

Herstellung von Acrylnitril aus biobasierter Milchsäure und Propionsäure

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Daniel Mack
aus Waiblingen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm
Mitberichter: Prof. Dr. Dr. Clemens Richert
Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.2019

Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart
2019

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Herstellung von Acrylnitril aus biobasierter Milchsäure und Propionsäure“ selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe; aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I hereby certify that the dissertation entitled “Herstellung von Acrylnitril aus biobasierter Milchsäure und Propionsäure” is entirely my own work except where otherwise indicated. Passages and ideas from other sources have been clearly indicated.

Name/Name: Daniel Mack

Unterschrift/Signed: _____

Datum/Date: _____

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	XI
1 Zusammenfassung	1
2 Abstract	5
3 Einleitung	9
4 Motivation und Aufgabenstellung	11
5 Stand des Wissens	13
5.1 Verwendung und petrochemische Herstellung von Acrylnitril	13
5.2 Herstellung von Acrylnitril aus biobasierten Plattformchemikalien . .	15
5.2.1 Glycerin zu Acrylnitril	15
5.2.2 Glutaminsäure zu Acrylnitril	16
5.2.3 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylnitril	17
5.3 Milchsäure und Propionsäure als Plattformchemikalien	18
5.4 SBA-15	20
5.5 Zeolithe	21
5.5.1 Ammoniak in Zeolithen	24
5.6 Amidierung von Carbonsäuren	27
5.7 Protonierung von Milchsäure und Decarbonylierung zu Acetaldehyd .	31
5.8 Dehydratisierung von Milchsäureamid an Lanthanphosphat	33
5.9 Dehydratisierung von Alkoholen	34
5.10 Reaktion von Propionsäure zu Propionitril	38

5.11	Dehydrierung von Propionitril zu Acrylnitril	39
5.12	Dehydrierung von Propan zu Propen	41
6	Experimentelle Durchführung	45
6.1	Verwendete Chemikalien	45
6.2	Darstellung und Benennung der Katalysatoren	46
6.3	Charakterisierung der Katalysatoren	48
6.3.1	Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)	48
6.3.2	Stickstoff-Physisorption	48
6.3.3	Röntgenpulverdiffraktometrie	49
6.3.4	Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak (NH ₃ -TPD)	49
6.3.5	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Elementaranalyse (CHN)	50
6.3.6	Festkörper-NMR-Spektroskopie	50
6.3.7	Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie	50
6.3.8	Rasterelektronenmikroskopie	50
6.3.9	Temperatur-programmierte Reduktion (TPR)	50
6.3.10	Infrarotspektroskopie (IR)	51
6.3.11	Raman-Spektroskopie	51
6.4	Durchführung von Experimenten an der Strömungsapparatur	51
6.4.1	Umsetzung von Milchsäure zu Milchsäureamid	51
6.4.2	Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid	53
6.4.3	Dehydratisierung von Milchsäureamid mit Essigsäureanhydrid	54
6.4.4	Umsetzung von Propionsäure zu Propionitril	54
6.4.5	Dehydrierung von Propionitril	55
6.5	Produktanalyse durch Gaschromatographie	55
6.6	Definition relevanter Größen	57
7	Ergebnisse und Diskussion	61
7.1	Amidierung von Milchsäure	61
7.1.1	Charakterisierung der FAU-Zeolithe	62
7.1.2	Katalytische Versuche mit FAU-Zeolithen	64
7.1.3	Charakterisierung der MFI-Zeolithe	68
7.1.4	Katalytische Versuche mit MFI-Zeolithen	74

7.2	Dehydratisierung von Milchsäureamid	80
7.2.1	Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid an Lanthanphosphat	80
7.2.2	Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid an Metalloxiden	84
7.2.3	Dehydratisierung von Milchsäureamid mit Essigsäureanhydrid	86
7.3	Herstellung von Propionitril aus Propionsäure	92
7.4	Dehydrierung von Propionitril zu Acrylnitril	99
7.4.1	Charakterisierung und Katalyse mit Zinn-Katalysatoren . . .	102
7.5	Bewertung der Routen	112
8	Zusammenfassung und Ausblick	119
	Literaturverzeichnis	123
A	Anhang	133

Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm für das interessante Thema und die gute Betreuung während der Promotion bedanken. Außerdem möchte ich mich bei Frau PD Dr. Yvonne Traa für die Unterstützung, die anregenden fachlichen Diskussionen und das Korrekturlesen bedanken. Bei Prof. Dr. Dr. Clemens Richert möchte ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Ein ganz herzlicher Dank gilt allen Mitarbeitern und Kollegen im Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart für die Unterstützung und die außerordentlich gute Arbeitsatmosphäre. Mein besonderer Dank gilt hierbei Swen Lang für die Durchführung der MAS-NMR-Messungen, Robin Himmelmann für die TPR/TPD-Messungen, Armin Löwe und Marvin Stoll für die Gasanalysen und Moritz Heuchel, Marvin Stoll, Ann-Katrin Beurer, Joachim Hildebrand sowie Dorothea Häussermann für die Physisorptionsmessungen. Bei Dorothea und bei Hang Liu möchte mich außerdem für die Unterstützung beim ChemSusChem-Coverbild bedanken. Vielen Dank auch an Heike Fingerle und Barbara Gehring für die ICP-OES-Messungen und die CHN-Analysen. Mein Dank gilt auch den weiteren Mitarbeitern des Instituts: Ines Lauerwald, Elisa Favaro, Matthias Scheibe, Andreas Stieber und Ingo Nägele.

Außerdem danke ich meinen Masterstudenten Sabrina Schätzle und Lia Berthold sowie den Forschungspraktikanten Markus Öttinger, Svenja Moors und Pia Aßmann für ihre Hilfe. Der Baden-Württemberg Stiftung möchte ich für die Finanzierung des Forschungsthemas danken.

Ein großer Dank gilt auch meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Anmerkung

Diese Arbeit wurde von Dezember 2015 bis April 2019 am Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt. Teile der Arbeit wurden auf dem Jahrestreffen Reaktionstechnik in den Jahren 2017 und 2018, auf dem Jahrestreffen Deutscher Katalytiker 2018 sowie auf der ACHEMA 2018 präsentiert. Außerdem entstanden die folgenden Publikationen:

- D. Mack, S. Schätzle, Y. Traa, E. Klemm, Synthesis of Acrylonitrile from Renewable Lactic Acid, *ChemSusChem*, **2019**, 12 (8), 1653 - 1663^[1]
- D. Mack, L.-S. Berthold, Y. Traa, E. Klemm, New two-step pathway for the production of acrylonitrile from propionic acid, *Catal. Commun.*, **2019**, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105891^[2]

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AA	Acrylic acid, Acrylsäure
Ac ₂ O	Essigsäureanhydrid
acac	Acetylacetonat
AcH	Acetaldehyd
ACN	Acrylnitril
ATR	attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion
AyA	Acrylamid
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halenda
CHN	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Elementaranalyse
EFAL	Extra-Framework Aluminum, Extra-Gerüst-Aluminium
FAU	Faujasit
FIC	Flow indicator control, Durchflussmesser und -regler
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatograph
GG	Gleichgewicht
IR	Infrarot
IS	Interner Standard
ICP-OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry, optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
LA	Lactic acid, Milchsäure

Abkürzungen und Symbole

LCM	Lactamide, Milchsäureamid
MAS	Magic angle spinning, Rotation um den magischen Winkel
MFI	Mobile five
MP2	Møller-Plesset perturbation 2
MS	Massenspektrometer
NMR	Nuclear magnetic resonance, magnetische Kernresonanz
PA	Propionic acid, Propionsäure
PI	Pressure indicator, Druckanzeiger
PN	Propionitril
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SBA-15	Santa Barbara amorphous-15
SOHIO	Standard Oil of Ohio
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
TOS	Time on stream, Laufzeit
w. E.	willkürliche Einheiten
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil Five

Symbole

lateinische Buchstaben

A	As	Integral im Chromatogramm
f_i	1	Kalibrierfaktor
K	1	Gleichgewichtskonstante
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol s^{-1}	Stoffmengenstrom
m	kg	Masse
\dot{m}	kg s^{-1}	Massenstrom
M	kg mol^{-1}	Molare Masse
N	m^{-2}	Zentrendichte
p	Pa	Druck
Q	J mol^{-1}	Adsorptionswärme
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$\Delta_f G^0$	J mol^{-1}	Freie Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R G^0$	J mol^{-1}	Freie Standardreaktionsenthalpie
S	1	Selektivität
S_{BET}	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$	spezifische Oberfläche
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
V_μ	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	Mikroporenvolumen
w	1	Massenanteil
X	1	Umsatz, Elektronegativität nach SANDERSON
Y	1	Ausbeute

griechische Buchstaben

δ	ppm, 1	chemische Verschiebung, Partiaalladung
τ	s	Verweilzeit
Θ	°	Beugungswinkel
ν	1	stöchiometrischer Koeffizient
$\tilde{\nu}$	m^{-1}	Wellenzahl

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von Acrylnitril (ACN) aus den biobasierten Plattformchemikalien Milchsäure (LA) und Propionsäure (PA) untersucht. ACN wird für die Produktion von Polymeren wie Acrylfasern und Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren sowie für die Herstellung von Carbonfasern benötigt. Aktuell erfolgt die Herstellung von ACN petrochemisch aus Propen nach dem SOHIO-Verfahren.

Ziel dieser Arbeit ist es Wege zur nachhaltigen Herstellung der wichtigen Grundchemikalie ACN zu erforschen und damit den CO₂-Ausstoß zu verringern. Die dafür eingesetzten Edukte LA und PA können aus Biomasse gewonnen werden, die chemische Umsetzung zu ACN wurde noch nicht erforscht.

Route 1 ausgehend von LA:

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass die Synthese von ACN aus LA in zwei Stufen erfolgen kann. Zunächst werden LA und Ammoniak in der Amidierung zu Milchsäureamid (LCM) umgesetzt, anschließend wird LCM zweifach dehydratisiert (siehe Abb. 1.1).

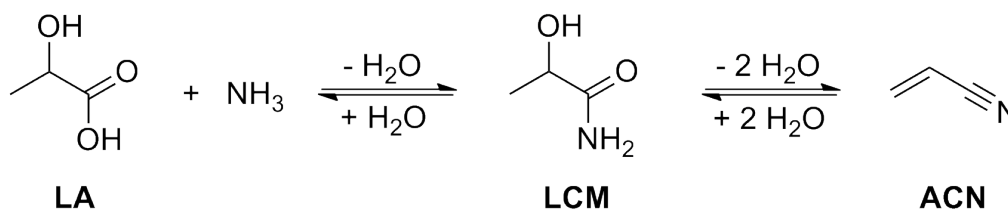


Abbildung 1.1: Reaktionsfolge für die Umsetzung von LA zu ACN.

Weil LA zur Oligomerisierung neigt, wird die direkte Amidierung von LA in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Die Reaktion findet bei 230 °C statt und kann

durch Zeolithe katalysiert werden. Durch Ionenaustausch werden Zeolithe des Typs MFI mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$ postsynthetisch modifiziert und charakterisiert. Mithilfe von ICP-OES-Messungen kann bestätigt werden, dass der Ionenaustausch erfolgreich war und die gewünschten Kationen mehr als 95 % der Kationenplätze besetzen.

Mithilfe der chemischen Zusammensetzung lassen sich die Zeolithe nach SANDERSON in aufsteigender Elektrophilie wie folgt sortieren: K-ZSM-5-20 < Na-ZSM-5-20 < Li-ZSM-5-20 < NH₄-ZSM-5-20. In katalytischen Experimenten steigt die Aktivität in derselben Reihenfolge. Für die Alkalimetall-ausgetauschten Zeolithe kann dies auch mit der Stärke der Lewis-sauren Zentren erklärt werden.

Bei Ammonium-ausgetauschten Zeolithen ist es wichtig festzustellen, ob die stark Brønsted-sauren verbrückenden OH-Gruppen für die Reaktanden zugänglich sind. NH₃-TPD-Messungen und CHN-Analysen zeigen, dass dies nicht der Fall ist, weil chemisorbierter Ammoniak auch unter Reaktionsbedingungen nicht desorbiert. Der Zeolith liegt also in der Ammoniumform vor. Die hohe Aktivität von NH₄-ZSM-5-20 in der Amidierung wird mit Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium und LA erklärt. Durch diese Wasserstoffbrücken wird die Elektrophilie der Carboxylgruppe erhöht und der nukleophile Angriff von Ammoniak erleichtert.

Bei der Variation des Verhältnisses der Reaktanden LA und Ammoniak zeigt sich, dass in Versuchen mit einem Überschuss an Ammoniak die Selektivität zu LCM abnimmt. Es entstehen höchstwahrscheinlich LA-Oligomere und im Versuch ohne Ammoniak Acetaldehyd. Werden zwei Äquivalente Ammoniak eingesetzt, so steigt der LA-Umsatz. Es deutet sich an, dass Ammoniak am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, dieser könnte der nukleophile Angriff von Ammoniak an der aktivierten Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppe sein.

Die Amidierung ist in den durchgeführten Versuchen mit 92 % Selektivität bei 33 % Umsatz möglich, eine Desaktivierung der MFI-Zeolithe tritt innerhalb von 5 h Laufzeit nicht auf. Neben den MFI-Zeolithen werden auch Zeolithe des Typs FAU durch Ionenaustausch postsynthetisch modifiziert. In den katalytischen Experimenten zeigt sich erneut eine hohe Aktivität der Ammoniumform, es tritt aber eine schnelle Desaktivierung auf.

In der Dehydratisierung von LCM werden Lanthanphosphat- und Metalloxid-Katalysatoren erforscht. Es stellt sich heraus, dass die Selektivität zu ACN unter 2 % liegt. Die Eliminierung der Alkoholgruppe ist aufgrund der elektronenziehenden Amidgruppe in α -Position problematisch. Ein E₁-ähnlicher Mechanismus ist nicht möglich, weil die Carbokation-Zwischenstufe destabilisiert wird. Auch ein

E_{1cb} -ähnlicher Mechanismus kann nicht ablaufen, weil die Deprotonierung von LCM bevorzugt in α -Position zum Amid abläuft.

Aufgrund dieser Problematik wird die Dehydratisierung von LCM zu ACN mit dem Hilfsstoff Essigsäureanhydrid (Ac_2O) durchgeführt. Hierfür wird eine Mischung aus LCM und Ac_2O zunächst bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheizt und dann bei $575\text{ }^\circ\text{C}$ pyrolysiert. Ac_2O wird zu Essigsäure umgesetzt und könnte zurückgewonnen werden. Um den ablaufenden Mechanismus aufzuklären, werden das Verhältnis von Ac_2O zu LCM, die Vorheizzeit, die Pyrolysetemperatur sowie die Verweilzeit variiert. Die Zwischen- und Endprodukte werden quantifiziert. Es zeigt sich, dass während des Vorheizens die Acetylierung von LCM abläuft, bevorzugt wird dabei die Alkoholgruppe acetyliert. Um in der Pyrolyse ACN zu erhalten, muss auch die Amidgruppe acetyliert werden, eine längere Vorheizzeit und ein Überschuss Ac_2O sind deshalb vorteilhaft.

Nach der Optimierung liegt die ACN-Selektivität bei 62 % bei vollständigem LCM-Umsatz, als Nebenprodukte werden Acetaldehyd und Acetonitril erhalten. Aufgrund der niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute von nur $5\text{ g L}^{-1}\text{ h}^{-1}$ und der aufwendigen Regenerierung von Ac_2O ist die Dehydratisierung von LCM der Engpass bei der Umsetzung von LA zu ACN.

Route 2 ausgehend von PA:

Die Umsetzung von PA zu ACN erfolgt ebenfalls in zwei Stufen: Nach der Reaktion von PA und NH_3 wird zunächst Propionitril (PN) erhalten, dieses wird anschließend dehydriert (siehe Abb. 1.2).

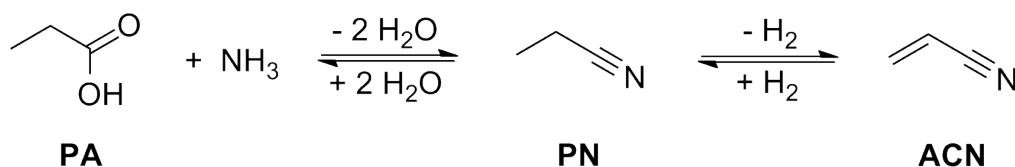


Abbildung 1.2: Reaktionsfolge für die Umsetzung von PA zu ACN.

Die Nitrilbildung findet bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in der Gasphase mit einem Äquivalent Ammoniak statt. Mit Brønsted-sauren Zeolithkatalysatoren sowie mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lassen sich PA-Umsätze und PN-Selektivitäten von über 90 % realisieren. Der beste, der getesteten Katalysatoren ist $NH_4\text{-Y}$ mit einer PN-Selektivität $>99\%$ bei einem PA-Umsatz von 98 %. Bereits nach 3 h Laufzeit tritt aber eine Desaktivierung durch Verkoken auf. Das in einer CHN-Analyse des gebrauchten Katalysators gefundene

molare Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff liegt bei 14,5. Die Verkokung wird also nicht von den stickstoffhaltigen Molekülen wie PN oder Propionamid maßgeblich verursacht, sondern von PA.

Eine gute Alternative zu Zeolithen ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, da mit diesem Katalysator keine Desaktivierung zu beobachten ist. Durch die Variation der Reaktionstemperatur konnten Erkenntnisse zu Nebenprodukten gewonnen werden. Die optimale Reaktionstemperatur beträgt $400\text{ }^\circ\text{C}$; bei niedrigeren Temperaturen ist die Dehydratisierung des Amids unvollständig und als Nebenprodukt wird Propionamid erhalten. Temperaturen ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ ermöglichen die Nebenreaktion zu 3-Pentanon.

In Versuchen zur Dehydrierung von PN kann gezeigt werden, dass der Katalysator $0,8\text{ Pt/H,Na-Y}$ schnell desaktiviert und die ACN-Selektivität unter 50 % liegt. Zinnoxidkatalysatoren sind weniger aktiv als $0,8\text{ Pt/H,Na-Y}$, desaktivieren aber langsamer und die ACN-Selektivität liegt höher, nämlich bei etwa 70 %. Für beide Katalysatorsysteme werden unerwünschte Crackprodukte wie Acetonitril, Cyanwasserstoff, Ethen und Methan detektiert.

Um den Einfluss des Trägers und der Katalysatorsynthese auf die Selektivität und die Aktivität zu untersuchen, werden vier verschiedene Zinn-Katalysatoren hergestellt und charakterisiert. Als Träger werden amorphes Siliciumdioxid und das mesoporöse SBA-15 mit geordnetem Porensystem verwendet. Zinnoxid wird durch Aufpfropfen und durch Auffällen aufgebracht. Der Vergleich aller Katalysatoren in der Dehydrierung bei $605\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, dass mit dem SBA-15-Träger höhere Umsätze erreicht werden. Außerdem sind die durch Aufpfropfen hergestellten Katalysatoren aktiver als die mit Auffällen hergestellten. Mit dem besten Katalysator wird eine ACN-Selektivität von 73 % bei 23 % PN-Umsatz erreicht.

Für die Bewertung der Routen werden Prozessfließbilder erstellt und diskutiert. Die Gesamtselektivität der LA-Route ist 57 %. In der PA-Route werden 73 % Selektivität erreicht, außerdem ist die Raum-Zeit-Ausbeute mit $215\text{ g kg}^{-1}\text{ h}^{-1}$ höher als bei der LA-Route mit $5\text{ g L}^{-1}\text{ h}$. Die Plattformchemikalie PA ist somit besser für die Herstellung von biobasiertem ACN geeignet. Ein erster Vergleich mit der petrochemischen Herstellung im SOHIO-Verfahren anhand der Rohstoffkosten zeigt aber, dass auch die PA-Route aktuell nicht wirtschaftlich ist und weitere Verbesserungen nötig sind.

In this thesis the production of acrylonitrile (ACN) from the biobased platform chemicals lactic acid (LA) and propionic acid (PA) is investigated. ACN is used in the production of polymers like acrylic fibers, acrylonitrile-butadiene-styrene-copolymers and carbon fibers. Nowadays, ACN is produced petrochemically out of propylene in the SOHIO process.

The aim of this thesis is to find ways for the sustainable production of the important bulk chemical ACN to reduce CO₂ emissions. The used starting materials LA and PA can be obtained from biomass, the chemical conversion to ACN has not been investigated so far.

Route 1 starting from LA:

In this thesis it is demonstrated that the synthesis of ACN from LA can be achieved in two steps. First of all, LA and ammonia are converted to lactamide (LCM) in an amidation, afterward LCM is dehydrated twice (see Figure 2.1).

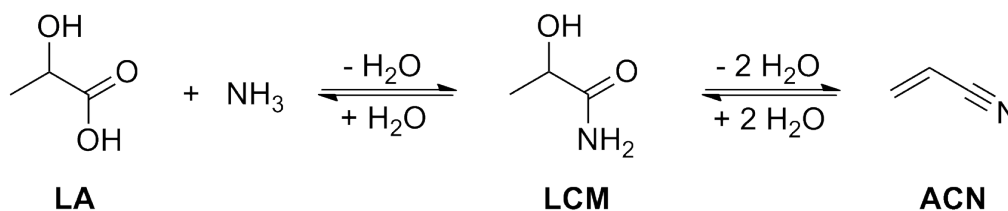


Figure 2.1: Reaction sequence for the conversion of LA to ACN.

Owing to the high tendency of LA to undergo oligomerization, the amidations is carried out in the presence of water. The reaction is performed at 230 °C and can be catalyzed by zeolites. MFI zeolites with $n_{Si}/n_{Al} = 20$ are modified by ion exchange and then characterized. ICP-OES measurements confirm that the ion exchange was successful and the respective cations occupy more than 95 % of all cation positions.

By means of Sanderson's electronegativity equalization principle, the zeolites can be ranked in order of increasing electrophilicity as follows: K-ZSM-5-20 < Na-ZSM-5-20 < Li-ZSM-5-20 < NH₄-ZSM-5-20. The activity in catalytic experiments increases in the same order. For alkali ion-exchanged zeolites this behavior can be explained by the strength of Lewis acid sites.

For ammonium-exchanged zeolites it is important to find out if the strong Brønsted acidic bridging hydroxyl groups are accessible for the reactants. NH₃-TPD measurements and CHN analysis show that this is not the case, because chemisorbed ammonia does not desorb and the ammonium form persists under reaction conditions. The high activity of NH₄-ZSM-5-20 in the amidation is explained with hydrogen bonds between ammonium and LA. By these hydrogen bonds the electrophilicity of the carboxylic group is enhanced and the nucleophilic attack of ammonia is facilitated.

The variation of the feed composition reveals that in case of an ammonia deficiency the LCM selectivity decreases. Presumably LA oligomers and in the experiment without ammonia acetaldehyde are formed. When using two equivalents of ammonia, a higher conversion is realized. This is indicating that ammonia is involved in the rate determining step, which could be the nucleophilic attack of ammonia at the activated carboxylic or carboxylate group.

In experiments concerning the amidation, a selectivity of 92 % at 33 % conversion is achieved, deactivation of MFI zeolites is not observed within 5 h on stream. Additionally, zeolites of FAU structure were modified by ion exchange. In catalytic experiments a high activity of the ammonium form is observed again, but deactivation occurs rapidly.

In the dehydration of LCM, lanthanum phosphate and metal oxide catalysts are investigated. It turns out that the selectivity to ACN is below 2%. Elimination of the alcohol group is problematic, because of the electron withdrawing amide group in α -position to the alcohol. An E₁ like mechanism is not possible, since the carbocation is destabilized. Furthermore, an E_{1cb} like mechanism will not proceed, because deprotonation of LCM will occur at the more acidic α -position to the amide.

Owing to these problems, the dehydration of LCM to ACN is performed with the assistance of acetic anhydride (Ac₂O). For this purpose, a mixture of LCM and Ac₂O is preheated at 140 °C and subsequently pyrolyzed at 575 °C. Ac₂O is reacting to acetic acid and could be regenerated. To elucidate the ongoing mechanism, variations of preheating time, ratio of Ac₂O to LCM, pyrolysis temperature and residence time

are done and intermediates, as well as final products, are quantified. It turns out that the acetylation of LCM is going on during preheating and is preferably taking place at the alcohol group. To obtain ACN after pyrolysis, the amide group must be acetylated as well. Hence, a longer preheating time and an excess of Ac_2O are advantageous.

After optimization, the selectivity to ACN is 62% at full LCM conversion, side products are acetonitrile and acetaldehyde. Due to the low space time yield of $5\text{ gL}^{-1}\text{ h}^{-1}$ and costly regeneration of Ac_2O , the dehydration is the bottleneck in the conversion of LA to ACN.

Route 2 starting from PA:

The conversion of PA to ACN is done in two steps as well: initially, PA and NH_3 are converted to propionitrile (PN), which is subsequently dehydrogenated (see Figure 2.2).

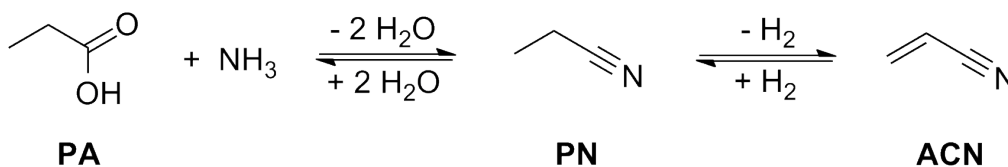


Figure 2.2: Reaction sequence for the conversion of PA zu ACN.

The nitrilation is performed in gas phase at $400\text{ }^\circ\text{C}$ with one equivalent of ammonia. PN selectivities and PA conversions above 90% can be achieved with Brønsted acidic zeolites and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The best of all tested catalysts is $\text{NH}_4\text{-Y}$, showing >99% selectivity to PN at 98% PA conversion. However, after 3 h on stream $\text{NH}_4\text{-Y}$ already deactivates due to coking. In the CHN analysis of the used catalyst a molar carbon to nitrogen ratio of 14.5 is found. Thus, coking is mainly caused by PA and not by nitrogen containing compounds like PN.

A good alternative to zeolites is $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, showing no deactivation. By variation of the reaction temperature information about side products is gained. The optimum reaction temperature is $400\text{ }^\circ\text{C}$, at lower temperatures the amide is dehydrated incompletely and propionic amide is obtained. At temperatures above $400\text{ }^\circ\text{C}$ the side reaction to 3-pentanone takes place.

The dehydrogenation of PN can be catalyzed by 0,8 Pt/H,Na-Y. However, the catalyst deactivates rapidly and the ACN selectivity is below 50%. Tin oxide catalysts

are less active, but deactivation is slower and the ACN selectivity of around 70 % is higher. With both catalytic systems, undesired cracking products like acetonitrile, hydrogen cyanide, ethylene and methane are detected.

To assess the influence of the support and the catalyst synthesis on selectivity and conversion, four different tin catalysts were synthesized and characterized. Amorphous silica and ordered mesoporous SBA-15 were used as support and tin oxide was immobilized by grafting and deposition precipitation. Comparison of the catalysts in the dehydrogenation of PN at 605 °C shows that with SBA-15 supported catalysts higher conversions are reached. Furthermore, catalysts synthesized by grafting are more active than catalysts synthesized by deposition precipitation. With the best catalyst a selectivity to ACN of 73 % at 23 % conversion is reached.

For assessment of the routes, process flow diagrams are constructed and discussed. The overall selectivity of the LA route is 57 %. For the PA route an overall selectivity of 73 % is reached, furthermore, the space time yield of $215 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ is significantly higher than in the LA route ($5 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Thus, the platform chemical PA is more suitable than LA for the production of biobased ACN. A first comparison with the petrochemical production in the SOHIO process, based on the raw material costs, reveals that the production of ACN from PA is currently uneconomic and further improvements are required.

Das Klima verändert sich, die Durchschnittstemperatur auf der Erde hat sich im Vergleich zur vorindustriellen Zeit bereits um etwa 1 °C erhöht;^[3] schreitet die Erwärmung im aktuellen Tempo fort, werden katastrophale Folgen für Mensch und Natur erwartet.^[4] Auf der Klimakonferenz von Paris vereinbarten 195 Nationen die Erderwärmung auf deutlich unter 2 °C zu begrenzen.^[5] Um dieses Ziel zu erreichen sind enorme Anstrengungen nötig, der Ausstoß von CO₂ muss in allen Sektoren drastisch verringert werden. Für die chemische Industrie bedeutet das unter anderem, dass fossile Rohstoffe ersetzt werden.

Biomasse ist, neben CO₂, die einzige nachhaltige Kohlenstoffquelle auf der Erde und daher bei der Herstellung chemischer Produkte unumgänglich.^[6] Ziel der europäischen Union ist es, dass bis zum Jahr 2030 der Anteil biobasierter Rohstoffe bei 25 % liegt.^[7] Für die erste Generation biobasierter Produkte wurden Pflanzen wie Raps, Mais oder Zuckerrohr verwendet.^[8] Das ist problematisch, da eine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion auftritt.

Biobasierte Produkte der zweiten Generation werden aus Lignocellulose hergestellt, diese besteht aus Hemicellulose, Cellulose sowie Lignin und wird nicht für die Nahrungsmittelproduktion verwendet. Ein weiterer Vorteil ist, dass eine viel größere Menge genutzt werden kann, da 90 % der Biomasse aus Lignocellulose besteht.^[9] Die auf der Erde verfügbare Menge an Biomasse reicht somit aus, um fossile Rohstoffe bei der Produktion von Chemikalien komplett zu ersetzen.^[10] Benötigt werden aber effiziente Verfahren, um die petrochemischen Verfahren abzulösen.

Die grundsätzliche Vorgehensweise zur Herstellung von chemischen Produkten aus Lignocellulose ist wie folgt: Zunächst wird Lignocellulose in seine Bestandteile aufgetrennt, anschließend werden die Polysaccharide hydrolysiert und z. B. fermentativ zu einer sogenannten Plattformchemikalie umgesetzt.^[6] Diese Plattformchemikalie

kann im Idealfall zur Herstellung einer Vielzahl wertvoller Produkte genutzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird die chemische Umsetzung der Plattformchemikalien Milchsäure und Propionsäure zu Acrylnitril untersucht. Acrylnitril kann, in schon bekannten industriellen Prozessen, zu wichtigen Polymeren verarbeitet werden. Beispiele sind die Herstellung von Acrylfasern für die Textil- und Teppichindustrie sowie die Herstellung von Carbonfasern, welche unter anderem in der Luftfahrt benötigt werden.

Motivation und Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist es Wege für die chemische Umsetzung von Milchsäure (LA) und Propionsäure (PA) zu Acrylnitril (ACN) zu erforschen. Hierzu werden Katalysatoren synthetisiert, charakterisiert und katalytisch erprobt. Am Ende der Arbeit werden die Ergebnisse zur Umsetzung von LA und PA miteinander verglichen und bewertet.

Die Syntheserouten werden nach den Prinzipien der „Grünen Chemie“^[11] so gewählt, dass eine hohe Atomökonomie erreicht wird und wenige Nebenprodukte (Abfall) entstehen. Deshalb werden Derivatisierungen, wenn möglich, vermieden und katalytische Lösungen gesucht.

Die Umsetzung von LA zu ACN beinhaltet drei Teilreaktionen: Die Carboxylgruppe soll mit Ammoniak zum Amid reagieren, außerdem muss eine Dehydratisierung der Alkoholgruppe und des Amids durchgeführt werden. Je nachdem in welcher Reihenfolge die Teilreaktionen ablaufen, werden unterschiedliche Zwischenprodukte erhalten; diese sind im Reaktionsschema in Abb. 4.1 dargestellt.

Aus dem Reaktionsschema ergeben sich drei mögliche Routen. Zunächst gilt es herauszufinden, welcher Weg der Beste ist. Die Dehydratisierung von LA zu Acrylsäure ist literaturbekannt,^{[12][13]} deshalb wurden für diese Arbeit Vorversuche zur Folgereaktion von Acrylsäure zu Acrylamid durchgeführt. Die Versuche sind im Anhang beschrieben und zeigen, dass eine Acrylamid-Selektivität von nur 1% erreicht wird. Die auftretenden Probleme sind sehr wahrscheinlich auf Polymerisationsreaktionen zurückzuführen. Die Route über Acrylsäure scheint somit nicht geeignet zu sein.

Das Intermediat Lactonitril sollte ebenfalls vermieden werden, da es zur Zersetzung in Acetaldehyd und Cyanwasserstoff neigt.^[14] Deshalb soll in der vorliegenden Arbeit die Route über Milchsäureamid (LCM) und Acrylamid erforscht werden. Um Probleme durch unerwünschte Polymerisation von Acrylamid zu vermeiden, werden

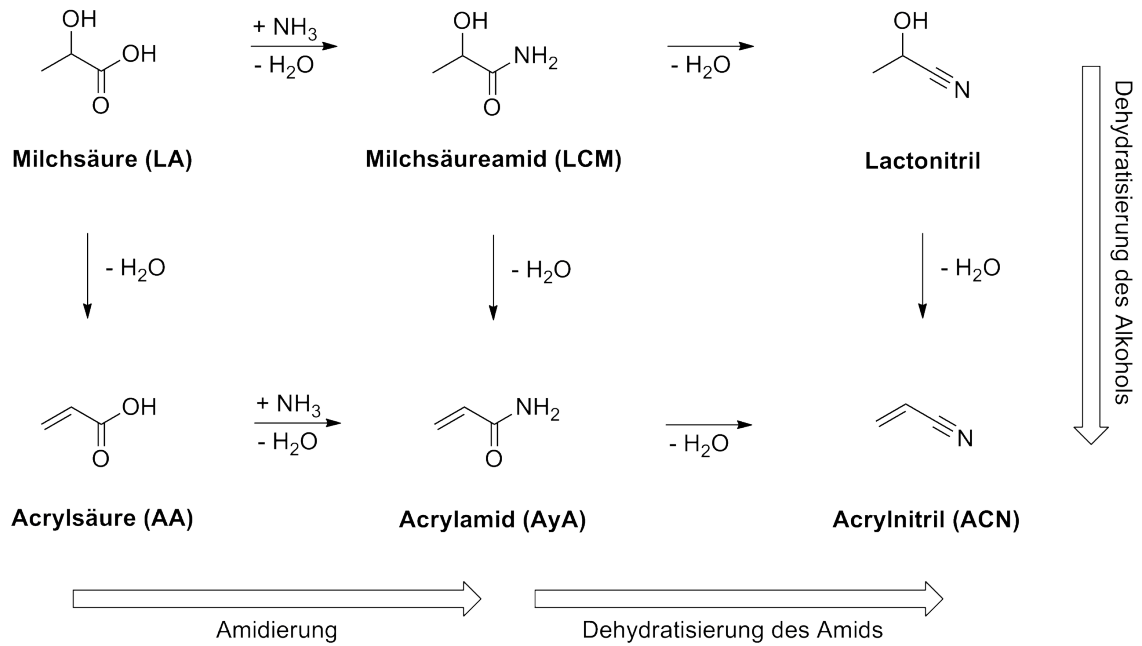


Abbildung 4.1: Mögliche Zwischenstufen bei der Umsetzung von LA zu ACN.

beide Dehydratisierungen in einem Reaktor durchgeführt. Die zwei zu untersuchenden Reaktionen sind somit: Die Amidierung von LA und die Dehydratisierung von LCM zu ACN. Weil das Kohlenstoffgerüst von ACN im LA-Molekül schon vordefiniert ist und auch die Oxidationsstufen stimmen, entstehen als Nebenprodukte bei der Umsetzung von LA zu ACN lediglich drei Äquivalente Wasser.

Die Umsetzung von PA zu ACN soll zweistufig erfolgen. Wie Abb. 4.2 zeigt, wird PA zunächst mit Ammoniak zu Propionitril umgesetzt, dieses wird anschließend dehydriert. Als Nebenprodukte entstehen 2 Äquivalente Wasser und ein Äquivalent Wasserstoff.

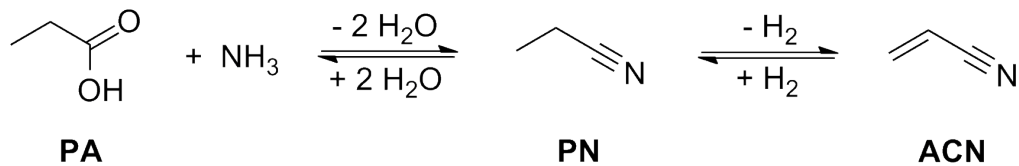


Abbildung 4.2: Reaktionsfolge für die Umsetzung von PA zu ACN.

5.1 Verwendung und petrochemische Herstellung von Acrylnitril

Acrylnitril ist ein industriell wichtiges Monomer, das zur Herstellung vieler Polymere dient. Von großer Bedeutung ist die Synthese von Acrylfasern für die Textil- und Teppichindustrie. Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere werden in Gebrauchsgütern wie z. B. in Haushaltsgeräten verarbeitet. Acrylnitril-Butadien-Kautschuk wird u. a. in der Automobilindustrie zur Herstellung von Schläuchen und Dichtungen verwendet. Außerdem werden Carbonfasern aus Acrylnitril hergestellt, diese sind in der Luft- und Raumfahrt, in Sportgeräten und im Bereich der Konstruktion zu finden.^[15]

Die Weltjahresproduktion an ACN lag 2014 bei etwa 7 Millionen Tonnen.^[16] Die Herstellung erfolgt fast ausschließlich nach dem SOHIO-Verfahren, welches Ende der 1950er Jahre im Unternehmen Standard Oil of Ohio entwickelt wurde. Propen, Luft und Ammoniak werden hierbei in einem Wirbelschichtreaktor bei Temperaturen zwischen 400 und 450 °C umgesetzt.^[17] Die Reaktion wird als Ammonoxidation bezeichnet, Abb. 5.1 zeigt die Reaktionsgleichung. Das Fließbild des SOHIO-Verfahrens ist in Abb. 5.2 zu finden.

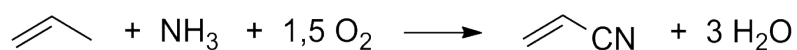


Abbildung 5.1: Reaktionsgleichung der Ammonoxidation von Propen.

