so zeigt der dealuminierte H-Y Zeolith eine vergleichsweise höhere Aktivität pro Säure-Zentrum. Dies spricht für eine Zunahme der Aktivität durch Erhöhung der Hydrophobie des H-Y Zeoliths infolge der Dealuminierung.

Harvey et al. [10] haben die Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid in der flüssigen Phase am Beta Zeolith mit unterschiedlichen Si/Al-Verhältnissen (variiert zwischen 11 und 30) untersucht. Dabei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede bezüglich der katalytischen Aktivität der dealuminierten Beta Zeolithe. Auch beim Vergleich der Aktivitäten zwischen Phenylacetylchlorid und Acetanhydrid waren nur geringe Unterschiede zu beobachten.

2.2.5 Struktur des Beta Zeoliths

Zeolithe sind kristalline Aluminosilikate. Sie kommen als Mineralien vor, werden aber auch industriell hergestellt. Sie lassen sich durch die folgende allgemeine Formel beschreiben.



mit:

$M_{x/n}$: austauschbares Kation der Wertigkeit n ,

$[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$: Aluminosilikatgitter mit $y > x$,

$m H_2O$: Anzahl der gebundenen Wassermoleküle.

Ihnen ist ein Aufbau aus bestimmten, miteinander verknüpften Polyedern gemeinsam, wobei Hohlräume und Kanäle verschiedener Größe und Gestalt auftreten. Die Primärbausteine der Zeolithstruktur sind $[TO_4]$ -Tetraeder (allg. mit $T = Al, Si$), die über Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Der Anteil an Aluminiumatomen im Gerüst ist variabel. Auf jedes von ihnen kommt eine negative Ladung. Insgesamt ist das Gerüst somit ein Polyanion, die Kationen zum Ladungsausgleich befinden sich in den Hohlräumen [25].

Der Zeolith Beta wurde das erste Mal 1967 von Mobil Research and Development Laboratories beschrieben [26]. Untersuchungen zur Struktur mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie ließen infolge von sowohl scharfen als auch diffusen Reflexionen auf eine strukturelle Unordnung des Gitters schließen. Aus Sorption, katalytischen Messungen sowie einer Vielzahl von Computer-Simulationen konnte zusammen mit hochauflösender Elektronen-Mikroskopie und Elektronenbeugung auf die Struktur des Beta Zeoliths geschlossen werden. Eine

Bestimmung der Kristallstruktur durch Röntgenbeugung ist wegen der dazu benötigten großen Einkristalle schwierig [27], [28].

Der Beta Zeolith weist Poren auf, die aus 12 Tetraedern gebildet werden und zählt damit zu den weitporigen Zeolithen. Das Netzwerk wird aus sechs-, fünf- und viergliedrigen Tetraederringen aufgebaut. Charakteristisch für die dreidimensionale und ungeordnete Beta Struktur sind drei sich gegenseitig durchdringende 12-Ring Kanalsysteme. Zwei von den drei Kanalsystemen sind identisch und stehen senkrecht aufeinander in der [001]-Ebene. Sie sind geradlinig und weisen Porenöffnungen von $5,7 \times 7,5 \text{ \AA}$ auf. Das dritte 12-Ring Kanalsystem verläuft parallel zu der kristallographischen z-Achse des Gitters. Das gewundene Kanalsystem durchkreuzt die beiden geradlinigen Kanalsysteme. Die Poren des gewundenen Kanalsystems weisen eine Öffnung von $5,6 \times 6,5 \text{ \AA}$ auf.

Das Netzwerk des Beta Zeoliths ist in Abbildung 2-3 und die Abmessungen der Poren der unterschiedlichen Kanalsysteme sind in Abbildung 2-4 dargestellt [28].

Der Beta Zeolith wurde ausgewählt, weil er sich aufgrund seines 12-Ring Systems im Gegensatz zu eng- (8-Ring) oder mittelporigen (10-Ring) Zeolithen besonders gut für die Katalyse großer Moleküle eignen sollte. Dabei soll die bevorzugte Bildung eines Produktes mit hoher Selektivität durch das Kanalsystem begünstigt werden. Als starke Festkörpersäure können Reaktionen an den sauren Zentren des Zeoliths katalysiert werden. Hinsichtlich ihrer Natur unterscheidet man dabei zwei Arten von aciden Zentren im Zeolith, zum einen die Brönstedsäure-Zentren (Brücken-OH-Gruppen) und zum anderen die Lewissäure-Zentren (Al-Oxospezies außerhalb des Gitters sowie Metallkationen).

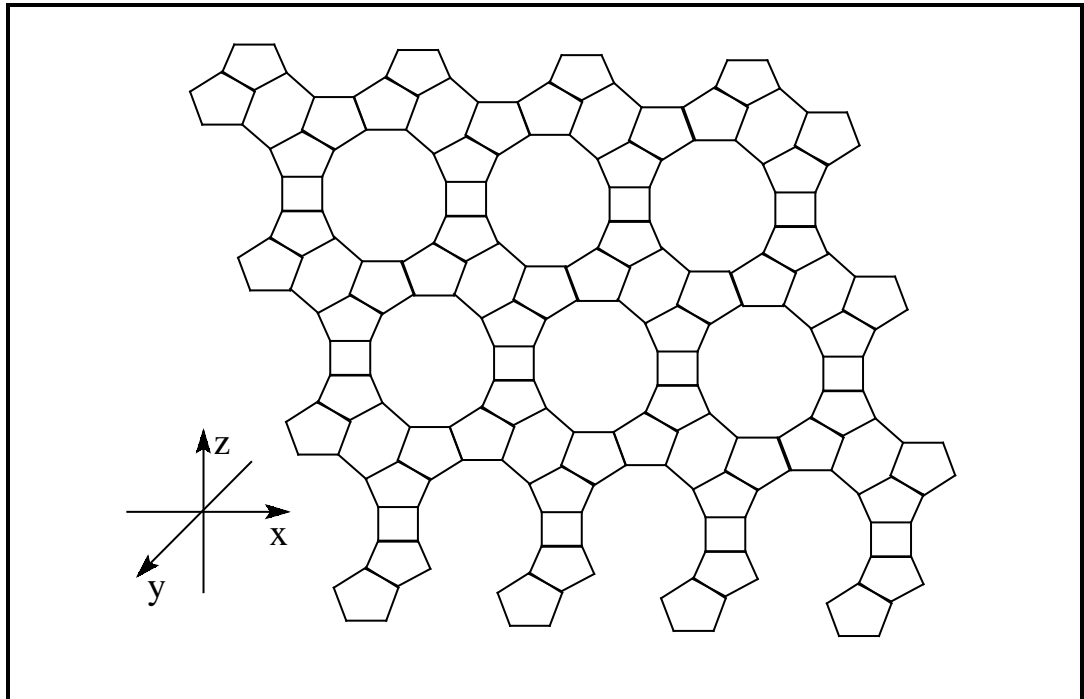


Abbildung 2-3: Netzwerk vom Beta Zeolith in 010 Projektion.

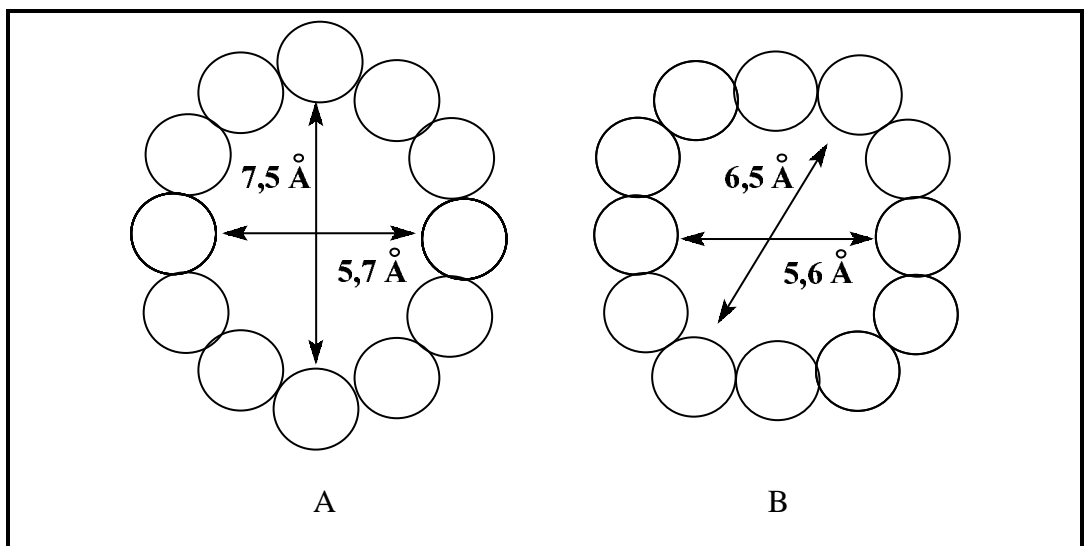


Abbildung 2-4: A: Porenöffnungen in den linearen Kanälen, B: Porenöffnung in den gewundenen Kanälen des Beta Zeoliths.

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Für die Versuchsreihen wurden die in Tabelle 3-1 aufgeführten Chemikalien verwendet. Die katalytischen Untersuchungen erfolgten mit einem kommerziellen H-Beta Zeolith. Für weitere Untersuchungen wurde der Katalysator dealuminiert (siehe Abschnitt 3.2).

Tabelle 3-1: Ausgangssubstanzen

Zeolith	Herkunft
H-Beta-Pulver	Süd-Chemie AG, München
Chemikalien	
Anisol, 99,5 %	Riedel-de Häen AG
Essigsäureanhydrid	Riedel-de Häen AG
Phenylacetat	Aldrich
Toluol, 99,5 %	Scharlan, La Jota
Sulfolan, 99 % (GC)	Sigma-Aldrich
Dichlormethan, p.a.	Merck KGaA
Aluminiumchlorid, zur Synthese 97 %	Merck Suchardt

3.2 Katalysatorpräparation

Für Untersuchungen in Hinblick auf die Abhängigkeit der Aktivität des Zeoliths von der Art der aktiven Zentren wurden mehrere Katalysatorproben des kommerziellen H-Beta Zeoliths bei unterschiedlichen Wasserdampf-Partialdrücken im Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig dealuminiert. Die Dealuminierung eines Zeoliths erhöht die Anzahl an Lewisäure-Zentren und verringert die Anzahl an Brönstedsäure-Zentren. Die verwendeten Katalysatorproben sind in Tabelle 3-2 zusammengestellt.

Tabelle 3-2: Dealuminierte H-Beta Proben

Probe	Bedingungen
H-Al-BEA DEALU	700 Torr H ₂ O-Partialdampfdruck; 540 °C; 2,5 h; N ₂
H-Al-BEA DEALU	300 Torr H ₂ O-Partialdampfdruck; 540 °C; 2,5 h; N ₂

3.3 Bestimmung des Wassergehalts des H-Beta Zeoliths

Um festzustellen, wie hoch der Anteil an physisorbiertem Wasser im H-Beta Zeolith ist, wurde der Gewichtsverlust infolge der Aktivierung des Zeoliths durch H₂O-Desorption (angegeben in Prozent von der eingewogenen Masse) bestimmt.

Dazu wurden definierte Mengen des H-Beta Zeoliths für zwei Stunden bei 500 °C im Muffelofen aktiviert. Zum Abkühlen wurde der Zeolith danach sofort in Wägegäser überführt und in einen Exsikkator gestellt, damit keine Luftfeuchtigkeit aufgenommen werden konnte. Durch Auswiegen des Zeoliths sowohl vor als auch nach der Aktivierung wurde der Gewichtsverlust in Prozent gegenüber der Einwaage ermittelt. Die erste Wägung erfolgte jeweils 30 Minuten nach der Aktivierung. Aus den Ergebnissen der ersten Wägungen lässt sich ein arithmetischer Mittelwert von 3,46 % für den Gewichtsverlust durch Wasserdesorption infolge der Aktivierung des H-Beta Zeolithpulvers berechnen. Zur Beurteilung der Ergebnisse wurde die Standardabweichung σ_{n-1} nach:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad 3-1$$

berechnet, mit:

x_i : Gewichtsabnahmen des Zeolithpulvers in % gegenüber der Einwaage,

\bar{x} : arithmetischer Mittelwert.

Die Standardabweichung vom Mittelwert beträgt dabei 0,20 %.

Bei längerer Abkühlung nimmt der prozentuale Gewichtsverlust bezogen auf die Einwaage ab. Die Ursache dafür ist eine Gewichtszunahme des H-Beta Zeoliths infolge von Wasserdesorption aus der Luftfeuchtigkeit.

3.4 Quantitative Bestimmung der aktiven Brönstedsäure-Zentren durch Ionenaustausch

Da das Si/Al-Verhältnis des verwendeten H-Beta Zeoliths nicht bekannt war, erfolgte die Bestimmung der austauschbaren Protonen über den Rücktausch von H^+ -Ionen aus dem Zeolith mit einer 0,1 molaren Ammoniumchloridlösung bei Raumtemperatur, wobei dies einem etwa 100-fachem Überschuß an NH_4^+ -Ionen über die zu erwartende Protonenmenge entsprach.

Durch mehrmaliges Schwemmen einer circa 0,5 cm hohen Schüttung von 0,9954 g H-Beta Pulver, das sich in einer Glasfilternutsche POR 1 befand, mit der 0,1 molaren Ammoniumchloridlösung wurden die Protonen gegen Ammoniumionen über einen Zeitraum von sieben Tagen ausgetauscht. Zur Verfolgung des Fortschreitens des Ionenaustauschs wurde der pH-Wert der unmittelbar durchtropfenden Rücktauschlösung mittels Indikatorpapier bestimmt. Nach dem Ionenaustausch mit insgesamt 350 ml der 0,1 molaren Ammoniumchloridlösung blieb der pH-Wert konstant bei 6-7, während er zu Beginn des Austauschs bei 3 lag. Die saure, protonenhaltige Rücktauschlösung wurde gegen eine 0,01 molare NaOH-Lösung bis zum pH-Wert 7 einer pH-Wert-Meßelektrode titriert.