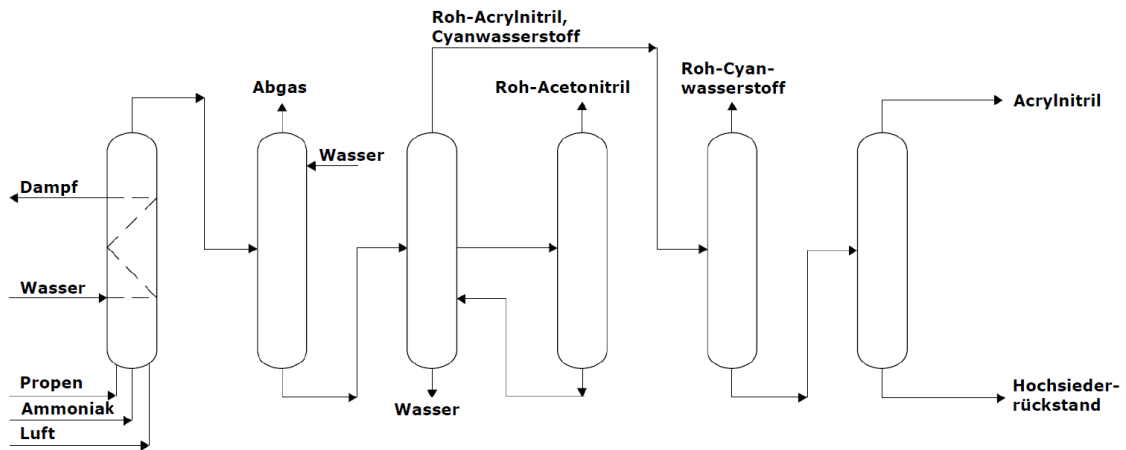


Abbildung 5.2: Fließbild des SOHIO-Verfahrens modifiziert nach^[17].

Um die entstehende Wärme der exothermen Reaktion abzuführen, enthält der Reaktor Wärmetauscher. Der erzeugte heiße Wasserdampf wird später in der Aufreinigung der Produkte genutzt. Nach Austritt aus dem Reaktor wird das Gasgemisch gekühlt und in Wasser absorbiert. Ammoniak wird mit Schwefelsäure neutralisiert und das Ammoniumsulfat als Düngemittel verkauft. N_2 , CO , CO_2 und nicht abreagierte Kohlenwasserstoffe werden als Abgas abgetrennt und nachverbrannt. Durch Erhitzen der wässrigen Phase werden ACN und Cyanwasserstoff ausgetrieben und in zwei Destillationen aufgereinigt.^[18]

Als Katalysatoren in der Ammonoxidation eignen sich vor allem Bismutmolybdate; mit der neuesten Katalysatorgeneration liegt die ACN-Selektivität bei über 80 % bei fast vollständigem Umsatz.^[17] Abbildung 5.3 gibt einen Überblick über die Entwicklung der Weltjahresproduktion. Die Summenformeln der kommerziell verwendeten Katalysatoren aus verschiedenen Generationen und die damit erreichten Ausbeuten sind im grauen Kasten angegeben. Die Zahlen 1 - 6 sind im Diagramm wiederzufinden und zeigen den Zeitpunkt der Markteinführung an.

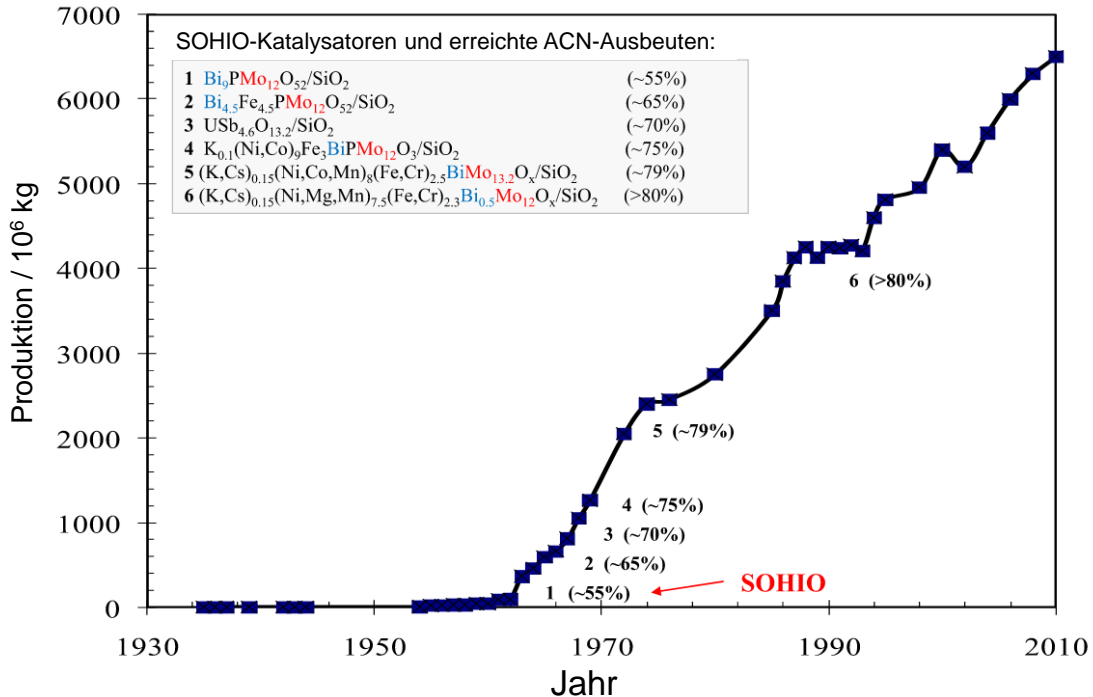


Abbildung 5.3: Entwicklung der weltweiten jährlichen ACN-Produktion von 1930 bis 2010. Die Zahlen 1 - 6 im Diagramm zeigen den Zeitpunkt der Markteinführung der Katalysatoren an. Abbildung modifiziert nach [16].

5.2 Herstellung von Acrylnitril aus biobasierten Plattformchemikalien

Um das SOHIO-Verfahren abzulösen und ACN nachhaltig herzustellen, wird die chemische Umsetzung verschiedener Plattformchemikalien untersucht. Bislang wurde von drei biobasierten Plattformchemikalien berichtet, die zu ACN umgesetzt werden können, nämlich Glycerin, Glutaminsäure und 3-Hydroxypropionsäure.

5.2.1 Glycerin zu Acrylnitril

Wie GUERRERO-PÉREZ und BAÑARES berichteten, kann die Reaktion von Glycerin zu ACN einstufig bei 400 °C in einem Festbettreaktor durchgeführt werden. Mit Nb/VSbO_4 auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lag der Glycerinumsatz bei 83 % und die ACN-Selektivität bei 58 %, Acrolein wurde als Nebenprodukt gebildet. Nach 2 h Laufzeit trat eine Desaktivierung des Katalysators durch Bildung polyaromatischer Verbindungen ein. [19]

LIEBIG et al. gelang es nicht die Ergebnisse von GUERRERO-PÉREZ und BAÑARES zu reproduzieren. Die ACN-Selektivität lag bei nur 2 % bei vollständigem Umsatz, als Hauptprodukt entstand CO₂ mit 50 % Selektivität.^[20] Statt des einstufigen Prozesses entwickelten LIEBIG et al. einen zweistufigen Prozess. Die Reaktionsgleichungen sind in Abb. 5.4 dargestellt.

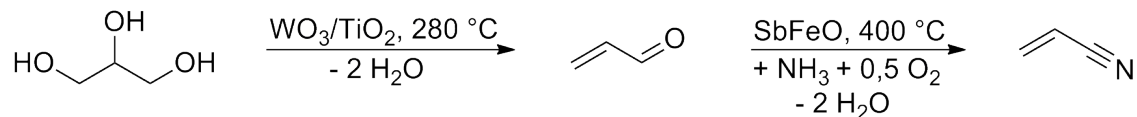


Abbildung 5.4: Herstellung von ACN aus Glycerin nach LIEBIG et al.^[20]

Die Ammonoxidation von Acrolein lief hierbei getrennt von der Dehydratisierung des Glycerins ab. Somit konnten die Reaktionsbedingungen der Teilreaktionen optimiert werden. In der Dehydratisierung wurde mit dem Katalysator WO₃/TiO₂ bei 280 °C ein Glycerin-Umsatz von 95 % und eine Acrolein-Selektivität von 81 % erreicht. Dem Produktstrom wurde Ammoniak beigemischt, bevor dieser in einen zweiten 400 °C heißen Reaktor geleitet wurde. Ein FeSb-Mischoxid-Katalysator setzte Acrolein zu ACN um. Über beide Stufen wurde bei vollständigem Umsatz eine ACN-Selektivität von 40 % erreicht.

GRASELLI und TRIFIRÒ identifizierten drei grundlegende Probleme für die Herstellung von ACN aus Glycerin:^[21] Zum einen desaktiviert der Dehydratisierungskatalysator schnell, und kleine Mengen an Glycerin vergiften den zweiten Katalysator. Außerdem hat sich in der Entwicklung des SOHIO-Prozesses gezeigt, dass Acrolein nicht die am besten geeignete Vorstufe für die Ammonoxidation ist. Das schwerwiegendste Problem ist, dass Glycerin aus Pflanzen gewonnen wird, die zur Nahrungsmittelherstellung dienen.

5.2.2 Glutaminsäure zu Acrylnitril

LE NÔTRE et al. entwickelten eine zweistufige Synthese für die Herstellung von ACN aus Glutaminsäure.^[22] Wie Abbildung 5.5 zeigt, wurde zunächst eine oxidative Decarboxylierung durchgeführt. Glutaminsäure wurde bei 4 °C innerhalb von 1 h vollständig umgesetzt. 3-Cyanopropionsäure konnte mit einer Selektivität von 90 % hergestellt werden, allerdings wurde ein Überschuss NaOCl als Oxidationsmittel benötigt. Die anschließende Reaktion zu Acrylnitril war Palladium-katalysiert, die Ausbeute lag bei 17 %.

5.2 Herstellung von Acrylnitril aus biobasierten Plattformchemikalien

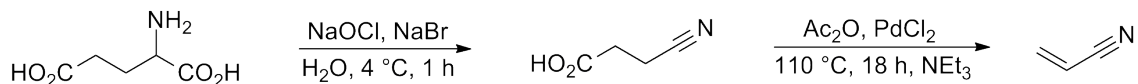


Abbildung 5.5: Zweistufige Synthese von ACN aus Glutaminsäure nach LE NÔTRE et al.^[22]

LAMMENS et al. bewerteten den Einfluss auf die Umwelt und stellten fest, dass die von LE NÔTRE et al. vorgeschlagene Synthese einen negativeren Gesamteinfluss auf die Umwelt hat als das petrochemische SOHIO-Verfahren.^[23] Die Hauptgründe liegen im Verbrauch von NaOCl und Essigsäureanhydrid sowie der zur Kühlung benötigten Energie.

Inzwischen wurde die Synthese in zwei Punkten verbessert. MIRANDA et al. steigerten die Ausbeute der zweiten Teilreaktion auf 23 %, dabei traten Probleme mit der Polymerisation von ACN auf. Eine weitere Erhöhung der Ausbeute war somit trotz Polymerisationsinhibitor nicht möglich.^[24] BUT et al. verbesserten die erste Teilreaktion, indem das Enzym Vanadium-Chlorperoxidase als Katalysator verwendet wurde. Statt NaOCl konnte H₂O₂ als Oxidationsmittel eingesetzt werden.^[25]

Auch mit den erwähnten Verbesserungen ist nur eine Gesamtselektivität von lediglich 23 % möglich. Ein Vorteil der Glutaminsäure ist, dass das Stickstoffatom bereits im Molekül vorhanden ist und somit nicht aus anderen Quellen gewonnen werden muss. Nachteilig ist neben der geringen Selektivität die schlechte Atomökonomie, da nur 3 der ursprünglich 5 Kohlenstoffatome im Produkt zu finden sind.

5.2.3 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylnitril

Die bislang mit Abstand beste Selektivität zu ACN wurde mit der Plattformchemikalie 3-Hydroxypropionsäure erreicht. Die Teilschritte des von KARP et al. entwickelten Prozesses sind in Abb. 5.6 dargestellt.^[26] Nach der Fermentation wurde zunächst das Wasser entfernt und 3-Hydroxypropionsäure in Ethanol gelöst. In einer Reaktivdestillation wurde Acrylsäureethylester hergestellt. Die chemische Umsetzung zu ACN erfolgte bei 310 °C an einem Titandioxidkatalysator, Ethanol und Wasser entstanden als Koppelprodukte. Es wurde ein Überschuss an Ammoniak verwendet; nicht umgesetzter Ammoniak muss, wie auch Ethanol, im Kreis geführt werden. Die ACN-Selektivität lag bei 98 % bei vollständigem Acrylsäureethylester-Umsatz, die Raum-Zeit-Ausbeute war 50 g kg⁻¹ h⁻¹.^[26]

Ein Nachteil ist, dass der Katalysator nach nur 30 s durch Abbrennen des Koks

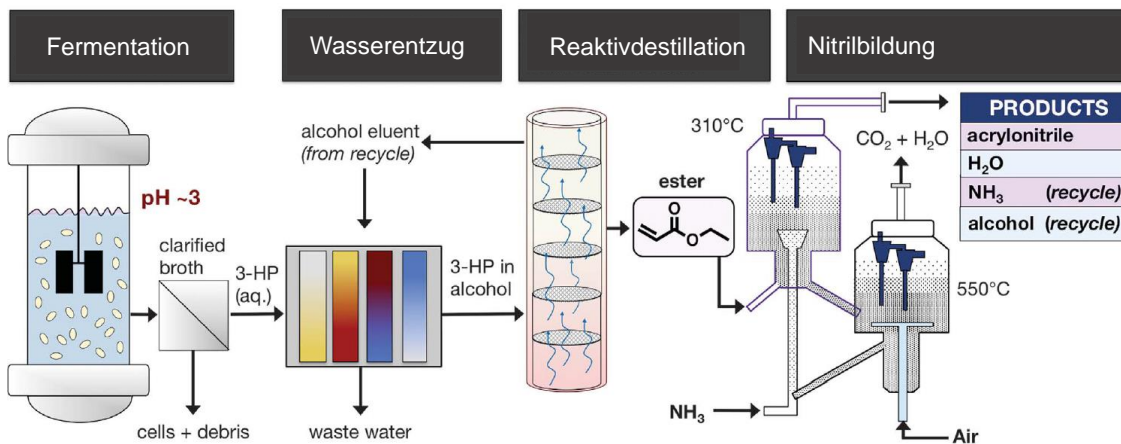


Abbildung 5.6: Herstellung von ACN aus 3-Hydroxypropionsäure nach KARP et al. Abbildung modifiziert nach^[26].

mit Luft regeneriert werden muss. Auch die destillative Auftrennung der Produkte erscheint schwierig, da sich die Siedepunkte von Ethanol und ACN nur wenig unterscheiden. Dennoch ist der von KARP et al. entwickelte Prozess bislang die beste Möglichkeit zur nachhaltigen Herstellung von ACN.

5.3 Milchsäure und Propionsäure als Plattformchemikalien

In der vorliegenden Arbeit sollen LA und PA zur Herstellung von ACN genutzt werden. Die Weltjahresproduktion von LA lag im Jahr 2015 bei 330 000 t.^[27] Die Herstellung erfolgt zu etwa 90 % durch Fermentation vorwiegend aus Glucose.^[28] LA wird hauptsächlich in der Lebensmittelindustrie und für die Herstellung von Polymilchsäure verwendet.

Aufgrund der zwei funktionellen Gruppen kann LA in viele andere Chemikalien umgesetzt werden, eine Übersicht gibt Abbildung 5.7. Beispiele sind Milchsäureester, Acrylsäure, 1,2-Propandiol, Acetaldehyd, 2,3-Pentandion und Lactid (als Vorläufer der Polymilchsäure).^[29] Aufgrund der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten und der bereits etablierten Herstellung in großem Maßstab ist LA als Plattformchemikalie sehr gut geeignet. Vom US Department of Energy wurde LA in die Top 10 der aus Biomasse herstellbaren Plattformchemikalien eingestuft.^[30]

In konzentrierten Lösungen neigt LA zur Bildung von Dimeren und Oligomeren.

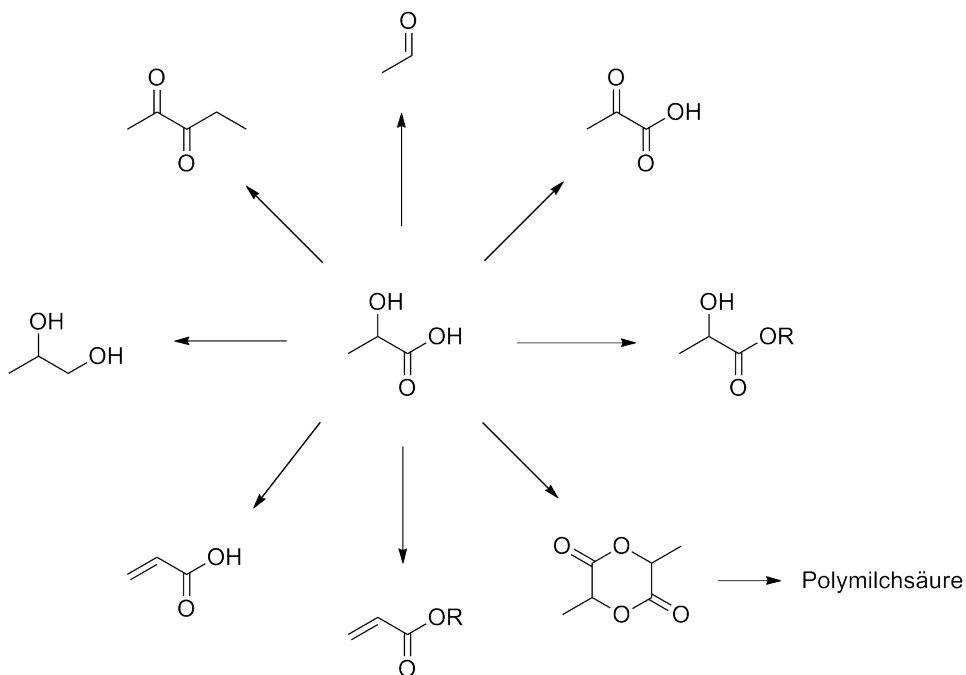


Abbildung 5.7: Mögliche Reaktionen der Plattformchemikalie LA.

Die Gleichgewichtszusammensetzung von wässrigen LA-Lösungen ist in Abb. 5.8 dargestellt. In stark verdünnten Lösungen liegt LA ausschließlich als Monomer vor, mit steigender Konzentration steigt zunächst der Anteil an Dimeren. Bei hoch konzentrierten Lösungen ab etwa 70 Gew.% bilden sich auch länger-kettige Oligomere. Bei der Oligomerisierung entsteht Wasser auch als Produkt, wird dieses Wasser aus der Mischung entfernt, so kann eine scheinbare LA-Konzentration von mehr als 100 % erreicht werden. Tatsächlich liegen in diesem Fall aber fast keine LA-Monomere mehr vor. In dieser Arbeit wird eine 20 Gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt werden, um die Konzentration an Oligomeren niedrig zu halten.

Die zweite verwendete Plattformchemikalie ist PA. PA wird heutzutage petrochemisch (überwiegend aus Ethen) hergestellt. Im Jahr 2013 lag die Weltjahresproduktion bei 400000 t. PA wird unter anderem zur Herstellung von Pflanzenschutzmitteln verwendet, außerdem werden Salze der Propionsäure als Konservierungsmittel in der Lebens- und Futtermittelmittelindustrie eingesetzt.^[32]

Für die fermentative Herstellung von PA wird meist ein Propionibakterium genutzt, im Vergleich zur petrochemischen ist die fermentative Herstellung aber aktuell nicht wirtschaftlich.^{[32][33]} Die Aufreinigung von PA nach der Fermentation ist weniger problematisch als bei LA, weil keine Oligomerisierung auftritt, deshalb wird in der vorliegenden Arbeit reine PA als Ausgangsstoff für die Reaktionen verwendet.

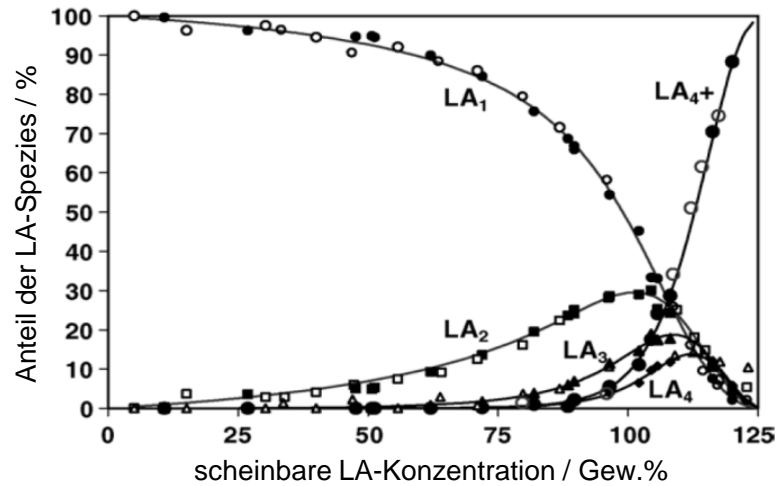


Abbildung 5.8: Gleichgewichtsanteil von LA-Monomer und Oligomeren in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Der Index gibt an, wie viele LA-Moleküle verestert sind. LA₁ steht also für das Monomer, LA₂ für das Dimer, LA₄₊ ist die Summe der Oligomere aus mehr als 4 LA-Monomeren. Modifiziert nach [31].

5.4 SBA-15

SBA-15 ist ein mesoporöses Siliciumdioxid mit geordnetem Porensystem und wird in der vorliegenden Arbeit als Träger verwendet werden. Die Synthese von SBA-15 kann, wie in Abb. 5.9 dargestellt, mit Hilfe eines organischen Templats erfolgen. Die geordnete Porenstruktur entsteht durch kooperative Selbstorganisation (englisch: cooperative self-assembly). Dabei bilden die organischen Templatmoleküle stäbchenförmige Mizellen. Durch säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse und Kondensation des Siliciumprecursors (z. B. Tetraethylorthosilicat) werden die Mizellen gewissermaßen eingeschlossen, sodass beim Entfernen des Templats definierte Poren freigelegt werden. Für eine ausführlichere Erklärung der Synthesemöglichkeiten sei auf das folgende Review verwiesen. [34]

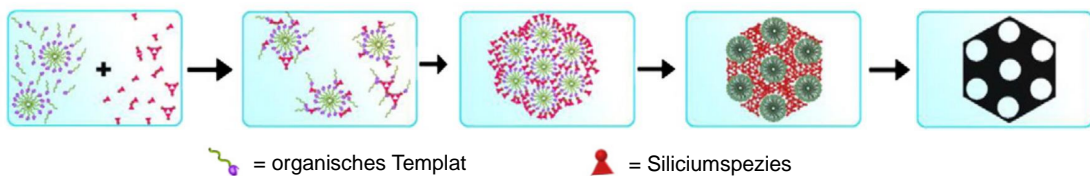


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der SBA-15-Synthese. Abbildung modifiziert nach [35].

Bei SBA-15 wird die Porenstruktur stark von der Temperatur beim Altern beeinflusst. Wie Abb. 5.10 zeigt, können so der Porendurchmesser, das Mikroporenvolumen und die Querverbindungen zwischen den Poren gezielt beeinflusst werden. Das in dieser Arbeit als Träger verwendete SBA-15 wurde bei 100 °C gealtert, die Porenstruktur sollte also ähnlich dem mittleren Bild in Abb. 5.10 sein. Die Mesoporen besitzen einen Durchmesser von 7-9 nm und sind miteinander verbunden. Außerdem sind entlang der Mesoporen auch Mikroporen entstanden, diese weisen ein Volumen von $0,1 \text{ mLg}^{-1}$ auf.

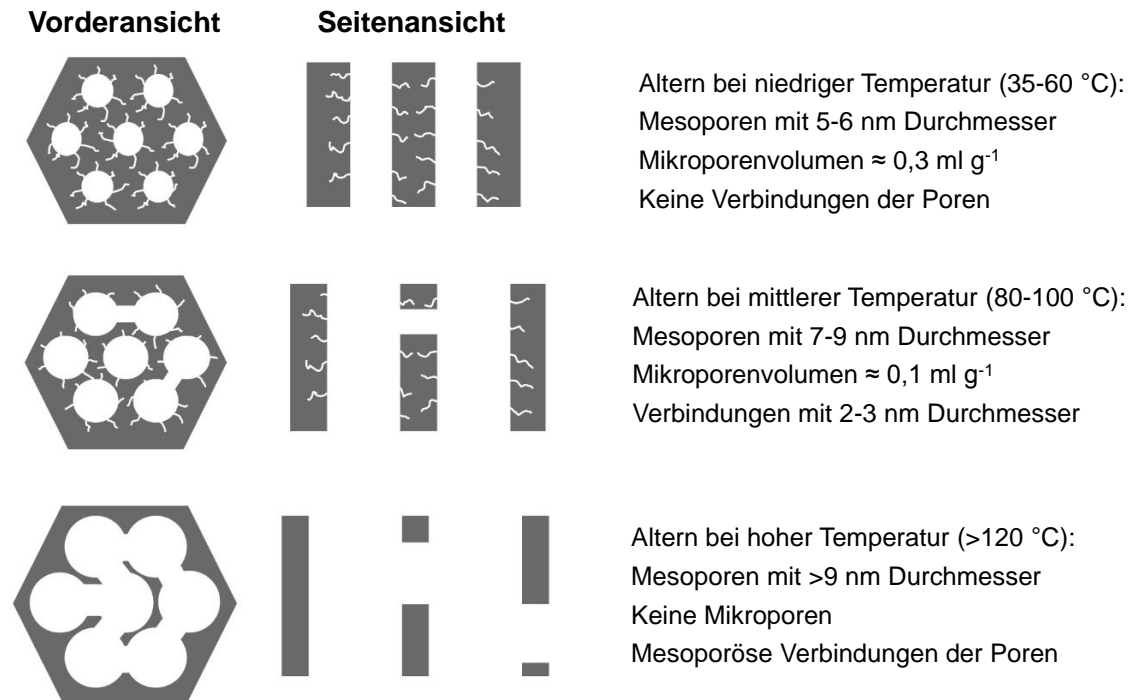


Abbildung 5.10: Einfluss der Alterungstemperatur auf die Porenstruktur von SBA-15. Abbildung modifiziert nach^[36].

5.5 Zeolithe

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate. Die Grundbausteine der Struktur sind SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder, welche über ein gemeinsames Sauerstoffatom eckenverknüpft sind. So ergeben sich verschiedene Gitterstrukturen, die sich u. a. in der Art der Poren und der Porengröße unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit werden der Zeolith ZSM-5 des Gittertyps Mobile Five (MFI) und der Zeolith Y des Typs Faujasit

(FAU) verwendet. Die Porensysteme dieser Zeolithe sind in Abb. 5.11 dargestellt. Die Poren im Zeolith ZSM-5 sind mit 0,51 - 0,56 nm kleiner als im Y-Zeolith (0,74 nm). Ein weiterer Unterschied ist, dass die Struktur des Y-Zeoliths Kavitäten beinhaltet, das sind große Hohlräume mit 1,3 nm Durchmesser.

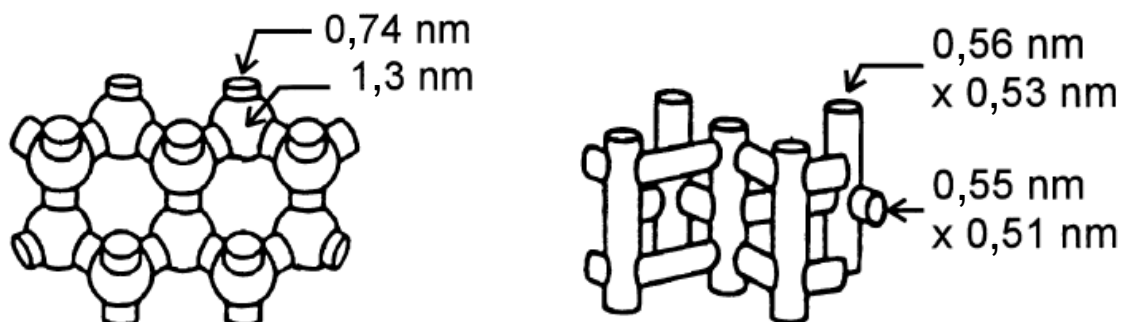


Abbildung 5.11: Darstellung der Porensysteme von Zeolith Y (links) und Zeolith ZSM-5 (rechts) mit Angabe der Porendurchmesser. Abbildung modifiziert nach^[37].

Durch den Einbau von dreiwertigem Aluminium entsteht eine negative Gerüstladung, die von Kationen ausgeglichen wird. Die Summenformel von Zeolithen lautet somit $A_{y/m}^{m+}[(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{AlO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$, wobei mit A die Kationen bezeichnet sind.^[37] Ist A^+ ein Proton, so handelt es sich um ein Brønsted-saures Zentrum. Im Fall eines Alkalimetalls liegt ein Lewis-saures Zentrum vor. Die Anzahl der sauren Zentren wird durch das Stoffmengenverhältnis von Si zu Al ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$) bestimmt - für jedes Aluminiumatom kann ein einwertiges Kation eingebaut werden.

Die Stärke der sauren Zentren hängt unter anderem vom Zeolithtyp, $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ und der Natur des Kations ab. Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung der Säurestärke ist die Adsorption von Kohlenstoffmonoxid und die anschließende Messung der Verschiebung der CO-Streckschwingung. Durch die Adsorption auf einem Lewis-sauren Zentrum verschiebt sich die Bande im IR-Spektrum zu höheren Wellenzahlen. Für den Zeolith ZSM-5 wurde dies von ZECCHINA et al. untersucht und folgende Reihenfolge der Alkalimetalle gefunden: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Die gemessenen Verschiebung korreliert also mit der Stärke des elektrischen Feldes der Kationen.^[38]

Weniger bekannt ist, dass in Zeolithen auch basische Zentren vorzufinden sind, nämlich die partiell negativ geladenen Sauerstoffatome des Gerüsts. Je nachdem wel-

che Zentren dominieren, wird auch von elektrophilen, amphoteren und nukleophilen Zeolithen gesprochen. Eine einfache Methode, um einen Zeolith einzuordnen, wurde von SANDERSON entwickelt.^[39] Hierbei muss lediglich die chemische Zusammensetzung des Zeoliths bestimmt werden. Mithilfe der Elektronegativitäten der Elemente X_i wird dann die Partialladung der im Gitter enthaltenen Sauerstoffatome δ_O nach den Formeln 5.1 und 5.2 berechnet, wobei x , y und m aus der Summenformel des Zeoliths stammen. Die Idee dabei ist, dass sich die unterschiedlichen Elektronegativitäten der einzelnen Elemente bei der Bildung des Zeoliths angleichen und letztendlich eine Durchschnittselektronegativität X_{int} für jedes Atom gilt. Für Elemente mit hoher ursprünglicher Elektronegativität wie Sauerstoff bedeutet das, dass die Partialladung δ_O negativ ist.

$$X_{\text{int}} = (X_A^{y/m} \cdot X_{\text{Si}}^x \cdot X_{\text{Al}}^y \cdot X_O^{2(x+y)})^{\frac{1}{y/m+x+y+2(x+y)}} \quad (5.1)$$

$$-\delta_O = \frac{X_{\text{int}} - X_O}{2,08 \cdot \sqrt{X_O}} \quad (5.2)$$

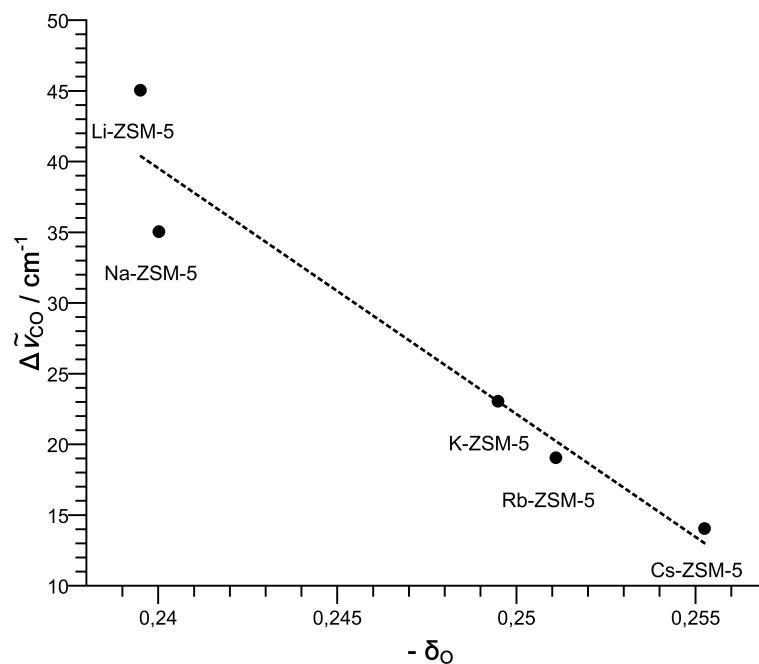


Abbildung 5.12: Korrelation zwischen der nach SANDERSON berechneten Sauerstoffpartialladung und der Verschiebung der CO-Schwingung in IR-Messungen. $\Delta\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ ist die Verschiebung der Schwingungswellenzahl nach Adsorption am Zeolith im Vergleich zu nicht adsorbiertem CO und wurde von ZECCHINA et al. gemessen.^[38]

Wenn $-\delta_O > 0,38$ ist, gilt der Zeolith als nukleophil, für $-\delta_O < 0,34$ als elektrophil und zwischen 0,34 und 0,38 als amphoter. $-\delta_O$ korreliert auch mit der gemessenen Verschiebung der IR-Schwingung von CO. Für das eben angesprochene Beispiel von Alkalimetall-ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen ist dies in Abb. 5.12 gezeigt. Zeolithe mit kleinerem $-\delta_O$ sind stärkere Elektrophile bzw. Lewis-Säuren.

5.5.1 Ammoniak in Zeolithen

In der vorliegenden Arbeit werden Zeolithe als Katalysatoren in der Amidierung von LA und in der Reaktion von PA zu PN verwendet. Dabei wird Ammoniak als Reaktand eingesetzt. Es ist bekannt, dass Ammoniak gemäß Abbildung 5.13 auf einer verbrückenden OH-Gruppe im Zeolith chemisorbiert. In dieser Säure-Base-Reaktion bildet sich die Ammoniumform des Zeoliths. Bei niedrigen Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite, wird die Temperatur erhöht findet die Desorption statt und das Brønsted-saure Zentrum wird wieder zugänglich.

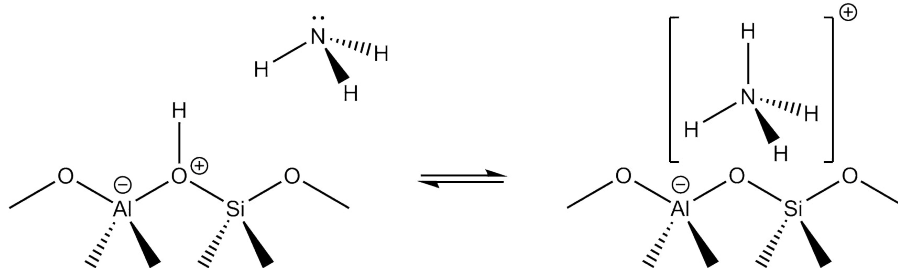


Abbildung 5.13: Gleichgewicht zwischen der freien verbrückenden OH-Gruppe im Zeolith und der Ammoniumform.^[1]

Eine entscheidende Frage ist nun: Kann die Amidierung von LA an den Brønsted-sauren Zentren ablaufen oder sind diese bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C quasi vollständig von Ammoniak besetzt? Im Ergebnis und Diskussionsteil werden hierzu Messungen durchgeführt und diskutiert. Es sei hier bereits vorweggenommen, dass keine freien Brønsted-sauren Zentren vorliegen, deshalb befasst sich dieses Kapitel ausführlich mit der Ammoniumform von Zeolithen.

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Wasserstoff und Stickstoff sind die N-H-Bindungen polarisiert und der Wasserstoff ist partiell positiv geladen.^{[40][41]} Ammoniumkationen koordinieren deshalb über Wasserstoffbrücken an Sauerstoffatome des Zeolithgitters. In Abb. 5.14 sind die mittels IR-Spektroskopie gefundenen Spezies dargestellt.^[42] Diese unterscheiden sich in der Anzahl der ausgebildeten Wasserstoffbrücken.

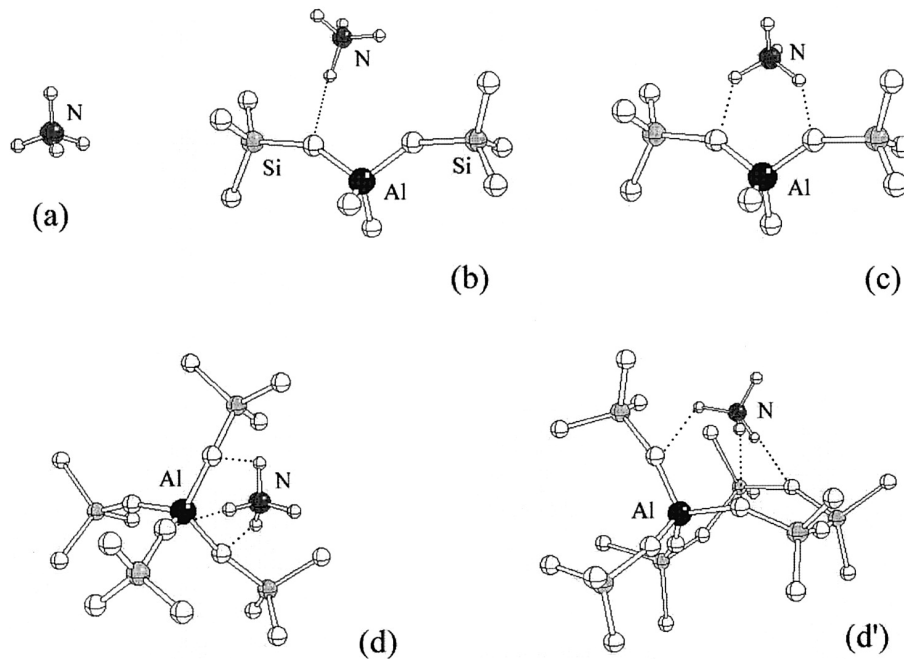


Abbildung 5.14: Freies und über Wasserstoffbrücken an ein Zeolithgerüst gebundenes Ammoniumion.^[42]

Im Zeolith Mordenit konnten IR-Banden von Spezies mit vier Wasserstoffbrücken detektiert werden, im NH_4 -ZSM-5 werden die über drei Wasserstoffbrücken gebundenen Ammoniumkationen (d) und (d') und das über zwei Wasserstoffbrücken gebundene Ammonium (c) gefunden. Im Zeolith NH_4 -Y dominieren die Spezies (d) und (d') welche drei Wasserstoffbrücken beinhalten. Die verbliebene freie N-H-Bindung zeigt von der Oberfläche der Superkäfige oder Sodalitkäfige weg und wird nicht von der gegenüberliegenden Gitterstruktur beeinträchtigt.^[42]

Kaum erforscht ist die Acidität der Ammoniumform der Zeolithe. PERRA et al. fanden bei IR-Messungen nach Adsorption von Kohlenstoffmonoxid eine Verschiebung der C-O- sowie der N-H-Schwingungswellenzahlen. Die Untersuchungen wurden am Zeolith NH_4 -Ferrierit durchgeführt. Dieser enthält hauptsächlich Ammoniumspezies mit drei H-Brücken zum Zeolithgerüst. Vorexperimente zeigten, dass die Ergebnisse auch auf andere Zeolithe übertragbar sind.^[43] Die Verschiebung in der N-H-Schwingung war 95 cm^{-1} , für die O-H-Schwingung werden in Brønsted-sauren Zeolithen üblicherweise Verschiebungen von etwa 300 cm^{-1} beobachtet. Ein Vergleich dieser Zahlen ist aber schwierig. Es handelt sich nämlich um unterschiedliche Bindungen. Somit ist es bislang nicht möglich, die Säurestärke der Ammoniumform von Zeolithen einzuordnen.

In den bislang vorgestellten IR-Messungen liegt das Stoffmengenverhältnis von Aluminium zu Stickstoff bei 1. Auf jeder sauren verbrückenden OH-Gruppe ist ein Ammoniak adsorbiert und zwar als Ammonium. Da während der Amidierung von LA jedoch kontinuierlich Ammoniak über den Zeolith strömt, können durchaus auch zusätzliche NH_3 -Moleküle adsorbieren.

TAKEUCHI et al. untersuchten für Zeolithe des Typs ZSM-5, wie zusätzliches Ammoniak adsorbiert.^[44] IR-Messungen zeigten, dass die basischen freien Elektronenpaare des Ammoniaks zu den sauren Ammoniumprotonen Wasserstoffbrücken ausbilden und sich eine Art Cluster bildet. Auch an den Lewis-sauren Kationen im Na-ZSM-5 und an Silanolgruppen können Ammoniakmoleküle adsorbieren. In Abb. 5.15 sind solche Situationen veranschaulicht.

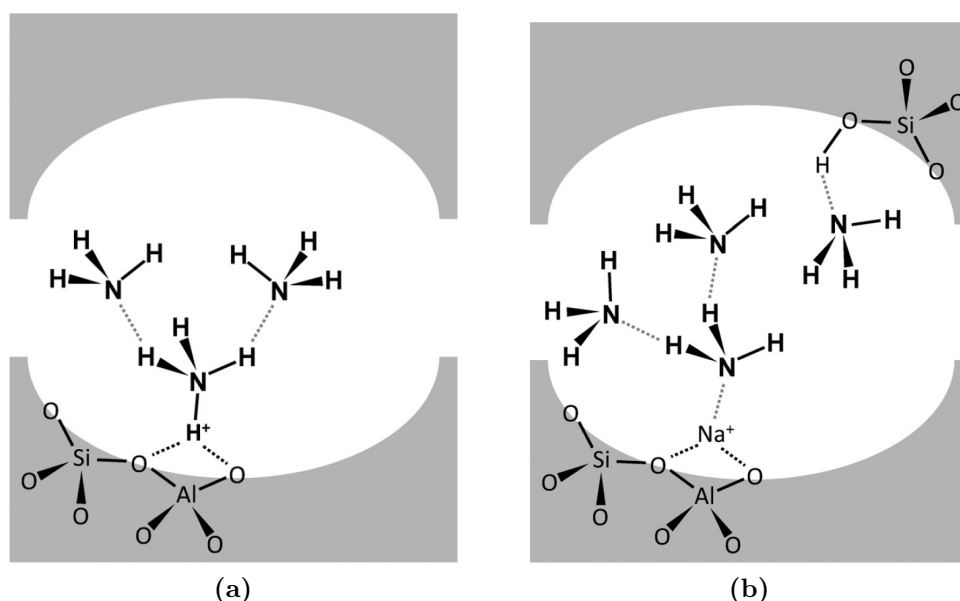


Abbildung 5.15: Veranschaulichung der Adsorption von Ammoniak in Zeolithen: (a) H-ZSM-5 und (b) Na-ZSM-5/Silanolgruppen.^[44]

Es ist allerdings zu beachten, dass es sich nicht um starre Cluster handelt, die über einen langen Zeitraum die gleiche Geometrie beibehalten. Treffender ist die Vorstellung eines sehr dynamischen Prozesses, in dem sich die Bindungswinkel ständig ändern und die beteiligten Moleküle die Plätze wechseln oder durch neu ankommende Ammoniak-Moleküle ersetzt werden. Experimentell wird das in Festkörper-NMR-Messungen mit Rotation um den magischen Winkel (MAS-NMR) deutlich. Aufgrund der größeren Wellenlänge der genutzten Strahlung ist eine geringere Zeitauflösung als im IR gegeben. Ammonium und Ammoniak wechseln während der Messung die

Plätze und Protonen werden austauscht. Über die Zeit der Messung gemittelt sind alle Protonen ununterscheidbar. Folglich wird für den H-ZSM-5 aus Abb. 5.15 (a) im ^1H -MAS-NMR bei Raumtemperatur genau ein Peak beobachtet.^[45]

Bei genauem Betrachten von Abbildung 5.15 (a) fällt auf, dass Ammonium mit nur einer Wasserstoffbrücke an den Zeolith gebunden ist. Das steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu der von ZECCHINA et al. gefundenen Struktur mit zwei bis drei H-Brücken zum Gitter (siehe Abb. 5.14). Der Widerspruch kann aber damit aufgelöst werden, dass wahrscheinlich H-Brücken zum Zeolith aufgegeben werden, falls ein anderer Partner eine bessere Stabilisierung der positiven Partialladung verspricht (wie hier das Ammoniak). Außerdem ist erneut zu beachten, dass es wie eben beschrieben nicht die eine stabile Struktur gibt, sondern viele unterschiedliche.

Die Desorption der an Silanolgruppen gebundenen Ammoniakmoleküle beginnt laut TAKEUCHI et al. bereits bei Raumtemperatur. Für die Desorption des Ammoniaks von Ammoniumionen sind etwa $150\text{ }^\circ\text{C}$ nötig, und die an Na^+ koordinierenden Ammoniakmoleküle desorbieren bei $200\text{ }^\circ\text{C}$.^[44] Unter den Reaktionsbedingungen der Amidierung bei $230\text{ }^\circ\text{C}$ könnte also ein Gleichgewicht zwischen freien Na^+ - bzw. NH_4^+ -Kationen und mit Ammoniak bedeckten Kationen vorliegen.

5.6 Amidierung von Carbonsäuren

Bei der Herstellung von ACN aus LA muss die Carbonsäuregruppe zum Nitril umgewandelt werden. Im ersten Schritt reagiert Ammoniak mit der Carbonsäuregruppe zum Amid. Diese direkte Amidierung von LA ist nicht literaturbekannt. Deshalb werden zunächst grundsätzliche Überlegungen zum Mechanismus angestellt, um so Katalysatoren mit geeigneten Eigenschaften auszuwählen. Die Reaktion einer Carbonsäure mit einem Amin läuft nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ab, der in Abb. 5.16 dargestellt ist.^[46] Hierbei reagiert die Carbonsäure als Elektrophil und Ammoniak als Nukleophil. Nach der Addition von Ammoniak bildet sich ein tetraedrisches Intermediat, welches durch die Eliminierung von Wasser zum Amid reagiert. Die Protonierungsstufen der Moleküle hängen vom pH-Wert ab. Saure Katalysatoren können genutzt werden, um die Carboxylgruppe elektrophiler zu machen und das tetraedrische Intermediat zu stabilisieren.

Ein Hauptproblem bei einer Amidierung in flüssiger Phase ist die Säure-Base-Reaktion, welche beim Mischen der Carbonsäure mit dem Amin abläuft;^[47] dabei wird das Amin protoniert und verliert somit seine Nukleophilie, während die Car-

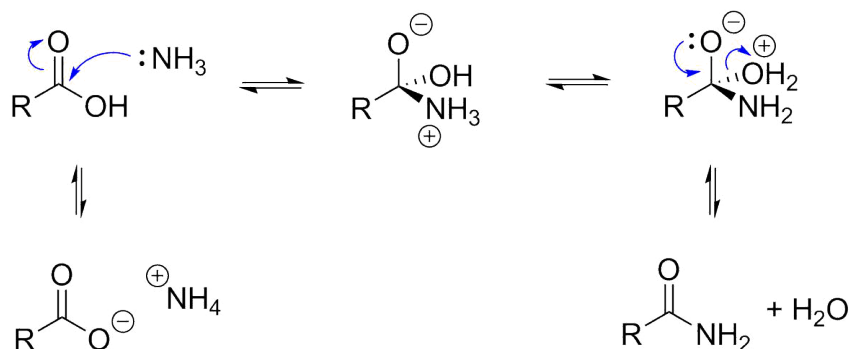


Abbildung 5.16: Reaktion einer Carbonsäure mit Ammoniak nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus.^[46]

bonsäure zum Carboxylat reagiert und somit weniger elektrophil ist. Diese Gleichgewichtsreaktion kann je nach Reaktanden und Lösungsmittel mehr oder weniger vollständig ablaufen. Mitunter wird das Proton komplett auf den Stickstoff übertragen, hierbei kann es auch zum Ausfallen des gebildeten Salzes aus der Lösung kommen. In anderen Fällen kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Ammonium und Carboxylat oder das Proton bleibt auf der Carbonsäure und bildet eine Wasserstoffbrücke zum Amin aus.^[48]

Um dieses Problem zu umgehen, kann die Carboxylgruppe zunächst mit einem Kupplungsreagenz umgesetzt werden. Im einfachsten Fall kann das zur Bildung des Säurechlorids oder Säureanhydrids führen. Diese Zwischenstufe kann keine Säure-Base-Reaktion mit dem anschließend zugegebenen Amin eingehen und reagiert im Normalfall auch schneller und vollständiger zum Amid. Mittlerweile sind hunderte solcher Reagenzien bekannt.^[49] Diese erlauben es, ein breites Spektrum an Substraten umzusetzen, oft schwierig ist die Synthese von sterisch gehinderten Amiden.^[50]

Das grundsätzliche Problem einer Amidierung mit Kupplungsreagenzien ist jedoch, dass diese stöchiometrisch zugegeben werden. Dies führt zu einer niedrigen Atomökonomie, zudem entsteht mehr Abfall, und die Reagenzien sind oft teuer oder giftig. Katalytische Amidierungen sind ein geeigneter Ansatz, um die genannten Nachteile zu vermeiden. Es gibt die Möglichkeit der homogenen, der heterogenen Katalyse und der Biokatalyse. In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Ansätze kurz erklärt und Vor- und Nachteile diskutiert werden. Es wird die Synthese von primären Amiden betrachtet.

Im Bereich der homogenen Katalyse sind zunächst Borkomplexe zu nennen. SHT-EINBERG gelang es 4-Nitrobenzoesäure zu 4-Nitrobenzamid umzusetzen.^{[51] [52]} Die

Carbonsäure wird in 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst, anschließend wird bei 175 °C über 10 h kontinuierlich Ammoniak in die Lösung eingeleitet. Neben dem Katalysator Borsäure muss auch das hygroskopische Polyethylenglycol zugegeben werden. Es wird eine Ausbeute von 93 % erreicht.^[52] Wie auch in vielen anderen Bor-katalysierten Amidierungen ist Wasser hinderlich und muss kontinuierlich entfernt werden. Dies liegt meist nicht an der Stabilität der Katalysatoren, vielmehr soll das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verlagert werden.^[47]

Eine weitere Möglichkeit ist die metall-katalysierte Amidierung, hierfür eignen sich besonders oxophile frühe Übergangsmetalle.^[47] TINNIS et al. verwendeten Titan(IV)-chlorid und Zirconium(IV)-chlorid. Insgesamt wird von neun Carbonsäuren berichtet die zum jeweiligen Amid umgesetzt werden können.^[53] Carbonsäureamide mit aromatischen Resten können mit über 90 % Ausbeute erhalten werden. Isobuttersäureamid und Trifluoressigsäureamid werden mit etwa 70 % Ausbeute erhalten. Als Ammoniakquelle werden drei Äquivalente Ammoniumcarbamat eingesetzt; dieses zerfällt beim Erhitzen in CO₂ und Ammoniak. Auch hier wird Wasser mithilfe eines Molekularsiebs kontinuierlich entfernt, um das Gleichgewicht zu den Produkten zu verschieben. Außerdem sind die Metallchlorid-Katalysatoren hydrolyseempfindlich.

Im Bereich der Biokatalyse eignen sich Amidasen, Proteasen und besonders Lipasen zur Umsetzung von Carbonsäuren zu Amiden.^[47] Zur letztgenannten Klasse gehört auch *Candida antarctica* Lipase B, welche LITJENS et al. verwendeten.^[54] In Tabelle 5.1 sind die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst, als Ammoniakquelle wird auch hier Ammoniumcarbamat eingesetzt (2,1 Äquivalente), Lösungsmittel ist getrocknetes Methylisobutylketon.

Tabelle 5.1: Lipase-katalysierte Amidierung verschiedener Carbonsäuren.^[54]

Carbonsäure	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
Ölsäure	35	72	94
Buttersäure	35	72	91
Phenyllessigsäure	60	120	87
2-Chlorpropionsäure	60	72	24

Für die ersten drei Substrate werden sehr gute Ausbeuten erzielt, deutlich weniger Produkt wird bei der Reaktion von 2-Chlorpropionsäure erhalten. Hier zeigt sich eine Besonderheit der enzymkatalysierten Amidierung: Einige Substanzen werden mit sehr hoher Selektivität umgesetzt, allerdings ist das Spektrum an Substraten oft eng begrenzt.^[47] Viele Carbonsäuren können daher mit dem gewählten Enzym

nicht zum gewünschten Produkt umgesetzt werden. Ein weiteres Defizit ist, dass die Reaktionszeiten mit 72 - 120 h vergleichsweise lang sind und somit geringe Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden (etwa $2,4 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ für Ölsäureamid). Ein Grund für die lange Reaktionszeit ist auch, dass sich aus Ammoniak und der Carbonsäure das Ammoniumcarboxylatsalz bildet und dieses im organischen Lösungsmittel schwerlöslich ist. Deshalb ist die Konzentration an gelösten Edukten während der Reaktion relativ gering, somit verläuft die Reaktion langsam. Ist das Lösungsmittel zu polar, so kann sich die Enzymkonformation und somit die Reaktionsgeschwindigkeit ändern.^[55]

TAKAHASHI et al. führten die Amidierung in der Gasphase an Zirconiumoxid in einem Festbettreaktor durch.^[56] Leider sind die Experimente ungenau beschrieben und werden kaum diskutiert. Statt Umsatz und Selektivität wird nur die Ausbeute angegeben. Da es jedoch keine vergleichbare Publikation gibt, werden die Ergebnisse von TAKAHASHI et al. hier trotzdem erwähnt und sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Mit Zirconiumoxid katalysierte Amidierung in der Gasphase.^[56]

	Reaktanden		Temperatur [°C]	Amid-Ausbeute [%]
1	Essigsäure	NH ₃ (Gas)	150	97
2	Essigsäure	NH ₃ (Gas)	100	0
3	Essigsäure	NH ₃ (Gas)	200	0
4	Propionsäure	NH ₃ (Gas)	150	88
5	Acrylsäure	NH ₃ (Gas)	150	0
6	Essigsäure	NH ₃ (in H ₂ O)	200	58
7	Propionsäure	NH ₃ (in H ₂ O)	150	33
8	Propionsäure	NH ₃ (in H ₂ O)	200	53
9	Cyclohexancarbonsäure	NH ₃ (in H ₂ O)	200	57

Bei den Einträgen 1 - 5 wurden die Carbonsäuren in Benzol gelöst und verdampft, Ammoniak wurde als Gas zudosiert. Bei 150 °C lag die Ausbeute an Essigsäure- und Propionsäureamid bei 97 % bzw. 88 %. Anhand der Essigsäure kann auch der Einfluss der Reaktionstemperatur ermessen werden (Einträge 1 - 3). Sowohl bei 100 °C als auch bei 200 °C wurde kein Amid gebildet, bei der höheren Temperatur lag dies an der Folgereaktion zu Acetonitril.

In der Tabelle an Position 5 aufgeführt ist die Amidierung von Acrylsäure, hierbei entstand kein Acrylamid. Dies wird mit dem Auftreten einer Polymerisation begründet und bestätigt somit die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur Amidierung von Acrylsäure (siehe Anhang).

Bei den Einträgen 6 - 9 wurde eine 28 Gew.-%-ige wässrige Ammoniaklösung mit der Carbonsäure gemischt und in den Reaktor geleitet. Es ist nicht zweifelsfrei beschrieben, in welchem Verhältnis die Reaktanden gemischt wurden und wie viel Wasser sich im Reaktor befindet. Möglicherweise liegt das Verhältnis $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{Säure}}$ bei 165 für Essig- und Cyclohexancarbonsäure und bei 82 für die Propionsäure. Aus welchen Gründen ein so riesiger Überschuss eingesetzt wurde, ist ebenfalls nicht beschrieben. Die Einträge 6 - 9 sind sehr interessant, da die Amidierung in Gegenwart von Wasser durchgeführt wurde. Dieses stammt aus der wässrigen Ammoniaklösung. Die Ausbeuten waren mit 33 - 58 % deutlich geringer als bei den Experimenten ohne Wasser.

5.7 Protonierung von Milchsäure und Decarboxylierung zu Acetaldehyd

Nachdem nun die Amidierung allgemein diskutiert wurde, soll noch kurz auf Besonderheiten bei LA eingegangen werden. Wie bereits angesprochen, kann die Reaktionsgeschwindigkeit der Amidierung von sauren Katalysatoren beschleunigt werden, das saure Zentrum des Katalysators wechselwirkt dabei mit der Carboxylgruppe. LA weist jedoch mit der Alkoholgruppe noch eine weitere funktionelle Gruppe auf. Es stellt sich deshalb die Frage, an welche Stelle im LA-Molekül der Lewis-saure Katalysator bindet bzw. wo die Protonierung stattfindet.

Von BERRUYER-PENAUD et al. durchgeführte Rechnungen zeigen, dass grundsätzlich alle drei Sauerstoffatome protoniert werden können.^[57] In Abb. 5.17 sind die optimierten Geometrien der dabei gebildeten Kationen dargestellt. Diese werden durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert. Die Gesamtenergie nimmt von Struktur **1** bis **4** zu; dies bedeutet, dass Struktur **1** am stabilsten ist und bevorzugt gebildet wird. Alle drei Sauerstoffatome sind hierbei an ein Wasserstoffatom gebunden, es wurde also der Carbonylsauerstoff der Carboxylgruppe protoniert. Das entstandene Kation ist mesomeriestabilisiert. Die positive Ladung ist über zwei Sauerstoffatome und dem Carboxyl-Kohlenstoffatom delokalisiert.

Bei den Strukturen **2** und **3** wurde LA an der Alkoholgruppe protoniert. Die beiden Strukturen unterscheiden sich in den intramolekularen Wasserstoffbrücken. Bei **2** wird eine H-Brücke zum Carbonyl-Sauerstoffatom ausgebildet, bei **3** hingegen zum Hydroxyl-Sauerstoffatom.

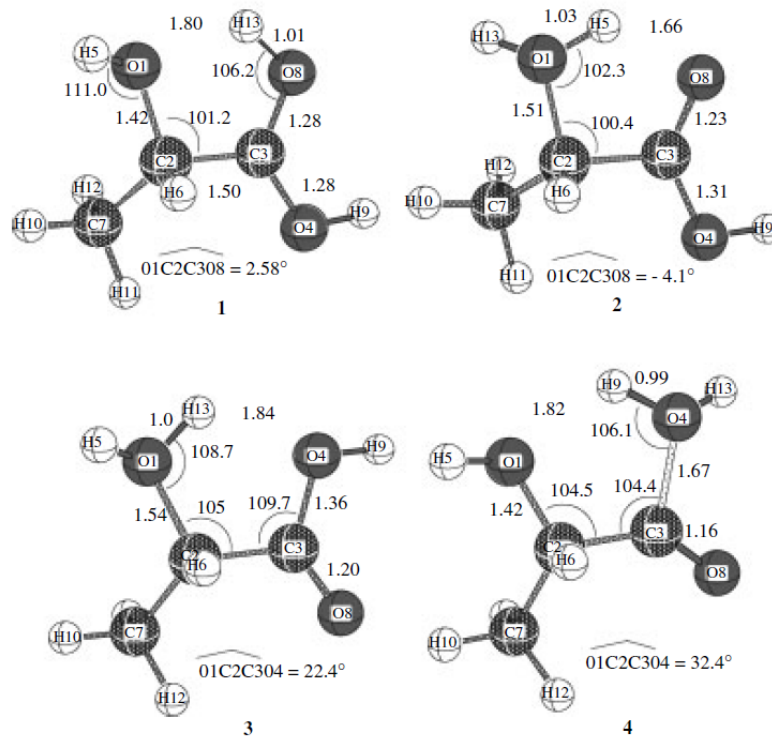


Abbildung 5.17: Mit MP2/6–31G* optimierte Geometrien von protonierter LA. Angaben für die Bindungslängen in Ångström, Winkel in Grad.^[57]

Auch die Struktur 4 in Abb. 5.17 ist von Interesse. Dieses Intermediat tritt im von MOK et al. vorgeschlagenen Mechanismus für die Decarboxylierung von LA auf (siehe Abb. 5.18).^[58] Im weiteren Verlauf des Mechanismus werden Wasser sowie Kohlenstoffmonoxid eliminiert, und Acetaldehyd entsteht.

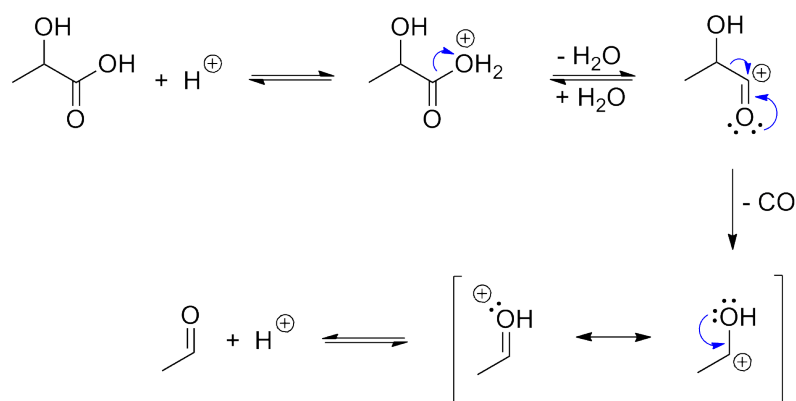


Abbildung 5.18: Mechanismus der säurekatalysierten Decarboxylierung von LA.^[58]

Acetaldehyd könnte somit als Nebenprodukt in der katalytischen Amidierung zu finden sein. Da der Carbonylsauerstoff aber eine höhere Basizität aufweist als die Hydroxylgruppe, wird dieser bevorzugt protoniert und Acetaldehyd sollte nur mit geringer Selektivität entstehen.

5.8 Dehydratisierung von Milchsäureamid an Lanthanphosphat

Die zweite Reaktion auf dem Weg von LA zu ACN ist die Dehydratisierung von LCM. Auch hierzu gibt es fast keine Literaturquellen. Die Ausnahme bildet ein im Jahr 1990 angemeldetes Patent. Dieses beschreibt die Herstellung von α, β -ungesättigten Nitrilen.^[59] Auch die Dehydratisierung von LCM wird von HONDA und TOKUNOH in diesem Patent beschrieben.

Hierbei wird eine 60 Gew.-%-ige wässrige LCM-Lösung verdampft und bei 350 °C mithilfe eines Lanthanphosphatkatalysators in Acrylamid und ACN umgesetzt. Die Zusammensetzung der Produkte bleibt jedoch unklar, da von einer ACN-Ausbeute von 86 % und gleichzeitig 87 % Selektivität zu Acrylamid berichtet wird. Dies ist mathematisch unmöglich.

Auch die Summenformel des Katalysators „La(HPO₄)₂“ ist merkwürdig. Hydrogenphosphat besitzt gewöhnlich eine zweifach negative Ladung, Lanthan kommt nur in der Oxidationsstufe +3 vor,^[60] die angegebene Summenformel ist somit nicht schlüssig. Weitere Informationen über den Katalysator wie die Ergebnisse einer Elementaranalyse oder ein Röntgendiffraktogramm wären enorm hilfreich, es werden jedoch überhaupt keine Ergebnisse von Charakterisierungen gezeigt.^[59]

Besser erforscht als die Dehydratisierung von LCM ist die Dehydratisierung von kurzkettigen aliphatischen Alkoholen an Lanthanphosphat. Dabei wurde auch die Beziehung zwischen Synthese, Eigenschaften und katalytischer Leistung untersucht. Lanthanphosphat besitzt wenige schwach basische Zentren und schwache bis mittelstarke saure Zentren. Oberflächen-(H_nPO₄)⁻³⁺ⁿ-Gruppen fungieren als Brønsted-saure Zentren, koordinativ ungesättigte Lanthankationen als Lewis-saure Zentren.^[61] Die Anzahl und Art der sauren Zentren kann durch die Synthese beeinflusst werden. Ein wichtiger Parameter ist hierbei das Stoffmengenverhältnis von Phosphor zu Lanthan (n_P/n_{La}). Wird bei der Synthese mehr Phosphat verwendet, so bilden sich auf der Oberfläche des Katalysators mehr Brønsted- und weniger Lewis-saure Zentren, da Lanthankationen vollständiger koordiniert werden.

RAMESH et al. setzten bei der Synthese unterschiedliche Mengen Phosphat ein: 0,5, 1, 1,5 und 2 Äquivalente Phosphat wurden verwendet.^[62] Als Phosphatquelle wurde $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ und nicht Phosphorsäure gewählt, da die Möglichkeit besteht, dass H_3PO_4 nach der Synthese auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert bleibt. Bei den katalytischen Experimenten zur Dehydratisierung von Ethanol stiegen sowohl der Umsatz als auch die Selektivität zu Ethen mit steigendem Phosphorgehalt an.^[62]

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst Lanthanphosphat-Katalysatoren in der Dehydratisierung von LCM erforscht. Außerdem werden amorphe Metalloxide getestet werden, besonders die Dehydratisierung der Alkoholgruppe wird sich als schwierig herausstellen, deshalb wird im nächsten Kapitel der Mechanismus für die Dehydratisierung von Alkoholen diskutiert.

5.9 Dehydratisierung von Alkoholen

Eliminierungsreaktionen gehören zu den aus mechanistischer Sicht am besten verstandenen Reaktionen in der heterogenen Katalyse.^[63] Der Grund hierfür ist, dass sich die in der homogenen Katalyse erlangten Erkenntnisse gut übertragen lassen. Grundsätzlich kann zwischen drei Mechanismen unterschieden werden: E_1 , $\text{E}_{1\text{cb}}$, und E_2 . Welcher Mechanismus abläuft, kann anhand der auftretenden Zwischenprodukte festgestellt werden; diese sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

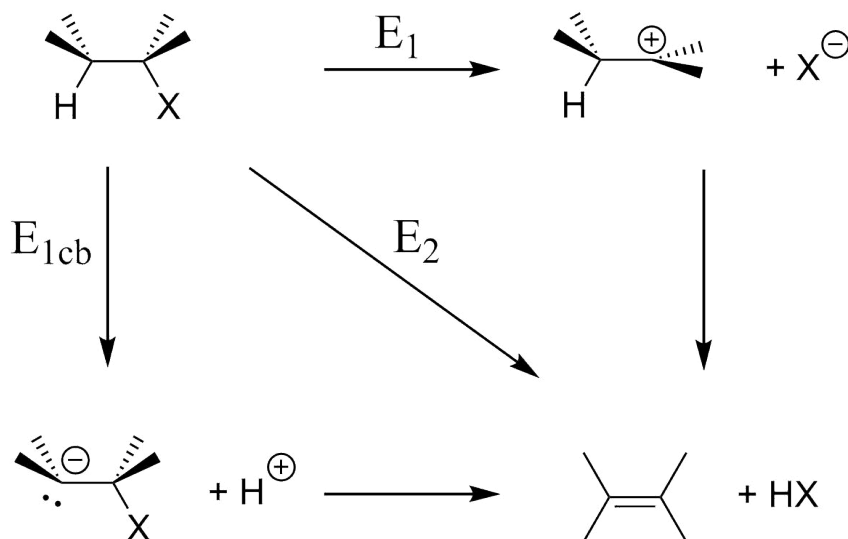


Abbildung 5.19: Grundlegende Mechanismen von Eliminierungsreaktionen.^[64]

Bei der E_1 -Reaktion wird zunächst die C-X-Bindung heterolytisch gebrochen, es entsteht ein Carbokation als Zwischenstufe. Durch die Eliminierung eines Protons wird in einem zweiten Schritt das Produkt gebildet. Der E_{1cb} -Mechanismus verläuft im Unterschied dazu über ein Carbanion, welches durch die Spaltung der C-H-Bindung gebildet wird. Die C-X-Bindung wird erst im zweiten Schritt gespalten. Beim E_2 -Mechanismus werden die C-X- sowie die C-H-Bindung konzertiert gebrochen, hierbei wird kein Zwischenprodukt gebildet.^[64]

Zwischen den Mechanismen lassen sich in der heterogenen Katalyse keine harten Grenzen ziehen, vielmehr sind die Übergänge fließend. Welcher Mechanismus auftritt, wird hauptsächlich vom Reaktand und dem verwendeten Katalysator bestimmt. Beim Reaktand spielen die Stärke der C-H- und der C-X-Bindung die entscheidende Rolle. Bei einer sehr schwachen C-H-Bindung dominiert der E_{1cb} -Mechanismus, ist hingegen die C-X-Bindung schwach, so läuft der E_1 -Mechanismus bevorzugt ab.^[65]

Katalysatoren, die bei Eliminierungsreaktionen verwendet werden, besitzen saure und basische Zentren. Starke saure Zentren unterstützen den E_1 -Mechanismus. An stark basischen Zentren kann die Reaktion über einen E_{1cb} -Mechanismus ablaufen. Für den E_2 -Mechanismus müssen die sauren und basischen Eigenschaften ausbalanciert sein.^[65]

Ist die Abgangsgruppe X eine Alkoholgruppe, so wird bei einer Eliminierung neben dem Alken auch Wasser gebildet, hier wird deshalb von einer Dehydratisierung gesprochen. Für die Dehydratisierung gelten ebenfalls die grundsätzlichen Eliminierungsmechanismen. Allerdings kann die Dehydratisierung auch über ein Ether-Zwischenprodukt ablaufen. In Abbildung 5.20 wird dies am Beispiel des Ethanols gezeigt. Der hier als Zwischenprodukt gebildete Diethylether wird außerdem bei der Reaktion von Ethanol zu Ethen als Nebenprodukt erhalten. So bildet sich an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von unter 280°C bevorzugt Diethylether, wird die Temperatur erhöht, verschieben sich die Selektivitäten zugunsten von Ethen.^[66]

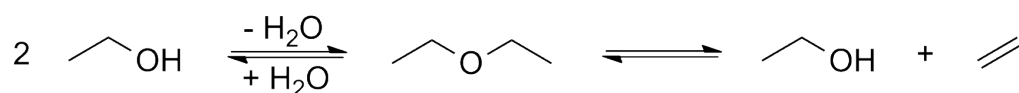


Abbildung 5.20: Bildung von Diethylether aus Ethanol und Folgereaktion zu Ethen.

Für die Dehydratisierung von Alkoholen werden oft amphotere Metalloxide verwendet. Da der ablaufende Mechanismus, wie eben beschrieben, durch die Säure- und Basenstärke des Katalysators mitbestimmt wird, ist es wichtig die Anzahl und Stärke der Zentren zu kennen.

Eine Methode zur Bestimmung der Säure- und Basenstärke ist die Mikrokalorimetrie. Ammoniak wird als Probemolekül für saure Zentren verwendet, CO₂ für basische Zentren. Die bei der Adsorption freiwerdende Wärme gibt Aufschluss über Stärke der sauren und basischen Zentren, über die insgesamt adsorbierte Menge kann die Anzahl der Zentren berechnet werden.

In Tabelle 5.3 sind Ergebnisse von Messungen verschiedener amphoterer Metalloxide von MINK et al. zusammengefasst.^[67] Tabelle 5.3 soll einen groben Überblick über saure und basische Eigenschaften geben. Es sei aber auch darauf hingewiesen, dass diese Werte nicht für alle Katalysatoren mit der angegebenen Summenformel gelten. Je nach Herstellungsverfahren können auch große Unterschiede auftreten. Außerdem kann nicht zwischen Lewis- und Brønsted-sauren Zentren unterschieden werden.

Tabelle 5.3: Durch Adsorption von CO₂ bei 296 K bzw. NH₃ bei 423 K bestimmte saure und basische Eigenschaften von Metalloxiden. Q_{initial} = Adsorptionswärme zu Beginn der Messung, Q_{mittel} = mittlere Adsorptionswärme $N_{\text{basisch/sauer}}$ = Zentrendichte.^[67]

	CO ₂ - Adsorption			NH ₃ - Adsorption		
	Q_{initial} [kJ mol ⁻¹]	Q_{mittel} [kJ mol ⁻¹]	N_{basisch} [nm ⁻²]	Q_{initial} [kJ mol ⁻¹]	Q_{mittel} [kJ mol ⁻¹]	N_{sauer} [nm ⁻²]
BeO	103	41	0,41	270	96	2,24
MgO	116	90	0,87	13	7	0,37
CaO	164	119	2,44	7	7	1,84
ZnO	132	103	1,75	150	40	5,43
Al ₂ O ₃	172	58	0,20	200	97	0,89
Ga ₂ O ₃	63	18	0,48	263	59	3,46
La ₂ O ₃	146	96	4,97	2	1	4,10
SiO ₂	0	0	0,83	4	3	0,83
TiO ₂	122	71	0,25	240	110	2,23
ZrO ₂	125	57	0,51	181	80	3,01
ThO ₂	118	85	1,77	20	11	4,43
Nb ₂ O ₅	64	6	0,17	150	87	2,29

Von Al_2O_3 existieren verschiedene Modifikationen, diese werden mit griechischen Buchstaben bezeichnet. Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, besitzt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $200 - 350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine große Oberfläche^[68] und wird deshalb häufig als Katalysator oder Träger verwendet. Auch über die Dehydratisierung von Alkoholen wird berichtet. Von KNÖZINGER wurde hierfür ein E_2 -Mechanismus vorgeschlagen^[66], allerdings beeinflussen auch die Struktur des Alkohols sowie die Reaktionsbedingungen den Mechanismus.^[69]

Ebenfalls seit vielen Jahrzehnten bekannt ist die Dehydratisierung von Alkoholen an Zinkoxid. Wie auch im Fall von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde von Dehydratisierungen verschiedener Alkohole wie z. B. Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 2-Methylpropan-1-ol, 1-Butanol und 2-Butanol berichtet.^[70] Tabelle 5.3 zeigt, dass beide Katalysatoren sowohl starke basische als auch starke saure Zentren aufweisen. Die Zentrendichte ist bei ZnO deutlich höher, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt jedoch typischerweise eine höhere spezifische Oberfläche.

Lanthanoxid besitzt von den aufgeführten Oxiden mit Abstand die meisten basischen Zentren pro nm^2 , auch die Basenstärke ist hoch. Es sind zwar auch saure Zentren vorhanden, deren Stärke ist allerdings sehr gering. Deshalb läuft die Dehydratisierung von 4-Methylpentan-2-ol an La_2O_3 über den $\text{E}_{1\text{cb}}$ -Mechanismus ab.^[71] Bei dieser Reaktion können zwei Regioisomere gebildet werden, nämlich 4-Methylpent-1-en und 4-Methylpent-2-en. Bei den Mechanismen E_1 und E_2 bildet sich bevorzugt das thermodynamisch etwas stabilere interne Alken. Der $\text{E}_{1\text{cb}}$ -Mechanismus führt hingegen zum 1-Alken, da das Proton in 1-Position etwas acider und sterisch leichter zugänglich ist. Am basischen La_2O_3 wird deshalb 4-Methylpent-1-en mit 80 % Selektivität gebildet.^[71]

Ebenfalls starke basische Zentren weisen die Erdalkalimetalloxide MgO und CaO auf, die sauren Zentren sind schwach, jedoch etwas stärker als bei La_2O_3 . Wie Tabelle 5.3 zeigt, hat Nioboxid wenige basische und viele saure Zentren. Außerdem ist aus der Literatur bekannt, dass Nb_2O_5 über viele Lewis-saure Zentren verfügt. In wässriger Umgebung werden diese üblicherweise in Brønsted-saure Zentren umgewandelt. Bei Nb_2O_5 hingegen wird davon berichtet, dass die Lewis-sauren Zentren teilweise erhalten bleiben.^[72]

5.10 Reaktion von Propionsäure zu Propionitril

Die bisherigen Abschnitte sollten helfen, die Reaktion von LA zu ACN besser zu verstehen. Der verbleibende Teil des Kapitels Stand des Wissens beschäftigt sich mit der Reaktion von PA zu ACN. Geplant ist, die Carbonsäure zunächst zum Nitril umzusetzen.

Die Nitrilbildung läuft über die Zwischenstufe des Amids. Die einzelnen Schritte des Mechanismus wurden in Abb. 5.16 bereits gezeigt und können durch Säuren katalysiert werden. Die folgende Dehydratisierung vom Amid zum Nitril wird ebenfalls von Säuren katalysiert, der Mechanismus ist in Abb. 5.21 dargestellt.^[46] Zunächst wird die Carbonylgruppe des Amids protoniert, das entstehende Kation ist mesomeriestabilisiert. Nach einem Protonentransfer wird Wasser eliminiert und in einem weiteren Schritt der Katalysator zurückgewonnen.

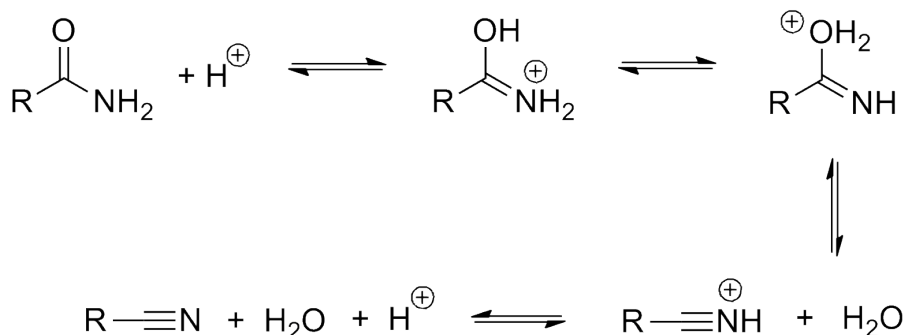


Abbildung 5.21: Mechanismus der säurekatalysierten Dehydratisierung von Amiden zu Nitrilen.^[46]

Zur Reaktion von PA zu PN ist in der Literatur nur eine Publikation von NAGAIAH et al. zu finden.^[73] Darin wurde PA mit 1 Äquivalent Ammoniak zu PN umgesetzt, die Reaktion wurde in der Gasphase an festen Katalysatoren durchgeführt. 10 verschiedene Katalysatoren wurden jeweils bei 300 °C, 350 °C und 400 °C getestet. In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse der vier besten Katalysatoren graphisch dargestellt. Es handelt sich hierbei ausschließlich um Zeolithkatalysatoren.