Aus den Titrationsergebnissen wurde die Konzentration c (mmol/g) an H^+ -Ionen für 1 g Zeolith nach:

$$c_{H^+} = \frac{[NaOH] \cdot V_{NaOH}}{V_{Probe} \cdot m_Z} \quad 3-2$$

berechnet. Dabei bedeuten:

$[NaOH]$: Konzentration der Lauge in mmol/l,

V_{NaOH} : Verbrauch an Lauge in ml,

V_{Probe} : Anteil der entnommenen Probemenge in ml,

m_Z : Masse der eingewogenen Menge Zeolith in g.

Die ermittelten Ergebnisse der Titration I sind in Tabelle 3-3 zusammengefaßt.

Tabelle 3-3: Ergebnisse der H⁺-Ionen Konzentration aus Titration I

Titration I	c H ⁺ -Ionen [mmol] in 1 g H-Beta	Si/Al-Verhältnis
a	0,690	23-24
b	0,683	23-24
c	0,688	23-24

Zur Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse wurden die eingetauschten NH₄⁺-Ionen in NH₃-überführt und titrimetrisch bestimmt. Zunächst wurde, zur Entfernung von überschüssigem, physisorbiertem Ammoniumchlorid, der NH₄⁺-Zeolith solange mit destilliertem Wasser gespült, bis der Chlorid-Nachweis mit einer 1 molaren Silbernitratlösung keine Bildung eines AgCl-Niederschlages mehr erkennen ließ. Dazu waren 100 ml Wasser nötig. Zur NH₃-Desorption wurde der nasse NH₄⁺-Zeolith aus der Glasfilternutsche in einen Aktivierungsschuh aus Glas überführt und in einer Aktivierungsapparatur (siehe Abschnitt 3.5) unter Stickstoffstrom mit 20 °C/min auf 500 °C aufgeheizt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das gasförmig desorbierte NH₃ wurde in einer nachgeschalteten Waschflasche durch eine definierte Menge an Salzsäurelösung geleitet. Das Zeolithpulver wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur zurückgewogen. Das Ergebnis der Titration II der Salzsäurelösung berechnete sich nach:

$$c_{H^+} = \frac{([HCl] \cdot V_{HCl} - [NaOH] \cdot V_{NaOH})}{V_{Probe} \cdot m_Z} \quad 3-3$$

mit:

[HCl]: Konzentration der Säure in mmol/l,

V_{HCl} : vorgelegter Überschuß an Säure in ml.

Die aus der Berechnung erhaltenen Ergebnisse der Titration II für die Konzentration an H⁺-Ionen in 1 g H-Beta Pulver sind in Tabelle 3-4 dargestellt.

Tabelle 3-4: Ergebnisse der H⁺-Ionen Konzentration aus Titration II

Titration II	c H ⁺ -Ionen [mmol] in 1 g H-Beta	Si/Al-Verhältnis
a	0,339	48-49
b	0,352	46-47
c	0,312	52-53

Die Differenz der Ergebnisse der Titrations I und II um rund 50 % könnte einerseits dadurch zu begründen sein, daß die NH₃-Desorption noch nicht vollständig verlaufen war und sich noch Ammoniumionen im Zeolith befunden haben, und andererseits könnte das NH₃ möglicherweise nicht vollständig in der Salzsäurelösung absorbiert worden sein. Das nachträglich bekannt gewordene Si/Al-Verhältnis der Süd-Chemie stützt die Annahme, daß der Austausch noch nicht vollständig verlaufen war. Die ermittelten Si/Al-Verhältnisse liegen deutlich höher als das Si/Al-Verhältnis von 12 nach Herstellerangaben.

3.5 Aktivierung des H-Beta Zeoliths

Vor dem Einsatz der Zeolithe in den katalytischen Reaktionen wurden sie zur Desorption von physisorbiertem Wasser aktiviert. Dazu wurde eine definierte Menge an Beta Zeolith in einer Aktivierungsapparatur unter Stickstoffstrom mittels Temperaturregler innerhalb eines vierstündigen Temperaturprogramms mit 5 °C/min auf 400 °C erhitzt und für 160 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Das anschließende Umfüllen des Katalysators nach Abkühlung auf Raumtemperatur in die Reaktionsapparatur erfolgte mit Hilfe einer dafür angefertigten Glasapparatur *in situ* (siehe Abbildung 3-1), um einen Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit der Umgebung zu vermeiden. Zu diesem Zweck konnte die Hülse der Reaktionsapparatur direkt auf den Schliff des Abfüllstuzens der Aktivierungsapparatur gesteckt werden. Durch das anschließende Öffnen des Schliffs am Ende der Aktivierungsapparatur und das Herausziehen des Aktivierungsschuhs bis über die Öffnung des Abfüllstuzens, wurde dessen Inhalt dann durch Umschwenken direkt in die Vorlage gebracht. Damit war gewährleistet, daß sich der Zeolith ständig unter Inertgasatmosphäre befand.

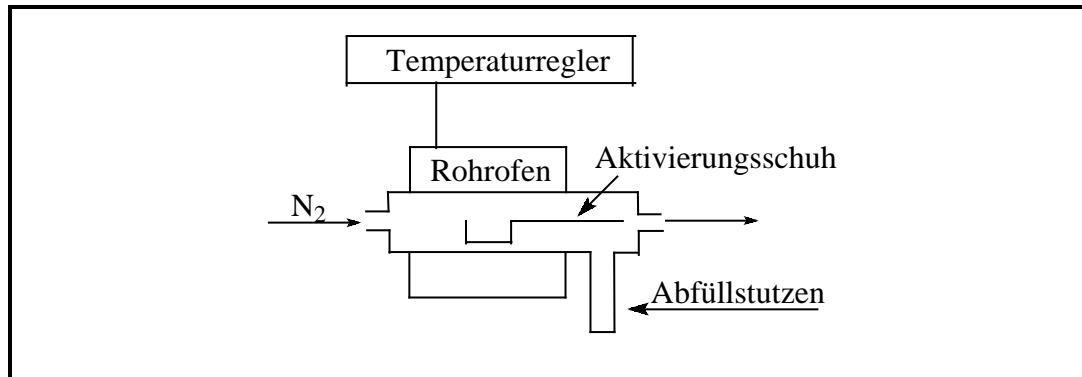


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Aktivierungsapparatur zur *in situ* Abfüllung des Katalysators.

Der Temperaturregler war ein kompakter Mikroprozessorregler vom Typ Jumo Matec, M. K. Juchheim GmbH & Co.

3.6 Versuchsapparaturen

Die Experimente wurden in zwei verschiedenen Versuchsapparaturen, einem Rieselbettreaktor und einem Rührkesselreaktor, durchgeführt und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Im folgenden wird der schematische Aufbau beider Apparaturen beschrieben.

Der Rührkesselreaktor

Bei dem Rührkesselreaktor handelt es sich um einen 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühler.

Der Rieselbettreaktor

Hierbei handelt es sich um einen Reaktor, der in der Arbeitsgruppe selbst entwickelt wurde (siehe Abbildung 3-2). Der Grundgedanke war dabei, die Aktivität des Katalysators durch stete Extraktion mit der flüssigen Phase zu verbessern und gleichzeitig den Katalysator von der eigentlichen Reaktionsmischung räumlich zu trennen. Zu diesem Zweck befindet sich eine Katalysatorschüttung in einem herausnehmbaren 50 ml Glasfiliertiegel (zur einfacheren Reinigung) mit einer eingeschmolzenen Glasfritte vom Porendurchmesser POR 0. Der Katalysator wird von oben nach unten von der kondensierten Phase der Reaktionsmischung durchströmt. Der Glasfiliertiegel

steht über dem Ablauf in Form eines Siphons, der verhindert, daß aufsteigender Dampf aus dem darunter befindlichen 250 ml Dreihalskolben den Ablauf der flüssigen Phase von oben stört. Die Reaktionstemperatur kann mit einem Thermoelement direkt über der Katalysatorschüttung gemessen werden. Zum Beheizen ist der gesamte Riesebettreaktor mit einem spannungsregelbaren, elektrischen Heizband umwickelt. In der räumlichen Anordnung der Versuchsanlage befindet sich der Riesebettreaktor zwischen Rückflußkühler und Dreihalskolben.

Der Dreihalskolben wird mit Hilfe eines 250 ml Heizpilzes beheizt.

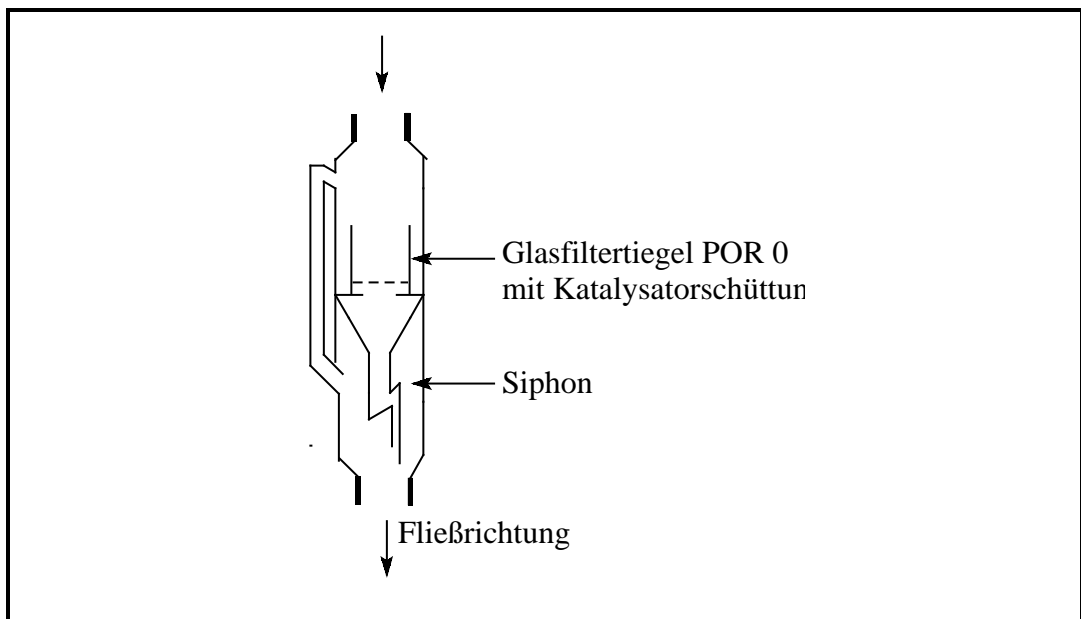


Abbildung 3-2: Riesebettreaktor zur extraktiven Katalyse.

3.7 Versuchsdurchführung

Zur Klärung der eingangs gestellten Frage nach einer Verbesserung des Desaktivierungsverhaltens des Katalysators durch kontinuierliche Extraktion, wurden die katalytischen Experimente zum einen im Riesebettreaktor durchgeführt und zum anderen im diskontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor. Weiterhin wurde ein Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid nach dem kommerziellen Verfahren sowohl für die Friedel-Crafts-Acylierung als auch für die Fries-Umlagerung im Rührkesselreaktor durchgeführt.

Die allgemeine Versuchsdurchführung der katalytischen Experimente wird exemplarisch an einem Beispiel der Friedel-Crafts-Acylierung im Rührkesselreaktor für einen Ansatz (0,1 mol Acetanhydrid; 0,1 mol Anisol; Lösungsmittel: Toluol; 1,5 g aktivierter H-Beta Zeolith) beschrieben. Die Reaktionsansätze und Bedingungen eines Experimentes gehen aus der jeweiligen Bildunterschrift in Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion hervor. Eine Auflistung der experimentellen Bedingungen der durchgeführten Experimente ist für die Friedel-Crafts-Acylierung in Tabelle 3-5 und für die Fries-Umlagerung in Tabelle 3-6 dargestellt.

3.7.1 Zeolithisch-katalysierte Reaktionen

Versuchsdurchführung am Beispiel einer Friedel-Crafts-Acylierung im Rührkesselreaktor

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Magnetrührer und Rückflußkühler wurden unter Stickstoffstrom die zuvor eingewogenen Mengen von 0,1 mol (10,2090 g) des Acylierungsreagenz Acetanhydrid und 0,1 mol (10,8140 g) Anisol mit 30 ml Toluol vorgelegt. Dazu wurde der bereits aktivierte und auf circa 30 °C abgekühlte Katalysator *in situ* aus der Aktivierungsapparatur in die Vorlage im Reaktionskolben überführt (siehe Abschnitt 3.5). Der Katalysator verfärbte sich nach Einbringen in die Reaktionsmischung sofort von cremefarben nach braun. Nach der ersten Probenahme mit einer Pasteurpipette zur gaschromatographischen Analyse (Bedingungen siehe 3.9 Analytik) wurde die Reaktionsmischung bis zum Sieden im Ölbad (250 °C Heiztemperatur) erhitzt. Danach erfolgte anfangs etwa alle zehn bis 15 Minuten, nach gut 100 Minuten alle 30 Minuten und gegen Ende der Reaktion nur noch stündlich eine Probenahme des Reaktionsgemisches zur Produktanalyse. Sowohl das Reaktionsgemisch als auch die Proben nahmen mit fortschreitender Reaktionsdauer eine zunehmend dunklere Färbung an.

Probenahme zur GC-Analyse

Für eine Probe zur gaschromatographischen Produktanalyse wurden mittels Pasteurpipette etwa drei Tropfen aus der Reaktionsmischung entnommen. Jede

dieser Proben wurde sodann in eine zweite Pasteurpipette, die mit circa 0,3 cm Quarzwolle und einer darauf befindlichen Schüttung von etwa 3 cm Kieselgel beschickt war, getropft, um Feststoffrückstände des Katalysators herauszufiltern. Danach wurden noch circa 1 ml Dichlormethan zum Durchspülen der Probe durch die Schüttung gegeben.