In der Reaktion waren Umsätze und Selektivitäten von über 90 % möglich. Der höchste Umsatz wurde mit H-Y erreicht, die höchste Selektivität mit H-Mordenit. Der Vergleich von Na-Y und H-Y bestätigt, dass die Reaktion säurekatalysiert ist, da mit der Brønsted-sauren H-Form höhere Umsätze erzielt wurden als mit der Natrium-Form. Außerdem war zu beobachten, dass der Umsatz mit steigender Tem-

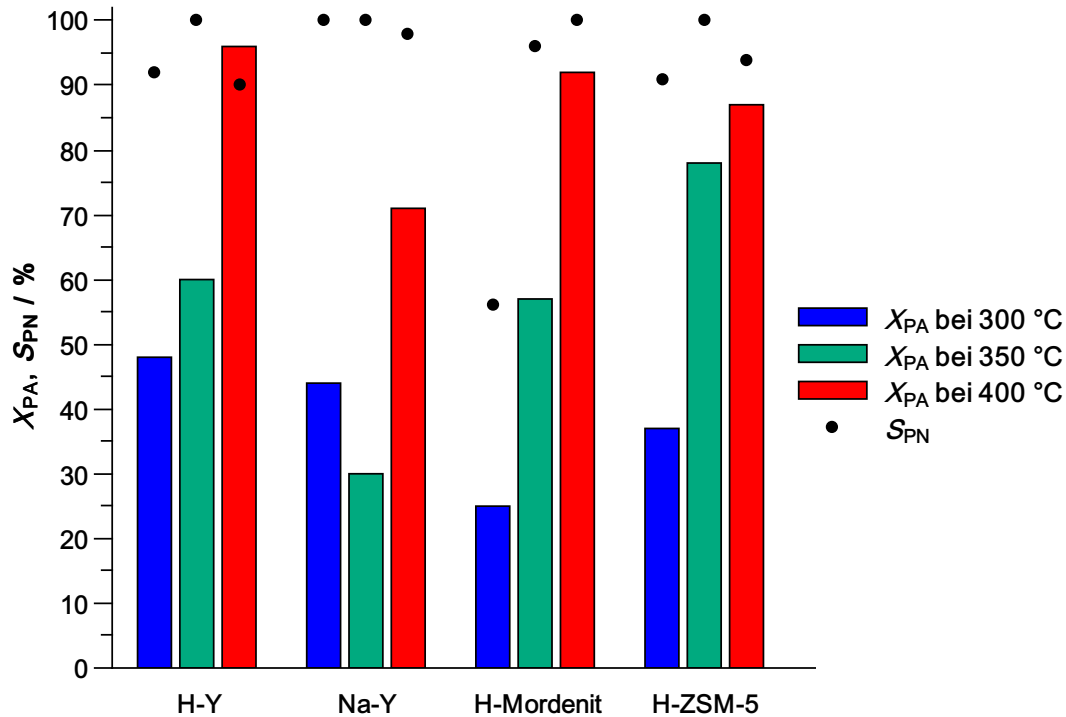


Abbildung 5.22: PA-Umsatz und PN-Selektivität mit vier Zeolithkatalysatoren bei $\tau = 2,4\text{ s}$, $\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{PA}} = 1$. Daten aus^[73].

peratur anstieg, die Selektivität zu PN ging allerdings bei einer Temperatur von 400 °C leicht zurück.

Die erhaltenen Ergebnisse werden in der Publikation von NAGAIH et al. nicht diskutiert, es fehlen auch wichtige Informationen zu Nebenprodukten, der Katalysator-Charakterisierung und -Desaktivierung. Dennoch wird diese Publikation als Startpunkt für die Forschung in der vorliegenden Arbeit dienen.

5.11 Dehydrierung von Propionitril zu Acrylnitril

Zu dieser Reaktion gibt es keine Fachliteratur, die über Patente hinausgeht. In diesem Abschnitt wird deshalb ein Patent aus dem Jahr 1970 diskutiert.^[74] Zinn(II)-oxid wurde als Katalysator verwendet, die berichtete ACN-Selektivität ist höher als in anderen Patenten über Edelmetall- und Chrom-basierte Katalysatoren. Außerdem können längere Laufzeiten realisiert werden.

Mit reinem SnO als Katalysator wird von einer ACN-Selektivität von 84% und einem Umsatz von 24% berichtet. Die Reaktion fand bei 530 °C in einem Festbettreaktor statt. Nebenprodukte waren Acetonitril, CO₂, HCN und Ethen.^[74]

Nach einigen Stunden Laufzeit gingen Umsatz und Selektivität zurück. Grund war die Reduktion von Sn^{II} zu elementarem Zinn. Durch eine Regenerierung mit Sauerstoff konnte die Leistung des Katalysators teilweise wiederhergestellt werden, Selektivität und Umsatz erreichten jedoch nicht die ursprünglichen Werte. Während des Regenerierens wurde Zinn nämlich nicht nur zu SnO oxidiert, sondern es bildete sich auch SnO_2 . Wie auch elementares Zinn, war SnO_2 weniger aktiv und selektiv in der Dehydrierung von PN.

Um die Desaktivierung zu verlangsamen, kann SnO auf einen Siliciumdioxid-Träger aufgebracht werden (etwa 3 - 5 Gew.% Sn). Hierfür wurden zwei Möglichkeiten vorgestellt. Eine Möglichkeit ist die Auffällung (englisch: deposition precipitation). Hierbei wurde ein Zinn(II)-halogenid mit einer Base (z. B. Ammoniak) auf dem Träger als schwerlösliches Hydroxid gefällt. Mit dem so hergestellten Katalysator wurde eine ACN-Selektivität von 88 % bei 27 % Umsatz erreicht. Die maximale Laufzeit war 30 h.

Bei der zweiten Synthese wurden die Silanolgruppen des Siliciumdioxids genutzt, um eine chemischen Bindung zwischen Zinn und dem Träger aufzubauen. Ein $\text{Sn}(\text{II})$ -halogenid und Siliciumdioxid wurden in einem organischen Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Base zugegeben. Nach einer Filtration wurde die thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Laut der Informationen im Patent läuft die in 5.23 dargestellte Reaktion ab.

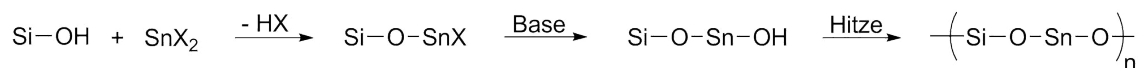


Abbildung 5.23: Reaktion von Silanolgruppen mit Zinn(II)-halogeniden auf der Oberfläche des Siliciumdioxids bei der Synthese von geträgerten SnO -Katalysatoren.^[74]

Aufgrund der starken Bindung zum Träger wurde Sn^{II} während der katalytischen Dehydrierung von PN nicht zu Sn^0 reduziert, und die Desaktivierung trat erst nach etwa 250 h auf. Die Regenerierung des Katalysators wurde in Luft bei 550 °C durchgeführt und resultierte in der vollständigen Wiederherstellung der Katalysatorleistung. Während der Regenerierung entstanden CO und CO_2 , ein Verkoken des Katalysators war also der Grund für die Desaktivierung. Der erreichte PN-Umsatz war mit 20 % niedriger als mit dem durch Auffällen hergestellten Katalysator, die ACN-Selektivität lag auch bei diesem Katalysator bei 88 %.

Zum Mechanismus der Dehydrierung von PN zu ACN gibt es keine Veröffentlichungen. Aus diesem Grund wird im nächsten Kapitel auf die Dehydrierung von Propan zu Propen eingegangen, um möglicherweise Parallelen hinsichtlich des Mechanismus zu ziehen.

5.12 Dehydrierung von Propan zu Propen

Großtechnisch werden in der Dehydrierung von Propan Chromoxid und Platinbasierte Katalysatoren verwendet.^[75] Zinn dient als Promotor in Platin-Katalysatoren und unterdrückt Hydrogenolysereaktionen und Isomerisierungen. Wegen der hohen Kosten von Platin und der Toxizität von Chromoxid wird an Alternativen wie Zirkoniumoxid-^[76] und Zinn-Katalysatoren geforscht.

In den von WANG et al. durchgeführten Versuchen wurden Zinn-, Chromoxid- und Platin-Katalysatoren verglichen.^[77] In Abb. 5.24 sind die Ergebnisse dargestellt, bei allen Katalysatoren wurde der Umsatz auf 30 bis 40 % eingestellt. Der Zinn-basierte Katalysator wurde durch Trockenimprägnierung (englisch: incipient wetness) von Siliciumdioxid mit SnCl_2 hergestellt.

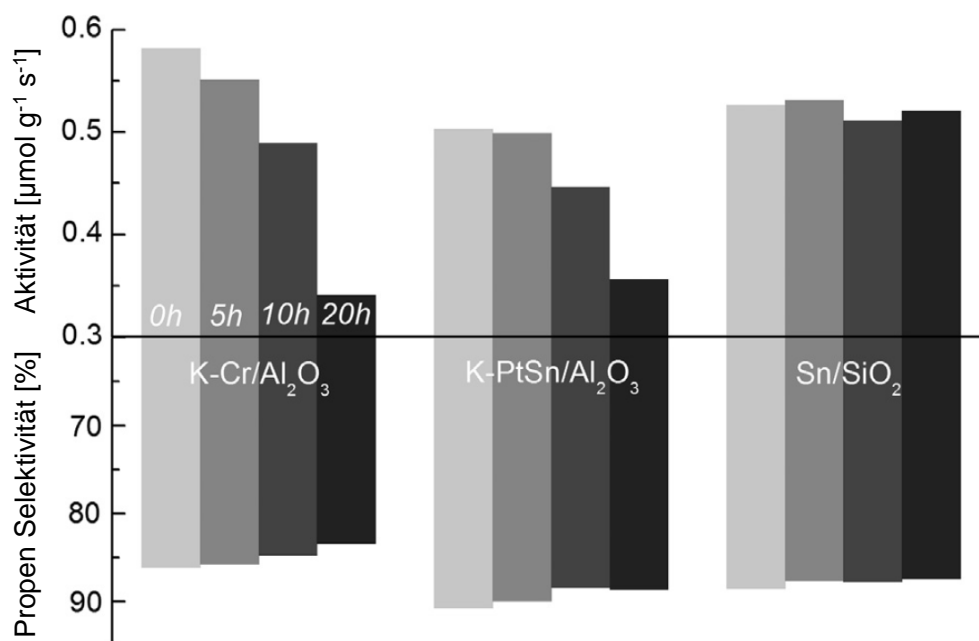


Abbildung 5.24: Vergleich der Katalysatoren K-Cr/ Al_2O_3 , K-PtSn/ Al_2O_3 und Sn/ SiO_2 in der Dehydrierung von Propan bei 600 °C.^[77]

Die Selektivität von K-PtSn/Al₂O₃ war etwas höher als bei Sn/SiO₂, an allen drei Katalysatoren lagen die Propen-Selektivitäten aber zwischen 80 und 90 %. Die Aktivität von Sn/SiO₂ war zu Beginn niedriger als bei K-Cr/Al₂O₃, blieb aber über eine längere Zeit auf hohem Niveau, während K-Cr/Al₂O₃ und K-PtSn/Al₂O₃ desaktivierten.

Dieser Vergleich zeigt, dass Zinn-basierte Katalysatoren auch in der Dehydrierung von Propan eine hohe Aktivität und Selektivität aufweisen. Verbindet man diese Erkenntnis mit dem im vorherigen Abschnitt 5.11 diskutierten Patent, so erscheinen Zinn-basierte Katalysatoren als die beste Wahl in der Dehydrierung von PN zu ACN. Dennoch wird auch ein Platin-Katalysator erforscht werden.

Als nächstes wird der Mechanismus der Dehydrierung von Propan diskutiert. Es muss festgestellt werden, dass sich die Aufklärung des Mechanismus schwierig gestaltet, da die Charakterisierung von SnO_x-Katalysatoren kompliziert ist. Die Bestimmung der Oxidationsstufe des Zinns ist schwierig, da Unterschiede in der Bindungsenergie der Elektronen bei Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen sehr klein sind und durch Wechselwirkungen mit dem Träger beeinflusst werden. Deshalb können Sn^{II} und Sn^{IV} in Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen normalerweise kaum unterschieden werden.^{[78][79]} Auch die üblichen Methoden zur Bestimmung der Dispersion von Metallen auf einem Träger sind nicht erfolgversprechend. In Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen ist der Kontrast von SnO_x zum Träger gering, Methoden zur Chemisorption sind nicht bekannt.

Die Probleme bei der Charakterisierung dürften ein Grund sein, warum unterschiedliche Vorschläge zum Mechanismus veröffentlicht wurden. Der in Abb. 5.25 gezeigte Mechanismus basiert auf einer freien Koordinationsstelle von Sn^{IV}, welches an der Oberfläche entstanden ist.^[80] Nach der Adsorption von Propan wird in einer β -Wasserstoffspaltung die C=C-Doppelbindung gebildet. Durch die Desorption von Wasserstoff wird im letzten Schritt das aktive Zentrum zurückgebildet.

Ein anderer Vorschlag zum Mechanismus der Dehydrierung ist in Abb. 5.26 abgebildet. Hier werden polymere Sn²⁺-Spezies als aktive Zentren angesehen.^[81] Wie die Dehydrierung im Detail abläuft, wird nicht beschrieben. Mit Nickel als Promotor blieb der Katalysator über einen längeren Zeitraum aktiv. Es bildete sich eine Nickel-Zinn-Legierung, wodurch vermutlich die Desorption von Wasserstoff erleichtert wurde und verhindert wurde, dass aktive Zentren von Wasserstoff zu inaktivem Sn⁰ reduziert werden.

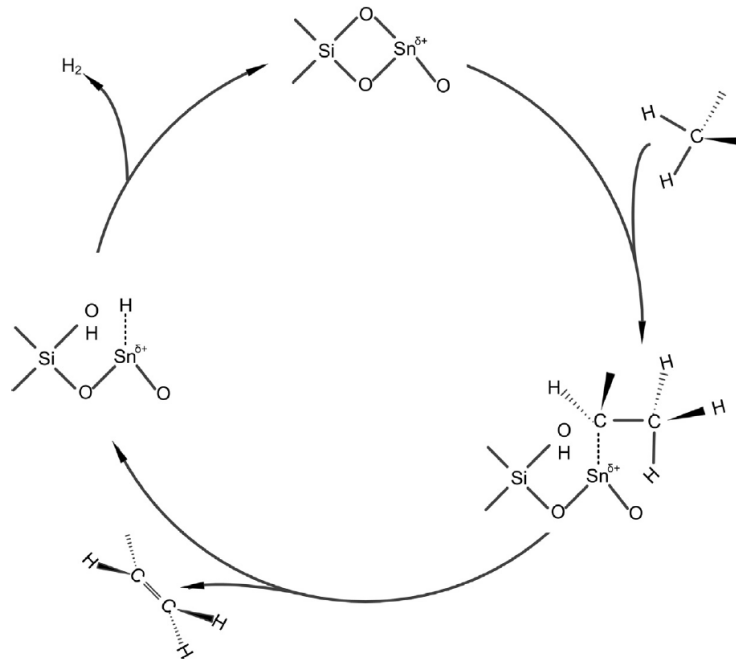


Abbildung 5.25: Vorgeschlagener Mechanismus zur Dehydrierung von Propan mit Sn^{IV} . [80]

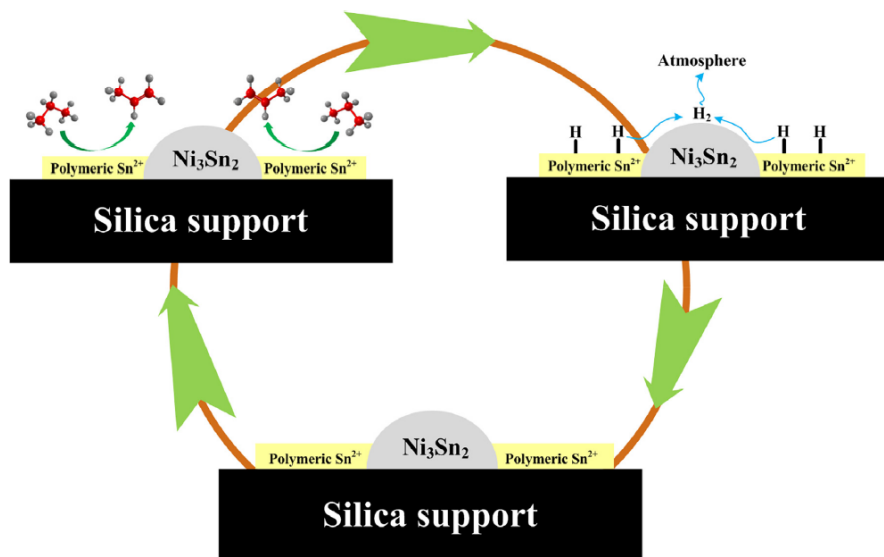


Abbildung 5.26: Dehydrierung von Propan katalysiert durch polymere Sn^{2+} -Spezies. [81]

Experimentelle Durchführung

6.1 Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sowie der jeweilige Hersteller und die Reinheit sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Tabelle 6.1: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalienname	Hersteller / Reinheit
γ -Aluminiumoxid	Saint-Gobain / 99,9 %
Ammoniak	Westfalen / 99,98 %
Ammoniak (25 Gew.% wässrige Lösung)	Scharr / chem. rein
Ammoniumnitrat	Merck / ≥ 95 %
2-Butanon	Alfa Aesar / $\geq 99,5$ %
Essigsäure	Merck / 100 %
Essigsäureanhydrid	Sigma-Aldrich / 99,5 %
Ethanol	Sigma-Aldrich / 99,8 %
Harnstoff	Honeywell
Hydrochinon	Sigma-Aldrich / $> 99,5$ %
Kaliumbromid	Merck / zur IR-Spektroskopie
Kaliumnitrat	Sigma-Aldrich / ≥ 99 %
Lactonitril	Aldrich / ≥ 98 %
Lanthannitrat-Hexahydrat	Merck / > 96 %
Lithiumnitrat	Sigma-Aldrich / ≥ 99 %
Magnesiumoxid	J.T. Baker Chemicals / 96 %
(S)-Milchsäure (80 Gew.%, wässrig)	PURAC / Lebensmittelstandard
(S)-Milchsäureamid	Sigma-Aldrich / > 97 %

Niob(V)-oxid	Alfa Aesar / >99,9 %
Phenothiazin	Sigma-Aldrich / >98 %
Phosphorsäure 85 %	Merck / zur Analyse
Pluronic P123 85 %	Sigma-Aldrich
Propionitril	Sigma-Aldrich / ≥ 99 %
Propionsäure	Sigma-Aldrich / $\geq 99,5$ %
Salzsäure 37 Gew. %	Scharr/ chem. rein
Schwefelsäure 96 Gew. %	Scharr/ chem. rein
Siliciumdioxid (Davisil Grade 636)	Sigma-Aldrich / ≥ 99 %
n-Tetradecan	Sigma-Aldrich / >99 %
Tetraethylorthosilicat	Merck / zur Analyse
Toluol	Sigma-Aldrich / 99,8 %
Zeolith H-Y _{EFAL}	Tosoh Corporation, LOT Nr. 33UA4701B
Zeolith H-ZSM-5-25	Chemie Uetikon PZ-2/50
Zeolith Na-Y	Strem Chemicals, LOT Nr. 148960
Zeolith Na-ZSM-5-20	Hydrothermalsynthese ^[82]
Zeolith Na-ZSM-5-38	Hydrothermalsynthese ^[82]
Zeolith 0,8 Pt/H,Na-Y	Institut für Technische Chemie ^[83]
Zinkoxid	Fluka / >99 %
Zinn(II)-oxid	Alfa-Aesar / $\geq 99,9$ %
Zinn(II)-acetylacetonat	Sigma-Aldrich / 99,9 %
Zinn(II)-chlorid-Dihydrat	Merck

6.2 Darstellung und Benennung der Katalysatoren

Die in Tabelle 6.1 aufgeführten Zeolithe Na-Y, Na-ZSM-5-20 und Na-ZSM-5-38 wurden durch Ionenaustausch modifiziert. Der Ionenaustausch mit Lithium und Kalium erfolgte, indem die Na-Form des Zeoliths in einer 1 M wässrigen Lösung LiNO₃ bzw. KNO₃ für mindestens 5 h bei 80 °C gerührt wurden. Pro 1 g Zeolith wurden 40 mL Salzlösung verwendet. Die Zeolithe wurden filtriert und die Prozedur wiederholt (insgesamt 4 mal). Bei der letzten Filtration wurde mit demineralisiertem Wasser so lange gewaschen, bis im Filtrat mittels Schnelltest (Quantofix, Macherey-Nagel) kein Nitrat mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurden die Zeolithe bei 80 °C über Nacht getrocknet und bei 550 °C in Luft kalziniert (Heizrate 5 °C min⁻¹). H-

ZSM-5-20 wurde durch dreimaliges Verwenden einer 1 M wässrigen NH_4NO_3 -Lösung erhalten.

Um das Entstehen von Extra-Gerüst-Aluminium zu vermeiden, wurden zur Herstellung von NH_4 -ZSM-5-20, NH_4 -ZSM-5-38 und NH_4 -Y zunächst weniger konzentrierte Lösungen verwendet. Die Konzentration der NH_4NO_3 -Lösung bei den vier Austauschschritten war 0,2 M; 0,2 M; 0,5 M und 1 M. Das Trocknen fand bei 110 °C statt und dauerte mehr als 2 Tage. Es wurde nicht kalziniert.

Silicalit-1 wurde nach^[84] hydrothermal synthetisiert. Die Benennung der Zeolithe ist wie folgt: Die Art des Kations steht ganz vorn und wird mit einem Bindestrich von dem Buchstabencode des Zeolithtyps getrennt. Nach einem weiteren Bindestrich steht im Fall der ZSM-5-Zeolithe das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$. Der Zeolith K-ZSM-5-20 ist also ein Kalium-ausgetauschter ZSM-5-Zeolith mit $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 20$.

SBA-15 wurde nach^[85] synthetisiert. Zunächst wurden 26,00 g Pluronic P123 und 92,94 g Salzsäure (37 Gew.%) bei 35 °C in 779,9 g demineralisiertem Wasser gelöst. Nach 8 h wurden 51,99 g Tetraethylorthosilicat unter Rühren zugetropft. Das Rühren wurde bei 35 °C für 24 h fortgesetzt. Anschließend wurde die Mischung in Edelstahlautoklaven mit PTFE-Einsatz (Volumen: 130 mL) überführt und für 24 h bei 100 °C gealtert. Das weiße Pulver wurde filtriert und chloridfrei gewaschen. Das Templat P123 wurde in einer 24 h dauernden Soxhlet-Extraktion mit 200 mL Ethanol und 10 mL Salzsäure (37 Gew.%) entfernt. Das erhaltene Produkt wurde für 24 h bei 80 °C getrocknet.

Das Aufpfropfen von $\text{Sn}(\text{acac})_2$ wurde analog zum Aufpfropfen von $\text{Mn}(\text{acac})_2$ in der Literatur^[86] durchgeführt. Um das in den Poren gebundene Wasser zu entfernen, wurden etwa 10 g Träger zunächst in 20 mL wasserfreiem Toluol suspendiert und für etwa 5 h unter Stickstoffatmosphäre bei 110 °C gerührt. Zinn(II)-acetylacetonat (1,3 g) wurde in 3 mL wasserfreiem Toluol gelöst und zur Suspension zugetropft. Das Rühren wurde für weitere 8 h bei 110 °C fortgesetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert und mit Toluol gewaschen. Das Produkt wurde für 24 h bei 110 °C getrocknet und in Stickstoff für 2 h bei 500 °C thermisch behandelt (Heizrate: 2 °C).

Für das Auffällen wurden Zinn(II)-chlorid-Dihydrat (0,95 g) und Harnstoff (1,26 g) in 420 mL demineralisiertem Wasser gelöst und gerührt. Nach Zugabe des Trägers (10 g) wurde die Suspension langsam auf 95 °C erhitzt. Nachdem der pH-Wert von 3 auf 7 gestiegen war, wurde das Rühren für weitere 4 h fortgesetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat

chloridfrei war. Das Produkt wurde für 24 h bei 110 °C getrocknet und in Stickstoff für 2 h bei 500 °C thermisch behandelt (Heizrate: 2 °C). Die Synthese von SBA-15 sowie das Aufpfropfen und Auffällen wurden von Markus Öttinger durchgeführt.

Die Benennung der Zinn-Katalysatoren ist wie folgt: Ganz vorn steht der Zinnanteil in Gew.%, dann folgt Sn für Zinn und die Synthesemethode: d für Auffällen (englisch: **d**eposition **p**recipitation), g für Aufpfropfen (englisch: **g**rafting). Nach einem weiteren Bindestrich folgt der Träger, entweder SiO₂ für amorphes Siliciumdioxid oder SBA-15 für den mesoporösen SBA-15-Träger. Der Katalysator 5,4-Sn-d-SiO₂ ist also ein mit 5,4 Gew.% Zinn beladenes amorphes Siliciumdioxid, die Aufbringung von Zinn erfolgte durch Auffällen.

Zur Herstellung der physikalischen Mischung von Zinn(II)-oxid und Siliciumdioxid wurden die Pulver gemischt und fein gemörsert.

Die Synthese der LaPO₄-Katalysatoren wurde nach^[62] von Svenja Moors durchgeführt.

Für die katalytischen Experimente wurden alle Katalysatoren zu größeren Partikeln mit 200 - 315 µm Durchmesser verarbeitet. Hierfür wurden die Pulver bei 30 - 40 MPa gepresst. Die so erhaltenen Presslinge wurden dann zerstoßen und durch Sieben fraktioniert.

6.3 Charakterisierung der Katalysatoren

6.3.1 Optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)

Die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren wurden durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES; Firma Varian) untersucht. Dazu wurden ca. 0,05 bis 0,10 g der Probe mit einem Gemisch aus 3 mL Flusssäure (10 Gew.% HF in Wasser) und 6 mL Königswasser gemischt und in einer Mikrowelle aufgeschlossen. Anschließend wurde auf 250 mL mit zweifach destilliertem Wasser aufgefüllt und die Lösung vermessen. Die Messungen wurden von Heike Fingerle durchgeführt.

6.3.2 Stickstoff-Physisorption

Die Stickstoff-Physisorption wurde mit dem Gerät Autosorb IIIb der Firma Quantachrome durchgeführt. Zur Vermessung der Adsorptions- und Desorptionsisotherme wurden etwa 0,1 g der Probe in die Messzelle gegeben und im Vakuum für 16 h

entgast. Die Temperatur beim Entgasen lag für die in der Amidierung verwendeten Katalysatoren bei 230 °C, die restlichen Katalysatoren wurden bei 350 °C ausgeheizt.

Anschließend wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C temperiert und statisch volumetrisch mit Stickstoff beladen. Dabei wurde der relative Druck p/p_0 in der Messzelle aufgezeichnet. Nach Abschluss der Messung wurde die Masse der entgasten Probe ausgewogen. Die spezifische Oberfläche S_{BET} wurde per Mehrpunktisotherme nach Brunauer, Emmet und Teller (BET) bestimmt. Das Mikroporenvolumen wurde mit der t-plot-Methode berechnet. Die Porengrößenverteilung der Mesoporen wurde mit der BJH-Methode durch Analyse der Desorptionsisotherme erhalten. Die Physisorptions-Experimente wurde von Dorothea Häussermann, Ann-Katrin Beurer, Joachim Hildebrand, Marvin Stoll und Moritz Heuchel durchgeführt.

6.3.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die pulverförmigen Proben wurden mit Cu-K_α -Strahlung bei einer Anregungsspannung von 40 kV und einer Stromstärke von 30 mA im Diffraktometer *axs-D8-advance* der Firma Bruker vermessen. Das Diffraktogramm wurde in einem Winkelbereich von $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,016^\circ$ und einer Schrittdauer von 0,2 s aufgezeichnet.

Die mesoporösen Materialien wurden im Bereich zwischen $0,6^\circ \leq 2\theta \leq 3^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,015^\circ$ und einer Schrittdauer von 10 s mit einem Szintillationszähler-Detektor gemessen.

6.3.4 Temperatur-programmierte Desorption von Ammoniak (NH_3 -TPD)

Zunächst wurden 150 mg der Probe (Korngröße von 200 - 315 μm) bei 350 °C für 2 h entgast (Aufheizen mit 2 °Cmin^{-1}). Die Messzelle wurde anschließend auf 120 °C gekühlt und bei dieser Temperatur für 1 h mit NH_3 beladen, danach wurde für 1,5 h mit Helium gespült. Die TPD-Profile wurden durch Aufheizen mit 10 °Cmin^{-1} zwischen 120 und 750 °C aufgenommen. Die Messungen wurden von Robin Himmelmann durchgeführt.

6.3.5 Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Elementaranalyse (CHN)

Der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgehalt der Proben wurde mit dem Gerät Vario El analysiert. Die Probe wurde bei 950 °C in Luft verbrannt, die dabei entstandenen Gase wurden mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Die Messungen wurden von Barbara Gehring durchgeführt.

6.3.6 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die Zeolithe wurden mittels ^{27}Al -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die Proben zunächst für 12 h über einer gesättigten $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Lösung gelagert und in einen Rotor mit 4 mm Durchmesser eingefüllt. Die Spektren wurden an einem Bruker Avance III 400WB Spektrometer bei der Resonanzfrequenz 104,3 MHz und einer Rotationsfrequenz von 8 kHz nach einem Anregungsimpuls von $<\pi/8$ aufgenommen. Die Wiederholzeit zwischen den Scans lag bei 0,5 s. Die Messungen wurden von Swen Lang durchgeführt.

6.3.7 Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden in CDCl_3 gelöst, ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an den Spektrometern Avance 300 und Avance 500 der Firma Bruker von Sascha Wegner bei 25 °C aufgenommen.

6.3.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die pulverförmigen Proben wurden auf einem Probenträger aufgebracht und mit einer extrem dünnen Schicht Gold überzogen, hierfür wurde das Gerät K550 von Emitech verwendet. Die Messungen wurden an einem Cambridge Cam Scan 44 bei einer Anregungsspannung von 15 kV durchgeführt.

6.3.9 Temperatur-programmierte Reduktion (TPR)

Zunächst wurden 200 mg der Probe (Korngröße von 200 - 315 μm) bei 200 °C für 2 h in Helium entgast (Aufheizen mit 5 °C min^{-1}). Anschließend wurde die Probe auf 50 °C gekühlt und das Gasgemisch auf 5 Vol.% H_2 in N_2 gewechselt. Die Messung erfolgte zwischen 60 °C und 1100 °C mit einer Rampe von 10 °C min^{-1} . Die Messungen

wurden von Robin Himmelmann durchgeführt. Die erhaltenen Rohdaten wurden mit dem Programm Origin 9 ausgewertet, dabei wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt, und die Kurven wurden geglättet.

6.3.10 Infrarotspektroskopie (IR)

Etwa 1 mg Probe und 110 mg Kaliumbromid wurden gemischt und fein zermahlen. Anschließend wurde eine runde Tablette mit 1 cm Durchmesser gepresst. Diese Tablette wurde im Probenhalter fixiert und mit einem Nicolet 6700 FT-IR-Spektrometer im Transmissionsaufbau vermessen.

Die Messung von $\text{Sn}(\text{acac})_2$ erfolgte am gleichen Spektrometer im ATR-Aufbau (ATR = attenuated total reflection, abgeschwächte Totalreflexion).

6.3.11 Raman-Spektroskopie

Die pulverförmigen Katalysatorproben wurden mit einem Ventana-532-Raman-Spektrometer (Firma: Ocean Optics) untersucht. Dabei lag die Anregungswellenlänge des Diodenlasers (Firma: Ocean Optics) bei 532 nm, die Integrationszeit lag bei 10 ms.

6.4 Durchführung von Experimenten an der Strömungsapparatur

6.4.1 Umsetzung von Milchsäure zu Milchsäureamid

Zunächst wurde eine 80 Gew.% wässrige LA-Lösung mit zweifach destilliertem Wasser auf eine Konzentration von 20 Gew.% verdünnt und mindestens 7 Tage bei 80 °C erhitzt. Mit dieser Vorgehensweise wurde sichergestellt, dass ausschließlich LA-Monomere und keine Oligomere in der Lösung enthalten sind.^[58] Aufgrund des ständigen Erwärmens der LA-Lösung zur Hydrolyse war es nicht möglich, die Konzentration für alle Experimente konstant zu halten. Deshalb wurden LA-Lösungen in Konzentrationen zwischen 19,88 und 20,18 Gew.% verwendet. Durch Titration der Lösung mit $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ Natronlauge wurde die exakte Konzentration der Lösung bestimmt. Der Verlauf der Titration wurde mithilfe einer pH-Elektrode (IoLine, Firma Schott Instruments) verfolgt. Die Aufnahme und Auswertung der Titrationskurve erfolgte automatisiert mit dem Titrator (TitroLine Alpha Plus; Firma SI Analytics).

Die für die Amidierung verwendete Strömungsapparatur ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Mithilfe einer Spritzenpumpe (Havard Apparatus Elite) wurden $25 \mu\text{L min}^{-1}$ der 20 Gew.% wässrigen LA-Lösung in eine Kapillare gepumpt. Die Kapillare (Valco) hatte einen Innendurchmesser von 0,75 mm und bestand aus dem Polymer Polyetheretherketon. Mithilfe einer Wasserkühlung wurde die LA-Lösung auf 19°C gekühlt und direkt danach bei 230°C verdampft. Da der Abstand zwischen Kühler und Verdampfer weniger als 2 mm betrug, wurde sichergestellt, dass ein starker Temperaturgradient vorlag. Damit war es möglich, die Polymerisation der LA in der flüssigen Phase zu verhindern und somit Ablagerungen von nichtflüchtigen LA-Oligomeren zu minimieren. Die Kapillare des Verdampfers war etwa 10 cm lang und wurde spiralförmig um eine Heizpatrone geführt.

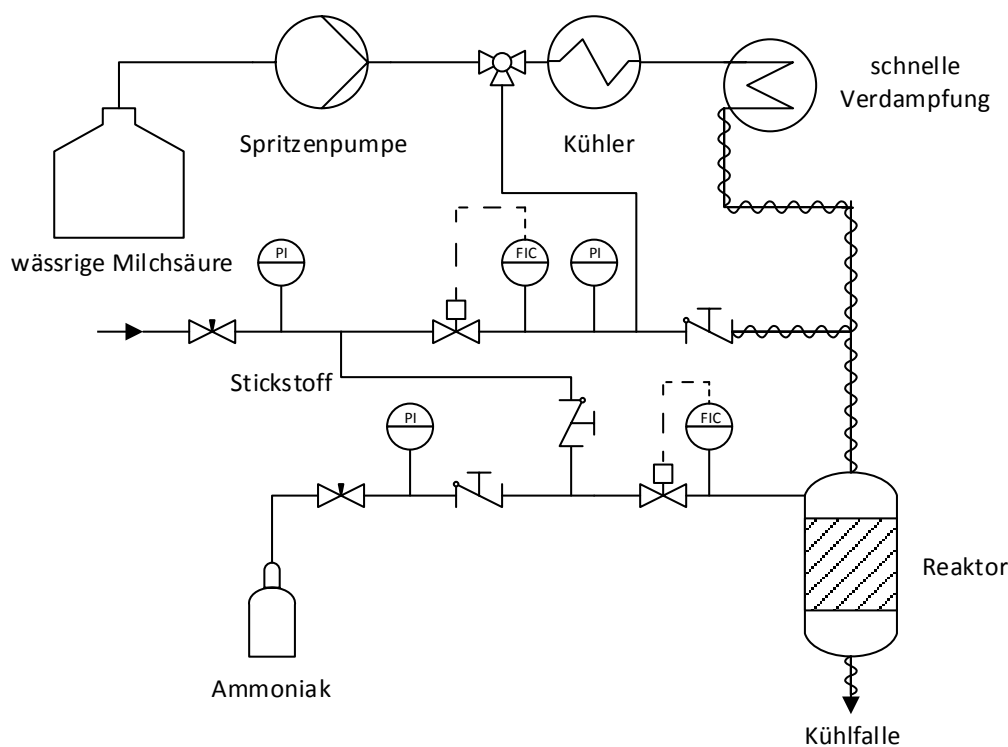


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der für die Umsetzung von LA zu LCM verwendeten Strömungsapparatur (nach^[1]).

Das gasförmige LA/Wasser-Gemisch wurde dann mit $5,29 \text{ mL min}^{-1}$ Stickstoff verdünnt, dieser wurde mit einem digitalen Massendurchflussregler (EL-Flow / Firma: Bronkhorst) dosiert. Das Gemisch wurde in den Glasreaktor geführt und Ammoniak wurde durch eine Leitung aus Polyetheretherketon mit einem Innendurchmesser

von 1,5 mm zudosiert. Der Ammoniakstrom lag üblicherweise bei $1,41 \text{ mL min}^{-1}$ und wurde ebenfalls durch einen digitalen Massendurchflussregler kontrolliert. Der vertikal durchströmte Reaktor war aus Glas, hatte einen Innendurchmesser von 1 cm und war 5 cm lang. Die Beheizung erfolgte mit einer elektrischen Heizleitung. Die Temperatur wurde außerhalb des Reaktors gemessen und lag bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Auf einer Glasfritte wurden 0,5 mL Katalysator und darüber 0,5 mL Quarzglasschrot zur Vermischung der Reaktanden platziert. Ein Foto sowie eine Skizze des Reaktors sind in Abb. A.2 im Anhang zu finden.

Die Produkte wurden durch ein weiteres Rohr aus Polyetheretherketon in eine Kühlfalle aus Glas geleitet, diese wurde mit einem Eisbad auf $0 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. 60 min nach Beginn der LA-Dosierung wurde die erste Kühlfalle installiert. Nach jeweils 60 min wurde die Kühlfalle ausgetauscht, der Inhalt gewogen und im off-line GC analysiert (siehe Abschnitt 6.5). Bei den daraus berechneten Werten handelt es sich somit um einen Mittelwert über 60 min. Die angegebene Laufzeit der Reaktion (TOS) bezieht sich auf das jeweilige Ende der Probennahme. Die Ergebnisse bei 120 min Laufzeit wurden also durch Analyse der Kühlfalle erhalten, welche nach 60 min installiert wurde und nach 120 min entfernt wurde. Wenn zwischen den Kühlfallen keine Veränderung von Selektivität und Umsatz zu beobachten war, wurden außerdem Mittelwerte aus mehreren Kühlfallen gebildet. Wenn also von Mittelwerten über 300 min Laufzeit die Rede ist, so wurden vier Kühlfallen in der Zeit zwischen 60 min und 300 min analysiert.

Durch die räumliche Trennung von Verdampferzone und Reaktionszone konnte verhindert werden, dass nichtflüchtige Rückstände aus dem Verdampfer in den Reaktor getragen werden. Damit war ausgeschlossen, dass solche Rückstände den Katalysator beeinflussen.

In Experimenten mit H-ZSM-5-20 musste besonders darauf geachtet werden, dass zuerst Ammoniak über den Katalysator strömt. Strömte zunächst LA über den Katalysator, so verkokte der Zeolith nämlich bereits nach wenigen Minuten stark, dies führte zu einem geringeren Umsatz im gesamten nachfolgenden Versuch. Deshalb wurde vor allen Experimenten für 20 min Ammoniak über den Katalysator geleitet.

6.4.2 Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid

Für die katalytische Dehydratisierung von LCM wurde ebenfalls der in Abb. 6.1 gezeigte Aufbau genutzt. Die Versuchsdurchführung war analog zur in Abschnitt

6.4.1 beschriebenen. Statt einer 20 Gew.% LA-Lösung wurde eine 60 Gew.% LCM-Lösung eingesetzt. Es wurde kein Ammoniak verwendet. Der Reaktor aus Quarzglas war 28 cm lang und hatte einen Innendurchmesser von 1 cm. Die Katalysatorschüttung hatte ein Volumen von 1 mL, es wurde kein Quarzglasschrot zur Mischung der Reaktanden verwendet.

6.4.3 Dehydratisierung von Milchsäureamid mit Essigsäureanhydrid

LCM (3,03 g; 3,4 mmol) und Ac_2O (13,79 g; 13,5 mmol) wurden in einen Rundkolben gegeben. Um eine radikalische Polymerisation zu verhindern, wurden außerdem wenige Milligramm Phenothiazin beigemischt. Die Mischung wurde mithilfe eines Ölbad bei 140 °C für 1 h gerührt. Um die Reaktionszeit exakter festlegen zu können, wurde das Ölbad vor Beginn auf eine Temperatur von 130 °C vorgeheizt.

Die Lösung wurde abgekühlt und in eine Spritzenpumpe überführt. Diese beförderte die Lösung über ein Rohr aus Polyetheretherketon mit einem Innendurchmesser von 0,75 mm in den beheizten Quarzreaktor, wobei die Pumpgeschwindigkeit typischerweise bei $15 \mu\text{L min}^{-1}$ lag. Es wurden 17 mL min^{-1} N_2 zudosiert. Der Quarzreaktor hatte einen Innendurchmesser von 1 cm und wurde über eine Länge von 15 cm beheizt. Die Beheizung erfolgte durch einen äußeren Messingmantel mit einer elektrischen Heizung. Um einen besseren Wärmetransport zu ermöglichen, war der Reaktor mit Quarzglasschrot gefüllt, das Reaktionsvolumen betrug 5,2 mL.

Die ausströmenden Gase wurden durch ein Rohr aus Polyetheretherketon in eine Kühlfalle geleitet. Die Kühlfalle wurde mit Hilfe eines Gemisches aus 1-Propanol und flüssigem Stickstoff gekühlt, sodass das Reaktionsgemisch kondensierte und aufgefangen wurde. 30 min nach Start des Experiments wurde die erste Kühlfalle installiert. Diese wurde nach jeweils 60 min ausgetauscht. Der Inhalt wurde gewogen und im off-line GC analysiert (siehe Abschnitt 6.5). Es waren keine Veränderungen zwischen den Kühlfallen zu beobachten, deshalb wurden Mittelwerte aus vier Kühlfallen gebildet. Die Versuche wurden von Sabrina Schätzle durchgeführt.

6.4.4 Umsetzung von Propionsäure zu Propionitril

Die Versuche wurden mit der in Abb. 6.1 gezeigten Apparatur durchgeführt. Anstelle der LA-Lösung wurde reine PA verwendet. Diese wurde mit $0,03 \text{ mL min}^{-1}$ in die auf 220 °C beheizte Verdampferzone gepumpt. Anschließend wurden $12,8 \text{ mL min}^{-1}$

Stickstoff beigemischt. Der Reaktor aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 0,8 cm und einer Länge 16 cm wurde auf 350 - 450 °C beheizt. 9,9 mL min⁻¹ Ammoniak wurden, wie in Abschnitt 6.4.1 beschrieben, zugegeben. Zum zweiphasigen Gemisch in der Kühlfalle wurden eine definierte Menge Ethanol (2 mL) zugegeben, um die Phasen zu vereinigen. Anschließend war es möglich, das jetzt homogene Gemisch, wie in Abschnitt 6.5 beschrieben, zu analysieren. Die Versuche wurden von Lia-Sabrina Berthold durchgeführt.

6.4.5 Dehydrierung von Propionitril

Achtung! Bei der Dehydrierung von PN kann Cyanwasserstoff entstehen! Die Schutzmaßnahmen müssen unbedingt beachtet werden.

Die Versuche wurden mit der in Abb. 6.1 gezeigten Apparatur durchgeführt. Anstelle der LA-Lösung wurde reines PN verwendet. Die Spritzenpumpe beförderte 0,01 mL min⁻¹ PN in die auf 220 °C beheizte Verdampferzone. Anschließend wurden 20 mL min⁻¹ Stickstoff beigemischt. Der Reaktor aus Quarzglas mit einem Innendurchmesser von 0,8 cm und einer Länge von 16 cm wurde mit 1 mL Katalysator befüllt und typischerweise auf 605 °C beheizt. Es wurde kein Ammoniak zugegeben. Die Kühlfalle wurde mit einer Mischung aus Trockeneis und Aceton auf -78 °C gekühlt.

Der Katalysator 0,8 Pt-H,Na-Y wurde vor Beginn der Reaktion bei 350 °C für 3,5 h in einem Wasserstoffstrom von 50 mL min⁻¹ *in situ* reduziert.

Bei ausgewählten Versuchen wurden die bei -78 °C nicht kondensierten Produkte mit einem sogenannten sampling bag für 10 min gesammelt. Die Analyse fand an einem GC Typ 7890A der Firma Agilent statt. Die verwendete Säule war eine Verschaltung von PlotQ und Molekularsieb mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Flammenionisationsdetektor. Die Gasanalysen wurden von Armin Löwe und Marvin Stoll durchgeführt.

6.5 Produktanalyse durch Gaschromatographie

Die GC-Analyse erfolgte mittels eines Gaschromatographen (6890; Firma Hewlett-Packard, Agilent). Die Analytentrennung erfolgte an einer polaren Kapillarsäule (ZB-WaxPlus; Firma Phenomenex) mit Wasserstoff als Trägergas. Eine Übersicht über die gaschromatographische Methode ist in Tabelle 6.2 gegeben. Nachdem eine

Probe vermessen war, wurde die Säule durch Injektion von 0,5 μL Lösungsmittel gespült, diese Methode ist ebenfalls in Tabelle 6.2 dargestellt.

Tabelle 6.2: Parameter der GC-Methode zur Analyse der Produkte.

Säule	Phenomenex ZB-WaxPlus
Stationäre Phase	Polyethylenglycol
Länge	30 m
Innendurchmesser	0,25 mm
Filmdicke	0,25 μm
Temperaturprogramm	3 min bei 40 °C, aufheizen mit 8 K min^{-1} bis 130 °C, 1 min bei 130 °C, aufheizen mit 8 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis 200 °C, 10 min bei 200 °C
Trägergas	Wasserstoff
Trägergasvolumenstrom	1,4 mL min^{-1}
Einlassdruck	0,53 bar bis 0,93 bar bei konstantem Fluss
Probenaufgabe	Manuell mit 1 μL Spritze, Butanon bzw. Ethanol als Lösungsmittel
Probenvolumen	0,5 μL
Splitverhältnis	1:75
Einlasstemperatur	255 °C
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Temperatur	260 °C
Volumenstrom H_2	35 mL min^{-1}
Volumenstrom Luft	400 mL min^{-1}
Volumenstrom N_2	25 mL min^{-1}
<hr/>	
Säulenreinigung	
Temperaturprogramm	Aufheizen mit 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ bis 220 °C, 10 min bei 220 °C
Trägergasvolumenstrom	2 mL min^{-1}
Einlassdruck	0,54 bar bis 0,99 bar bei konstantem Fluss
Splitverhältnis	1:200

Um später den Massenanteil der Substanzen in der Probe bestimmen zu können, wurde zunächst eine Kalibrierung der GC-Analytik durchgeführt. Hierfür wurden definierte Massen der Substanz m_j und des internen Standards m_{IS} mit Lösungsmittel gemischt und im GC analysiert. Aus den Flächen A_{IS} und A_j konnte mithilfe von Gleichung 6.1 für jede Substanz ein Kalibrierfaktor f_j bestimmt werden.

$$f_j = \frac{m_j \cdot A_{\text{IS}}}{m_{\text{IS}} \cdot A_j} \quad (6.1)$$

Zur Bestimmung des Massenanteils w_j einer Komponente im Produktgemisch wurden definierte Massen der Probe m_{Pr} und des internen Standards m_{IS} gemischt. Über die Auswertung der Flächen des internen Standard A_{IS} und der Substanz A_j konnte mithilfe von Gleichung 6.2 der Massenanteil w_j der Substanz in der Probe berechnet werden.

$$w_j = \frac{m_j}{m_{\text{Pr}}} = \frac{f_j \cdot A_j \cdot m_{\text{IS}}}{A_{\text{IS}} \cdot m_{\text{Pr}}} \quad (6.2)$$

6.6 Definition relevanter Größen

Der Stoffmengenstrom $\dot{n}_{i,\text{ein}}$, der in den Reaktor geleitet wird, berechnet sich nach Gleichung 6.3 aus dem Massenstrom \dot{m}_{ein} der Pumpe, dem Massenanteil des Edukts w_i und der molaren Masse des Edukts M_i . Durch die Verwendung einer Spritzenpumpe wird der Volumenstrom der Eduktlösung mit hoher Genauigkeit eingestellt. Jedoch kann sich der resultierende Massenstrom \dot{m}_{ein} mit der Umgebungstemperatur ändern. Um dennoch einen genauen Wert zu erhalten, wird nach jedem Versuch eine separate Messung durchgeführt. Dabei wird die Eduktlösung mit dem eingestellten Volumenstrom für 20 min in einen Becher befördert, durch Wiegen wird der exakte Wert für \dot{m}_{ein} bestimmt.

$$\dot{n}_{i,\text{ein}} = \frac{\dot{m}_{\text{ein}} \cdot w_i}{M_i} \quad (6.3)$$

Für Ammoniak wird der Stoffmengenstrom nach Gleichung 6.4 berechnet. \dot{V}_{NH_3} ist der mit Massendurchflussregler gemessene Volumenstrom, p der Druck, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur.

$$\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{ein}} = \frac{\dot{V}_{\text{NH}_3} \cdot p}{R \cdot T} \quad (6.4)$$

Die aus dem Reaktor kommenden Stoffmengenströme werden nach Formel 6.5 berechnet. m_{aus} ist die in der Kühlfalle gefundene Gesamtmasse, t die Probennahmedauer und w_j der durch GC-Analytik bestimmte Massenanteil.

$$\dot{n}_{j,\text{aus}} = \frac{m_{\text{aus}} \cdot w_j}{M_j \cdot t} \quad (6.5)$$

Der Umsatz X_i und die Ausbeute $Y_{j,i}$ können mit den Stoffmengenströmen nun nach den Gleichungen 6.6 und 6.7 berechnet werden. ν_i und ν_j sind die stöchiometrischen Koeffizienten des Edukts und des Produkts.

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \quad (6.6)$$

$$Y_{j,i} = \frac{\dot{n}_{j,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} \cdot \left| \frac{\nu_i}{\nu_j} \right| \quad (6.7)$$

Die Selektivität $S_{j,i}$ der Produkte wird nach Gleichung 6.8 aus Umsatz und Ausbeute berechnet. Die Selektivitäten und Ausbeuten beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das organischen Edukt der jeweiligen Reaktion, also LA in der Amidierung, LCM in der Dehydratisierung, PA in der Nitrilbildung und PN in der Dehydrierung.

$$S_{j,i} = \frac{Y_{j,i}}{X_i} \quad (6.8)$$

Die Verweilzeit τ wird aus dem gesamten eintretenden Volumenstrom \dot{V}_{ges} und dem Katalysatorschüttvolumen V_{katbett} berechnet. Um die Schüttdichte des Katalysatorbetts zu berücksichtigen wird mit dem Faktor 0,4 multipliziert. [87]

$$\tau = \frac{V_{\text{katbett}}}{\dot{V}_{\text{ges}}} \cdot 0,4 \quad (6.9)$$

Die Raum-Zeit-Ausbeute wird nach Gleichung 6.10 berechnet. Im Fall der nicht katalysierten Dehydratisierung von LCM mit Ac_2O wird statt der Katalysatormasse m_{kat} das Reaktorvolumen für die Berechnung genutzt.

$$\text{Raum-Zeit-Ausbeute} = \frac{m_{\text{aus}} \cdot w_j}{m_{\text{kat}} \cdot t} \quad (6.10)$$

Die Wechselzahl wird in der Amidierung von LA nach Formel 6.11 mit dem, durch ICP-OES bestimmten, Massenanteil von Aluminium w_{Al} berechnet.

$$\text{Wechselzahl} = \frac{(\dot{n}_{\text{LA,ein}} - \dot{n}_{\text{LA,aus}}) \cdot M_{\text{Al}}}{m_{\text{kat}} \cdot w_{\text{Al}}} \quad (6.11)$$

Die Berechnung der Massenbilanz erfolgt mit Gleichung 6.12. Wird Ammoniak gasförmig beigemischt, so wird die Ammoniakmasse zu \dot{m}_{ein} addiert.

$$\text{Massenbilanz} = \frac{m_{\text{aus}}}{t \cdot \dot{m}_{\text{ein}}} \quad (6.12)$$

Die Koks-Ausbeute Y_{Koks} wird mit der, in CHN-Analysen gefundenen, Masse an Koks auf dem Katalysator m_{Koks} nach Formel 6.13 berechnet. Außerdem werden

die Laufzeit des Katalysators (5 h), die molare Masse von Kohlenstoff ($12,0 \text{ g mol}^{-1}$) und die Zahl der Kohlenstoffatome in LA (3) in der Rechnung berücksichtigt. Koks-Ausbeute und Koks-Selektivität sind aber keine genauen Werte, weil in der Rechnung die Menge an Kohlenstoff gleichmäßig auf die gesamte Laufzeit aufgeteilt wird. Vernachlässigt wird die Möglichkeit, dass während der ersten Stunde, in welcher der Umsatz nicht gemessen wird, mehr Koks entsteht.

$$Y_{\text{Koks}} = \frac{m_{\text{Koks}}}{\dot{n}_{\text{LA,ein}} \cdot 12,0 \text{ g mol}^{-1} \cdot 5 \text{ h} \cdot 3} \quad (6.13)$$

7.1 Amidierung von Milchsäure

Bei der Amidierung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, dies ist in Abb. 7.1 dargestellt. Das bedeutet, dass es nicht möglich ist, einen LA-Umsatz von 100 % zu erreichen, weil bei einem bestimmten Umsatz eine thermodynamische Grenze erreicht wird. Das ist besonders wichtig, weil in der Amidierung eine 20 Gew.-%-ige wässrige LA-Lösung eingesetzt wird. Die große Menge an Wasser, welche somit in den Reaktor dosiert wird, führt dazu, dass sich der Gleichgewichtsumsatz verringert. Ein hoher Partialdruck eines Produkts verringert nämlich nach dem Massenwirkungsgesetz den Gleichgewichts-Partialdruck des zweiten Produkts.

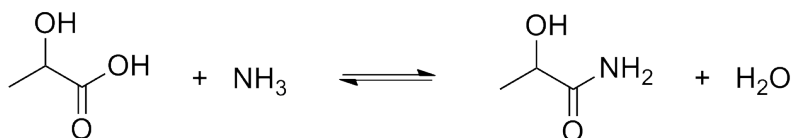


Abbildung 7.1: Gleichgewichtsreaktion von LA und Ammoniak zu LCM und Wasser.

Eine präzise Berechnung des Gleichgewichts ist aufgrund von fehlenden thermodynamischen Daten von LCM nicht möglich. Um dennoch eine Orientierung zu haben, wurde das Gleichgewicht mithilfe einer Gruppenbeitragsmethode abgeschätzt.^[88] Details dieser Abschätzung sind im Anhang zu finden. Bei 25 °C liegt der Gleichgewichts-Umsatz von LA bei 35 %, wenn ein Äquivalent NH₃ verwendet wird. Es handelt sich um eine grobe Abschätzung, die zudem nicht bei der Reaktionstemperatur von 230 °C durchgeführt wurde. Deshalb wird in der Diskussion der katalytischen Ergebnisse auch experimentell überprüft werden, ob der Gleichgewichtsumsatz erreicht wurde.

In Kapitel 5.6 wurde der Mechanismus der Amidierung diskutiert, als Katalysatoren eignen sich Lewis- und Brønsted-Säuren, weil diese die Elektrophilie der Carboxylgruppe erhöhen und das tetraedrische Intermediat sowie die Übergangszustände stabilisieren.

In dieser Arbeit werden Zeolithkatalysatoren untersucht. Diese eignen sich besonders, da die sauren Zentren einheitlich sind und durch postsynthetische Modifizierung gezielt verändert werden können. Durch die klar definierte Zeolithstruktur wird es auch leichter sein, Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen. Im folgenden Kapitel werden zunächst Zeolithe des Typs FAU verwendet, in Kapitel 7.1.4 werden Zeolithe des Typs MFI untersucht.

7.1.1 Charakterisierung der FAU-Zeolithe

Die Röntgendiffraktogramme der Zeolithe sind im Anhang in Abb. A.4 zu finden. Der Vergleich mit dem berechneten Röntgendiffraktogramm bestätigt, dass es sich um die FAU-Struktur handelt. Informationen zur chemischen Zusammensetzung und Ergebnisse der Physisorptionsmessungen sind in Tabelle 7.1 zu finden. Die ICP-OES-Messung zeigt, dass Na-Y ein $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$ von 1,14 aufweist. Das bedeutet, dass nach der hydrothermalen Synthese zusätzlich zu den ladungsausgleichenden Natrium-Kationen weiteres Natrium im Katalysator enthalten ist. Dieses könnte als Silicat vorliegen und somit auch das etwas höhere $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ von 2,77 erklären.

Tabelle 7.1: Mit ICP-OES gemessene chemische Zusammensetzung und mit N₂-Physisorption gemessene spezifische Oberfläche S_{BET} sowie das Mikroporenvolumen V_{μ} der FAU-Zeolithe.

	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$	$-\delta_{\text{O}}^a$	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{μ} [mL g ⁻¹]
K-Y	2,59	0 ^b	0,95	0,370	631	0,227
Na-Y	2,77	1,14	1,14	0,352	791	0,278
Li-Y	2,52	0,23	0,70	0,337	836	0,300
NH ₄ -Y	2,49	0,07	-	0,258	864	0,307

^a Berechnet nach SANDERSON mit Formel 5.2

^b Unter der Nachweisgrenze

Ausgehend von Na-Y wurden Ionenaustausche durchgeführt. Im Idealfall wird Natrium dabei vollständig durch das gewünschte Kation ersetzt und $n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$ liegt bei 1. Im Fall von K-Y ist dies sehr gut gelungen, $n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$ ist 0,95 und es liegt kein Restnatrium vor. Bei Li-Y hingegen wird nur ein Austauschgrad von 70 % erreicht. Natriumionen besetzen noch 23 % der Kationenplätze. Die Ursache für den niedri-

gen Austauschgrad ist, dass FAU-Zeolithe größere Kationen bevorzugen. Na^+ kann deshalb auch nach mehrfachem Wiederholen des Ionenaustausches nicht vollständig durch Li^+ ersetzt werden.^[68]

Die spezifischen Oberflächen der FAU-Zeolithe sind ebenfalls in Tabelle 7.1 zu finden, und liegen bei etwa $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, das Mikroporenvolumen beträgt etwa $0,3 \text{ mL g}^{-1}$. Für K-Y wird eine geringere Oberfläche von $631 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und ein geringeres Mikroporenvolumen gemessen. Die Kristallgröße von $\text{NH}_4\text{-Y}$ wurde in einer Rasterelektronenmikroskopaufnahme bestimmt und liegt bei etwa $1 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 7.2). Auch die Alkalimetall-ausgetauschten Zeolithe sollten diese Kristallgröße aufweisen, weil während des Ionenaustauschs keine Veränderungen zu erwarten sind.

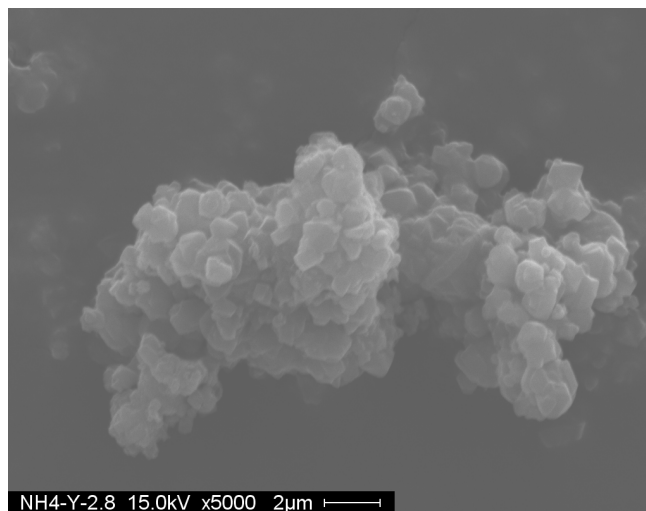


Abbildung 7.2: Rasterelektronenmikroskopaufnahme von $\text{NH}_4\text{-Y}$.

In der hydrothermalen Synthese der Zeolithe oder beim Ionenaustausch können sogenannte Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies entstehen. Es ist wichtig festzustellen, welche Katalysatoren Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies enthalten, da diese auch katalytisch aktiv sein können. In ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen kann Extra-Gerüst-Aluminium bei einer chemischen Verschiebung $\delta \approx 0 \text{ ppm}$ gefunden werden. In den gemessenen Spektren der FAU-Zeolithe wird kein Extra-Gerüst-Aluminium festgestellt (siehe Abb. 7.3). Nur in der Messung mit $\text{NH}_4\text{-Y}$ ist ein sehr kleiner Peak bei $\delta \approx 0 \text{ ppm}$ zu erahnen. Für alle anderen Katalysatoren ist lediglich der Peak bei $\delta \approx 60 \text{ ppm}$ von Bedeutung, welcher tetraedrisch koordiniertem Aluminium in Gerüstposition zugeordnet werden kann. Die schwachen Signale bei $\delta \approx -20 \text{ ppm}$ und 135 ppm sind Rotationsseitenbanden, die durch die Rotation der Probe während der Messung verursacht werden.

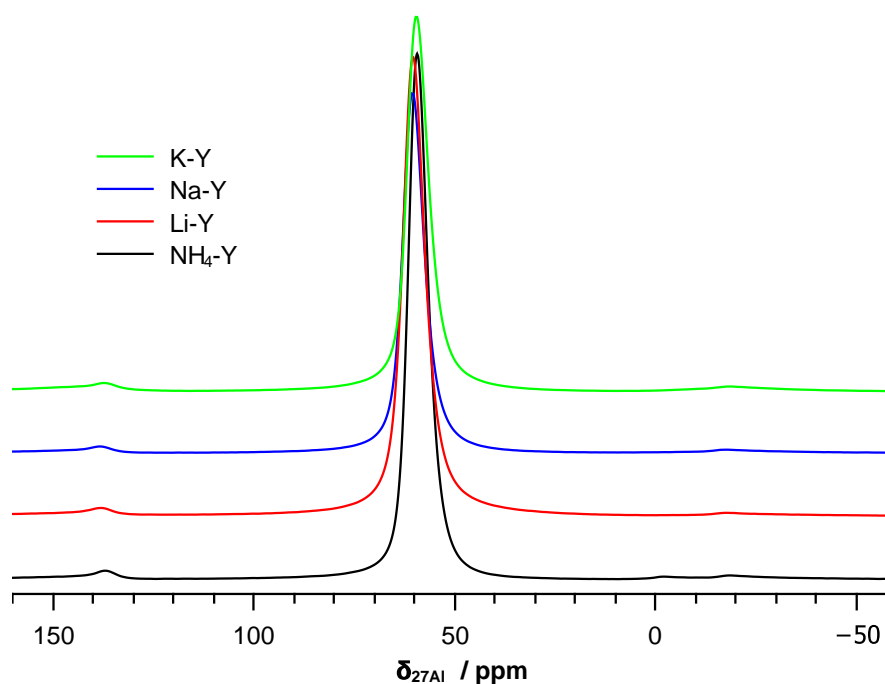


Abbildung 7.3: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von FAU-Zeolithen.

Die Charakterisierung der FAU-Zeolithe zeigt somit, dass sich K-Y, Na-Y, Li-Y und $\text{NH}_4\text{-Y}$ hauptsächlich im ladungsausgleichenden Kation unterscheiden. Anhand der chemischen Zusammensetzung können nach SANDERSON die Sauerstoffpartialladungen berechnet werden (siehe Tabelle 7.1). Die Zeolithe lassen sich in aufsteigender Elektrophilie wie folgt sortieren: K-Y < Na-Y < Li-Y < $\text{NH}_4\text{-Y}$. In der nun folgenden Diskussion der katalytischen Ergebnisse, gilt es zu beurteilen, wie sich die Unterschiede bei den Kationen auf Aktivität und Selektivität in der Amidierung auswirken.

7.1.2 Katalytische Versuche mit FAU-Zeolithen

Bevor mit der Diskussion der Ergebnisse begonnen wird, lohnt es sich die Genauigkeit der erhaltenen Ergebnisse zu hinterfragen. Aus diesem Grund wurde mit dem Katalysator Na-Y zweimal das gleiche Experiment durchgeführt. Abb. 7.4 zeigt den zeitlichen Verlauf von Umsatz, Ausbeute und Selektivität.

In beiden Versuchen ist ein deutliches Schwanken der Werte zu beobachten. Für den LA-Umsatz liegen die Messwerte zwischen 23 und 26 %, ein Ausreißer erreicht 29,5 %. Es summieren sich verschiedene Fehlerquellen. Wägefehler, Ungenauigkeiten der Spritzenpumpe und der Massendurchflussregler sowie Ungenauigkeiten bei

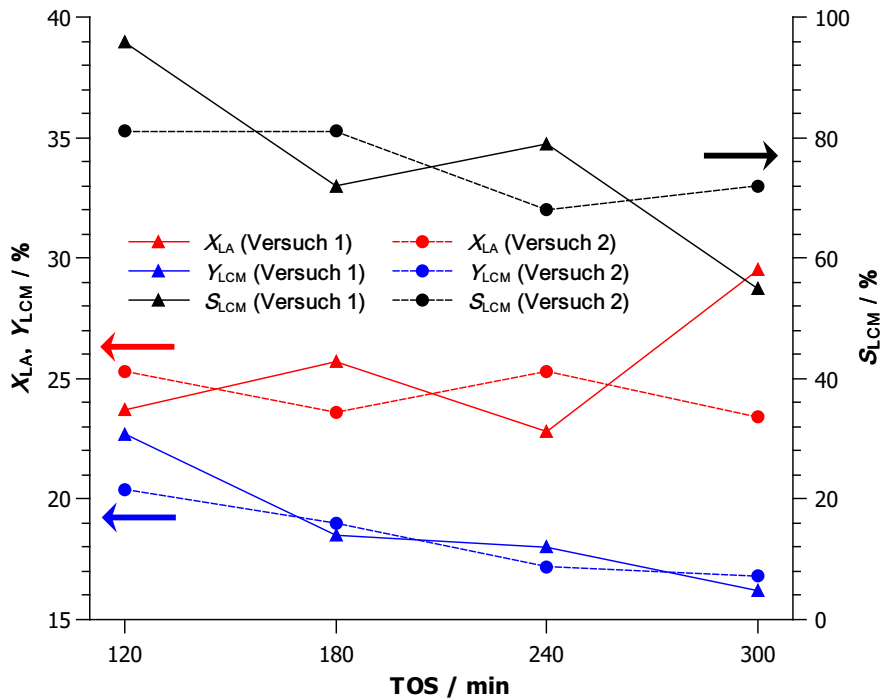


Abbildung 7.4: Verlauf von LA-Umsatz X_{LA} , LCM-Ausbeute Y_{LCM} und LCM-Selektivität S_{LCM} in Reproduktionsexperimenten mit Na-Y-Katalysator. $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,2\text{ s}$ und $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}} = 1$.

der Bestimmung der LA-Konzentration sind zu nennen. Die Hauptfehlerquelle ist aber die gaschromatographische Analyse der Produkte. Für die im nächsten Kapitel diskutierten MFI-Zeolithe ist die Katalysatorleistung zeitlich konstant und es können Mittelwerte über 300 min gebildet werden. Schwankungen gleichen sich teilweise aus und es wird eine gute Genauigkeit erreicht. In den Experimenten mit FAU-Zeolithen konnten hingegen zeitliche Veränderungen der Katalysatorleistung beobachtet werden. Die Bildung von Mittelwerten ist somit nicht sinnvoll, und die erhaltenen Ergebnisse sind stärker den experimentellen Schwankungen unterworfen.

Bei Na-Y ist ein Abfallen der LCM-Ausbeute und -Selektivität mit zunehmender Laufzeit zu beobachten. Dieser Trend ist in beiden Experimenten zu erkennen. Die Abweichung bei der LCM-Ausbeute ist zwischen den beiden Experimenten meist $<1\%$, es wird also eine gute Reproduzierbarkeit für die Ausbeute erreicht. Die berechnete Selektivität schwankt dennoch um mehr als 10% (absolut), da sich hier kleine Schwankungen beim Umsatz stark auswirken. Diese Ungenauigkeiten erschweren die Auswertung der in Abb. 7.5 gezeigten Verläufe der vier ionenausgetauschten FAU-Zeolithe.

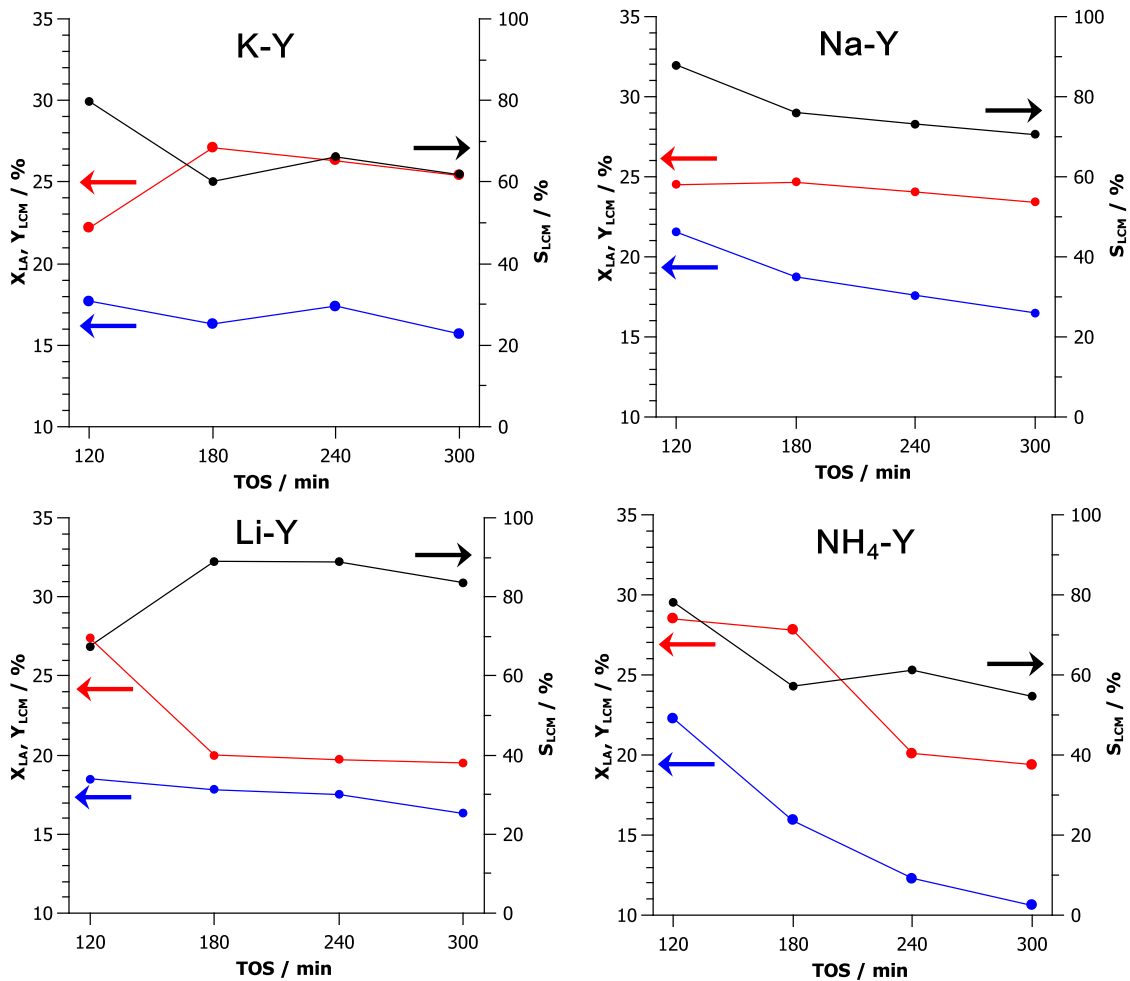


Abbildung 7.5: Verlauf von LA-Umsatz (rot), LCM-Ausbeute (blau) und LCM-Selektivität (schwarz) an FAU-Zeolithen. Für Na-Y wurden Mittelwerte aus zwei Versuchen gebildet. $T = 230^\circ\text{C}$, $\tau = 0,2\text{ s}$ und $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}} = 1$.

Bei Na-Y wurden Mittelwerte aus den beiden Experimenten gebildet und ein Ausreißer vernachlässigt. Es ist zu erkennen, dass die LCM-Selektivität mit der Zeit abnimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich in der Dehydratisierung von LA zu Acrylsäure an Na-Y ebenfalls die Katalysatoreigenschaften mit der Zeit verändern. Die Erklärung aus der Literatur ist, dass die Bildung von Adsorptivclustern zu Veränderungen in Umsatz und Selektivität führen.^[12] Zeolithe des Typs FAU neigen aufgrund ihrer Porenstruktur zur Bildung solcher Cluster. Die Cluster bestehen aus LA-Molekülen, die über Wasserstoffbrücken und Esterbindungen verbunden sind. Da der Durchmesser der Poren, die den Eingang zu den großen Hohlräumen bilden,

kleiner ist als der Durchmesser der großen Hohlräume (vgl. Abb. 5.11), können die Cluster die großen Hohlräume nicht mehr verlassen, sobald eine gewisse Größe überschritten wird. Es wird außerdem vermutet, dass freie Carboxylgruppen als aktive Zentren in durch Brønsted-säuren katalysierten Reaktionen fungieren können.^[12] Die in dieser Arbeit durchgeführte Amidierung von LA unterscheidet sich gegenüber der Dehydratisierung in der Reaktionstemperatur (230 °C statt 325 °C) und in der Zugabe von Ammoniak. Dennoch wäre die Bildung von Clustern eine Erklärung für die gemessenen Selektivitäten und Umsätze in der Amidierung.

Der LA-Umsatz liegt für alle Katalysatoren bei 20-30 % und damit deutlich über dem Blindumsatz der Anlage von 4 %. NH₄-Y ist nach 120 min TOS am aktivsten, zeigt aber bei längerer Laufzeit einen deutlichen Rückgang des Umsatzes. Die Bildung von Clustern ist auch hier eine Erklärung. Wie bereits im Stand des Wissens diskutiert wurde, ist Ammonium in der Lage Wasserstoffbrücken auszubilden. Über diese Wasserstoffbrücken könnten Carbonyl- und Hydroxylgruppen von LA-Clustern stabilisiert werden. Die Poren füllen sich deshalb schneller mit LA-Clustern und der Katalysator desaktiviert.

Wird der LA-Umsatz bei einer Laufzeit von 120 min verglichen, so ergibt sich die Reihenfolge: NH₄-Y > Li-Y > Na-Y > K-Y. Der Vergleich nach 120 min ist aber aufgrund der beobachteten zeitlichen Veränderungen sowie der experimentellen Schwankungen nicht sehr belastbar. Um Einflüsse der Clusterbildung gering zu halten, wäre es besser, die Katalysatoren nach einer Laufzeit von wenigen Minuten zu vergleichen. Die durchgeführte Analyse von Kühlfallen (vgl. Kapitel 6.4.1) ist für eine Betrachtung von sehr kurzen Katalysatorlaufzeiten aber ungeeignet. Angesichts des abfallenden LA-Umsatzes bei Li-Y und besonders NH₄-Y ist zu erwarten, dass bei einer Laufzeit von weniger als 120 min der Umsatz höher ist.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Amidierung von LA mit FAU-Zeolithen katalysiert werden kann. Der bei kurzer Laufzeit aktivste Katalysator NH₄-Y zeigt jedoch eine starke Desaktivierung, die möglicherweise auf die Bildung von LA-Clustern zurückzuführen ist. Aus diesem Grund sollten Zeolithe mit anderer Porenstrukturen und kleineren Porendurchmessern untersucht werden. In der Dehydratisierung von LA zu Acrylsäure sind Zeolithe des Typs MFI geeignet, um die Bildung von Clustern zu verhindern,^[12] deshalb werden in den nächsten beiden Kapiteln MFI-Zeolithe in der Amidierung erforscht.

7.1.3 Charakterisierung der MFI-Zeolithe

Analog zu den FAU-Zeolithen wurden auch die MFI-Zeolithe zunächst charakterisiert. Die Reflexe der gemessenen Röntgendiffraktogramme stimmen mit den berechneten überein (siehe Abb. A.3 im Anhang), somit kann bestätigt werden, dass es sich um die MFI-Struktur handelt. Informationen zur chemischen Zusammensetzung und Ergebnisse der Physisorptionsmessungen sind in Tabelle 7.2 zu finden. Außer NH₄-ZSM-5-38 wurden alle Zeolithe durch Ionenaustausch ausgehend von Na-ZSM-5-20 hergestellt. Dieses Vorgehen ermöglicht es, das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ in einem sehr engen Bereich zwischen 19,6 und 20,5 zu halten.

Tabelle 7.2: Mit ICP-OES gemessene chemische Zusammensetzung und mit N₂-Physisorption gemessene spezifische Oberfläche S_{BET} sowie das Mikroporenvolumen V_{μ} der MFI-Zeolithe (nach^[1]).