Versuchsdurchführung im Rieselbettreaktor

Die allgemeine Versuchsdurchführung gestaltete sich prinzipiell analog der Durchführung im Rührkesselreaktor mit dem Unterschied, daß anstatt eines Ölbad es ein 250 ml Heizpilz verwendet wurde. Zur Durchführung der Reaktionen bei höheren Temperaturen als 180 °C mußte allerdings auch in der batch-Fahrweise im Rührkesselreaktor ein Heizpilz benutzt werden.

Die *in situ* Abfüllung des Zeolithen aus der Aktivierungsapparatur erfolgte direkt in die Glasfilternutsche im Rieselbettreaktor. Nach der ersten GC-Probenahme wurde die gesamte Glasapparatur bis auf den Rückflußkühler mit einem elektrischen Heizband zur Wärmedämmung umwickelt.

Extraktion des Katalysators

Für die Untersuchungen zum Desaktivierungsverhalten des H-Beta Zeoliths wurde dieser unmittelbar nach einer Reaktion in einer Glasfilternutsche POR1 mit 50 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur extrahiert und anschließend mit frischen Reaktanden in einer neuen Reaktion eingesetzt.

Regeneration des Katalysators

Zur Regenerierung des H-Beta Zeoliths wurde dieser einer oxidativen Behandlung für vier Stunden bei 500 °C im Muffelofen unterzogen.

3.7.2 Homogene Reaktionen mit Aluminiumchlorid

Versuchsdurchführung der Friedel-Crafts-Acylierung mit Aluminiumchlorid

Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Reaktionen wurden möglichst die gleichen Ansätze der Reaktanden als auch Toluol als Lösungsmittel verwendet, wobei zu beachten ist, daß das Aluminiumchlorid in mehr als stöchiometrischen

Mengen eingesetzt werden mußte. Die Durchführung der Reaktion erfolgte in Anlehnung an die in der Literatur beschriebene Vorschrift [29].

Es wurden 0,13 mol (17,2070 g) des gelben Aluminiumchloridpulvers in einem 100 ml Dreihalskolben eingewogen und zusammen mit 40 ml Toluol im Rührkesselreaktor unter Stickstoffatmosphäre gebracht. Unter Rühren und Kühlen mit Eis wurden 0,105 mol (10,7367 g) des Acylierungsagens Acetanhydrid wegen der heftigen Reaktion vorsichtig aus einem Tropftrichter so langsam zugetropft, daß 25 °C im Kolben nicht überschritten wurden. Nach Austauschen des Eisbades gegen ein Wasserbad, wurden 0,10 mol (11,0212 g) Anisol aus einem Tropftrichter zugegeben, wobei die Temperatur zwischen 10 und 15 °C blieb. Anschließend wurde auch die Wasserkühlung entfernt und die Reaktionsmischung für drei Stunden gerührt, ehe sie über Nacht stengelassen wurde. Am nächsten Morgen war die Reaktionsmischung genauso bräunlich wie bei der Reaktion mit dem Zeolithen. Sie wurde zur Zerlegung des Keton-Aluminiumchlorid-Komplexes über circa 50 ml Eis gegossen, wobei sie sich gelb verfärbte. Mit etwas konzentrierter Salzsäure wurde das ausgeschiedene Aluminiumhydroxid in Lösung gebracht, so daß die Trübung verschwand. Dann erfolgte die Trennung der organischen Phase (oben) von der wäßrigen Phase (unten) in einem Scheidetrichter. Die organische Phase wurde mit Wasser, mit 2 %iger Natronlauge und nochmals mit Wasser gespült, wobei ein vorher gebildeter Schleier vollständig verschwand. Von der gewaschenen organischen Phase wurde eine Probe zur GC-Analyse entnommen.

Versuchsdurchführung der Fries-Umlagerung mit Aluminiumchlorid

Entsprechend den vergleichbaren Ansätzen der heterogen katalysierten Fries-Umlagerung wurden nach der in der Literatur beschriebenen Vorschrift [30] 0,15 mol (20,0412 g) Aluminiumchlorid in einem 100 ml Dreihalskolben mit Thermometer, Rührer und Rückflußkühlung unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung unter Zutropfen von zunächst 0,1 mol (13,6150 g) Phenylacetat in einer heftig verlaufenden Reaktion versetzt. Dabei bildete sich ein oranges Reaktionsgemisch mit zäher Konsistenz. Anschließend wurde der Kolben im Ölbad langsam erwärmt und die Reaktionsmischung 30 Minuten bei 120 °C

belassen. Dabei färbte sie sich dunkel und nahm eine glasige Konsistenz an. Nach Abkühlung wurde die Masse sofort fest. Für eine Probenahme zur gaschromatographischen Untersuchung wurde eine Spatelspitze des Produktes entnommen, in einem Becherglas mit einem Eiswürfel und circa 5 ml gekühlter 2 molarer Salzsäure versetzt und gerührt, bis das Produkt vollständig gelöst war.

3.8 Versuchsbedingungen

3.8.1 Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid

Tabelle 3-5: Experimentelle Bedingungen

Reaktor	Rührkesselreaktor, Rieselbettreaktor
Katalysatormenge [g]	0,3 ... 2
Lösungsmittel	Toluol
Anisol/Acetanhydrid [mol/mol]	0,1:0,5 ... 0,1:0,1
Reaktionstemperatur [°C]	115 im Rückfluß, (Kp. Toluol 112 °C)
Inertgasatmosphäre	Stickstoff
Produktanalyse	<i>offline</i> Gaschromatographie

Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Blindversuche und Versuche zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Experimente
2. Variation des Verhältnisses Katalysator zu Reaktanden
3. Desaktivierungsverhalten des Katalysators (Extrahierter Katalysator, Regenerierter Katalysator)
4. Einfluß eines Lösungsmittels
5. Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators (aktivierter, nicht-aktivierter und dealuminierter H-Beta Zeolith)
6. Stofftransportlimitierungen (Einsatz unterschiedlicher Rührer)
7. Variation der Versuchsaapparaturen (Rührkesselreaktor und Rieselbettreaktor)
8. Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid

3.8.2 Fries-Umlagerung von Phenylacetat

Tabelle 3-6: Experimentelle Bedingungen

Reaktor	Rührkesselreaktor, Rieselbettreaktor
Katalysatormenge [g]	2
Lösungsmittel	Sulfolan
Phenylacetat [mol]	0,1 ...0,35
Reaktionstemperatur [°C]	192
Inertgasatmosphäre	Stickstoff
Produktanalyse	<i>off line</i> Gaschromatographie

Es wurden folgende Experimente durchgeführt:

1. Versuche zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Experimente
2. Einfluß eines Lösungsmittels
3. Variation der Versuchsanordnungen (Rührkesselreaktor und Rieselbettreaktor)
4. Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid

3.9 Analytik

Zur Verfolgung der Reaktion wurden in zeitlichen Abständen *off line* Proben des Reaktionsgemisches entnommen. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels temperaturprogrammierter Kapillargaschromatographie. Die Chromatographiebedingungen sind in Tabelle 3-7 zusammengestellt.

Tabelle 3-7: Chromatographiebedingungen

HP 6890-Gaschromatograph mit HP-Chemstation unter Windows 3.11	
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)
Detektortemperatur	300 °C
Gasströme	Luft 400 ml/min Wasserstoff 30 ml/min Makeup Flow 28 ml
Inlettemperatur	250 °C
Gasströme	Stickstoff 74 kPa Gesamtfluß 200 ml/min Split: 98:1, Split Flow 196 ml/min
Kapillarsäule	HP-5, 30 m lang
Stationäre Phase	5 % Phenylmethylsiloxan, Filmdicke: 0,25 µm
Trärgas	Stickstoff 2 ml/min bei konstantem Fluß,
Temperaturprogramm	100 °C, 2 min halten mit 30 °C/min bis 175 °C mit 40 °C /min bis 260 °C, 4 min halten

Die Peakzuordnung erfolgte durch Referenzsubstanzen und in einigen ausgewählten Fällen zusätzlich durch Analyse mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) in der Zentralen Analytik der Universität Oldenburg. Die GC-MS-Bedingungen sind in Tabelle 3-8 aufgeführt.

Tabelle 3-8: GC-MS-Bedingungen

HP 5890-Gaschromatograph mit ICIS-Datensysteme unter Ultrix	
Detektor	Doppelfokussierendes MAT 95 Massenspektrometer von Finnigan (Fullscan)
Kapillarsäule	DB-5, 30 m lang
Stationäre Phase	5 % Diphenyl, 95 % Dimethylpolysiloxan
Trärgas	Helium, 10 Psi Säulenvordruck
Temperaturprogramm	a) 100 °C, 2 min halten mit 30 °C/min bis 175 °C mit 40 °C /min bis 260 °C, 4 min halten b) 75 °C, 10 min halten mit 10 °C/min bis 260 °C, 10 min halten

3.10 Definitionen und Auswertung

Korrekturfaktoren

Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte über die integrierten Peakflächen durch Kalibrierung nach dem Normierungsverfahren unter

Einbeziehung von Korrekturfaktoren. Der Faktor soll dabei die Abhängigkeit der Peakfläche von der Komponentenmenge im Falle des massenabhängigen Signals des Flammenionisationsdetektors ausgleichen.

Zur Ermittlung der Korrekturfaktoren wurden Standardlösungen der Referenzsubstanzen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Die Konzentrationen der Standardlösungen von Phenylacetat betragen dabei 1536 ng/ μ l, 2049 ng/ μ l, 2638 ng/ μ l, 4755 ng/ μ l sowie 7158 ng/ μ l. Die Konzentrationen der Standards der drei Produkte 2-Hydroxyacetophenon (2-HAP), 3-Hydroxyacetophenon (3-HAP) und 4-Hydroxyacetophenon (4-HAP) betragen 2368 ng/ μ l, 1057 ng/ μ l bzw. 1033 ng/ μ l. Für jeden Standard wurde ein Gaschromatogramm aufgenommen. Aus den erhaltenen Chromatogrammen ergab sich jeweils aus der Division der Konzentrationen (ng/ μ l) durch die gemessene Peakfläche (pA·s) der betreffenden Komponente der *Responsefaktor*. Dieser *Responsefaktor* erhielt im Falle des den Umsatz begrenzenden Eduktes den Wert 1, so daß die ermittelten Responsefaktoren der Reaktionsprodukte relativ dazu in Beziehung gesetzt werden konnten.

Nach Berechnung des arithmetischen Mittels der ermittelten Faktoren ergibt sich für jedes Produkt ein individueller Korrekturfaktor (entspricht dem Mittelwert in Tabelle 3-9) der durch Multiplikation mit der jeweils gemessenen Peakfläche in die Auswertung mit eingeht.

Tabelle 3-9: Korrekturfaktoren bei der Fries-Umlagerung

	Phenylacetat	2-HAP	3-HAP	4-HAP
\bar{x}	1,00	0,73	0,74	1,13
σ	0,00	0,09	0,09	0,10

Für die Produkte 2-Methoxyacetophenon (2-MAP), 3-Methoxyacetophenon (3-MAP) und 4-Methoxyacetophenon (4-MAP) der Friedel-Crafts-Acylierung ergaben sich die in Tabelle 3-10 dargestellten Korrekturfaktoren.

Tabelle 3-10: Korrekturfaktoren bei der Friedel-Crafts-Acylierung

	Anisol	2-MAP	3-MAP	4-MAP
\bar{x}	1,00	1,23	1,21	1,22
σ	0,00	0,02	0,04	0,02

Gaschromatogramm-Auswertung

Durch Auswertung der Chromatogramme wurde der Umsatz der stöchiometrisch begrenzenden Komponente in Abhängigkeit von der Zeit, die Ausbeute sowie die Selektivität der gebildeten Produkte ermittelt.

Der Umsatz X der stöchiometrisch begrenzenden Komponente E (angegeben als Umsatzgrad) ergibt sich aus dem Chromatogramm durch:

$$X_E = 1 - \frac{A_E \cdot R_E}{\sum_K A_K \cdot R_K}, \quad 3-4$$

wobei $A_E \cdot R_E$ die im Chromatogramm ermittelte Peakfläche des stöchiometrisch begrenzenden Eduktes E multipliziert mit dem ermittelten Korrekturfaktor und $\sum_K A_K \cdot R_K$ die Summe der im Chromatogramm ermittelten Peakflächen des Eduktes E und der Reaktionsprodukte multipliziert mit dem Korrekturfaktor der jeweiligen Komponente ist.

Die Ausbeute des Produktes Y_P wurde nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$Y_P = \frac{A_P \cdot R_P}{\sum_K A_K \cdot R_K}, \quad 3-5$$

wobei $A_P \cdot R_P$ das Produkt aus der sich aus dem Chromatogramm ergebenden Peakfläche A_P der Komponente P multipliziert mit dem für die betreffende Komponente P ermittelten Korrekturfaktor R_P ist.

Die Selektivität S_P , mit der sich das Produkt P gebildet hat, berechnet sich nach:

$$S_P = \frac{Y_P}{X_E}. \quad 3-6$$

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid

4.1.1 Vorversuche

Mittels eines Blindversuchs wurde sichergestellt, daß ohne Katalysator keine Umsetzung zwischen Anisol und Acetanhydrid stattfindet.

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit wurden drei Wiederholungsmessungen der heterogen katalysierten Friedel-Crafts-Acylierung an in dieser Arbeit eingesetzten, aktivierten H-Beta Zeolithen im Rührkesselreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-1 dargestellt.