	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}$	$n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$	$-\delta_{\text{O}}^a$	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	V_{μ} [mL g ⁻¹]
K-ZSM-5-20	19,6	0,02	0,96	0,236	265	0,090
Na-ZSM-5-20	20,5	1,10	1,10	0,231	283	0,098
Li-ZSM-5-20	20,0	0,01	0,99	0,228	300	0,102
H-ZSM-5-20	20,5	0,07	-	0,214	311	0,106
NH ₄ -ZSM-5-20	20,4	0,02	0,95 ^b	0,213	303	0,104
NH ₄ -ZSM-5-38	37,7	0 ^c	-	0,208	454	0,148

^a Berechnet nach SANDERSON mit Formel 5.2

^b Stickstoff wurde in einer CHN-Analyse bestimmt

^c Unter der Nachweisgrenze

ICP-OES-Messungen zeigen, dass Na⁺ beim Ionenaustausch fast vollständig ersetzt wurde. Bei H-ZSM-5-20 ist mit einem Wert von $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}} = 0,07$ am meisten Rest-Natrium enthalten, für alle anderen Zeolithe ist $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}} \leq 0,02$. Na⁺ wird durch andere Kationen ersetzt, sodass nach dem Ionenaustausch $n_{\text{M}}/n_{\text{Al}}$ im Idealfall bei 1 liegen sollte. Für jedes Aluminiumatom ist dann ein ladungsausgleichendes Kation des gewünschten Typs eingebaut. Im Fall von K-ZSM-5-20, Li-ZSM-5-20 und NH₄-ZSM-5-20 liegt der Wert bei $\geq 0,95$, es wird also ein sehr hoher Austauschgrad erreicht. Bei Na-ZSM-5-20 ist $n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}} = 1,10$; das bedeutet, dass, wie schon bei Na-Y, nach der hydrothermalen Synthese zusätzlich zu den ladungsausgleichenden Natrium-Kationen weiteres Natrium im Katalysator enthalten ist.

Aus der chemischen Zusammensetzung können nun nach SANDERSON die Sauerstoffpartialladungen $-\delta_{\text{O}}$ berechnet werden. Wie aus Tab. 7.2 hervorgeht, liegt $-\delta_{\text{O}}$ zwischen 0,24 und 0,21, somit können alle Zeolithe als elektrophil eingeordnet

werden. In der vorliegenden Arbeit wurde keine quantitative Messung der Lewis-Säurestärke durchgeführt. Für Li-, Na- und K-ZSM-5-20 kann aber leicht eine Reihenfolge aufgestellt werden. Wie aus Tab. 7.2 hervorgeht, steigt $-\delta_O$ in der Reihenfolge Li-ZSM-5-20 < Na-ZSM-5-20 < K-ZSM-5-20. In Abschnitt 5.5 konnte gezeigt werden, dass $-\delta_O$ mit der experimentell gemessenen Lewis-Säurestärke korreliert. Somit sind in Li-ZSM-5-20 die stärksten Lewis-Säure-Zentren vorhanden und in K-ZSM-5-20 die schwächsten.

Die gemessenen spezifischen Oberflächen S_{BET} der MFI-Zeolithe sind niedriger als bei den FAU-Zeolithen und liegen bei etwa $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die Unterschiede zwischen den Zeolithen sind gering. Für NH_4 -ZSM-5-38 ist die Oberfläche mit $454 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich höher als bei den anderen MFI-Zeolithen. Das Mikroporenvolumen liegt zwischen $0,09$ und $0,15 \text{ mL g}^{-1}$ und ist ebenfalls bei NH_4 -ZSM-5-38 am größten.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (siehe Abb. 7.6) zeigen, dass die Kristallgröße der MFI-Zeolithe zwischen $0,5$ und $2 \mu\text{m}$ liegt. NH_4 -ZSM-5-38 weist etwas kleinere Kristalle auf als NH_4 -ZSM-5-20. Die Kristallgrößen bei K-, Na-, Li- und H-ZSM-5-20 sollten gleich sein wie bei NH_4 -ZSM-5-20, da während des Ionenaustauschs keine Veränderungen zu erwarten sind.

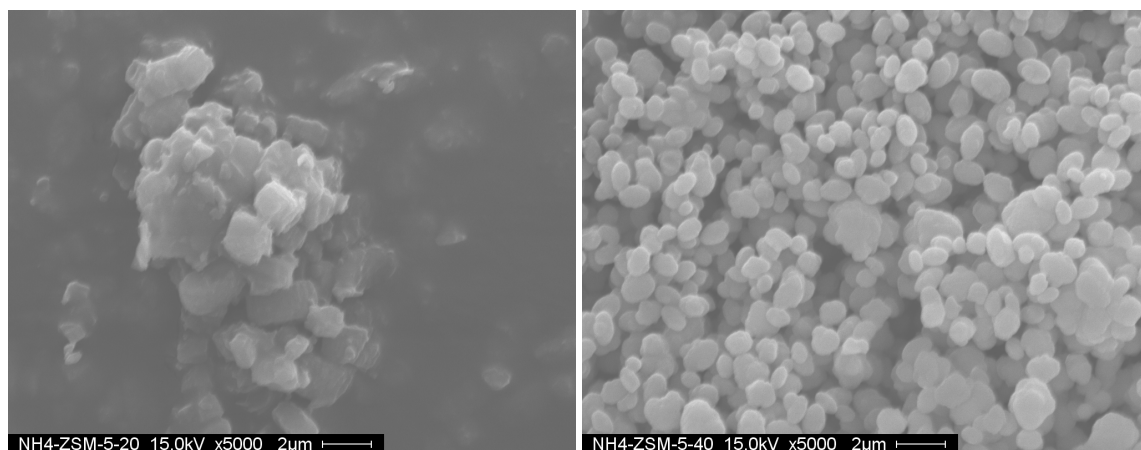


Abbildung 7.6: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von NH_4 -ZSM-5-20 (links) und NH_4 -ZSM-5-38 (rechts).^[1]

Auch bei der Synthese von MFI-Zeolithen können Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies entstehen, welche möglicherweise katalytisch aktiv sein können. In ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen kann Extra-Gerüst-Aluminium bei einer chemischen Verschiebung $\delta \approx 0$ ppm gefunden werden. In den gemessenen Spektren der MFI-Zeolithe wird nur für den Katalysator H-ZSM-5 ein solcher Peak entdeckt (siehe Abb. 7.7). Für alle anderen Katalysatoren ist lediglich der Peak bei $\delta \approx 55$ ppm von Bedeutung, welcher

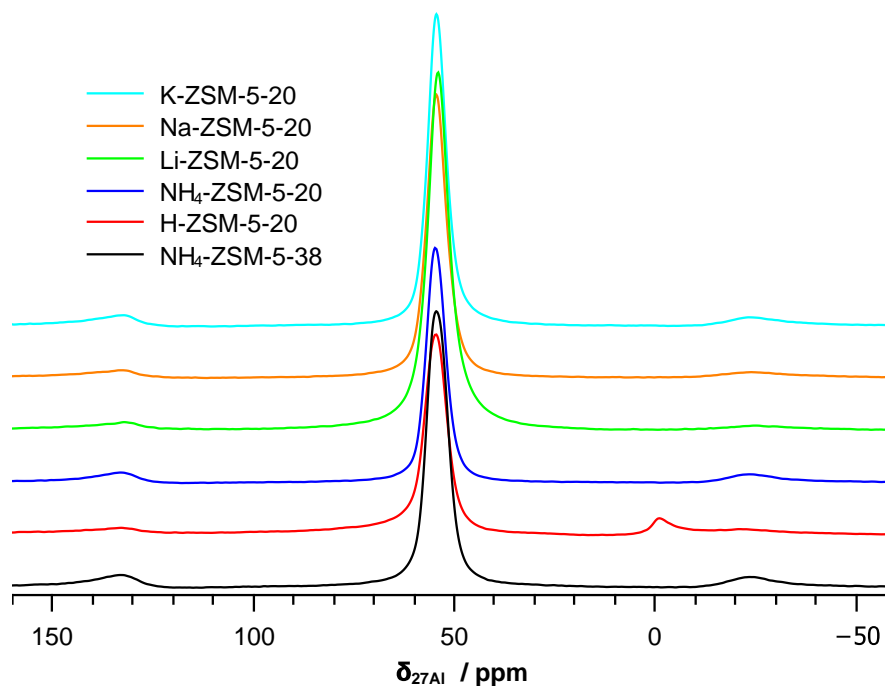


Abbildung 7.7: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von MFI-Zeolithen.^[1]

tetraedrisch koordiniertem Aluminium in Gerüstposition zugeordnet werden kann. Die schwachen Signale bei $\delta \approx -20$ ppm und 130 ppm sind Rotationsseitenbanden, die durch die Rotation der Probe während der Messung verursacht werden.

Die XRD-, BET-, ICP-OES- und MAS-NMR-Messungen zeigen somit, dass sich K-, Na-, Li- und NH_4 -ZSM-5-20 nur im ladungsausgleichenden Kation wesentlich unterscheiden. In der postsynthetischen Modifizierung wurde somit die Voraussetzung geschaffen, um aus den Ergebnissen der katalytischen Tests Rückschlüsse auf die aktiven Zentren ziehen zu können.

Bevor die katalytischen Ergebnisse diskutiert werden, werden aber zunächst NH_3 -TPD-Messungen ausgewertet. Abb. 7.8 zeigt die Ergebnisse der H- und NH_4 -ausgetauschten Zeolithe. Es werden zwei Peaks beobachtet: Der Tieftemperaturpeak und der Hochtemperaturpeak. Der Hochtemperaturpeak kennzeichnet die Desorption von chemisorbiertem Ammoniak von Brønsted-sauren Zentren.^[89] Im Bereich des Tieftemperaturpeaks desorbieren schwächer gebundene Ammoniakmoleküle, die über H-Brücken an das Ammonium gebunden sind^[89] (vgl. Abschnitt 5.5.1).

Die Intensität beider Peaks ist bei NH_4 -ZSM-5-38 deutlich geringer als bei NH_4 -ZSM-5-20. Grund hierfür ist die geringere Anzahl an sauren Zentren durch den geringeren Aluminiumgehalt (höheres $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$). Die Profile von NH_4 -ZSM-5-20 und H-

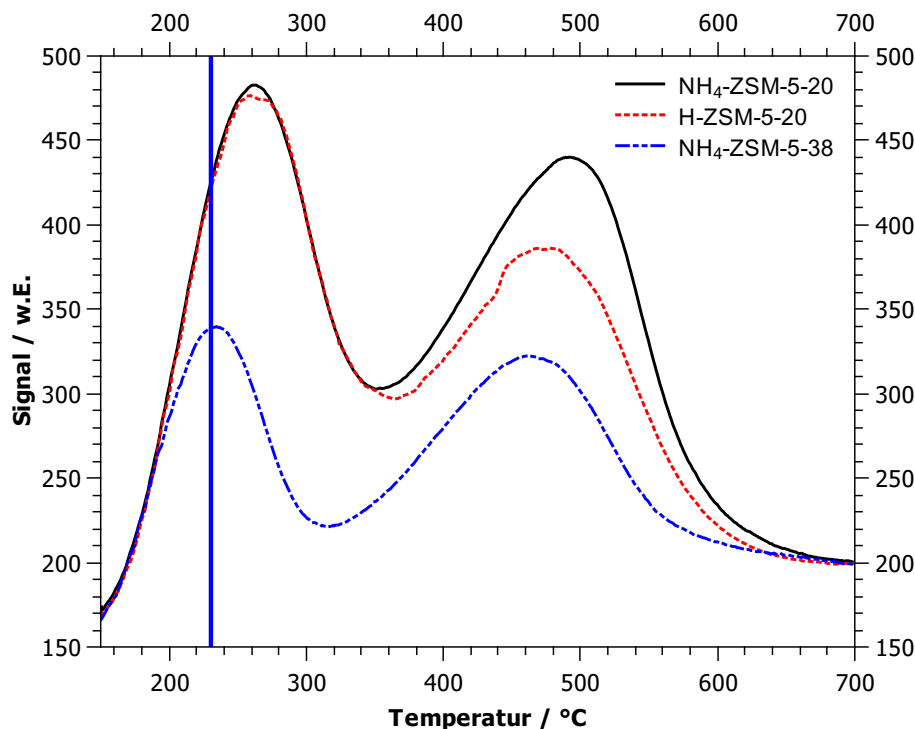


Abbildung 7.8: NH₃-TPD-Profile von H-ZSM-5-20, NH₄-ZSM-5-20 und NH₄-ZSM-5-38. Die vertikale blaue Linie zeigt die Reaktionstemperatur an (nach^[1]).

ZSM-5-20 verlaufen sehr ähnlich; dies ist auch naheliegend, da H-ZSM-5-20 nach der Adsorption von Ammoniak zu Beginn der Messung in seine Ammoniumform überführt wird. Dennoch wird bei H-ZSM-5-20 eine geringere Intensität des Hochtemperaturpeaks beobachtet. Eine Ursache ist der höhere Natriumgehalt (vgl. Tab. 7.2), wodurch weniger Kationenplätze von Ammonium besetzt werden können.

Die NH₃-TPD-Profile der Alkalimetall-ausgetauschten Zeolithe sind in Abb. 7.9 zu finden. Mit NH₃-TPD-Messungen ist es nicht möglich, feine Unterschiede in der Säurestärke quantitativ zu bestimmen, da die Peakpositionen auch von den experimentellen Parametern abhängen. Bei den Alkalimetall-ausgetauschten Zeolithen unterscheidet sich die Position des Hochtemperaturpeaks aber deutlich. Es bestätigt sich, dass Li-ZSM-5-20 die stärksten Lewis-sauren Zentren aufweist. Das Peakmaximum des Hochtemperaturpeaks liegt mit 430 °C deutlich höher als bei Na-ZSM-5-20. Bei Na-ZSM-5-20 überlappen Tief- und Hochtemperaturpeak stark, das Peakmaximum des Hochtemperaturpeaks kann bei etwa 340 °C gefunden werden. NH₃ desorbiert bei niedrigeren Temperaturen aufgrund der schwächeren Lewis-Säurestärke von

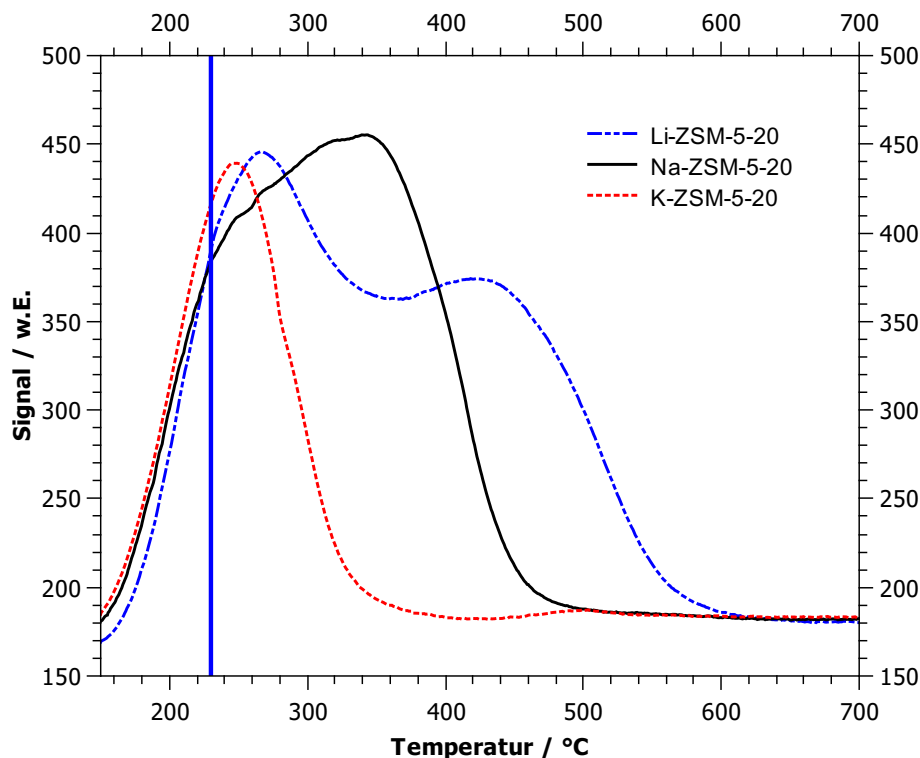


Abbildung 7.9: NH₃-TPD-Profile von Li-ZSM-5-20, Na-ZSM-5-20 und K-ZSM-5-20. Die vertikale blaue Linie zeigt die Reaktionstemperatur an (nach^[1]).

Na-Kationen im Vergleich zu Li-Kationen im Zeolith. Für K-ZSM-5-20 ist schließlich nur noch der Tieftemperaturpeak zu erkennen, die Lewis-sauren Zentren sind sehr schwach.

An dieser Stelle wird nun wieder die Frage aus Kapitel 5.5.1 aufgegriffen: Sind die sauren Zentren zugänglich oder von Ammoniak besetzt? Die Auswertung der Literatur hatte ergeben, dass unter Reaktionsbedingungen ein Gleichgewicht zwischen freien Na⁺- bzw. NH₄⁺-Kationen und mit Ammoniak bedeckten Kationen vorliegen sollte. Dies kann nun mithilfe der NH₃-TPD-Messungen überprüft werden. Hierbei ist es wichtig, dass nicht das Peakmaximum betrachtet wird, da die Desorption von Ammoniak bereits am Fuß des Peaks beginnt. Die starke Überlappung der Peaks erschwert somit die Auswertung erheblich. Eindeutig ist, dass K⁺ für Reaktanden frei zugänglich ist. Die mit einer vertikalen blauen Linie eingezeichnete Reaktionstemperatur liegt im Bereich des Tieftemperaturpeaks. Dies bedeutet, dass ein Gleichgewicht zwischen freiem K⁺ und von Ammoniak bedecktem K⁺ vorliegt. Für Na-ZSM-5-20 ist ebenfalls ein Gleichgewicht zu erwarten. Bei Li-ZSM-5-20 ist

die Situation nicht eindeutig, da der Hochtemperaturpeak zu höheren Temperaturen verschoben ist. Der Fuß des Hochtemperaturpeaks dürfte aber eher unter 230 °C liegen und somit auch hier ein Gleichgewicht vorliegen.

Bei H- und NH₄-ZSM-5 kann zunächst anhand des Tieftemperaturpeaks festgestellt werden, dass die Desorption von schwach gebundenem NH₃ bei 230 °C Reaktionstemperatur stattfindet. Die wichtigste Frage ist jetzt, ob auch die Desorption von chemisorbiertem NH₃ abläuft. Hierfür muss der Fuß des Hochtemperaturpeaks betrachtet werden. Bei NH₄-ZSM-5-38 ist die Überlappung von Tief- und Hochtemperaturpeak am geringsten. Die Messung legt nahe, dass die Desorption von chemisorbiertem NH₃ erst bei Temperaturen über 230 °C stattfindet, das Ergebnis ist aber nicht eindeutig. Es muss somit ein zusätzliches Experiment durchgeführt werden.

Für dieses Experiment wurde NH₄-ZSM-5-20 in den Reaktor gefüllt und auf 230 °C erhitzt. Wie in einem normalen katalytischen Experiment strömten nun LA und Wasser über den Katalysator. In diesem Experiment wurde allerdings kein Ammoniak zudosiert, um die Adsorption von Ammoniak zu verhindern. Der Versuch wurde nach 20 min abgebrochen und eine CHN-Analyse des Katalysators durchgeführt. Ein weiterer Versuch wurde erst nach 300 min Laufzeit abgebrochen. Die Ergebnisse der CHN-Analysen sind in Tabelle 7.3 zu finden. Die Versuche zeigen, dass der Stickstoffanteil im Katalysator über die gesamten 300 min Laufzeit praktisch konstant bleibt, die Unterschiede liegen im Bereich der Messungenauigkeit. Eine Erklärung für den minimalen Abfall des Stickstoffanteils von 1,16 Gew.% auf 1,13 Gew.% ist der steigende Kohlenstoffanteil des Katalysators.

Tabelle 7.3: Ergebnisse der CHN-Analyse von NH₄-ZSM-5-20. $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}} = 0$, $T = 230 \text{ °C}$ (nach^[1]).

Laufzeit	w_{N} [Gew.-%]	w_{C} [Gew.-%]	w_{H} [Gew.-%]
Vor dem Versuch	1,16	0,1	0,9
20 min	1,14	4,1	0,8
300 min	1,13	5,6	0,9

Des Weiteren wurden die Produkte am Ausgang des Reaktors gesammelt und gaschromatographisch analysiert; hierbei wurden keine stickstoffhaltigen Produkte gefunden, die auf eine Desorption von NH₃ hindeuten. Chemisorbierter Ammoniak in NH₄-ZSM-5 bleibt also im Katalysator und wird auch nicht von Wasser oder LA verdrängt. Unter Reaktionsbedingungen liegen somit die Kationen K⁺, Na⁺, Li⁺ und NH₄⁺ vor.

7.1.4 Katalytische Versuche mit MFI-Zeolithen

Nach der Charakterisierung wurden die Zeolithe als nächstes in der Katalyse erprobt, die Reaktionsbedingungen waren gleich wie in den Versuchen mit FAU-Zeolithen. Im Fall der MFI-Zeolithe trat allerdings keine Desaktivierung auf. Die Mikroporen in MFI-Zeolithen wurden also nicht von LA-Clustern verstopft und es können zeitliche Mittelwerte über 300 min Laufzeit angegeben werden, die erhaltenen Ergebnisse werden somit genauer. Die zeitlichen Verläufe der MFI-Zeolithe sind im Anhang in Abb. A.5 zu finden. In Abb. 7.10 sind die Mittelwerte der katalytischen Experimente zusammengefasst.

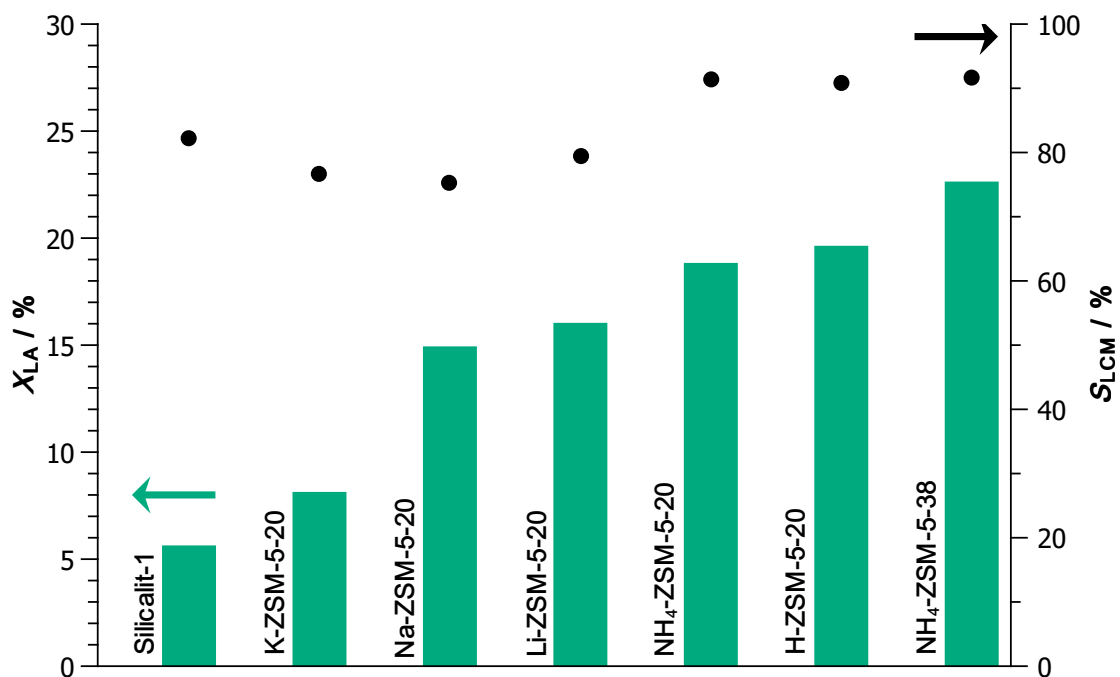


Abbildung 7.10: LA-Umsatz X_{LA} und LCM-Selektivität S_{LCM} an Zeolithen des Typs MFI in der Amidierung von LA bei $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,2\text{ s}$ und $\dot{n}_{NH_3}/\dot{n}_{LA} = 1$. Mittelwerte über eine Laufzeit von 300 min (nach^[1]).

Neben den bereits vorgestellten Zeolithen wurde auch Silicalit-1 getestet. Dieser Feststoff eignet sich gut als Vergleichsprobe, da die Porenstruktur gleich ist wie bei den MFI-Zeolithen, im Gerüst aber kein Aluminium und somit keine ladungsausgleichenden Kationen eingebaut sind. Im Katalysator liegen also keine Lewis-sauren Zentren vor, die einzigen Zentren sind extrem schwach saure Silanolgruppen.

Der LA-Umsatz liegt für Silicalit-1 bei 6 % und damit über dem für die Anlage gemessenen Blindumsatz von 4 %. Der höhere Umsatz kann damit erklärt werden, dass es nach Adsorption von LA und NH_3 auf der Katalysatoroberfläche häufiger zu Stößen zwischen den Reaktanden kommt als in der Gasphase. Der beobachtete Umsatz von Silicalit-1 ist allerdings geringer als bei den ZSM-5-Zeolithen, für die Katalyse werden also tatsächlich saure Zentren benötigt.

Die Aktivität der Zeolithe steigt in der Reihenfolge K-ZSM-5-20, Na-ZSM-5-20, Li-ZSM-5-20 und NH_4 -ZSM-5-20. Es bestätigt sich somit die für FAU-Zeolithe gefundene Reihenfolge. Für H- und NH_4 -ZSM-5-20 sollten Umsatz und Selektivität fast gleich sein, da H-ZSM-5-20 nach Adsorption von Ammoniak in die Ammoniumform überführt wird. Die Unterschiede sind, dass H-ZSM-5-20 im Vergleich zu NH_4 -ZSM-5-20 Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies und mehr Restnatrium enthält. Im katalytischen Versuch wird für H-ZSM-5-20 ein um 0,8 % (absolut) höherer Umsatz beobachtet. Diese Abweichung könnte mit Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies erklärt werden, ist aber wohl eher der experimentellen Abweichung zwischen zwei Versuchen geschuldet.

Die Ergebnisse können mit der Elektrophilie der Zeolithe erklärt werden; die beobachteten Umsätze steigen nämlich in der Reihenfolge der nach SANDERSON berechneten Sauerstoffpartialladung. Zeolithe mit geringerem $-\delta_{\text{O}}$ sind stärkere Elektrophile. Dies bedeutet, dass mehr Elektronendichte von adsorbierten LA-Molekülen abgezogen wird. Durch die geringere Elektronendichte an der Carboxylgruppe ist LA für einen nukleophilen Angriff von NH_3 aktiviert. Für die Erklärung der Ergebnisse auf molekularer Skala muss die Stärke der Lewis-sauren Zentren betrachtet werden. Die Vorstellung ist, dass LA auf einem der Kationen adsorbiert und dadurch die Elektronendichte an der Carboxylgruppe verringert wird. Für K-, Na- und Li-ZSM-5-20 steigt der Umsatz mit steigender Lewis-Säure-Stärke. Die Erklärung mit Lewis-sauren Zentren ist analog zur Betrachtung der Elektrophilie mit $-\delta_{\text{O}}$.

Interessant ist, dass der höchste Umsatz mit NH_4 -ausgetauschten Zeolithen beobachtet wird. Eine These die sich daraus ableiten lässt ist, dass NH_4^+ im ZSM-5 eine stärkere Lewis-Säure ist als Li^+ . Diese These kann durch die vereinfachte Betrachtung der elektrostatischen Felder um die Kationen genauer erläutert werden. Im Fall der Alkalimetalle ist der Mittelpunkt des positiven elektrischen Feldes im Atomkern des Kations lokalisiert. Die Stärke des Feldes nimmt nach dem Coulombschen Gesetz mit zunehmendem Abstand zum Kern ab. Aus diesem Grund spürt ein, an das Kation koordinierter, Reaktand beim kleineren Li^+ ein stärkeres Feld als bei Na^+ und

K^+ . Die Stärke der Lewis-sauren Zentren steigt somit in der bekannten Reihenfolge und die beobachteten Umsätze in der Amidierung können erklärt werden.

Über die genauen Radien der Kationen, besonders NH_4^+ , gibt es keinen Konsens; NH_4^+ hat aber in etwa die Größe von K^+ .^{[90][91]} Der entscheidende Unterschied zu den Alkalimetallkationen ist allerdings, dass die positive Ladung nicht im Mittelpunkt des Kations liegt, sondern an den Wasserstoffatomen.^{[40][41]} Der Abstand zum Reaktanden ist somit kürzer, das elektrische Feld ist stärker, und es werden höhere Umsätze gemessen. Die Wechselwirkung kann wahrscheinlich treffender als Wasserstoffbrücke von NH_4^+ zu LA beschrieben werden, da auch kovalente Anteile eine Rolle spielen sollten. Für den Vergleich von NH_4^+ mit Alkalimetallkationen ist die elektrostatische Erklärung dennoch hilfreich, da Alkalimetallkationen keine Wasserstoffbrücken ausbilden können.

Im Bereich der Biochemie ist die Katalyse mit Wasserstoffbrücken bereits bekannt. Die Natur nutzt Wasserstoffbrücken schon seit Millionen Jahren in Enzymen. In Oxyanionenlöchern werden Reaktionen an Carbonylgruppen beschleunigt, indem das tetraedrische Intermediat über Wasserstoffbrücken stabilisiert wird. Auch in der homogenen Katalyse wird das Prinzip der Katalyse mit Wasserstoffbrücken mittlerweile angewendet.^{[92][93]}

Die gefundene hohe Aktivität der Ammoniumform ist ein erstes Indiz dafür, dass die Idee auch auf die heterogene Katalyse übertragbar ist. Bereits im Stand des Wissens (siehe Abschnitt 5.5.1) konnte herausgearbeitet werden, dass Ammoniumionen im Zeolith generell eine starke Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken zeigen. Aufgrund der hohen Reaktionstemperatur ist allerdings zu erwarten, dass die Wasserstoffbrücken nicht so stabil sind wie in der Enzymkatalyse. Dennoch ist die Idee nicht nur für die Amidierung von LA interessant, sondern allgemein für die Zeolithkatalyse von Bedeutung.

In Kapitel 7.1.2 wurden FAU-Zeolithe untersucht. Dabei zeigte sich, dass die hohe Aktivität der Ammoniumform nicht auf Zeolithe des Typs MFI beschränkt ist. Um die höhere Aktivität jedoch eindeutig der Katalyse mit Wasserstoffbrücken zuzuschreiben, sind aufwendige *in situ*-Messungen nötig.

In Bezug auf das Ziel der Arbeit, die Umsetzung von LA zu ACN, sind die erreichten LCM-Selektivitäten von großer Bedeutung. Für Silicalit-1 und die Alkalimetallausgetauschten Zeolithe wird eine Selektivität von etwa 80 % erreicht, die Unterschiede liegen im Bereich des experimentellen Fehlers. Für NH_4 -ausgetauschte Zeolithe wird eine etwas höhere Selektivität von 92 % erreicht. Ein Vergleich der Selekti-

vitäten sollte jedoch immer bei gleichem Umsatzgrad erfolgen. Deshalb wurde für Li-ZSM-5-20 ein weiterer Versuch mit doppelter Verweilzeit durchgeführt. Es zeigt sich, dass bei einem Umsatz von 25 % die Selektivität fast unverändert bei 77 % (statt zuvor 79 %) liegt. Somit kann festgehalten werden, dass mit Ammoniumausgetauschten Zeolithen eine höhere LCM-Selektivität erreicht wird als mit Alkalimetallausgetauschten.

Die mit MFI-Zeolithen erreichten Selektivitäten sind außerdem höher als mit FAU-Zeolithen; Li-ZSM-5-20 ist mit einer minimal niedrigeren Selektivität die Ausnahme. Auch die Unterschiede in der Selektivität können mit der Bildung von Clustern in FAU-Zeolithen erklärt werden. Bleibt LA nämlich in Form größerer Cluster auf dem Katalysator adsorbiert oder desorbiert in kleinen Clustern bestehend aus LA-Oligomeren, so findet in beiden Fällen die Reaktion zu LCM nicht statt, und die Selektivität sinkt. MFI-Zeolithe sind somit aufgrund der höheren Selektivität und der nicht auftretenden Desaktivierung besser für die Amidierung von LA geeignet.

Eine Möglichkeit zur Optimierung des Katalysators ist die Veränderung von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$. Es bietet sich dabei an, niedrigere Aluminiumgehalte zu erforschen, weil $-\delta_{\text{O}}$ sinkt und der Katalysator elektrophiler wird. Für NH_4 -ZSM-5-38 wird im Experiment tatsächlich ein höherer Umsatz von 23 % beobachtet. Die höhere Aktivität ist bemerkenswert, da aufgrund des niedrigeren Aluminiumgehalts weniger saure Zentren im Katalysator vorliegen. Beim Vergleich der Wechselzahl wird der Unterschied besonders deutlich: Diese verdoppelt sich von $2,5 \text{ h}^{-1}$ auf 5 h^{-1} . Auf den ersten Blick bestätigt sich somit der gefundene Zusammenhang zwischen $-\delta_{\text{O}}$ und dem Umsatz. Es muss aber beachtet werden, dass die spezifische Oberfläche von NH_4 -ZSM-5-38 mit $454 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ deutlich größer ist als die von NH_4 -ZSM-5-20 ($303 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, siehe Tabelle 7.2).

Um den Einfluss der Oberfläche bewerten zu können, wurde ein zusätzliches Experiment durchgeführt. Hierbei wurde die Katalysatormasse von NH_4 -ZSM-5-38 so angepasst, dass insgesamt die gleiche Oberfläche wie bei NH_4 -ZSM-5-20 erreicht wird. Wie Tabelle 7.4 zeigt, sind die Umsätze der zwei Katalysatoren bei gleicher Gesamtoberfläche gleich. Der Einfluss von $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ sollte somit gering sein, und die höhere Aktivität von NH_4 -ZSM-5-38 ist auf die höhere spezifische Oberfläche zurückzuführen.

Nach dem Katalysatorscreening wurde nun experimentell überprüft, ob das thermodynamische Gleichgewicht bei einem Umsatz von 23 % erreicht ist. Hierfür wurde in einem Versuch eine 30 Gew.% LA-Lösung eingesetzt. Durch die höhere LA-

Tabelle 7.4: Katalytische Versuche zum Einfluss der spezifischen Oberfläche bei $T = 230\text{ °C}$ und $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}} = 1$.

Katalysator	m_{kat} [g]	$m_{\text{kat}} \cdot S_{\text{BET}}$ [m ²]	X_{LA} [%]	S_{LCM} [%]
NH ₄ -ZSM-5-20	0,3200	97	18,8	91
NH ₄ -ZSM-5-38	0,3345	152	22,6	92
NH ₄ -ZSM-5-38	0,2233	101	19,0	85

Konzentration war der Partialdruck von Wasser im Reaktor niedriger und rechnerisch ein höherer Gleichgewichts-Umsatz möglich. Laut der thermodynamischen Abschätzung steigt der Gleichgewichts-Umsatz von 35 % auf 44 %. Wäre der Umsatz durch das Gleichgewicht limitiert, so sollte bei der höheren LA-Konzentration also ein deutlicher Anstieg des Umsatzes zu beobachten sein. Im durchgeführten Experiment stieg der Umsatz aber nicht. Es wird weiterhin ein LA-Umsatz von 22-23 % beobachtet, auch die LCM-Selektivität lag weiterhin bei 91 %. Es ist somit festzustellen, dass das Gleichgewicht nicht erreicht wurde und die durchgeführten Experimente im kinetischen Regime stattfanden.

Als nächstes wurde das Verhältnis der Reaktanden LA und Ammoniak verändert. Die Untersuchungen wurden am Katalysator NH₄-ZSM-5-38 durchgeführt. In der Mitte von Abb. 7.11 ist der schon in Abb. 7.10 gezeigte Versuch mit 1 Äquivalent NH₃ zu finden. Die LCM-Selektivität liegt bei 92 %, in einer CHN-Analyse des Katalysators nach der Reaktion ist außerdem Koks zu finden. Aufgeteilt auf die gesamte Laufzeit von 5 h entspricht die gefundene Menge an Koks einer Selektivität von circa 9 %. Die Kohlenstoffbilanz ist somit vollständig geschlossen.

In Versuchen mit weniger Ammoniak bleibt die Koks-Ausbeute etwa gleich. Die LCM-Selektivität fällt jedoch deutlich, wenn weniger Ammoniak eingesetzt wird. In diesen Versuchen entsteht eine Lücke in der Kohlenstoffbilanz, weil der Umsatz deutlich höher ist als die Summe der Ausbeuten. Die entstehenden Produkte dürften LA-Oligomere sein. Das cyclische Dimer Lactid konnte in GC-MS-Messungen nachgewiesen werden. Laut Literatur verläuft die Reaktion von LA zu Lactid über das offenkettige Dimer^[94] (siehe Abb. 7.12). Außerdem ist bekannt, dass die Reaktion zu Lactid und anderen Oligomeren an sauren Katalysatoren im Temperaturbereich von 150 - 240 °C abläuft.^{[95][96]} Die Quantifizierung von LA-Oligomeren in GC-Messungen ist allerdings aufgrund der hohen Siedepunkte schwierig; außerdem ist zu erwarten, dass viele unterschiedliche Oligomere entstehen.

Die zweite Nebenreaktion führt zu Acetaldehyd, der Mechanismus wurde bereits in Abb. 5.18 gezeigt. Bei der Variation von $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}}$ zeigt sich ein drastischer

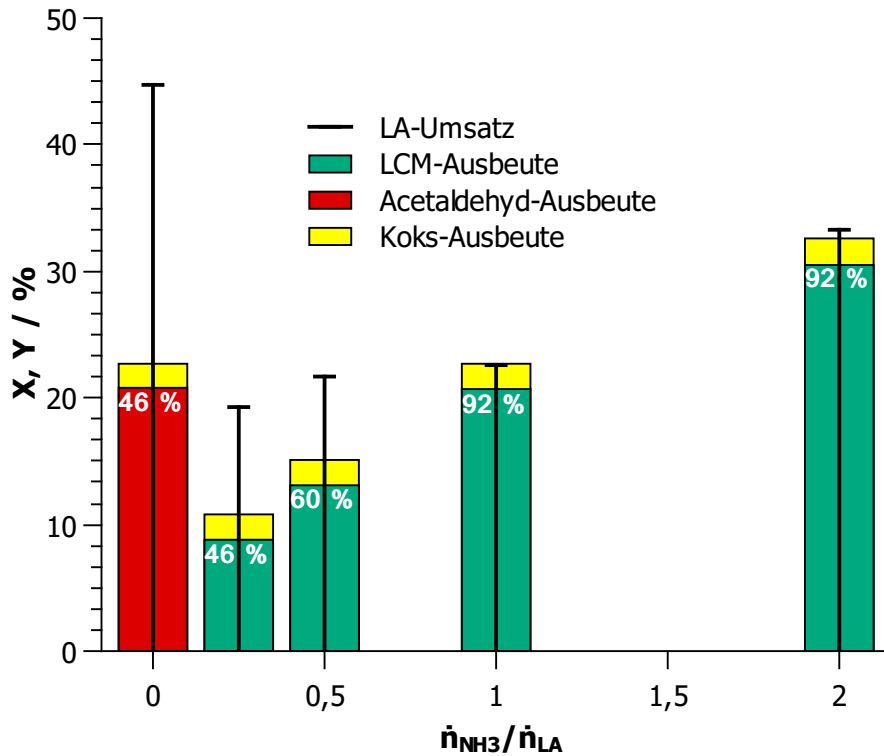


Abbildung 7.11: Variation der Ammoniakmenge in der Amidierung von LA an $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-38}$ bei $T = 230^\circ\text{C}$, $\tau = 0,2\text{s}$, Mittelwerte über 300 min Laufzeit. Die schwarzen Linien geben den LA-Umsatz an. Grüne, rote und gelbe Balken zeigen die Ausbeuten an LCM, Acetaldehyd und Koks an. Anhand der Zahlen kann die Selektivität zum jeweiligen Hauptprodukt abgelesen werden (nach^[1]).