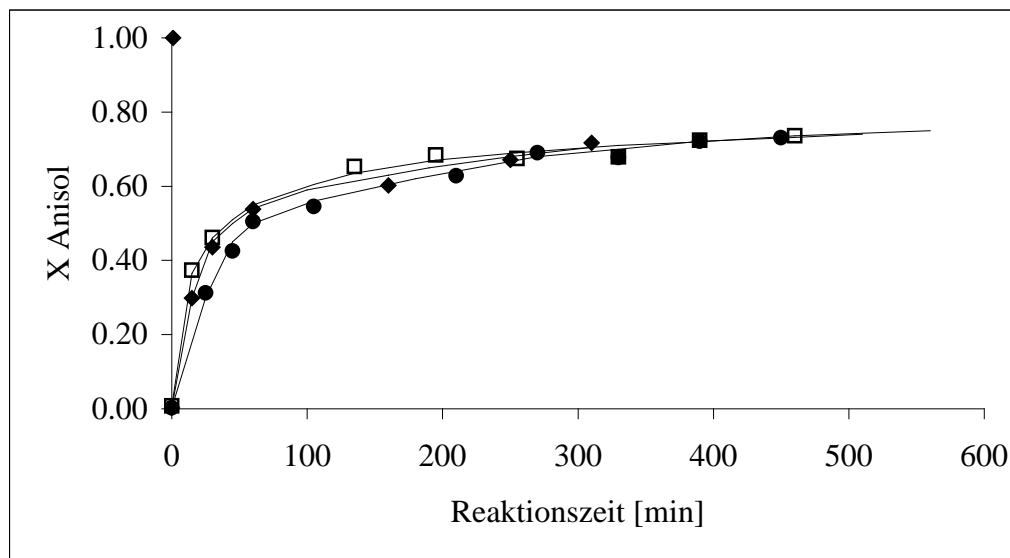


Abbildung 4-1: Vergleich der Anisolumsätze¹ von drei Wiederholungsmessungen bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 20 ml Toluol bei 115 °C an 2 g aktiviertem H-Beta Zeolith.

¹ Eine Zusammenstellung der Meßwerte der dargestellten Umsatzkurven befindet sich im Anhang.

In der Abbildung 4-1 ist der Umsatzgrad von Anisol (Umsatz begrenzende Komponente) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit aufgetragen. Nach einem anfangs steilen Anstieg des Anisolumsatzes innerhalb der ersten 30 bis 60 Minuten, erreichen die Kurven nach circa drei Stunden Reaktionszeit einen Umsatz von etwa 0,70. Alle drei Anisolumsatzkurven zeigen eine gute Übereinstimmung, insbesondere nach 300 Minuten Reaktionsdauer.

Zur Beurteilung der graphisch dargestellten Ergebnisse wurde bei den Wiederholungsmessungen die Standardabweichung σ_{n-1} nach 250 Minuten berechnet.

Die Standardabweichung vom Mittelwert der Anisolumsätze beträgt für die $n = 3$ Vergleichsmessungen 0,8 %.

Gebildete Produkte und deren Selektivitäten bei der Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid am H-Beta Zeolith mit Toluol als Lösungsmittel

In Abbildung 4-2 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Auswertung dargestellt.

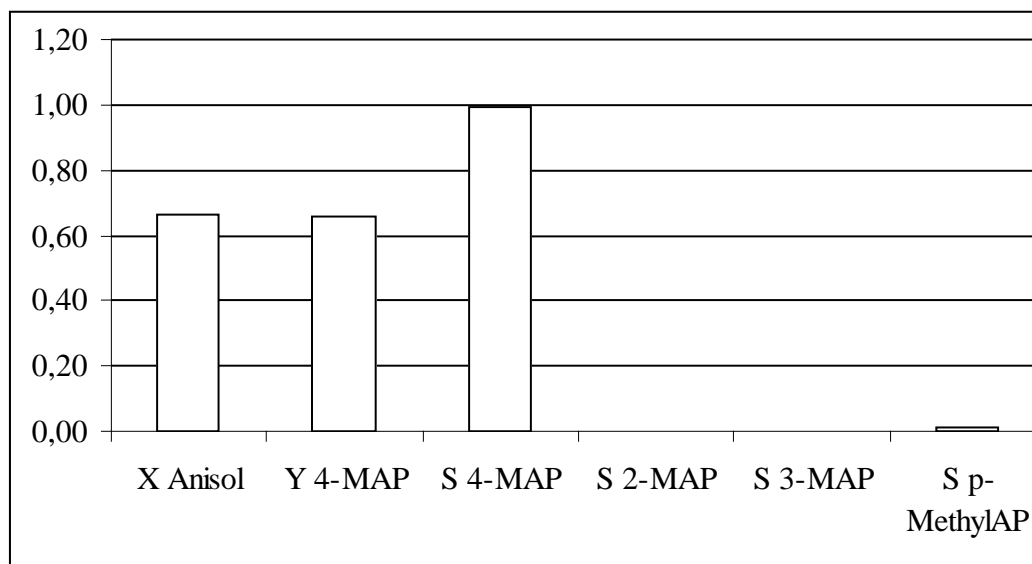


Abbildung 4-2: Umsatz X von Anisol, Ausbeute Y von 4-Methoxyacetophenon (4-MAP) sowie die Selektivitäten S von 4-Methoxyacetophenon, 2-Methoxyacetophenon (2-MAP), 3-Methoxyacetophenon (3-MAP) und p-Methylacetophenon (p-MethylAP) nach 249 Minuten Reaktionszeit mit 1,5285 g aktiviertem H-Beta Zeolith; 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 20 ml Toluol bei 115 °C.

Bei der Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid am H-Beta Zeolith in Toluol als Lösungsmittel bildete sich in allen Reaktionen 4-Methoxyacetophenon mit einer Selektivität von $> 0,98$. Das para-Produkt konnte sowohl im HP 6890-Gaschromatographen detektiert als auch durch die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) gesichert werden. Neben dem 4-Methoxyacetophenon bildete sich durch Acylierung des Toluols p-Methylacetophenon mit einer Selektivität von $> 0,01$. Dies konnte ebenfalls mittels GC-MS bestätigt werden. Außerdem traten noch Spuren der Isomere 2- und 3-Methoxyacetophenon auf, allerdings mit einer Selektivität von $< 0,01$. In der GC-MS lagen beide Produkte jedoch unterhalb der Nachweisgrenze.

Etherspaltungsprodukte des Anisols wie Phenol und Methanol konnten nicht nachgewiesen werden.

Die erhaltenen Ergebnisse bezüglich der Produktbildung und der hohen para-Selektivität stimmen mit denen in der Literatur beschriebenen überein [10], [11], [15].

4.1.2 Variation des Verhältnisses Katalysator zu Reaktanden

Es sollte die Abhängigkeit der Aktivität von der eingesetzten Katalysatormenge untersucht werden. In Abbildung 4-3 sind drei Anisolumsatzkurven dargestellt, die bei Reaktionen mit jeweils gleichen Ansätzen der Reaktionsmischungen aber unterschiedlichen Katalysatormengen erhalten wurden.

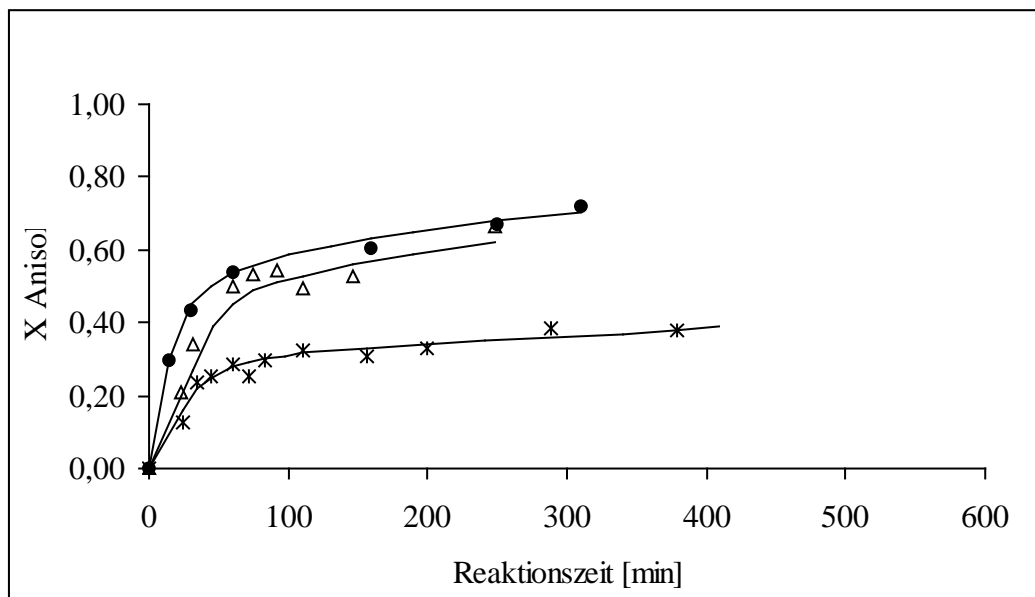


Abbildung 4-3: Anisolumsätze in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormenge, ●: 1,9870 g H-Beta, Δ: 1,5285 g H-Beta und ★: 0,3906 g H-Beta; 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 20 ml Toluol bei 115 °C.

Der höchste Anisolumsatz mit 0,71 nach 310 Minuten Reaktionsdauer wurde mit etwa 2 g eingesetztem H-Beta Zeolith auf jeweils 0,1 mol Reaktanden erhalten (obere Kurve). Bei einem geringeren Katalysator zu Reaktanden Verhältnis wie z.B. etwa 0,4 g Katalysator auf je 0,1 mol Reaktanden (untere Kurve) beträgt der maximale Anisolumsatz nach 409 Minuten Reaktionsdauer hingegen nur circa 0,40. Generell ist zu erkennen, daß der Anstieg der Kurven mit geringerer Katalysatormenge flacher verläuft (siehe mittlere und untere Kurve). Umgekehrt verläuft die Umsetzung des Anisols zu Beginn der Reaktion mit zunehmender Katalysatormenge schneller. Dies steht im Einklang mit der Tatsache, daß die katalytisch wirksamen Zentren proportional zur eingesetzten Zeolithmenge sind und somit im gleichen Zeitraum mehr aktive Zentren für die Umsetzung zur Verfügung stehen.

4.1.3 Desaktivierungsverhalten des Katalysators

Bei allen Darstellungen des Umsatzes gegen die Reaktionszeit hat sich gezeigt, daß die Kurven nach einem anfangs steilen Anstieg nach etwa 100 Minuten gegen einen annähernd konstanten Wert streben. Dafür können zwei mögliche Ursachen verantwortlich sein. Entweder verliert der Zeolith infolge von Desaktivierung

seine Aktivität oder es stellt sich ein stationärer Zustand ein. Im Fall einer vollständigen Desaktivierung des Katalysators dürfte nach Erreichen eines annähernd konstanten Umsatzes trotz Einsatz frischer Reaktionsmischung keine Aktivität mehr zu verzeichnen sein. Handelt es sich hingegen um das Einstellen eines stationären Zustandes, so würde die Umsatz-Zeit-Kurve nach Zugabe neuer Reaktionsmischung identisch verlaufen, sofern es nicht vorzeitig zum Verlust der Aktivität durch Desaktivierung des Katalysators kommt.

Zur Klärung dieser Frage wurde in einem Experiment die Reaktion zunächst mit 1,5285 g aktiviertem H-Beta Zeolith bis zum Erreichen des Umsatzplateaus nach 249 Minuten durchgeführt. Anschließend wurde die überstehende Reaktionslösung abpipettiert und frische Reaktionsmischung mit dem gleichen Ansatz wie eingangs zum Katalysator zugegeben. Die Abbildung 4-4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

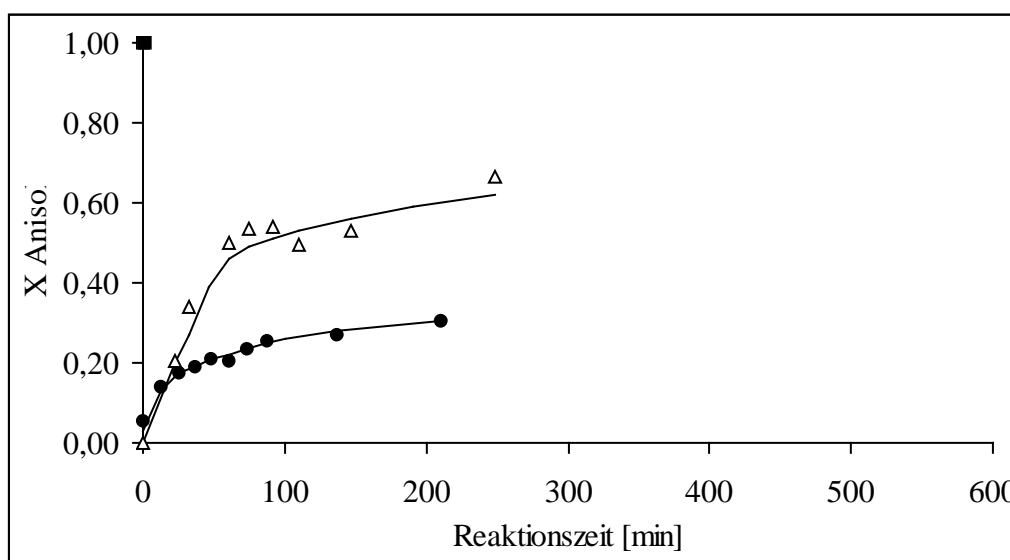


Abbildung 4-4: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 30 ml Toluol bei 115 °C, Δ : Reaktion von 1,5285 g aktiviertem H-Beta und \bullet : bei nochmaliger Reaktion mit frischer Reaktionsmischung.

Beim Einsatz frischer Reaktionsmischung ist der Umsatz geringer, aber der Zeolith zeigt noch Aktivität. Demzufolge liegt keine vollständige Desaktivierung vor. Die Ursache für das Erreichen eines annähernd konstanten Umsatzwertes sollte darin liegen, daß weniger aktive Säurezentren aufgrund von Blockierung durch Verkokungen (nicht desorbierbare Ablagerungen höher acylierter Produkte)

für die katalytische Umsetzung zur Verfügung stehen. Die Zugabe von neuer Reaktionsmischung könnte teilweise extrahierend auf die Ablagerungsprodukte des Zeoliths wirken.

Extrahierter H-Beta Zeolith

Die vorangegangenen Versuche haben gezeigt, daß der Katalysator im Laufe einer Reaktion an Aktivität verliert. Die Ursache dafür liegt in der Desaktivierung des Katalysators durch die Blockierung der sauren Zentren des Zeoliths. Es sollte untersucht werden, ob es sich dabei um eine reversible oder irreversible Desaktivierung des Zeoliths handelt.

Dazu wurde die Reaktion mit einem aktivierten Katalysator und nach Extraktion mit Dichlormethan sowie nach Extraktion mit frischer Reaktionsmischung (10 ml Acetanhydrid, 11 ml Anisol und 29 ml Toluol) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-5 dargestellt.

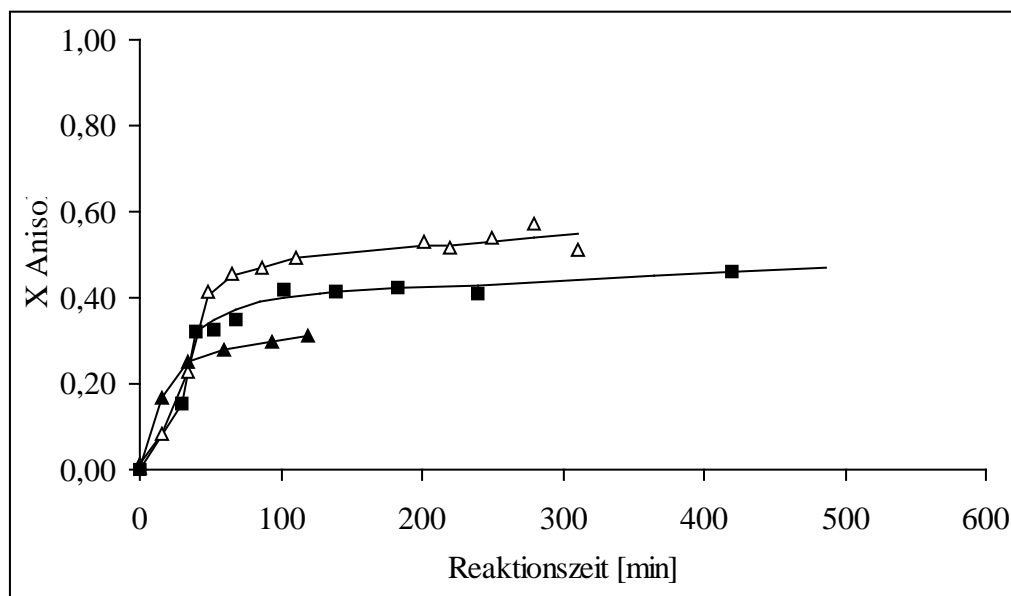


Abbildung 4-5: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 30 ml Toluol bei 115 °C, Δ: Reaktion von 1,5838 g aktiviertem H-Beta, ■: bei nochmaliger Reaktion nach Extraktion mit 50 ml Dichlormethan und ▲: bei nochmaliger Reaktion nach Extraktion mit 50 ml frischer Reaktionsmischung.

Der Umsatz nimmt von aktivierter über mit Dichlormethan extrahierter nach mit frischer Reaktionsmischung extrahierter Katalysator ab. Daraus folgt, daß die

Aktivität des Zeoliths durch Extraktion mit Dichlormethan nicht vollständig wieder hergestellt wird.

Dennoch ist die Extraktion mit Dichlormethan (mittlere Kurve) effektiver als mit Reaktionsmischung (untere Kurve).

Folglich handelt es sich hierbei um größtenteils reversible Verkokungen, die sich durch Extraktion mit Dichlormethan zumindest teilweise desorbieren lassen. Eine GC-MS Analyse des CH_2Cl_2 -Extraktes ergab hauptsächlich folgende Verbindungen: 4-Methoxyacetophenon, Anisol und p-Methylacetophenon. Mögliche Ursachen dafür, daß keine höhermolekularen Verbindungen identifiziert werden konnten, wären neben der zu geringen Nachweisgrenze des GC-MS Gerätes eine unvollständige Extraktion, da die Katalysatorproben immer noch dunkel waren. Oder die Produkte wurden durch das Extraktionsmittel zersetzt. Zusätzliche Informationen über die Art der Verkokungen könnten neben der Extraktion unter schärferen Bedingungen, beispielsweise durch eine thermische Extraktion, auch z.B. aus der IR-spektroskopischen Untersuchung am Extraktionsgut gewonnen werden.

Regenerierter H-Beta Zeolith

Es sollte geprüft werden, ob die ursprüngliche Aktivität des Zeoliths durch oxidative, thermische Behandlung wieder erreicht werden kann. Dazu wurde eine Reaktion mit oxidativ regeneriertem H-Beta Zeolith durchgeführt. Zur Entfernung der Verkokungen, d.h. bis der Katalysator wieder weiß war, mußte dieser bei 500 °C vier Stunden oxidativ behandelt werden. In Abbildung 4-6 sind die Ergebnisse dargestellt.

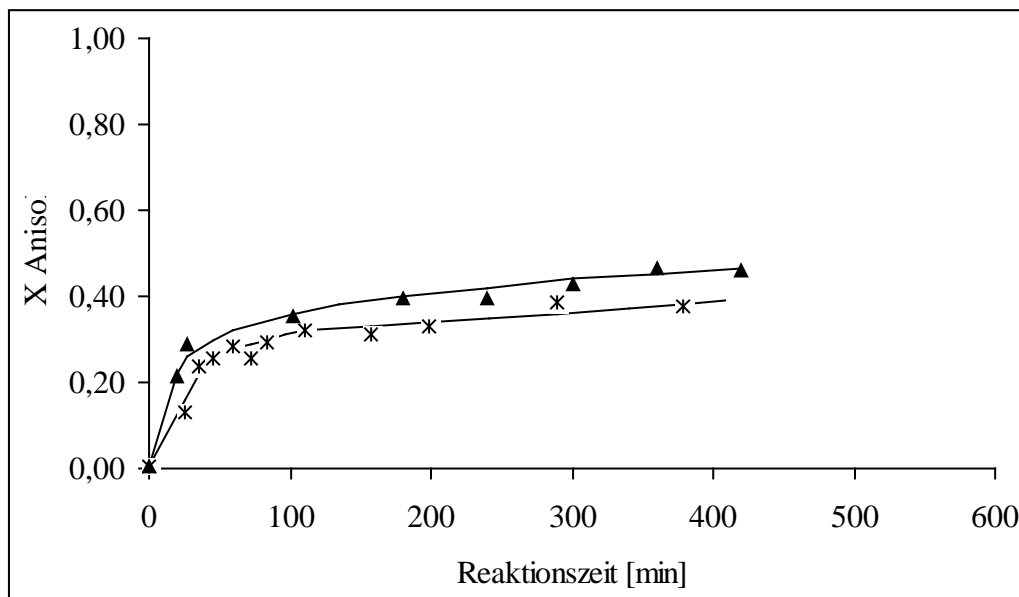


Abbildung 4-6: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid; 30 ml Toluol bei 115 °C, ★: Reaktion von 0,4 g aktiviertem H-Beta, ▲: bei nochmaliger Reaktion nach Regenerierung durch oxidative Behandlung für 4 h bei 500 °C.

Die Aktivität des regenerierten Katalysators (obere Kurve) liegt sogar höher. Dies könnte auf die höhere Temperatur bei der Oxidation zurückzuführen sein, bei der wahrscheinlich noch vorhandene NH_4 -Gruppen oxidativ zu zusätzlichen Brönstedsäure-Zentren abgebaut wurden. Aus den Untersuchungen zur Desaktivierung des Zeoliths ergibt sich somit folgende Schlußfolgerung: Es können zwei Arten von Verkokungen differenziert werden. Zum einen sind dies reversible Ablagerungsprodukte, d.h. durch Extraktion mit Dichlormethan desorbierbare Produkte; wahrscheinlich Substanzen mit sehr kleinem Diffusionskoeffizienten. Zum anderen handelt es sich um irreversible, mit Dichlormethan nicht desorbierbare Verkokungen. Prinzipiell können diese Ablagerungen durch oxidative Regenerierung (Abbrennen) entfernen werden.

4.1.4 Einfluß eines Lösungsmittels

In Abbildung 4-7 sind die Anisolumsatzkurven der Reaktionen mit Toluol als Lösungsmittel (untere Kurve) und der Reaktion ohne Lösungsmittel (obere Kurve) gegenübergestellt. Es ist deutlich zu erkennen, daß in Abwesenheit des Lösungsmittels die Umsetzung des Anisols mit 0,98 nach 463 Minuten

Reaktionsdauer nahezu quantitativ verläuft. Dabei wird mit einer Selektivität von $> 99\%$ das 4-Methoxyacetophenon gebildet. Im Gegensatz zur Reaktion mit Lösungsmittel kommt es nicht zur Bildung eines Nebenproduktes durch Acylierung des Toluols. Die hohe Selektivität des 4-Methoxyacetophenons sowie der nahezu quantitativ erreichbare Umsatz der Reaktion stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Harvey et al. [10]

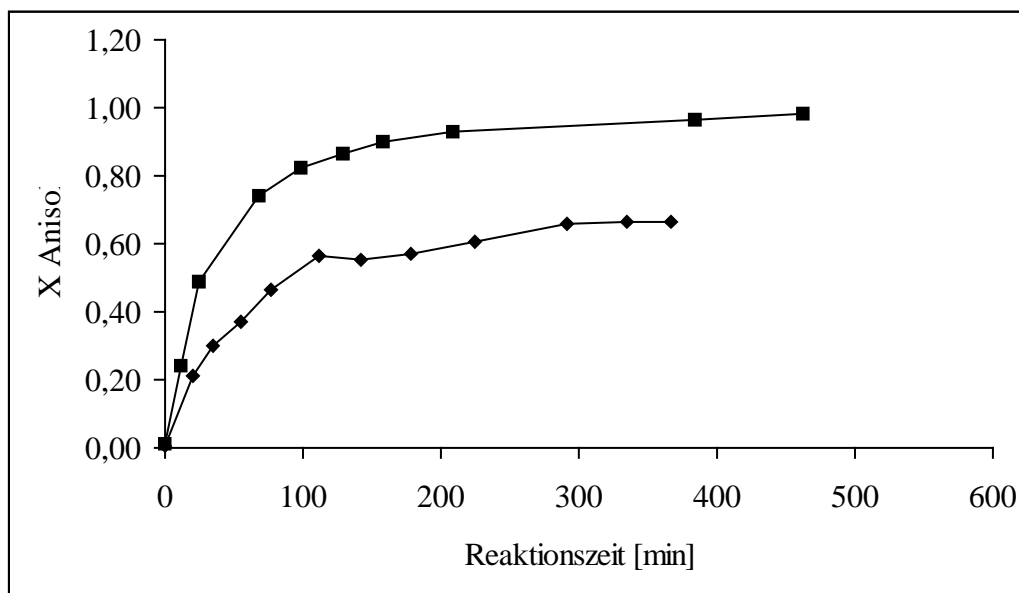


Abbildung 4-7: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid mit 1,5 g aktiviertem H-Beta Zeolith, ■: ohne Lösungsmittel bei 147 °C und ◆: mit 30 ml Toluol bei 115 °C.

Bei der Beurteilung der unterschiedlichen Kurvenanstiege beider Experimente muß berücksichtigt werden, daß verschiedene Reaktionstemperaturen geherrscht haben. Im Fall der Reaktion ohne Lösungsmittel könnten aufgrund der höheren Temperatur vergleichsweise mehr Produkte mit kleinerem Diffusionskoeffizienten desorbiert worden sein. Infolgedessen wurden die aktiven Zentren des Zeoliths nicht für eine weitere Umsetzung blockiert wodurch sich das verbesserte Aktivitäts-Zeit-Verhalten erklären läßt. Dennoch dürfte Toluol aufgrund seiner geringen Polarität nicht das Lösungsmittel der Wahl für die Acylierung sein. Wie aus Untersuchungen von Fang et al. [18] hervorgeht sind polare Lösungsmittel wie beispielsweise Sulfolan und Nitrobenzol besser geeignet. Aufgrund ihres hohen Dipolmomentes können sie zur Stabilisierung von Ionenpaaren beitragen. Häufig

wird die Reaktion auch anstelle eines Lösungsmittels mit einem Überschuß an Aromaten durchgeführt, z .B. [11], [31].

4.1.5 Einfluß der Vorbehandlung des Katalysators

Nicht-aktivierter H-Beta Zeolith

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktion von der Aktivierung des H-Beta Zeoliths wurde eine Reaktion mit nicht-vorbehandeltem Zeolith zum Vergleich durchgeführt. In Abbildung 4-8 sind die Umsatzkurven der Reaktionen mit nicht-aktiviertem Zeolith gegenüber dem aktivierten Katalysator dargestellt.