Unterschied zwischen dem Versuch mit 0,25 Äquivalenten NH_3 und dem Versuch ohne NH_3 . Im Versuch ohne NH_3 liegt die Acetaldehyd-Ausbeute bei über 20 % und der LA-Umsatz bei 45 %. Im Versuch mit 0,25 Äquivalenten NH_3 entstehen hingegen nur Spuren von Acetaldehyd, kleine Mengen Ammoniak verhindern also die Bildung von Acetaldehyd.

Die durch einen elektrophilen Katalysator aktivierten LA-Moleküle haben offensichtlich drei Reaktionsmöglichkeiten. Diese sind in Abb. 7.12 gezeigt und sind: Die Amidierung in Grün, die Decarbonylierung in Rot und die Oligomerisierung in Schwarz. Durch das Erhöhen von $\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{LA}}$ kann die Selektivität zugunsten von LCM verschoben werden. Mit mehr Ammoniak werden außerdem höhere LA-Umsätze erreicht. Hier deutet sich an, dass Ammoniak am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist. Dieser könnte der nukleophile Angriff von nicht adsorbiertem NH_3 auf die aktivierte Carboxyl- oder Carboxylat-Gruppe sein.

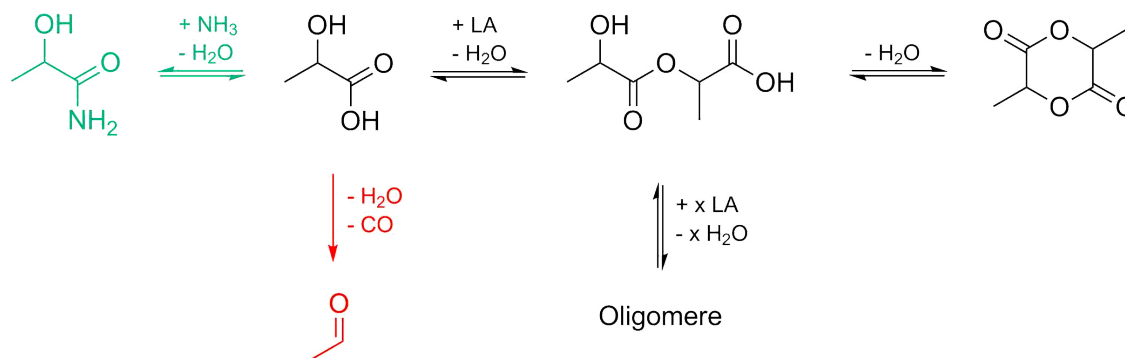


Abbildung 7.12: Reaktionen von LA nach Aktivierung durch einen elektrophilen Katalysator (nach^[1]).

Durch den hohen Umsatz im Versuch mit 2 Äquivalenten NH₃ liegt es nahe, einen noch größeren Überschuss NH₃ einzusetzen. Große Mengen NH₃ verursachen aber Probleme in der Analytik; deshalb war es nicht möglich, diese Versuche durchzuführen. Dennoch ist eine Erhöhung von $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}}$ eine Möglichkeit, um zukünftig höhere Umsätze zu erreichen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das beste Ergebnis in der Amidierung mit 33 % LA-Umsatz und 92 % LCM-Selektivität mit 2 Äquivalenten NH₃ und dem Katalysator NH₄-ZSM-5-38 erhalten wurde. Die Raum-Zeit-Ausbeute lag dabei bei 283 g kg⁻¹ h⁻¹ bzw. 188 g L⁻¹ h⁻¹.

7.2 Dehydratisierung von Milchsäureamid

7.2.1 Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid an Lanthanphosphat

In der Dehydratisierung von LCM wurden zunächst Lanthanphosphat-Katalysatoren getestet. Das in Abschnitt 5.8 vorgestellte Patent von HONDA und TOKUNOH diente als Ausgangspunkt. Zunächst wurde ein Katalysator nach den Angaben im Patent synthetisiert, dieser wird im Folgenden als „LaPO₄-Patent“ bezeichnet.

Aus anderen Publikationen ist bekannt, dass das Verhältnis von $n_{\text{P}}/n_{\text{La}}$ Einfluss auf die sauren Zentren des Katalysators hat. Aus diesem Grund wurden, wie in^[62] beschrieben, vier Synthesen mit unterschiedlichen Mengen Phosphat durchgeführt. Die Zahl nach dem Bindestrich gibt das bei der Synthese eingesetzte Stoffmengenverhältnis an. Der Katalysator LaPO₄-2 wurde also mit 2 Äquivalenten NH₄H₂PO₄ synthetisiert.

Die Röntgendiffraktogramme aller Katalysatoren sind im Anhang in Abb. A.6 zu finden. Die Messungen bestätigen eine LaPO_4 -Struktur, die Intensität der Reflexe ist allerdings gering, was auf einen hohen amorphen Anteil hinweist. Die Ergebnisse der Stickstoff-Physisorption und der ICP-OES-Messungen sind in Tabelle 7.5 aufgelistet.

Tabelle 7.5: Mit ICP-OES bestimmtes Stoffmengenverhältnis von Phosphor zu Lanthan sowie die mit Stickstoff-Physisorption bestimmte spezifische Oberfläche S_{BET} von LaPO_4 -Katalysatoren. Außerdem sind die spezifischen Oberflächen aus der Literatur $S_{\text{BET,Lit.}}$ angegeben.^[62]

Katalysator	$n_{\text{P}}/n_{\text{La}}$	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	$S_{\text{BET,Lit.}}$ ^[62] [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]
$\text{LaPO}_4\text{-0,5}$	0,53	53	90
$\text{LaPO}_4\text{-1}$	1,08	92	99
$\text{LaPO}_4\text{-1,5}$	1,10	79	77
$\text{LaPO}_4\text{-2}$	1,11	83	81
„ LaPO_4 -Patent“	0,91	58	keine Angaben

Das in Tabelle 7.5 angegebene $n_{\text{P}}/n_{\text{La}}$ ist nicht das Verhältnis im Syntheseansatz, sondern der gemessene Wert im Katalysator. Wird bei der Herstellung ein Überschuss Phosphat zugegeben, so erhöht sich auch $n_{\text{P}}/n_{\text{La}}$ im Katalysator, allerdings wird nicht das gesamte Phosphat eingebaut. Vermutlich bleiben überschüssige Phosphatanionen beim Ausfällen des Katalysators in Lösung und werden beim Abfiltrieren nach der Synthese abgetrennt. Dennoch gelingt es durch die Synthese, $n_{\text{P}}/n_{\text{La}}$ im Katalysator leicht zu verändern.

In Tabelle 7.5 werden außerdem die spezifischen Oberflächen der hergestellten Katalysatoren mit den Ergebnissen aus der Literatur verglichen; diese liegen zwischen $50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und $100 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ und stimmen gut mit der Literatur überein. Beim Katalysator, welcher mit 0,5 Äquivalenten Phosphat hergestellt wurde, ist die Oberfläche mit $53 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ allerdings geringer als bei den anderen Proben und als in der Literatur.

Als nächstes wurde in Raman-Messungen überprüft, ob sich unerwünschte Pyrophosphate gebildet haben. Die Spektren in Abb. 7.13 zeigen bei 960 cm^{-1} und bei 460 cm^{-1} intensive Banden. Im Vergleich zu den Literaturwerten sind die Banden um etwa 5 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben, können aber dennoch PO_4 -Schwingungen zugeordnet werden.^[62] Bei $\text{LaPO}_4\text{-0,5}$ sind die Banden weniger intensiv. Dies kann damit erklärt werden, dass durch den Mangel an Phosphat während der Synthese weniger PO_4 -Gruppen im Produkt enthalten sind. Zwischen den

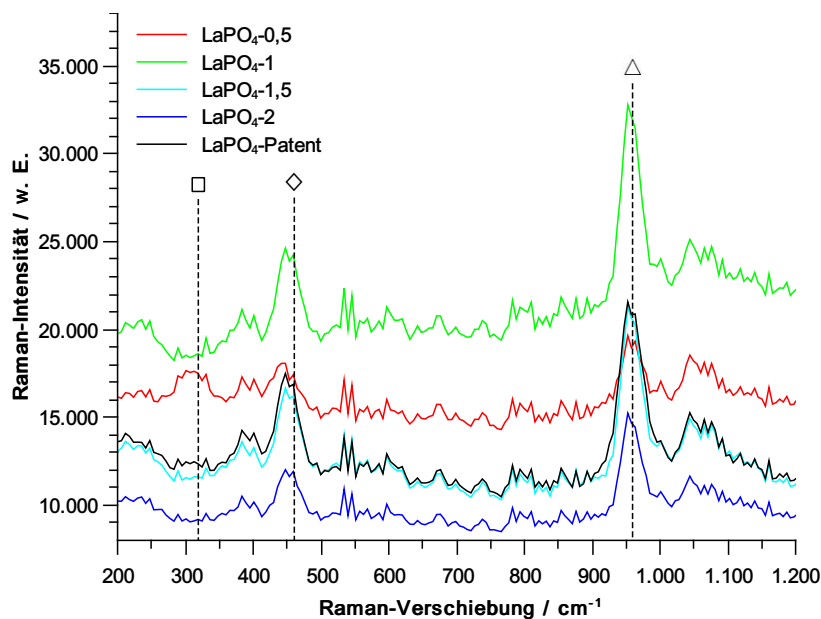


Abbildung 7.13: Raman-Spektren der synthetisierten Lanthanphosphatkatalysatoren. (□ = P-O-P-Deformationsschwingung, ◇ = O-P-O-Deformationsschwingung, △ = P-O-Streckschwingung.^[62])

Katalysatoren mit $n_P/n_{La} > 1$ ist in den Raman-Messungen kein großer Unterschied zu erkennen. Die Bande bei 318 cm^{-1} kann der P-O-P-Deformationsschwingung von Pyrophosphaten zugeordnet werden, dieser ist nur bei $\text{LaPO}_4\text{-}0,5$ zu erkennen. In den anderen Katalysatoren ist kein Pyrophosphat enthalten.

Die Katalysatoren wurden nun in der Dehydratisierung von LCM erprobt. Die experimentellen Parameter orientierten sich am Patent^[59], die Reaktionstemperatur lag also bei 350 °C . Mit „ $\text{LaPO}_4\text{-Patent}$ “ liegt der LCM-Umsatz bei 90 %. Anders als im Patent^[59] angegeben entstehen aber weder ACN noch Acrylamid. Stattdessen bilden sich feste und ölige Rückstände im Reaktor und ein Produktgemisch, das sich aus sehr vielen Substanzen zusammensetzt. Jede dieser Substanzen wird nur in einer geringen Menge gebildet, wodurch es schwierig ist die entstandenen Produkte zu identifizieren. Die Rückstände im Reaktor können nicht in typischen Lösungsmitteln gelöst werden; somit kann die Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden.

Da die eigentlich gewünschten Produkte eine starke Tendenz zur Polymerisation haben, wäre es denkbar, dass ACN und Acrylamid zunächst wie erwartet am Katalysator gebildet werden, dann jedoch am Reaktorausgang polymerisieren. Aus diesem Grund wurden zwei Experimente mit Polymerisationsinhibitoren durchgeführt. In einem Versuch wurde eine kleine Menge Hydrochinon (1,4-Dihydroxybenzol) zur

Eduktmischung beigemischt. Im zweiten Versuch wurde Phenothiazin als Inhibitor verwendet. In beiden Experimenten waren keine Unterschiede zum Versuch ohne Inhibitor zu erkennen, es muss somit davon ausgegangen werden, dass keine radikalische Polymerisation abläuft. Die Möglichkeit einer anionischen oder kationischen Polymerisation kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Die Katalysatoren $\text{LaPO}_4\text{-0,5}$, $\text{LaPO}_4\text{-1}$ und $\text{LaPO}_4\text{-2}$, wurden ebenfalls in der Dehydratisierung von LCM erprobt. In Tabelle 7.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst. An $\text{LaPO}_4\text{-0,5}$ bildet sich genau wie an „ $\text{LaPO}_4\text{-Patent}$ “ keines der gewünschten Produkte.

Die mit mehr Phosphat hergestellten Katalysatoren $\text{LaPO}_4\text{-1}$ und $\text{LaPO}_4\text{-2}$ zeigen etwas bessere Ergebnisse. Mit maximal 1,3 % ist die Selektivität zu ACN aber dennoch unzureichend, Acrylamid wird mit maximal 2 % Selektivität gebildet. Als weitere Nebenprodukte entstehen Acrylsäure (AA) und Acetaldehyd (AcH); die Selektivität liegt zwischen 3 % und 6 %. Propionsäure und Propionitril entstehen mit einer Selektivität von unter 1 %. Die weiteren Produkte konnten nicht identifiziert werden. Genau wie im Versuch mit „ $\text{LaPO}_4\text{-Patent}$ “ bilden sich feste und ölige Rückstände im Reaktor.

Tabelle 7.6: Durchschnittlicher Milchsäureamidumsatz X_{LCM} sowie die durchschnittlichen Selektivitäten zu Acrylnitril S_{ACN} , Acrylamid S_{AyA} , Acrylsäure S_{AA} und Acetaldehyd S_{AcH} von LaPO_4 -Katalysatoren bei katalytischen Experimenten über 3 h bei 350 °C.

	„ $\text{LaPO}_4\text{-Patent}$ “	$\text{LaPO}_4\text{-0,5}$	$\text{LaPO}_4\text{-1}$	$\text{LaPO}_4\text{-2}$
X_{LCM} [%]	95	94	100	99
S_{ACN} [%]	0	0	0,4	1,3
S_{AyA} [%]	0	0	2,0	1,2
S_{AA} [%]	0	0	3,9	3,4
S_{AcH} [%]	2,5	3,4	5,7	3,0

Insgesamt muss festgestellt werden, dass maximal eine ACN-Selektivität von 1,3 % erreicht wird. Es darf bezweifelt werden, dass durch weitere Optimierungen bei der Katalysatorsynthese und den Reaktionsbedingungen zufriedenstellende Ergebnisse erreicht werden können. Aus diesem Grund wurden die Arbeiten an LaPO_4 -Katalysatoren nicht weiter fortgesetzt. Stattdessen wurden andere Dehydratisierungskatalysatoren getestet. Bei den Katalysatoren handelt es sich hauptsächlich um Metalloxide; diese unterscheiden sich in der Stärke von sauren und basischen Zentren (siehe Abschnitt 5.9).

7.2.2 Katalytische Dehydratisierung von Milchsäureamid an Metalloxiden

Ziel ist es durch die Wahl des Katalysators die Mechanismen E_1 , E_{1cb} und E_2 zu ermöglichen. So sollte auf sauren Katalysatoren wie Zeolith H-ZSM-5-25 und Nb_2O_5 bevorzugt der E_1 -Mechanismus ablaufen. An basischen Oxiden wie La_2O_3 und MgO wird der E_{1cb} -Mechanismus begünstigt. $\gamma-Al_2O_3$, ZnO , Zeolith Na-Y wurden ausgewählt, da sowohl saure als auch basische Zentren in beträchtlicher Stärke vorliegen und den E_2 -Mechanismus ermöglichen sollten.

In keinem der durchgeführten Experimente werden ACN oder Acrylamid mit einer Selektivität $> 1\%$ gebildet. Stattdessen laufen Nebenreaktionen an der Carboxylgruppe ab. Es entstehen Acetaldehyd, Acrylsäure und Lactonitril (siehe Abb. 7.14). Ähnlich wie in Versuchen mit $LaPO_4$ sind viele Produkte in kleinen Mengen zu finden, im Reaktor bilden sich erneut schwarze Feststoffe.

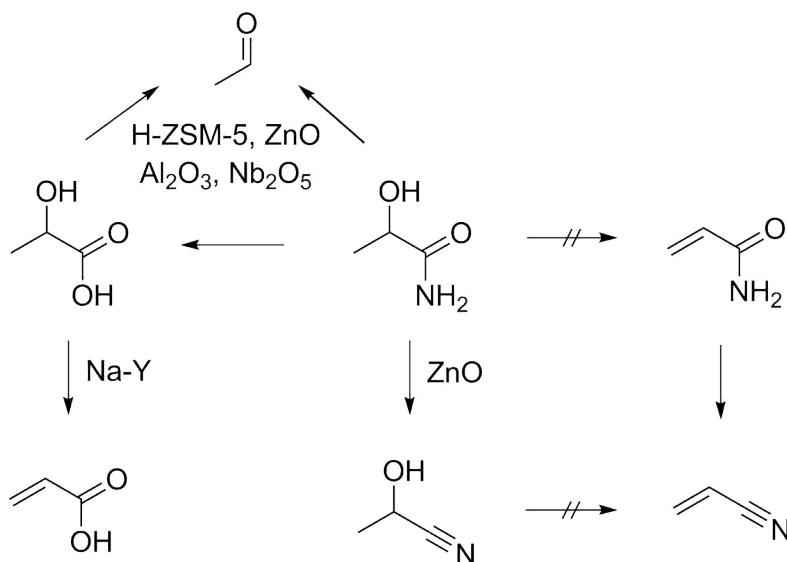


Abbildung 7.14: Nebenreaktionen von LCM an Dehydratisierungskatalysatoren.

Es muss festgestellt werden, dass die Eliminierung der Alkoholgruppe in LCM auch mit Metalloxiden nicht möglich ist. Die Ursache muss in der Struktur des Reaktanden LCM zu finden sein, da mit den gewählten Katalysatoren die Dehydratisierung anderer Alkohole mit Selektivitäten über 90% möglich ist. Anhand der beabsichtigten Reaktionsmechanismen E_1 , E_2 und E_{1cb} soll versucht werden, eine Erklärung zu finden. Abbildung 7.15 zeigt Zwischenstufen, die bei der Dehydratisierung von LCM nach E_1 -Mechanismus auftreten sollten.

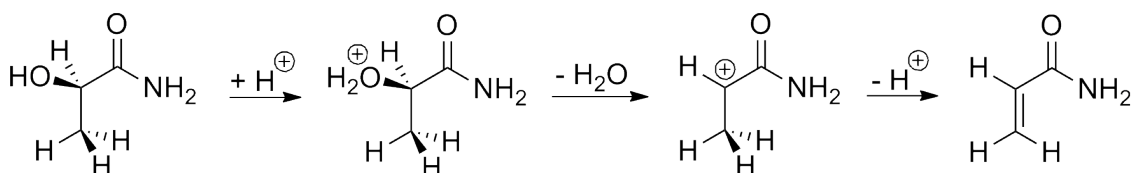


Abbildung 7.15: Reaktionsfolge zur Dehydratisierung von LCM über den E_1 -Mechanismus.

Ein saures Zentrum am Katalysator protoniert zunächst die Alkoholgruppe. Nach der Eliminierung von Wasser bildet sich ein Carbokation. Im letzten Schritt wird das Proton wieder auf den Katalysator übertragen und Acrylamid entsteht. Die Stabilität des Carbokations wird maßgeblich von den elektronischen Effekten der benachbarten funktionellen Gruppen beeinflusst. Im Fall von LCM muss festgestellt werden, dass die in α -Position befindliche Amidgruppe das Molekül destabilisiert, weil Elektronendichte abgezogen wird. Somit müsste zur Bildung des Carbokations eine hohe Energiebarriere überwunden werden; dies geschieht nicht, wie die Ergebnisse der Katalyseexperimente zeigen. Statt der gewünschten Dehydratisierung laufen Nebenreaktionen ab; diese könnten damit beginnen, dass die Amidgruppe protoniert wird. Hierbei ist sowohl eine Protonierung am Sauerstoff als auch am Stickstoff denkbar. Im letzteren Fall kann Ammoniak freigesetzt werden, dies war in den Experimenten auch zu beobachten.

Bei einem E_{1cb} -Mechanismus tritt keine Carbokation-Zwischenstufe auf. Der Mechanismus sollte hierbei wie in Abbildung 7.16 gezeigt ablaufen. Durch ein basisches Zentrum wird das LCM zunächst in β -Position zum Amid deprotoniert, ein Carbanion bildet sich. Anschließend wird ein Hydroxidion eliminiert (auf den Katalysator übertragen) und Acrylamid entsteht. H^+ und OH^- reagieren zu Wasser, das basische Zentrum am Katalysator wird somit regeneriert.

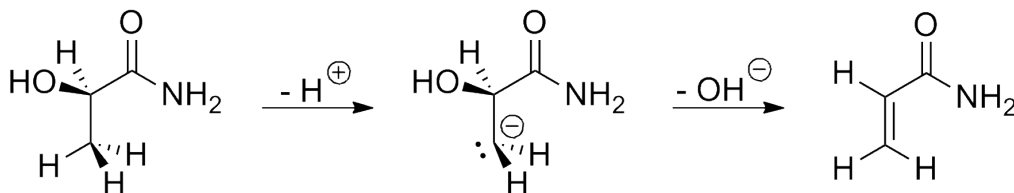


Abbildung 7.16: Reaktionsfolge zur Dehydratisierung von LCM über E_{1cb} -Mechanismus.

Das Problem bei der beabsichtigten Reaktionsfolge ist, dass das Proton in β -Position zum Amid wenig acide ist. Alternativ kann das Proton in α -Position entfernt werden. Aufgrund der elektronenziehenden Eigenschaften der Amidgruppe ist dieses Proton deutlich acider. Nach Deprotonierung in α -Position können Nebenreaktionen wie Aldolreaktionen ablaufen.

Sowohl der E_1 - als auch der E_{1cb} -Mechanismus sind für die Dehydratisierung von LCM also nicht geeignet. Es bleibt noch der E_2 -Mechanismus. Die Wahl des Katalysators ist in diesem Fall am schwierigsten, da sowohl die Stärke der sauren als auch der basischen Zentren stimmen muss. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ZnO ist es nicht gelungen, die Alkoholgruppe zu eliminieren. Es muss befürchtet werden, dass auch beim E_2 -Mechanismus Probleme mit der Chemoselektivität auftreten, weil saure Zentren mit der Amidgruppe wechselwirken und basische Zentren bevorzugt acidere Protonen binden.

In Versuchen mit ZnO als Katalysator wird eine Lactonitril-Selektivität von ca. 20 % beobachtet. Es gelingt also, die Amidgruppe zum Nitril umzuwandeln. Somit wäre ein weiterer Schritt auf dem Weg zu ACN gemacht, dieser Reaktionsweg ist jedoch aus zwei Gründen nicht ratsam. Erstens kann sich Lactonitril beim Erhitzen zu Acetaldehyd und Cyanwasserstoff zersetzen.^[14] Zweitens ist die Nitrilgruppe stärker elektronenziehend als die Amidgruppe und verschlechtert somit die elektronische Situation für die Dehydratisierung noch weiter.

Um die LA-Route abzuschließen, wird im nächsten Kapitel die Dehydratisierung von LCM mit dem Hilfsstoff Essigsäureanhydrid erforscht. Ziel ist es, die Mechanismen E_1 und E_{1cb} zu umgehen und ACN herzustellen.

7.2.3 Dehydratisierung von Milchsäureamid mit Essigsäureanhydrid

Als Ausgangspunkt diente ein Patent von HAGEMeyer^[97] aus dem Jahr 1947. In diesem Patent wurden LCM und Essigsäureanhydrid (Ac_2O) bei 140°C vorgeheizt und anschließend bei 550°C pyrolysiert. Bei einem Verhältnis der Reaktanden $n_{\text{Ac}_2\text{O},0}/n_{\text{LCM},0} = 1$ lag die ACN-Ausbeute bei 28 %, der LCM-Umsatz wurde nicht angegeben. In einem zweiten Versuch mit $n_{\text{Ac}_2\text{O},0}/n_{\text{LCM},0} = 3$ wurden 45 % Ausbeute erreicht.

Um einen besseren Einblick in die ablaufenden Reaktionen zu erlangen, wurden in den Versuchen in dieser Arbeit das Vorheizen und die Pyrolyse voneinander getrennt.

7.2 Dehydratisierung von Milchsäureamid

Das Vorheizen wurde in flüssiger Phase im Rundkolben durchgeführt, die Pyrolyse in der Gasphase im Strömungsrohr. Eine GC-Analyse der Produkte konnte dann sowohl nach dem Vorheizen, als auch nach der Pyrolyse durchgeführt werden. Das Vorgehen ist in Abb. 7.17 nochmals illustriert, außerdem werden die Zwischen- und Endprodukte gezeigt.

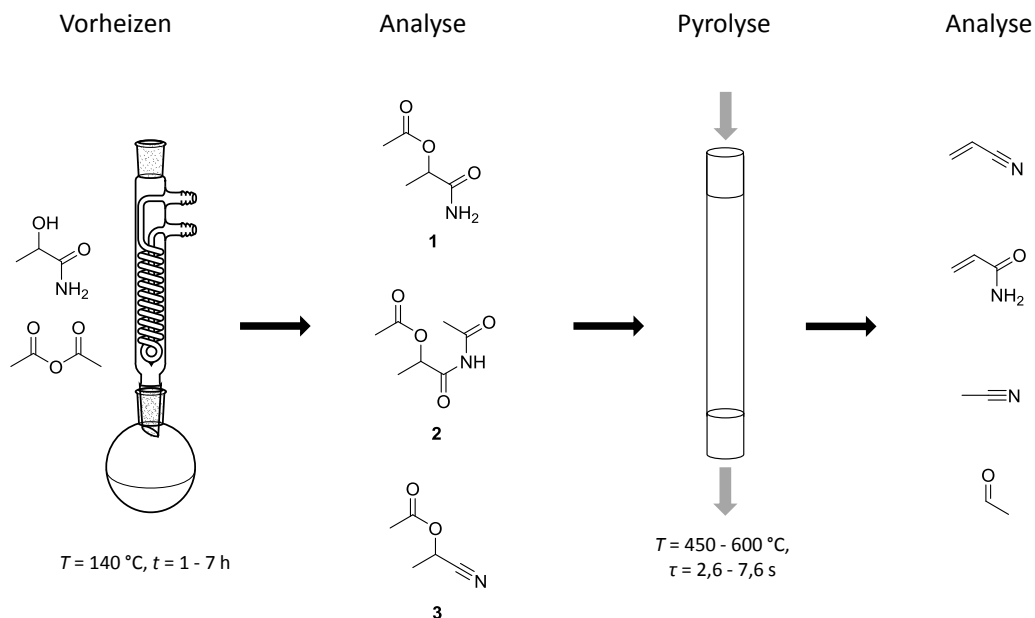


Abbildung 7.17: Vorgehen in der Dehydratisierung von LCM mit Ac₂O. Bei den Zwischen- und Endprodukten sind Essigsäure und nicht umgesetztes Ac₂O jeweils nicht aufgelistet.

Es kann festgestellt werden, dass während des Vorheizens die Acetylierung von LCM abläuft. Die Zwischenprodukte wurden durch Vakuumdestillation und Säulenchromatographie aufgetrennt und in ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und GC-Messungen identifiziert. Entstanden sind: das an der Alkoholgruppe acetylierte LCM **1**, das an Alkohol- und Amidgruppe acetylierte LCM **2** und 2-Acetoxypropionitril **3**. Nach der Pyrolyse werden ACN, Acrylamid, Acetaldehyd sowie Acetonitril erhalten. Ac₂O wird letztendlich zu Essigsäure umgesetzt; am Ende dieses Kapitels wird gezeigt werden, dass es möglich ist, einen Großteil des Ac₂O zurückzugewinnen und im Kreis zu führen.

Bei der Variation von $n_{\text{Ac}_2\text{O},0}/n_{\text{LCM},0}$ zeigt sich, dass die Acetylierung von LCM zunächst an der Alkoholgruppe abläuft. Folglich wird bei der Verwendung von 1 Äquivalent Ac_2O fast ausschließlich das Zwischenprodukt **1** erhalten. Wird Ac_2O im Überschuss eingesetzt, so steigt der Anteil von **2** und **3**, während **1** zurückgeht. **2** und **3** sind also Folgeprodukte. In Abb. 7.18a sind die Ergebnisse dieser Experimente dargestellt; die Produkte nach dem Vorheizen sind dabei mit nicht ausgefüllten Symbolen eingezeichnet.

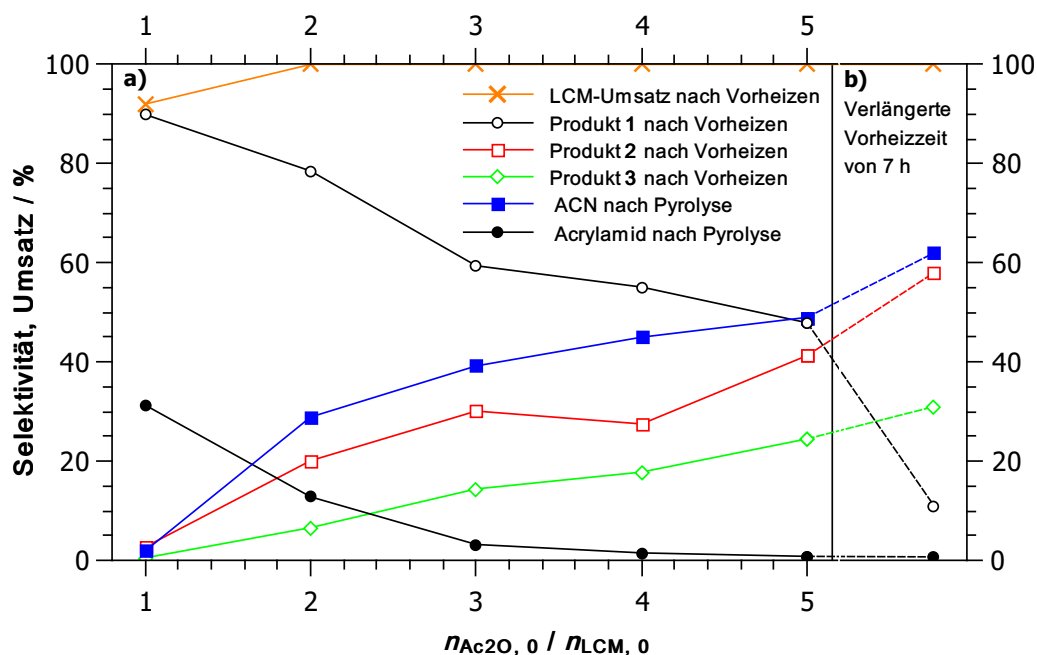


Abbildung 7.18: a) Einfluss der Ac_2O -Menge auf die Selektivität der Produkte nach Vorheizen für 1 h und nach Pyrolyse bei 575°C und $\tau = 5,2\text{s}$. b) Experiment mit verlängerter Vorheizzeit von 7 h mit 4 Äquivalenten Ac_2O . Alle Selektivitäten zu ACN und Acrylamid sind Mittelwerte über 240 min (nach^[1]).

Um die Selektivität zu ACN zu optimieren, ist es nun wichtig herauszufinden, welches der Zwischenprodukte während der Pyrolyse zu ACN reagiert. Den ausgefüllten Symbolen in Abb. 7.18 ist zu entnehmen, dass im Versuch mit einem Äquivalent Ac_2O fast kein ACN in der Pyrolyse entsteht, das Hauptprodukt ist Acrylamid mit einer Selektivität von 31 %. Wird mehr Ac_2O im Vorheizen verwendet, so steigt die nach der Pyrolyse gefundene ACN-Selektivität auf bis zu 49 %. Somit wird klar, dass Zwischenprodukt **1** nicht das gewünschte ist und das Vorheizen so optimiert werden muss, dass mehr von **2** und **3** erhalten wird.

Die Versuche in Abb. 7.18 wurden bei der optimierten Pyrolysetemperatur von 575 °C und der optimierten Verweilzeit von 5,2s durchgeführt. Die Abbildung zur Optimierung der Verweilzeit kann im Anhang gefunden werden (Abb. A.7), die Temperaturabhängigkeit ist in Abb. 7.19 dargestellt. Es ist zu beachten, dass die Selektivitäten in Abb. 7.19 etwas geringer sind als in Abb. 7.18, weil die Verweilzeit mit 4s kürzer und deshalb nicht optimal ist.

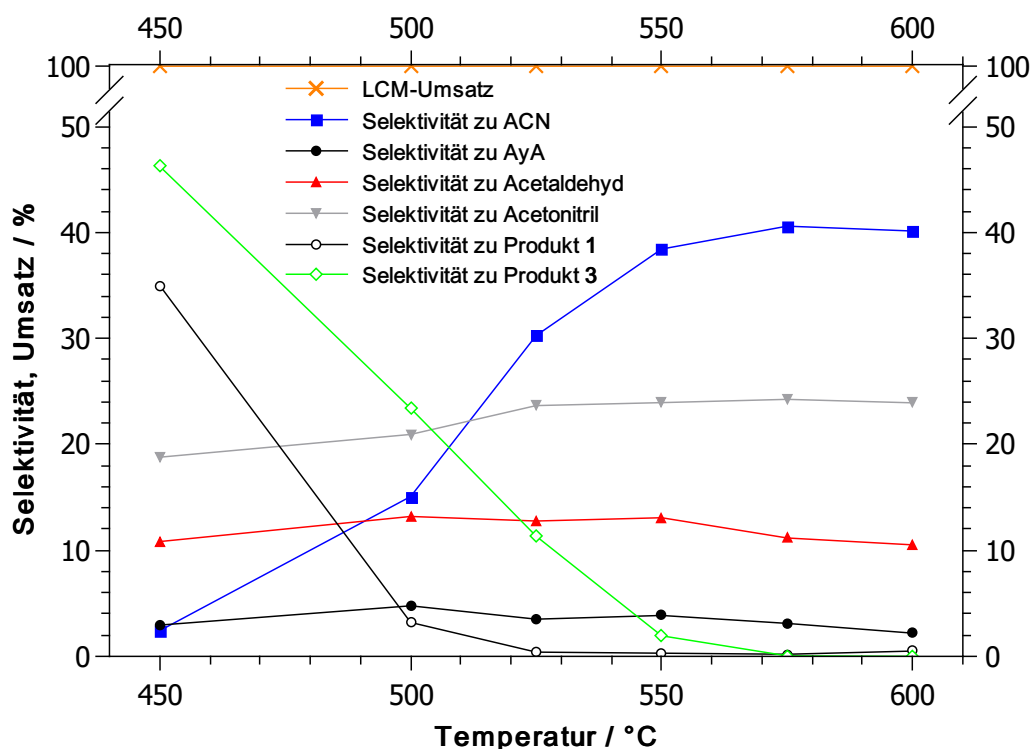


Abbildung 7.19: Abhängigkeit der Selektivitäten von der Pyrolysetemperatur bei $\tau = 4$ s. Das Vorheizen wurde bei 140 °C für 1 h mit 4 Äquivalenten Ac_2O durchgeführt. Der Umsatz und alle Selektivitäten sind Mittelwerte über 240 min und wurden nach der Pyrolyse ermittelt (nach^[1]).

Aus Abb. 7.19 können interessante Rückschlüsse zum Mechanismus gezogen werden. So ist zu beobachten, dass bei einer Pyrolysetemperatur von 450 °C große Mengen der Zwischenprodukte **1** und **3** in den Produkten nach der Pyrolyse gefunden werden. Die Temperatur ist offensichtlich zu niedrig für die Eliminierung von Essigsäure aus einer acetylierten Alkoholgruppe. Interessant ist, dass die Selektivität zu **2** bei nur 2% liegt (nicht im Abb. 7.19 dargestellt). Das bedeutet, dass die Eliminie-

nung von Essigsäure aus dem acetylierten Amid schon bei niedrigeren Temperaturen abläuft. Bei dieser Eliminierung kann das Nitril **3** entstehen, dementsprechend steigt dessen Selektivität von 18 % nach dem Vorheizen auf 46 % nach der Pyrolyse.

Eine weitere Beobachtung ist, dass die Selektivität der Nebenprodukte Acetaldehyd und Acetonitril im Versuch bei 450 °C nur wenige Prozent geringer ist als in Versuchen bei höherer Temperatur, was bedeutet, dass die Zersetzung von **2** zu diesen Nebenprodukten führen muss. Aus den bisherigen Überlegungen kann somit das Reaktionsschema in Abb. 7.20 aufgestellt werden.

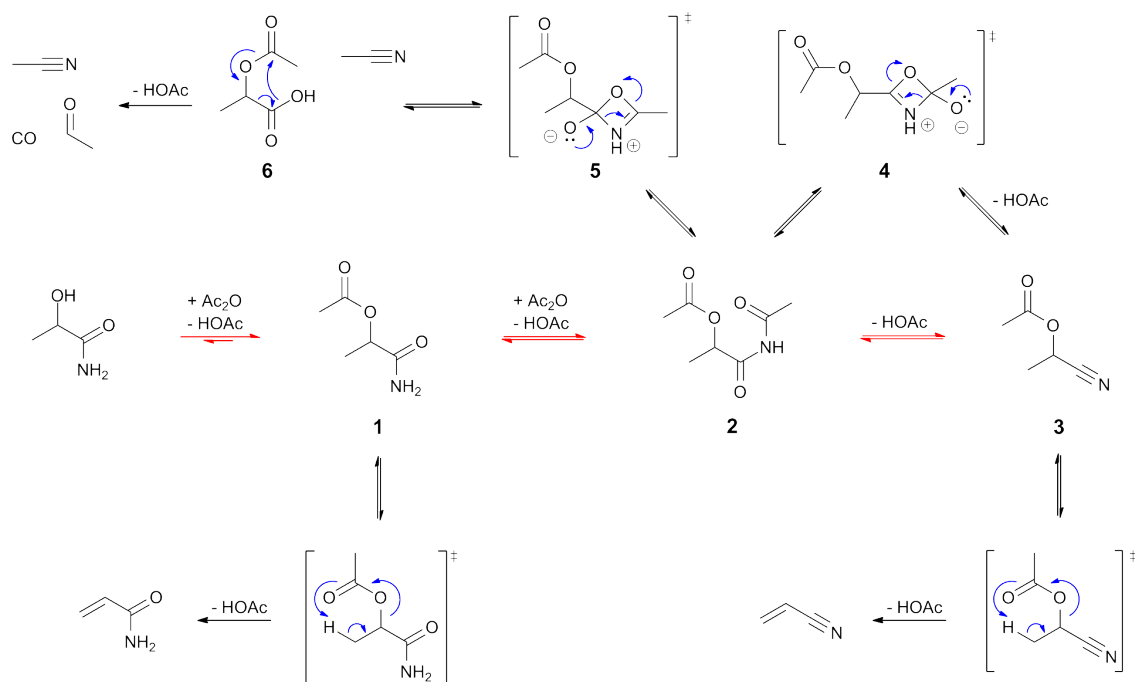


Abbildung 7.20: Reaktionsschema der Dehydratisierung von LCM mit Ac₂O. Reaktionen, welche bereits beim Vorheizen ablaufen, sind mit roten Pfeilen markiert; Reaktionen, die nur in der Pyrolyse ablaufen, sind mit schwarzen Pfeilen markiert.^[1] Die Zersetzung von **6** ist vereinfacht, Details können in^[98] gefunden werden.