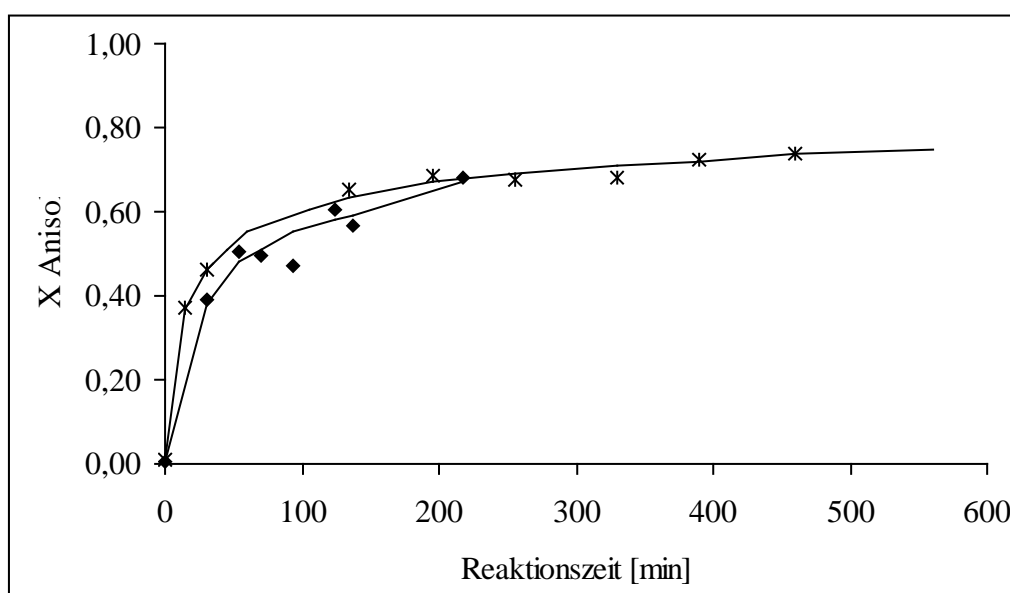
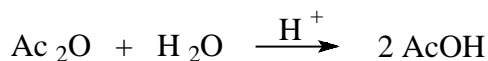


Abbildung 4-8: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid in Toluol mit 2 g \blacklozenge : nicht-aktiviertem H-Beta Zeolith und \star : aktiviertem H-Beta Zeolith.

Im Fall des aktivierten Zeoliths nimmt der Kurvenverlauf zu Beginn der Reaktion einen steileren Anstieg. Damit findet eine vergleichsweise schnellere Umsetzung von Molekülen pro Zeiteinheit im Gegensatz zum nicht-aktivierten Zeolith statt. Nach 220 Minuten Reaktionsdauer nähern sich die Kurven allerdings aneinander an und erreichen beide einen Umsatz von etwa 0,70. Die Abweichungen der beiden Kurven sind jedoch nicht signifikant. Der geringe Unterschied führt zu der Schlußfolgerung, daß sich das physisorbierte Wasser des Zeoliths unter dem Einfluß von Acetanhydrid zu Essigsäure umgesetzt hat:



In Anbetracht der chemischen Umsetzung des physisorbierten Wassers des H-Beta Zeoliths ist eine Aktivierung unter den bisherigen Bedingungen nicht weiter erforderlich.

Unterschiedlich dealuminierte H-Beta Zeolithe

Durch den Einsatz von dealuminiertem H-Beta Zeolith soll der Einfluß der Lewisäure-Zentren auf die katalytischen Eigenschaften des Katalysators getestet werden. In Abbildung 4-9 sind die Ergebnisse an zwei unterschiedlich stark dealuminierten und anschließend aktivierten H-Beta Zeolithen im Vergleich zum aktivierten H-Beta Zeolith dargestellt.

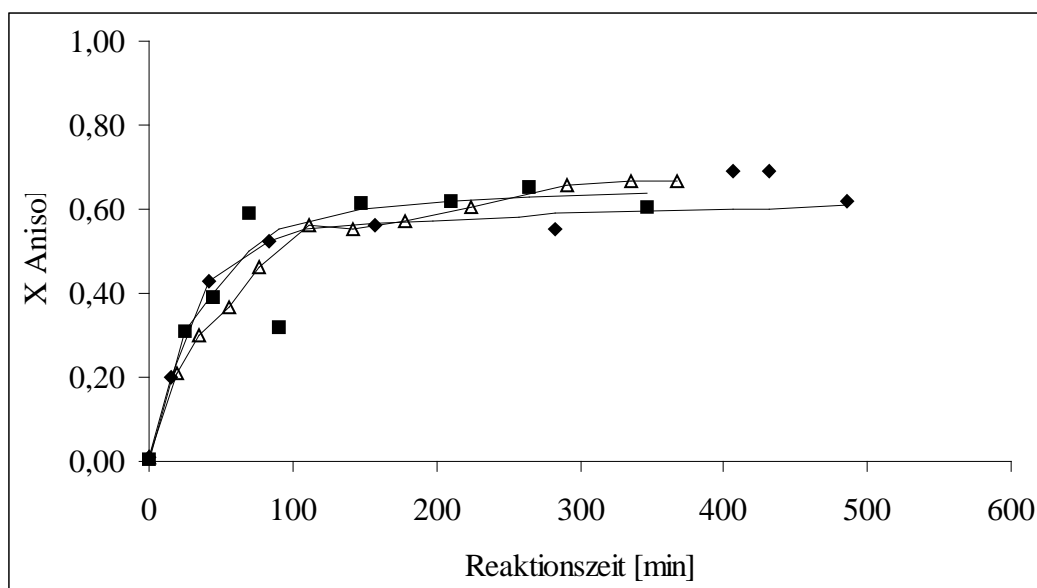


Abbildung 4-9: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid in Toluol, ■: 1,5322 g dealuminiertem (300 Torr Wasserdampf-Partialdruck), ◆: 1,5345 g dealuminiertem (700 Torr Wasserdampf-Partialdruck) und Δ: 1,5430 g aktiviertem H-Beta Zeolith.

Die drei Umsatzkurven in Abbildung 4-9 zeigen keine signifikanten Abweichungen voneinander. Sowohl die Anisolumsatzkurve des bei 300 Torr als auch die des bei 700 Torr Wasserdampf-Partialdruck dealuminierten H-Beta Zeoliths zeigen ähnliche Aktivitäten wie im Falle des aktivierten H-Beta Zeoliths. Der Anteil der durch Dealuminierung gebildeten Lewisäure-Zentren des bei 700 Torr Wasserdampf-Partialdruck behandelten Zeoliths sollte höher sein als in dem

bei 300 Torr Wasserdampf-Partialdruck dealuminiertem Zeolith. Der Anteil an Brönstedsäure-Zentren nimmt im gleichen Maße ab. Es scheint zunächst, als hätte die Dealuminierung keinen Einfluß auf die Aktivität des Zeoliths. Dies würde zu der Annahme führen, daß die Reaktion an Brönsted- und an Lewissäure-Zentren gleichermaßen abläuft. Die gefundenen Ergebnisse stehen im Einklang mit denen in der Literatur von Harvey et al [10] beschriebenen. Dennoch wurde von mehreren anderen Arbeitsgruppen (siehe Abschnitt 2.2.4) eine Zunahme der Katalysatoraktivität mit steigendem Si/Al-Verhältnis beobachtet.

Aufgrund der kontroversen Diskussion des noch nicht vollständig geklärten Verhältnisses zwischen dem Al-Gehalt und der Katalysatoraktivität könnten beispielsweise Untersuchungen des Adsorbatkomplexes der dealuminierten Proben mittels IR-Spektroskopie weitere Informationen liefern.

4.1.6 Stofftransportlimitierungen

Es sollte überprüft werden, ob es zu einer ungenügenden Ausnutzung des Katalysators durch äußere Stofftransportlimitierungen in den Reaktionen kommt. Dazu wurde die Konvektion im Reaktor durch den Einsatz eines KPG-Rührers erhöht, um den Filmdiffusionswiderstand zu unterdrücken. In Abbildung 4-10 sind die Ergebnisse der Reaktion mit einem Magnetrührer und mit einem KPG-Rührer gegenübergestellt.

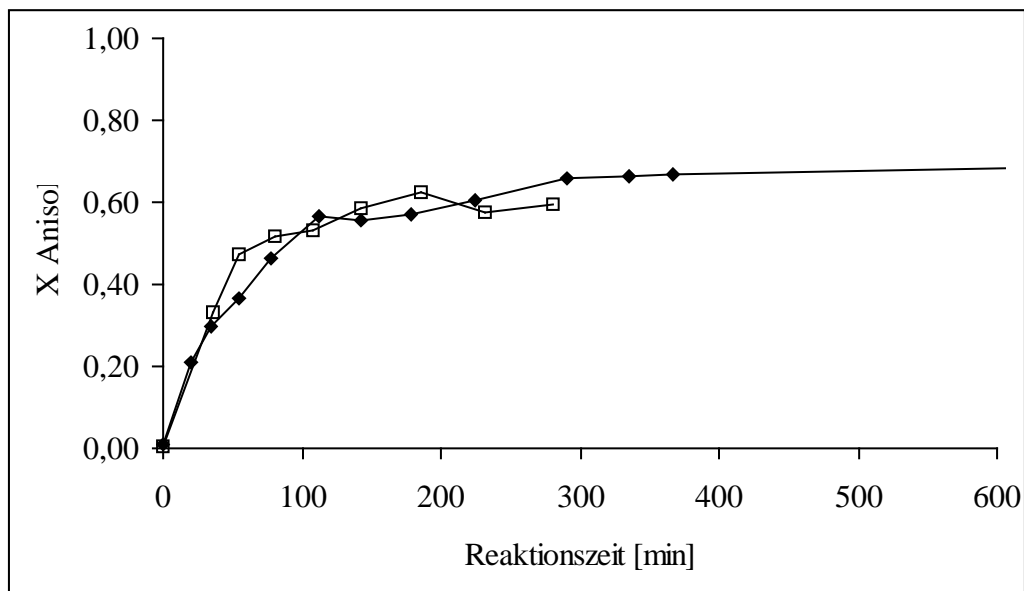


Abbildung 4-10: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid in Toluol mit 1,5 g aktiviertem H-Beta Zeolith, : mit Magnetrührer und ◆: mit KPG-Rührer.

Die Umsätze beider Kurven sind nahezu gleich. Daraus folgt, daß die Aktivität nicht durch Stofftransportlimitierungen an der äußeren Oberfläche des Katalysators in den Reaktionen beeinträchtigt ist. Zur Bestimmung der Kinetik sowie zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus könnten weitere Untersuchungen dazu Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

4.1.7 Variation der Versuchsaapparaturen

Im Abschnitt 4.1.3 konnte nachgewiesen werden, daß sich die Desaktivierung des Zeoliths durch Extraktion verlangsamen läßt. Zur Untersuchung der kontinuierlichen Extraktion auf den Umsatz wurde die Reaktion im Rieselbettreaktor durchgeführt. Dort wird die fixierte Katalysatorschüttung, ähnlich wie im Soxhlet, ständig mit der Reaktionsmischung extrahiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-11 dargestellt.

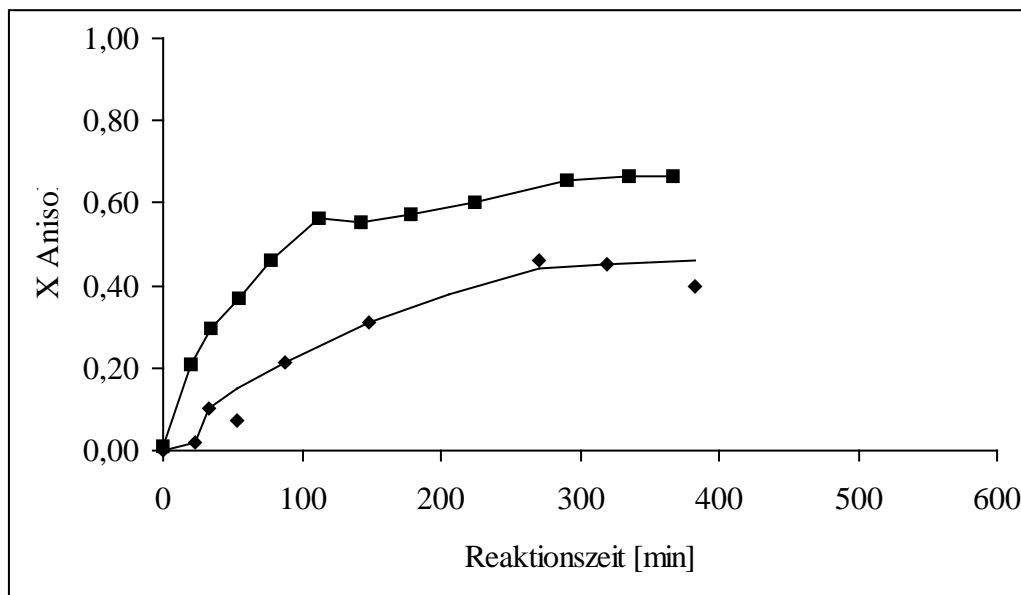


Abbildung 4-11: Anisolumsätze bei Umsetzung von jeweils 0,1 mol Anisol; 0,1 mol Acetanhydrid in Toluol, \blacklozenge : 1,6 g aktiviertem H-Beta Zeolith im Rieselbettreaktor, mit \blacksquare : 1,5 g aktiviertem H-Beta Zeolith im Rührkesselreaktor.

Es zeigt sich, daß der Umsatz von Anisol im Rieselbettreaktor niedriger ist als im Rührkesselreaktor. Die Ursache dafür liegt darin, daß Anisol und Acetanhydrid aufgrund ihrer Siedepunkte unterschiedliche Konzentrationen in der Dampfphase haben. Demzufolge sind die Umsatzkurven nicht miteinander vergleichbar. Ein realer Vergleich ist nur dann möglich, wenn beide Reagenzien annähernd den gleichen Dampfdruck haben oder wie im Fall der Fries-Umlagerung von Phenylacetat nur eine Komponente umgesetzt wird.

4.1.8 Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid

Als Vergleich wurde die Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid auch nach der klassischen Methode mit der Lewisäure AlCl_3 in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 zusammengefaßt.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Friedel-Crafts-Acylierung in Gegenwart von AlCl_3

Name	Umsatz Anisol	Ausbeute	Selektivität
Anisol	0,49		
p-Methylacetophenon		0,42	0,86
2-MAP		0,00	0,00
4-MAP		0,07	0,14

Es wird ein beträchtlicher Unterschied in der Produktverteilung zwischen AlCl_3 und H-Beta katalysierter Reaktion beobachtet. So wird in Gegenwart von mehr als stöchiometrischen Mengen an Aluminiumchlorid das Anisol nur zu etwa 0,50 umgesetzt (H-Beta katalysierte Reaktion > 0,70). Die Acylierungsprodukte des Anisols (2- und 4-Methoxyacetophenon) werden dabei nur mit geringer Selektivität gebildet (am H-Beta Zeolith: S > 0,98 4-MAP). Die Reaktion liefert hohe Ausbeuten an p-Methylacetophenon, dem intermolekularen Acylierungsprodukt des Toluols, die bei der zeolithisch katalysierten Reaktion < 0,01 sind. Ursache dafür ist die sehr viel höhere Reaktivität des Aluminiumchlorids.

4.2 Fries-Umlagerung von Phenylacetat

4.2.1 Vorversuche

Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Experimente wurden für die Fries-Umlagerung zwei gleiche Versuche im Rieselbettreaktor durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-12 dargestellt.

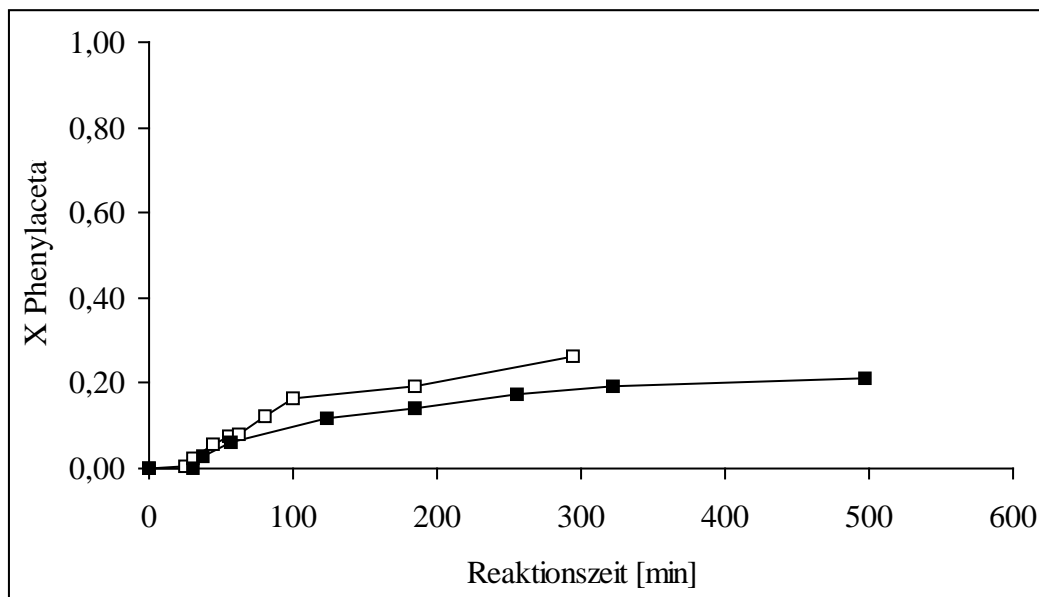


Abbildung 4-12: Vergleich der Umsatzkurven von Phenylacetat aus zwei Wiederholungsmessungen bei Umsetzung von jeweils 0,35 mol Phenylacetat bei 192 °C an 2 g aktiviertem H-Beta Zeolith.

Gebildete Produkte und Selektivitäten bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am H-Beta Zeolith

Die erhaltenen Reaktionsprodukte der Fries-Umlagerung von Phenylacetat sind in Abbildung 4-13 dargestellt.

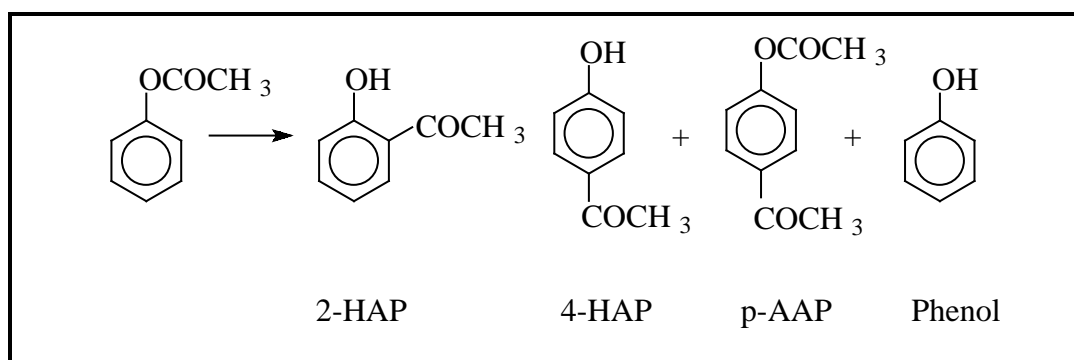


Abbildung 4-13: Reaktionsprodukte der Fries-Umlagerung von Phenylacetat, PhAc: Phenylacetat, 2-HAP: o-Hydroxyacetophenon, 4-HAP: p-Hydroxyacetophenon, p-AAP: p-Acetoxyacetophenon, Phenol.

Neben den Reaktionsprodukten in Abbildung 4-13 wurden noch Spuren anderer bisher noch nicht eindeutig identifizierter Produkte gefunden (in Abbildung 4-14 als „Andere“ bezeichnet). Phenylacetat (PhAc), o-Hydroxyacetophenon, p-

Acetoxyacetophenon und Phenol konnten ebenfalls durch GC-MS Analysen bestätigt werden, während p-Hydroxyacetophenon sowohl im GC als auch im GC-MS nicht eindeutig von p-Acetoxyacetophenon zu trennen war. In der Auswertung wurden daher die para-Produkte zusammengenommen. Die Optimierung der GC-Analyse in Hinblick auf die Aufschlüsselung der einzelnen para-Komponenten könnte Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. In Abbildung 4-14 ist der Phenylacetatumsatz und die zugehörigen Produktverteilungen über die Reaktionszeit graphisch dargestellt.

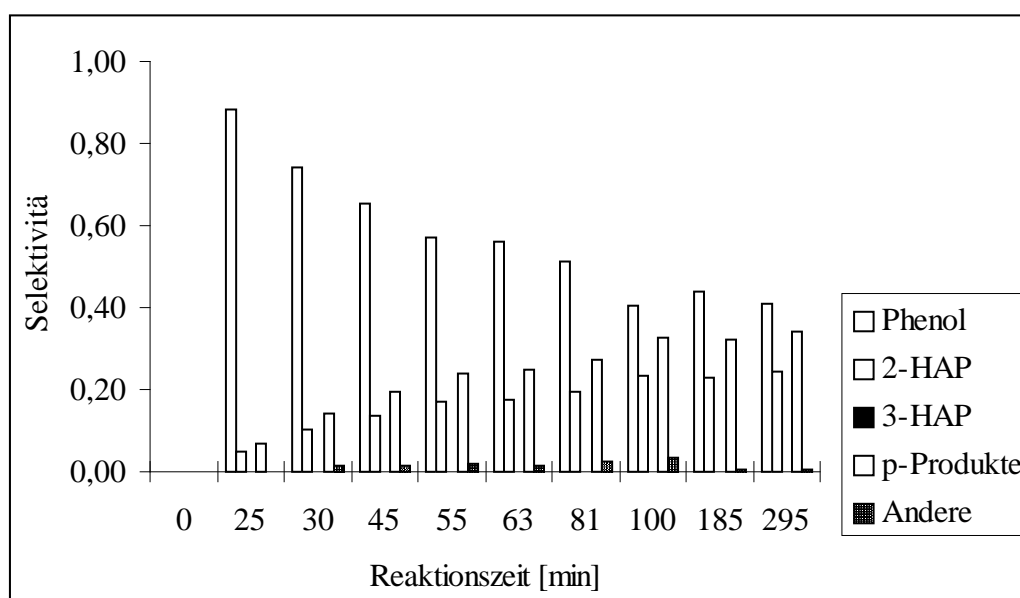
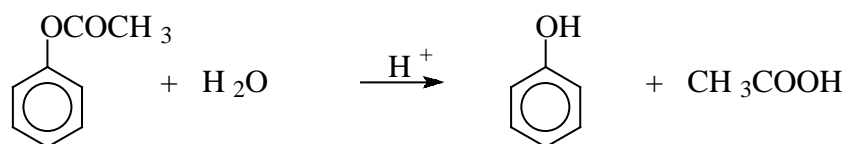


Abbildung 4-14: Produktverteilungen bei Umsetzung von 0,35 mol Phenylacetat an 2 g aktiviertem H-Beta Zeolith im Rieselbettreaktor.

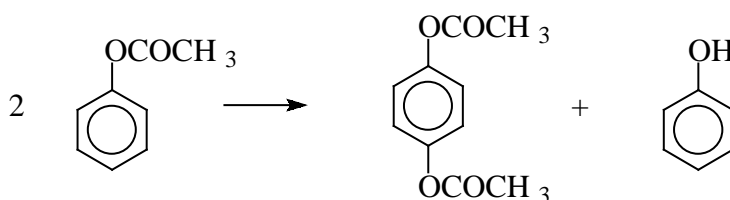
Der Umsatz von Phenylacetat erreicht infolge schneller Desaktivierung des Katalysators nach 295 Minuten nur einen Wert von 0,26. Das Hauptprodukt in dieser Reaktion ist das Phenol mit einer Selektivität $> 0,85$. Mit einem über die Reaktionszeit konstanten p/o-Verhältnis von 1,4 überwiegt die Bildung von p-Produkten die von o-Hydroxyacetophenon infolge des formselektiven Effektes des H-Beta Zeoliths. Im gleichen Maß wie die Selektivität von Phenol im Laufe der Reaktion abnimmt, steigt sie von o-Hydroxyacetophenon und den p-Produkten im gleichen Verhältnis an. Die Selektivität von „Anderen“ ist $< 0,03$.

Für die Phenolbildung wären zwei Ursachen denkbar. Zum einen könnte das Phenol durch Hydrolyse von Phenylacetat gebildet worden sein:



Dies sollte aber ausgeschlossen werden können, da unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde und der Zeolith zuvor aktiviert wurde. Einen Hinweis auf den Ablauf der Reaktion könnte die Bildung von Essigsäure geben, die jedoch mit der zur Verfügung stehenden GC-Analyse nicht erfaßbar war.

Zum anderen könnte das Phenol infolge einer intermolekularen Transacylierung entstanden sein:



Dabei würden jeweils gleiche Mengen an p-Acetoxyacetophenon und Phenol entstehen, die jedoch nicht gefunden werden.

Ortho-Hydroxyacetophenon ist vermutlich in einer intramolekularen Reaktion durch Umlagerung der Acetylgruppe des Phenylacetats in den Ring eingeführt worden, wohingegen die para-Produkte in einer intermolekularen Reaktion entstanden sein könnten. Während p-Hydroxyacetophenon aus der Reaktion durch Übertragung einer Acetylgruppe von Phenylacetat auf ein Phenolmolekül gebildet würde, wäre für p-Acetoxyacetophenon die intermolekulare Bildung aus entweder zwei Molekülen Phenylacetat oder/und aus Reaktion des p-Hydroxyacetophenons mit einem Acylium-Kation vorstellbar [20]. Für die bevorzugte Bildung der vergleichsweise länglichen para-Produkte im Vergleich zu dem breiteren ortho-Produkt könnten die Kanäle des Beta Zeoliths verantwortlich sein, was für die Formselektivität des Zeoliths spräche.

4.2.2 Einfluß eines Lösungsmittels

Durch die Verwendung von Sulfolan soll der Einfluß eines Lösungsmittels auf den Reaktionsumsatz und dessen Produktverteilung untersucht werden. Dazu wird die Reaktion mit 0,1 mol Phenylacetat in Sulfolan an 2 g aktiviertem H-Beta durchgeführt. Der Vergleich zwischen den Reaktionen mit und ohne Lösungsmittel ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

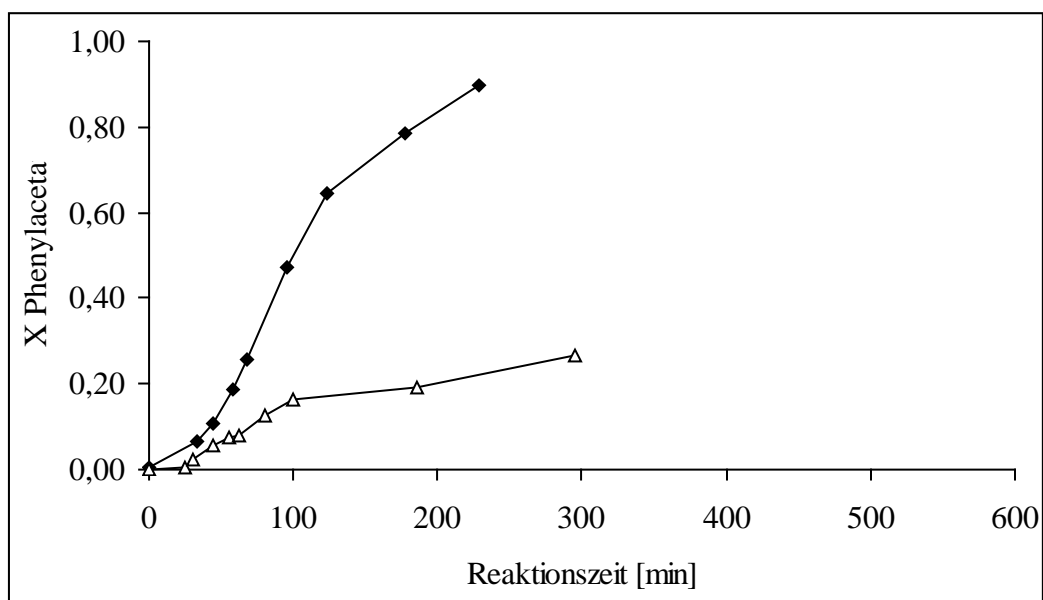


Abbildung 4-15: Umsätze bei Reaktionen im Rieselbettreaktor von ◆: 0,1 mol Phenylacetat an 2 g H-Beta Zeolith in Sulfolan und △: 0,35 mol Phenylacetat an 2 g H-Beta Zeolith ohne Lösungsmittel.

Der Umsatz ist in der Reaktion unter Verwendung des Sulfolans im Vergleich zur Reaktion von 0,35 mol Edukt auf 2 g H-Beta Zeolith ohne Lösungsmittel deutlich gestiegen, nicht zu letzt auch durch ein größeres Katalysator zu Reaktand-Verhältnis. Die Selektivität, mit der sich das Phenol zu Beginn bildet, ist auf 0,94 gestiegen. Das p/o-Verhältnis änderte sich jedoch nicht, sondern blieb bei durchschnittlich 1,4. Im Gegensatz zur Reaktion ohne Lösungsmittel wird mit > 0,19 ein höherer Anteil an Nebenprodukten („Andere“) gebildet. Die Ursache dafür dürfte die Zersetzung des Sulfolans in schwefelhaltige Verbindungen sein.

4.2.3 Variation der Versuchsaapparaturen

Wie in 4.1.3 bereits erwähnt wurde, läßt sich das Desaktivierungsverhalten des Zeoliths durch Extraktion verbessern. Bei der Fries-Umlagerung kann es zudem

nicht zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles wie im Fall der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol und Acetanhydrid durch zu unterschiedliche Siedepunkte kommen. Zur Untersuchung des Einflusses einer ständigen Extraktion auf die Aktivität des Katalysators sind die Umsätze im Rührkesselreaktor und im Rieselbettreaktor in Abbildung 4-16 gegenübergestellt.

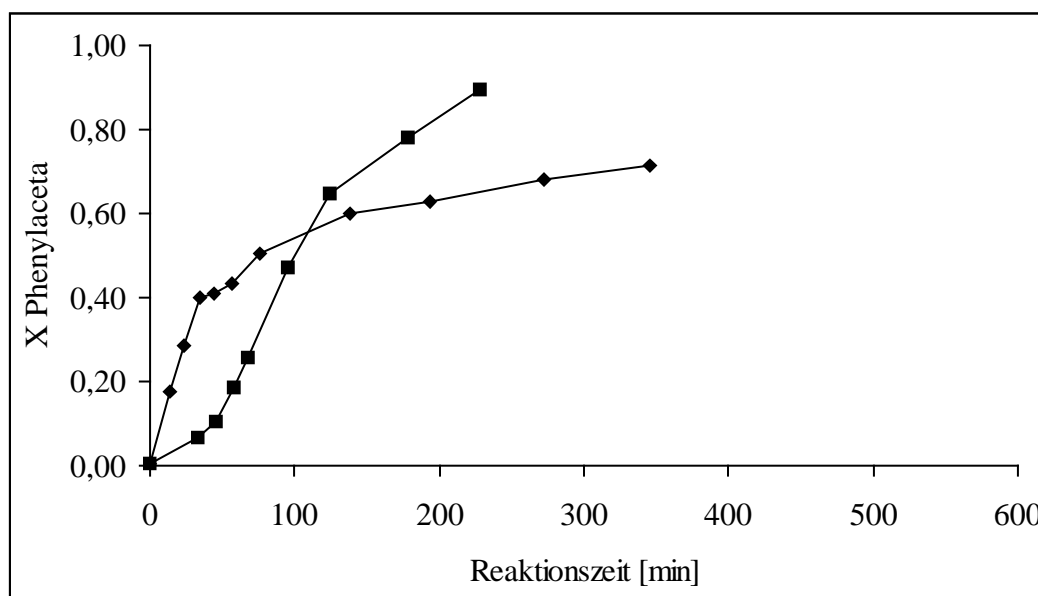


Abbildung 4-16: Phenylacetatumsätze bei Reaktion von jeweils 0,1 mol Phenylacetat in Sulfolan an 2 g aktiviertem H-Beta Zeolith im \blacklozenge : Rührkesselreaktor und \blacksquare : Rieselbettreaktor.

Der Umsatz im Rieselbettreaktor ist höher als im Rührkesselreaktor. Durch dieses Ergebnis wird bestätigt, daß die ständige Extraktion des Zeoliths das Desaktivierungsverhalten positiv beeinflusst. Dadurch erhöht sich der Grad der Umsetzung sowie die Standzeit in der Reaktion. Aus apparatetechnischen Gründen verläuft der Kurvenanstieg im Rieselbettreaktor flacher. Im Gegensatz zum Rührkesselreaktor, wo der Katalysator suspendiert in der Lösung vorliegt, befindet sich der Zeolith im Rieselbettreaktor in einem fixierten Bett außerhalb der Reaktionsmischung. Erst nach Kondensation der gasförmigen Phase tritt der Katalysator mit der Reaktionsmischung in Kontakt. Bezüglich der Produktverteilungen und den Selektivitäten sind keine signifikanten Änderungen zwischen der Reaktion im Rührkessel und im Rieselbettreaktor festzustellen.

4.2.4 Referenzexperiment mit Aluminiumchlorid

In Tabelle 4-2 sind die Ergebnisse der Fries-Umlagerung von Phenylacetat mit Aluminiumchlorid nach der kommerziellen Methode zusammengefaßt.

Tabelle 4-2: Produktausbeuten der Fries-Umlagerung mit AlCl_3

Name	Umsatz PhAc	Ausbeute	Selektivität
Phenylacetat	0,72		
Phenol		0,18	0,25
2-HAP		0,13	0,17
3-HAP		0,00	0,00
4-HAP		0,36	0,50
Andere		0,05	0,07

Die Reaktion zeigt mit einem p/o-Verhältnis von 50 eine deutlich höhere p-Selektivität des p-Hydroxyacetophenons im Vergleich zu 1,4 bei zeolithisch katalysierter Reaktion. Der Umsatz von 0,72 ist vergleichbar zu der mit Sulfolan durchgeführten Reaktion, genauso wie die Selektivität der Bildung des o-Hydroxyacetophenons. Im Gegensatz zur heterogen katalysierten Reaktion beträgt die Selektivität von Phenol hier nur etwa 0,25 im Vergleich zur zeolithisch katalysierten Reaktion mit 0,88.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die heterogene Katalyse mit Zeolithen sollten die Nachteile der konventionellen homogenen Acylierungsreaktionen zur Herstellung von aromatischen Ketonen überwunden werden.

In dieser Arbeit wurden dazu Untersuchungen zum Aktivitäts-Zeit-Verhalten des H-Beta Zeoliths sowohl in der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol mit Acetanhydrid als auch in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat in Abhängigkeit von verschiedenen Reaktionsparametern durchgeführt.

Die Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, daß der H-Beta Zeolith aktiv für die gewählten Modellreaktionen ist. Im Fall der Friedel-Crafts-Acylierung von Anisol zeigt er eine außerordentlich hohe Produktselektivität zum 4-Methoxyacetophenon ($> 0,98$) und nahezu keine Bildung von Nebenprodukten. Bei der Reaktion ohne Lösungsmittel konnte sogar ein annähernd quantitativer Umsatz erzielt werden.

Es konnte gezeigt werden, daß für die Abnahme der Aktivität mit der Reaktionszeit die Blockierung der aktiven Zentren mit höhermolekularen Verbindungen verantwortlich ist. Es gelang dabei, zwei Arten von Ablagerungsprodukten zu unterscheiden. Dies sind zum einen reversible Verkokungen, die sich vermutlich infolge eines sehr kleinen Diffusionskoeffizienten durch Extraktion mit Dichlormethan zumindest teilweise desorbieren lassen. Zum anderen handelt es sich um irreversible Verkokungen, d.h. nicht durch die Extraktion mit Dichlormethan desorbierbare Reaktionsprodukte. Prinzipiell konnten diese Ablagerungen aber durch oxidative Regenerierung entfernt werden, wodurch die vollständige Aktivität des Zeoliths wiederhergestellt wurde. Die Regenerierbarkeit des Zeoliths erlaubt eine Wiederverwendung und weist damit einen zusätzlichen Vorteil gegenüber dem konventionellen Verfahren auf.

Der Einsatz unterschiedlich dealuminierter H-Beta Proben zeigte keine signifikante Veränderung des Aktivitäts-Zeit-Verhaltens des Zeoliths. Demzufolge sollte die Reaktion sowohl an Brönsted- als auch an Lewissäure-Zentren gleichermaßen abgelaufen sein. Aufgrund des bislang noch nicht vollständig geklärten Effektes des Si/Al-Verhältnis auf die katalytische Aktivität des Beta Zeoliths könnten beispielsweise IR-spektroskopische Untersuchungen des Adsorbatkomplexes der dealuminierten Proben zur Gewinnung weiterer Informationen durchgeführt werden.

Durch die kontinuierliche Extraktion von Reaktionsprodukten im Rieselbettreaktor konnte das Aktivitäts-Zeit-Verhalten des Zeoliths in der Fries-Umlagerung von Phenylacetat deutlich verbessert werden. Wie im Fall der Friedel-Crafts-Acylierung festgestellt werden mußte, ist aus apparatetechnischen Gründen ein Einsatz von Reaktanden mit ähnlichen Siedepunkten erforderlich.

Bei der Fries-Umlagerung von Phenylacetat am H-Beta Zeolith wurden ebenfalls bevorzugt die para-Produkte gebildet. Infolge der Bildung von Phenol als Hauptprodukt wurde jedoch ein niedrigeres p/o-Verhältnis als im herkömmlichen Verfahren erreicht. Der Umsatz konnte beim Einsatz des polaren Lösungsmittels Sulfolan deutlich erhöht werden.

Zur Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Struktur, sauren Eigenschaften und katalytischem Verhalten könnte die Verwendung von anderen Zeolithen wie z.B. dem ZSM-5 (10-Ring), dem Y Zeolith (12-Ring) oder dem mesoporösen MCM-41 sowie die Desaktivierung der äußeren Oberfläche von Zeolithen beitragen.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus könnten Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

6 Literatur

- [1] C. Friedel, J. M. Crafts, *Comp. Rend.*, 84 (1877) 1392, 1450
- [2] H. W. Kouwenhoven, E. A. Gunnewegh, H. van Bekkum, *Ber.-Dtsch. Wiss. Ges. Erdoel, Erdgas Kohle, Tagungsber.* (1996), 9601 (Proceedings of the DGMK-Conference „Catalysis on Solid Acids and Bases“, 1996), 9-21
- [3] D. Brunel, M. Chamoumi, B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, P. Graffin, F. Marichez, P. Moreau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 52 (1989) 139-149
- [4] D. E. Pearson, *Synthesis*, 10 (1972) 533-542
- [5] K. Peter, C. Vollhardt, „Organische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990, S.905-908
- [6] H. Beyer, W. Walter, „Lehrbuch der Organischen Chemie“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1991, 541-542
- [7] V. Bosáček, E. A. Gunnewegh, H. van Bekkum, eingereicht zur Publikation
- [8] P. B. Venuto, *Microporous Materials*, 2 (1994) 297-411
- [9] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier; P. Geneste; *J. Org. Chem.*, 51 (1986) 2128-2130
- [10] G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Proc. Int. Zeolithe Conf.*, 9th (1993), Meeting Date 1992, Volume 2, 363-70. Editor(s): Von Ballmoos, Ronald; Higgins John B. Treacy, Michael M. J. Publisher: Butterworth-Heinemann, Boston, Mass.
- [11] K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Mol. Catal.*, 109 (1996) 177-187
- [12] D. E. Akporiaye, K. Daasvtn, J. Solberg, M. Stöcker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 78 (1993) 521-526
- [13] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier; P. Geneste, *J. Mol. Catal.*, 42 (1987) 229-235
- [14] E. A. Gunnewegh, S. S. Gopie, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.*, 106 (1996) 151-158

- [15] A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 109-123
- [16] Q. Wang, Y. Ma, X. Ji, H. Yan, Q. Qiu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 22 (1995) 2307-2308
- [17] F. Richard, J. Drouillard, H. Carreyre, J. L. Lemberon, G. Perot, *J. Mol. Catal.*, 103 (1995) 51-61
- [18] R. Fang, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1441-1448
- [19] Y. Pouilloux, N. S. Gnep, P. Magnoux, G. Perot, *J. Mol. Catal.*, 40 (1987), 231-233
- [20] A. Vogt, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Appl. Catal. A*, 123 (1995) 37-49
- [21] I. Neves, F. R. Ribeiro, J. P. Bodibo, Y. Pouilloux, M. Gubelmann, P. Magnoux, M. Guisnet, G. Perot, *Proc. Int. Zeolithe Conf.*, 9th (1993), Meeting Date 1992, Volume 2, 543-50. Editor(s): Von Ballmoos, Ronald; Higgins John B. Treacy, Michael M. J. Publisher: Butterworth-Heinemann, Boston, Mass.
- [22] I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Pérot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *J. Mol. Catal.*, 93 (1994) 169-179
- [23] I. Neves, F. Jayat, D. B. Lukyanov, P. Magnoux, G. Pérot, F. R. Riberiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *Chem. Ind. (Dekker)*, 62 (1995) 515-519
- [24] J. H. C. van Hooff, J. W. Roelofsen, in H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen (Eds.), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Science, Amsterdam, 1991, p. 241
- [25] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit*, 20 (1986) 117-127
- [26] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, US Patent No 3,308,069 (Mobil Oil Corporation), 1967
- [27] M. M. J. Treacy, J. M. Newsam, *Nature*, 332 (1988) 249-251
- [28] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr, W. J. Rohrbaugh, *Zeolites*, 8 (1988) 446-452
- [29] Autorenkollektiv, „Organikum“, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1990, S. 325

-
- [30] L. Tietze, T. Eicher, „Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum“, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1981, S.130
- [31] J. Deutsch, H.-J. Niclas, H. Berndt, P. Druska, H. Ehwald, E. Kemnitz, Tagungsbericht Jahrestreffen deutscher Katalytiker, 19.-21.März, Eisenach, 1997, S. 96