Abb. 7.20 erhebt nicht den Anspruch, alle ablaufenden Reaktionen abzubilden; dafür sind zu viele Moleküle beteiligt, wodurch noch weitere Reaktionen stattfinden könnten. Die Idee der Abbildung ist es, die wichtigsten Reaktionspfade aufzuzeigen und damit die experimentellen Ergebnisse zu erklären.

Die Eliminierung der Essigsäure aus Acetoxygruppen erfolgt über den Mechanismus der *syn*-Eliminierung.^[99] Bei der Eliminierung aus dem acetylierten Amid bilden sich viergliedrige Ringe im Übergangszustand. Diese Strukturen **4** und **5** sind

Annahmen, ähnliche Strukturen wurden auch schon von HOY und POZIOMEK diskutiert.^[100] Abhängig davon, welcher Übergangszustand durchlaufen wird, entsteht entweder **3**, welches zu ACN führt, oder **6** als nächstes Zwischenprodukt. **6** zersetzt sich laut GOLOMB und RITCHIE zu Acetaldehyd, CO und Essigsäure.^[98] Laut Abb. 7.20 müssten Acetonitril und Acetaldehyd immer mit der gleichen Selektivität entstehen, da beide im selben Reaktionspfad gebildet werden. In den Experimenten wird allerdings mehr Acetonitril gefunden. Es muss somit einen weiteren noch nicht entdeckten Reaktionspfad geben, in dem Acetonitril entsteht oder Acetaldehyd verbraucht wird.

Ausgehend vom Reaktionsschema sollte das Vorheizen so optimiert werden, dass möglichst viel von Zwischenprodukt **3** erhalten wird. **3** reagiert fast vollständig zu ACN, in einer Veröffentlichung von BURNS et al. wurde eine Selektivität von 95 % bei 36 % Umsatz erreicht.^[101] Um das Vorheizen zu optimieren, wurde die Vorheizzeit von 1 h auf 7 h verlängert (4 Äquivalenten Ac₂O, siehe Abb. 7.18 b). Es stellt sich heraus, dass die Selektivität zu **3** von 18 % auf 31 % steigt, für Produkt **2** steigt die Selektivität von 28 % auf 58 %. Wie im Reaktionsschema vorhergesagt, steigt die Selektivität zu ACN nach der Pyrolyse, es werden 62 % statt 45 % erreicht. Aufgrund der längeren Vorheizzeit sinkt die Raum-Zeit-Ausbeute von 3,4 gL⁻¹ h auf 3,3 gL⁻¹ h.

Für die industrielle Umsetzung ist die Raum-Zeit-Ausbeute wichtig, da bei einer geringen Raum-Zeit-Ausbeute die Reaktoren größer sein müssen, um eine bestimmte Menge des Produkts herzustellen, und somit die Investitionsausgaben steigen. In der Dehydratisierung von LCM mit Ac₂O kann die Raum-Zeit-Ausbeute noch leicht verbessert werden, indem der Massenstrom der Reaktanden verdoppelt wird und der Stickstoffstrom so verringert wird, dass die Verweilzeit unverändert bleibt. Hierbei werden 5,4 gL⁻¹ h erreicht bei einer ACN-Selektivität von 61 % und vollständigem LCM-Umsatz. Wie auch in den anderen Experimenten bleiben die Umsätze und Selektivitäten in der Pyrolyse über die Versuchsdauer von 4 h konstant. Die weitgehend geschlossene Massenbilanz von 95 % und eine Stickstoffbilanz von 97 % zeigen auch, dass die Polymerisation von ACN kein Problem darstellt.

In den zuletzt diskutierten Experimenten liegt die Selektivität zu Essigsäure bezogen auf Ac₂O zwischen 82 % und 85 %. Um Ac₂O zurückzugewinnen, kann ein etablierter Prozess mit Keten als Zwischenstufe genutzt werden.^[102] Hierfür muss die Essigsäure aber von den anderen Produkten abgetrennt werden. Erste Versuche hierzu zeigen, dass die Trennung der Produkte relativ einfach in einer Rektifika-

tion erfolgen kann. Essigsäure und Ac_2O lassen sich vollständig von den anderen Produkten abtrennen. In den erhaltenen Mischfraktionen aus Essigsäure und Ac_2O ist meist eine der beiden Komponenten mit einem Massenanteil von mehr als 80 % angereichert, die weitere Auftrennung sollte daher möglich sein.

Durch die Verwendung von Ac_2O als Hilfsstoff ist die Umsetzung von LCM zu ACN gelungen und die LA-Route abgeschlossen. Die Bewertung der Route wird in Abschnitt 7.5 vorgenommen, dabei wird auch die Rückgewinnung von Ac_2O weiter diskutiert. Die nächsten beiden Kapitel beschäftigen sich mit der Umsetzung von PA zu ACN.

7.3 Herstellung von Propionitril aus Propionsäure

Diese Reaktion ist in der Literatur bereits beschrieben, die Veröffentlichung von NAGAIAH et al. wurde in Kapitel 5.10 vorgestellt.^[73] Deshalb wurde zunächst überprüft, ob die Ergebnisse aus der Literatur in der für diese Arbeit gebauten Anlage reproduziert werden können.

Für die Versuche wurde zunächst der kommerziell erhältliche Zeolith H- Y_{EFAL} verwendet. Im Vergleich zum in der Amidierung verwendeten $\text{NH}_4\text{-Y}$ sind in H- Y_{EFAL} Extra-Gerüst-Aluminium-Spezies vorhanden (siehe ^{27}Al -MAS-NMR-Messungen in Abb. A.8 im Anhang). Das $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ liegt bei 2,8 und ist somit niedriger als in der Veröffentlichung von NAGAIAH et al. ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}} = 6$).^[73] Zunächst wurde, wie in der Literatur, eine Reaktionstemperatur von 400 °C und eine Verweilzeit von 2,4 s eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.21 zu finden.

Der gemessene Umsatz liegt bei 99 % und damit 3 % höher als in der Literatur, die Selektivität bei 89 % und damit 1 % niedriger als in der Literatur. Es wird somit eine sehr gute Übereinstimmung erreicht. Die Abweichungen können mit Unterschieden im $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ der Katalysatoren begründet werden.

Im zweiten Schritt wurde die Verweilzeit variiert. Es stellt sich heraus, dass die in der Publikation von NAGAIAH et al. eingestellte Verweilzeit zu hoch ist, was zu einer relativ geringen PN-Selektivität von 89 % führt.^[73] Wird die Verweilzeit verringert, so steigt die PN-Selektivität. Bei einer Verweilzeit von 0,2 s liegt die Selektivität bei 98 % (siehe Abb. 7.21). Die Ursache für eine niedrigere Selektivität bei höherer Verweilzeit dürfte in unerwünschten Folgereaktionen zu finden sein. Die Struktur der dabei entstehenden Produkte wurde allerdings nicht aufgeklärt. Propionamid wird sowohl bei 2,4 s als auch bei 0,5 s Verweilzeit mit einer Selektivität von etwa 0,5 % als Nebenprodukt gebildet.

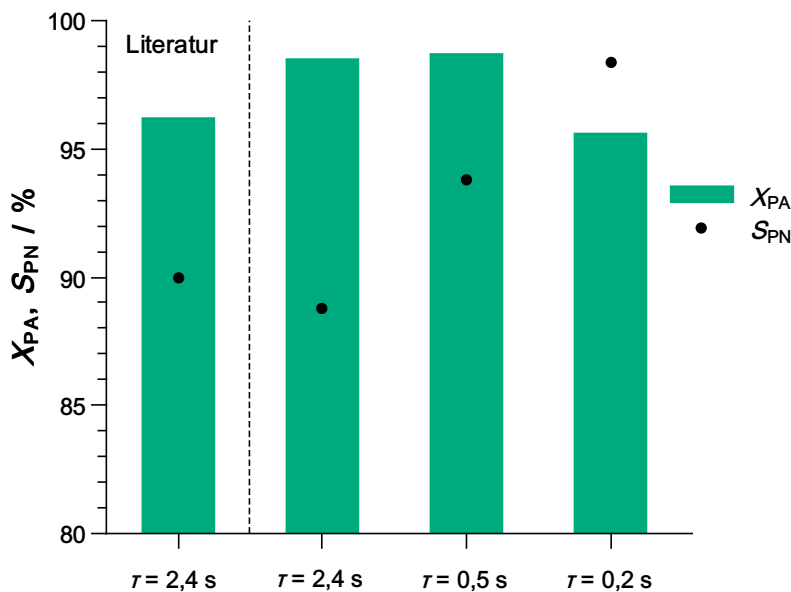


Abbildung 7.21: Variation der Verweilzeit τ in der Reaktion von PA zu PN an H-Y_{EFAL}. Reaktionsbedingungen: $T = 400\text{ °C}$, $\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{PA}} = 1$, Mittelwerte über 300 min Laufzeit. Auf der linken Seite sind Werte aus der Literatur dargestellt.^[73]

Ein weiterer Vorteil der geringen Verweilzeit ist, dass eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute erreicht wird: im Versuch mit 0,2s liegt diese bei mehr als $5000\text{ g kg}^{-1}\text{ h}^{-1}$. Wird die Verweilzeit verringert, so nimmt allerdings der Umsatz ab. Für H-Y_{EFAL} (bei 400 °C) liegen im Bereich von 0,2 - 0,5 s sowohl der Umsatz als auch die Selektivität bei $\geq 94\%$. Für die weiteren Versuche wurde die Verweilzeit auf 0,2s eingestellt; eine endgültige Feinjustierung der Verweilzeit kann im späteren Verlauf der Forschung erfolgen, wenn andere Parameter optimiert sind und festgelegt wurde, wie die Aufreinigung der Produkte erfolgt.

Im nächsten Schritt wurde ein Katalysatorscreening durchgeführt; in Abb. 7.22 sind die Ergebnisse dargestellt. Bei den ausgewählten Katalysatoren handelt es sich um $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sowie um die Zeolithe NH₄-ZSM-5-20 und NH₄-Y, welche bereits in der Amidierung von LA charakterisiert wurden und kein Extra-Gerüst-Aluminium enthalten. Mit allen Katalysatoren liegen Umsatz und PN-Selektivität bei über 90%. Im Blindversuch mit Quarzglasschrot ist der Umsatz hingegen unter 1%. Es werden also saure Zentren für die Katalyse benötigt. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird die geringste Selektivität beobachtet. Für diesen Katalysator wird später noch der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht, wobei auch die Nebenprodukte Propionamid und 3-Pentanon diskutiert werden.

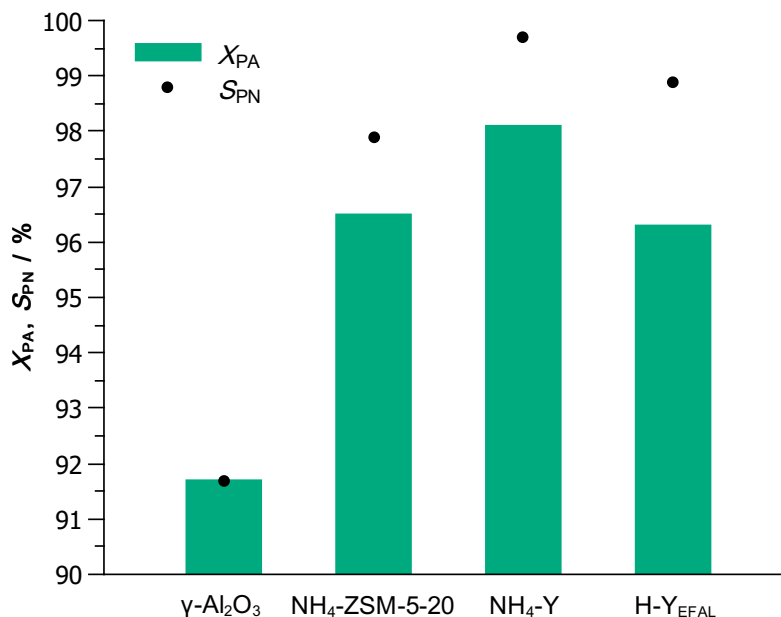


Abbildung 7.22: Katalysatorscreening in der Reaktion von PA zu PN. Reaktionsbedingungen: $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,2\text{ s}$, $\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{PA}} = 1$, Mittelwerte über 180 min Laufzeit.

Zunächst liegt der Fokus aber auf den Zeolithkatalysatoren. Umsatz und Selektivität sind bei über 96 %, am besten schneidet $\text{NH}_4\text{-Y}$ mit 98 % Umsatz und fast 100 % Selektivität ab. Wie schon in der Amidierung von LA stellt sich die Frage, ob die Brønsted-sauren Zentren frei zugänglich oder von Ammoniak besetzt sind. Um diese Frage zu klären, werden $\text{NH}_3\text{-TPD}$ -Messungen von $\text{NH}_4\text{-Y}$ und $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-20}$ ausgewertet, diese sind in Abb. 7.23 zu finden. Die Messung von $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-20}$ wurde bereits in der Amidierung diskutiert, die Reaktionstemperatur in der Nitrilbildung ist mit $400\text{ }^\circ\text{C}$ nun allerdings deutlich höher als in der Amidierung. Bei dieser Temperatur findet die Desorption von chemisorbiertem NH_3 statt, welches am Hochtemperaturpeak erkannt werden kann. Bei FAU-Zeolithen ist die Überlappung von Tief- und Hochtemperaturpeak stärker als bei MFI-Zeolithen. Der Hochtemperaturpeak ist bei $\text{NH}_4\text{-Y}$ nur als Schulter erkennbar, liegt aber ebenfalls im Bereich der Reaktionstemperatur. Der Peak bei $T > 600\text{ }^\circ\text{C}$ stammt nicht von Ammoniak, sondern wird durch die Dehydroxylierung des Zeoliths verursacht.

Es kann somit festgestellt werden, dass die höhere Reaktionstemperatur in der Nitrilbildung das Adsorptionsgleichgewicht von Ammoniak in Richtung der Desorption verschiebt. Verbrückende OH-Gruppen sind somit zugänglich und die Reaktion kann von diesen Brønsted-sauren Zentren katalysiert werden.

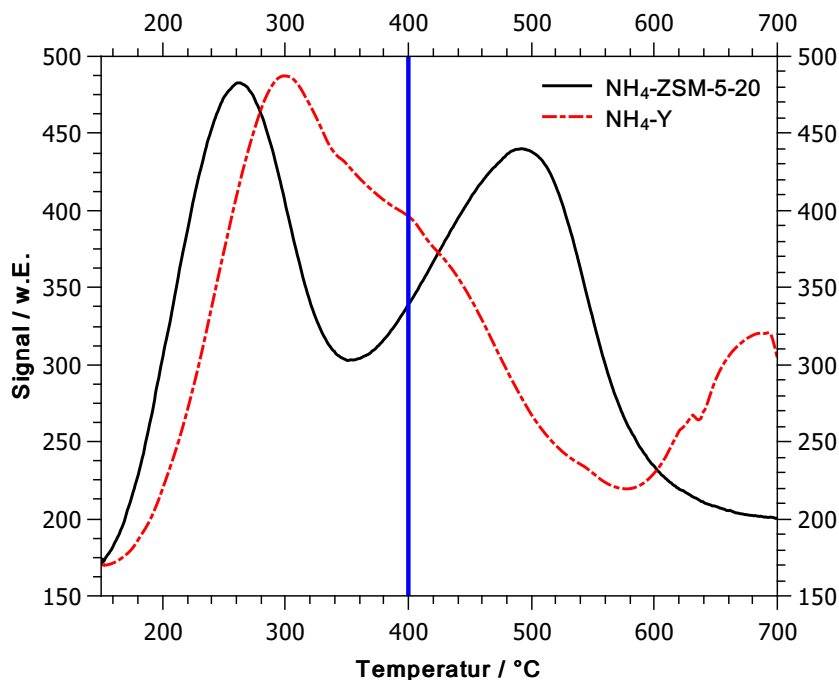


Abbildung 7.23: NH₃-TPD-Profile von NH₄-ZSM-5-20 und NH₄-Y. Die vertikale blaue Linie zeigt die Reaktionstemperatur an. Die Signalhöhe von NH₄-Y wurde mit dem Faktor 0,25 skaliert.

Die in Abb. 7.22 gezeigten Ergebnisse wurden bei einer Katalysatorlaufzeit ≤ 180 min gemessen; der Umsatz und die Selektivität zu PN bleiben bei den Katalysatoren NH₄-ZSM-5-20 und γ -Al₂O₃ über die gesamte Versuchsdauer von 300 min konstant. Bei NH₄-Y ist nach 180 min ein Abfall der Selektivität und des Umsatzes zu beobachten, der exakte zeitliche Verlauf ist in Abb. 7.24 zu finden. Im Experiment mit dem Katalysator H-Y_{EFAL} wird ein Ausreißer bei der PN-Selektivität beobachtet. Dennoch ist zu erkennen, dass auch dieser Katalysator einen Rückgang von Umsatz und Selektivität zeigt. Der Rückgang ist aber weniger ausgeprägt als bei NH₄-Y. Die Ursache für die Desaktivierung der FAU-Zeolithe wurde weiter erforscht. Physisorptionsmessungen und CHN-Analysen der gebrauchten Katalysatoren sind in Tabelle 7.7 zu finden.

Es stellt sich heraus, dass der Grund für die Desaktivierung das Verstopfen der Poren durch Verkoken ist. Der Kohlenstoffanteil von NH₄-Y liegt nach der Reaktion bei 9,5 Gew.%, die Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen sind nach 300 min Laufzeit deutlich geringer als zu Beginn des Versuchs. Bei Physisorptionsmessungen

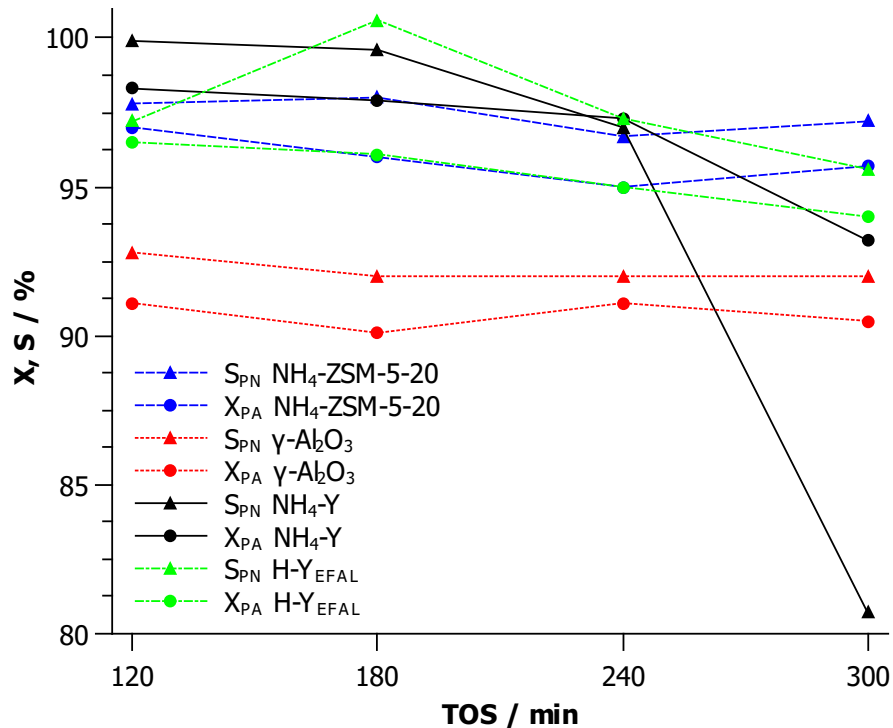


Abbildung 7.24: Zeitlicher Verlauf von PA-Umsatz X_{PA} und PN-Selektivität S_{PN} bei 400 °C, $\tau = 0,2$ s und $\dot{n}_{NH_3} / \dot{n}_{PA} = 1$ (nach^[2]).

mit N₂ trat mehrfach das Problem auf, dass es sehr lange dauerte, bis der Druck am Messpunkt konstant war. Dieses Verhalten deutet auf eine sehr langsame Diffusion hin, welche auf das zum Großteil verstopfte Porensystem zurückzuführen sein könnte. Aus diesem Grund wurde die Messung der Oberfläche und des Mikroporenvolumens hier mit Argon durchgeführt. Die gemessene Oberfläche liegt bei 90 m² g⁻¹. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme ist im Anhang in Abb. A.9 zu finden. Es ist zu erkennen, dass die Hysterese nicht vollständig geschlossen ist. Eindeutig ist dennoch, dass die Oberfläche erheblich geringer ist als im frischen Katalysator.

NH₄-ZSM-5-20 zeigt ebenfalls einen sehr starken Rückgang der Oberfläche sowie einen hohen Kohlenstoffanteil. Im katalytischen Experiment ist innerhalb von 300 min keine Desaktivierung zu beobachten. Aufgrund der Verkokung ist aber zu erwarten, dass nach längerer Laufzeit auch eine Desaktivierung auftreten wird.

Aus den Ergebnissen der CHN-Analyse lässt sich das molare Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff (n_C/n_N) des Koks berechnen (siehe Tabelle 7.7). Dieser Wert liegt für alle Katalysatoren bei über 9. Es kann somit ausgeschlossen werden, dass PN und Propionamid die Verkokung maßgeblich verursachen, da diese $n_C/n_N = 3$ aufweisen.

7.3 Herstellung von Propionitril aus Propionsäure

Tabelle 7.7: Charakterisierung der frischen Katalysatoren und der Katalysatoren nach 300 min Laufzeit in der Nitrilbildung.

	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	$S_{\text{BET},300\text{min}}$ [m ² g ⁻¹]	V_{μ} [ml g ⁻¹]	$V_{\mu,300\text{min}}$ [ml g ⁻¹]	$w_{\text{C},300\text{min}}$ [Gew. %]	$w_{\text{N},300\text{min}}$ [Gew. %]	$n_{\text{C}}/n_{\text{N}}$
NH ₄ -Y	864	90*	0,31	0,03*	9,5	0,8	14,5
H-Y _{EFAL}	719	320	0,25	0,11	8,6	1,1	9,4
γ-Al ₂ O ₃	271	234	-	-	2,2	0,2	12,0
NH ₄ - ZSM-5-20	303	11	0,10	0	5,9	0,7	9,6

* Bestimmt durch Physisorption von Argon bei 87 K

Schlüssig ist hingegen folgende Erklärung: PA wird an sauren Zentren aktiviert und reagiert bevorzugt mit Ammoniak zum Amid bzw. Nitril. Die Produkte desorbieren, und es tritt keine Verkokung auf. In wenigen Fällen ist die Diffusion von Ammoniak zu langsam, sodass PA nicht zu stickstoffhaltigen Produkten reagieren kann. Stattdessen finden Nebenreaktionen statt, die letztendlich zu höhermolekularen Verbindungen führen - es kommt zur Verkokung des Katalysators. Dass der verkokte Katalysator auch Stickstoff enthält, ist damit erklärbar, dass Ammoniak mit Carboxylgruppen des Koks reagiert oder PN in verstopften Poren eingeschlossen wird.

Um das Verkoken zu verlangsamen, könnte es helfen, mehr als ein Äquivalent NH₃ einzusetzen. Im Katalysator würde dann ein Ammoniak-Überschuss vorliegen und die Wahrscheinlichkeit der Reaktion zwischen aktivierten PA-Molekülen und NH₃ steigen. Aus prozesstechnischer Sicht ergibt sich dann aber das Problem, dass nicht umgesetztes Ammoniak nach der Reaktion abgetrennt und zurückgeführt werden muss. Somit wäre es besser, Ammoniak vollständig umzusetzen.

Zur Verlangsamung der Verkokung könnte auch die Säurestärke des Katalysators verringert werden, sodass aktivierte PA-Moleküle langsamer zu Koks reagieren. Auch eine niedrigere Reaktionstemperatur könnte sich vorteilhaft auswirken. Es gibt also einige Ansatzpunkte zum Erreichen längerer Katalysatorlaufzeiten mit Zeolithkatalysatoren.

Eine andere Möglichkeit stellen amorphe Metalloxide dar. Im Katalysatorscreening lag der Umsatz und die Selektivität mit γ-Al₂O₃ bei 92% und damit etwas niedriger als bei den Zeolithen. Im zeitlichen Verlauf wird aber kein Abfall des Umsatzes oder der Selektivität beobachtet, und in der Charakterisierung des gebrauchten Katalysators wird außerdem klar, dass die Verkokung mit 2,2 Gew.% deutlich geringer ist als bei den Zeolithen.

Die Oberfläche liegt nach 300 min Laufzeit noch immer bei $234\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass S_{BET} nach 420 min Laufzeit bei $232\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ liegt, somit ist für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine deutlich langsamere Desaktivierung zu erwarten. Im Vergleich zu den Zeolithen sind die sauren Zentren schwächer, und der Stofftransport ist durch die größeren Poren erleichtert; deshalb verkockt $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ deutlich langsamer. Für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sollten die weiteren Forschungen auf eine Optimierung von Umsatz und Selektivität abzielen.

Bei den in Abb. 7.25 dargestellten Ergebnissen wurde die Reaktionstemperatur variiert. Es zeigt sich, dass der Umsatz mit steigender Temperatur ansteigt. So werden bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ 63% PA umgesetzt, bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ sind es 99%. Bei einer Temperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ liegt der Umsatz bei 91%, und die PN-Selektivität erreicht mit 92% den Maximalwert. Bei niedrigeren Temperaturen entsteht mehr Propionamid. Höhere Temperaturen begünstigen die Dehydratisierung des Amids zum Nitril, ab $400\text{ }^\circ\text{C}$ wird jedoch die Nebenreaktion zu 3-Pentanon beobachtet. Der Mechanismus läuft laut Literatur über eine Enolat-Zwischenstufe und erfordert neben sauren auch basische Zentren, als Koppelprodukt wird CO_2 gebildet.^[103]

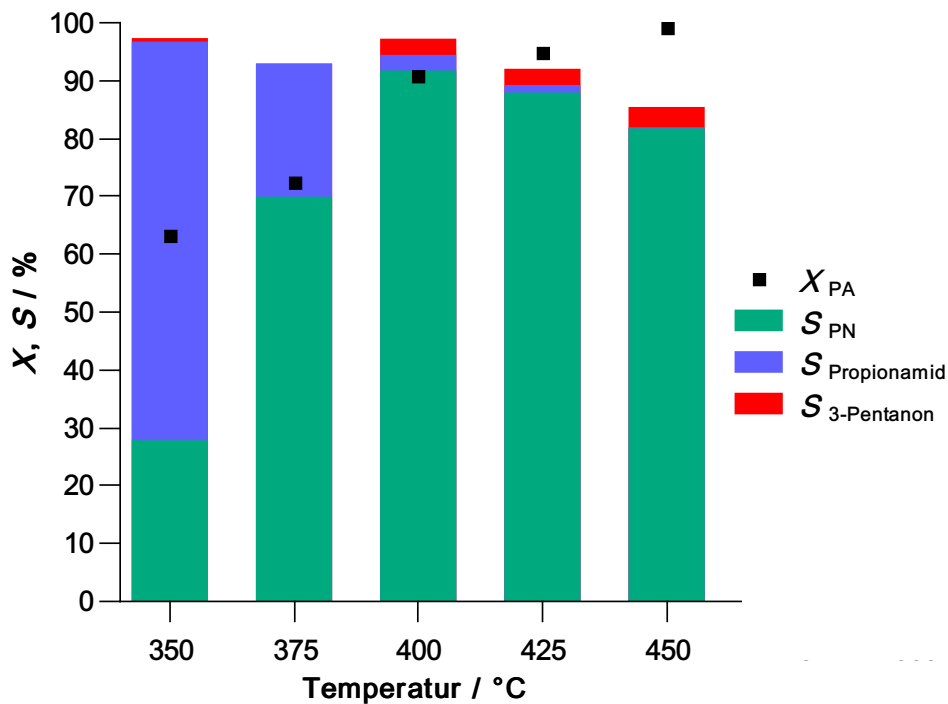


Abbildung 7.25: Variation der Temperatur in der Reaktion von PA zu PN an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Reaktionsbedingungen: $\tau = 0,2\text{ s}$, $\dot{n}_{\text{NH}_3} / \dot{n}_{\text{PA}} = 1$, Mittelwerte über 300 min Laufzeit (nach^[2]).

Die Variation der Reaktionstemperatur zeigt, wie sich Umsatz und Selektivität verändern und welche Nebenreaktionen auftreten. Es konnte aber keine Verbesserung der Katalysatorleistung erreicht werden, weil die optimale Temperatur von 400 °C bereits im Katalysatorscreening eingestellt war. Die Optimierung an γ -Al₂O₃ könnte mit der Variation der Verweilzeit fortgesetzt werden. Alternativ können weitere Metalloxide getestet werden, hierbei sollten zunächst saure Katalysatoren erforscht werden.

Die Untersuchungen zur Reaktion von PA zu PN werden an dieser Stelle beendet. Es kann festgehalten werden, dass hohe Selektivitäten, Umsätze und Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden. Weil PA, im Unterschied zu LA, nur eine funktionelle Gruppe aufweist, ist es einfacher, Nebenreaktionen zu verhindern. Oligomerisierung und Decarboxylierung treten nicht auf; es ist deshalb möglich die Reaktionstemperatur so weit zu erhöhen, dass die Dehydratisierung des Amids zum Nitril abläuft. Noch gelöst werden muss das Problem der Desaktivierung von Zeolithkatalysatoren. Als nächstes wird die Dehydrierung von PN zu ACN untersucht.

7.4 Dehydrierung von Propionitril zu Acrylnitril

Bei der Dehydrierung von PN soll der Katalysator den Bruch von C-H-Bindungen erleichtern. Als gewünschte Produkte entstehen ACN und H₂ (siehe Abb. 7.26). Die wichtigsten Nebenreaktionen sind durch Brüche der C-C-Bindungen gekennzeichnet. Als unerwünschte Produkte treten Ethen und Cyanwasserstoff (HCN) auf, wenn die Bindung zwischen C¹ und C² bricht. Acetonitril und Methan entstehen wenn die Bindung zwischen C² und C³ bricht. Diese Crackreaktionen gilt es durch die richtige Wahl des Katalysators und geeignete Reaktionsbedingungen zu unterdrücken.

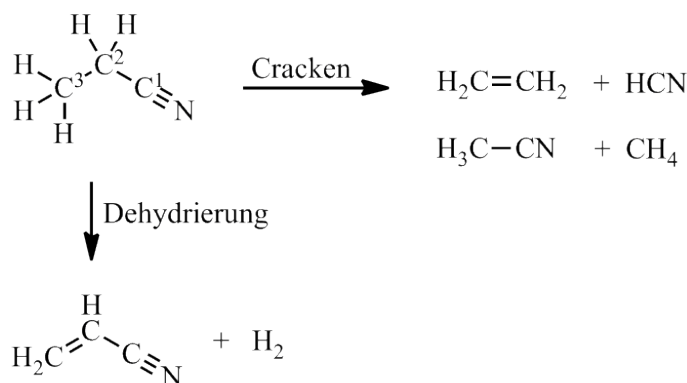


Abbildung 7.26: Produkte bei der Dehydrierung und beim Cracken von PN.

Aus den, im Stand des Wissens diskutierten, Literaturquellen kann entnommen werden, dass Zinn-basierte Katalysatoren eine gute Wahl sein sollten. Bevor die Ergebnisse mit Zinn-Katalysatoren diskutiert werden, wurde zunächst ein Platinkatalysator in der Dehydrierung getestet.

Ausgewählt wurde der Katalysator 0,8 Pt/H,Na-Y, ein mit 0,82 Gew.% Platin beladener Zeolith Na-Y. Dieser Katalysator wurde am Institut für Technische Chemie bereits in der Dehydrierung von Propan verwendet.^[104] In diesem Zusammenhang wurde auch die Charakterisierung durchgeführt,^{[83] [104] [105]} wichtige Ergebnisse sind in Tabelle 7.8 aufgelistet. Der Katalysator besitzt mit $937 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine sehr große Oberfläche, Pt liegt mit einer Dispersion von 73 % fein verteilt vor.

Tabelle 7.8: Eigenschaften von 0,8 Pt/H,Na-Y.^{[104] [105] [83]}

	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$	w_{Pt} [Gew.%]	Dispersion [%]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]
0,8 Pt/H,Na-Y	2,6	0,82	73	937

Im katalytischen Experiment (siehe Abb. 7.27) zeigt sich, dass die ACN-Selektivität zu Beginn des Experiments bei nur 13 % liegt. An dem Katalysator laufen hauptsächlich Crackreaktionen ab, es werden Acetonitril und Cyanwasserstoff detektiert. Methan und Ethen sind die zu erwartenden Koppelprodukte. Durch den experimentellen Aufbau mit Kühlfallen können Gase mit Siedepunkten unter $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ allerdings nicht bestimmt werden. Die niedrige Massenbilanz von 77 % bestätigt aber, dass Gase mit niedrigem Siedepunkt entstanden sind.

Bei längerer Laufzeit nimmt die Aktivität von 0,8 Pt/H,Na-Y ab, der Umsatz sinkt von 44 % auf 17 %. Es laufen nun weniger Crackreaktionen ab, dadurch steigt die Massenbilanz auf 95 %, und die Acetonitril-Selektivität fällt von 10 % auf 4 %. Es ist ein deutlicher Anstieg der ACN-Selektivität auf bis zu 47 % zu beobachten. Der desaktivierte Katalysator ist also in der Dehydrierung selektiver als der frische, weil weniger Crackprodukte entstehen. Insgesamt kann festgehalten werden, dass in der Dehydrierung von PN mit 0,8 Pt/H,Na-Y nur eine geringe ACN-Selektivität von unter 50 % erreicht wurde, am Katalysator liefen hauptsächlich Crackreaktionen ab.

Als nächstes wurde untersucht, ob mit Zinnoxid-Katalysatoren bessere Ergebnisse erzielt werden können. Der Ausgangspunkt war das im Stand des Wissens diskutierte Patent.^[74] Zunächst wurden Vorversuche mit einer physikalischen Mischung aus kommerziell erhältlichem SnO und Siliciumdioxid durchgeführt, um zu überprüfen, ob die Ergebnisse aus dem Patent reproduzierbar sind.

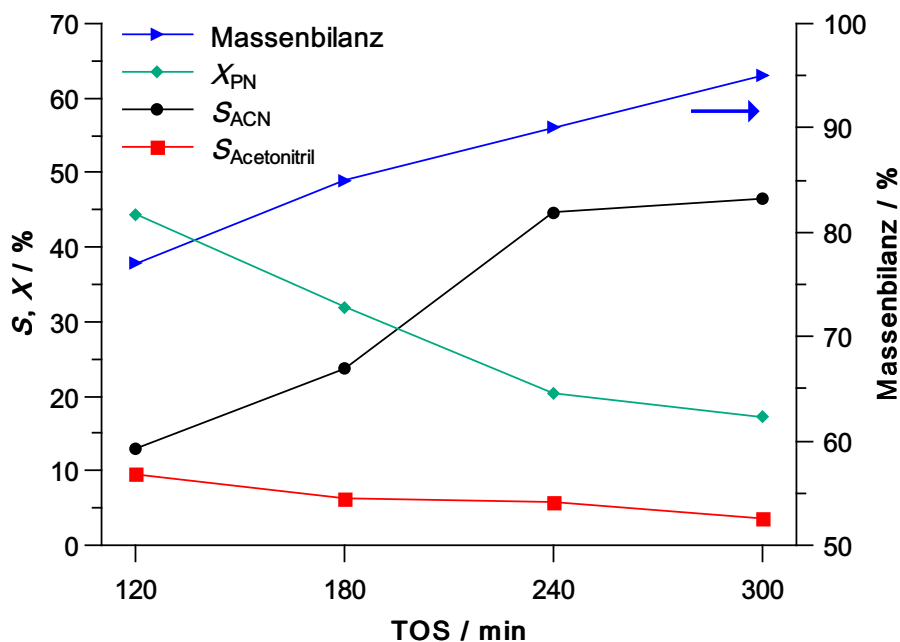


Abbildung 7.27: Zeitlicher Verlauf von PN-Umsatz, ACN- und Acetonitril-Selektivität und Massenbilanz in der Dehydrierung von PN an 0,8 Pt/H,Na-Y. $T = 555\text{ °C}$, $\tau = 0,35\text{ s}$.

In Abb. 7.28 sind die Ergebnisse aus dem Patent von KOMINAMI et al. auf der linken Seite aufgeführt.^[74] Es wird von 84 % ACN-Selektivität bei 24 % Umsatz berichtet. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden zunächst alle Parameter aus dem Patent übernommen. Es stellt sich heraus, dass sich die Ergebnisse nicht reproduzieren lassen. Der Umsatz liegt bei nur 4 %, eine genaue Bestimmung der Selektivität ist bei einem solch geringen Umsatz nicht möglich. Es werden etwa 50 % Selektivität erreicht.

Durch die Erhöhung der Temperatur von 530 °C auf 580 °C steigt der Umsatz auf 12 % an, die Selektivität liegt bei 76 %. Wird die Reaktionstemperatur um weitere 25 °C erhöht, so werden 22 % Umsatz erreicht. Die Selektivität fällt auf 70 %. Die bei 605 °C erreichten Ergebnisse sind vergleichbar mit den im Patent beschriebenen Ergebnissen bei 530 °C. Der Umsatz weicht um 2 % ab, die Selektivität um 14 %; es wird jedoch eine deutlich höhere Reaktionstemperatur benötigt.

In diesen Vorversuchen zeigt sich, dass Zinnoxid weniger aktiv ist als 0,8 Pt/H,Na-Y, weil trotz höherer Temperatur ein geringerer Umsatz beobachtet wird. Zinnoxid hat im Vergleich zu 0,8 Pt/H,Na-Y aber zwei Vorteile: Erstens sind Selektivität und Umsatz über die Laufzeit von 300 min konstant. Außerdem liegt die Selektivität bei

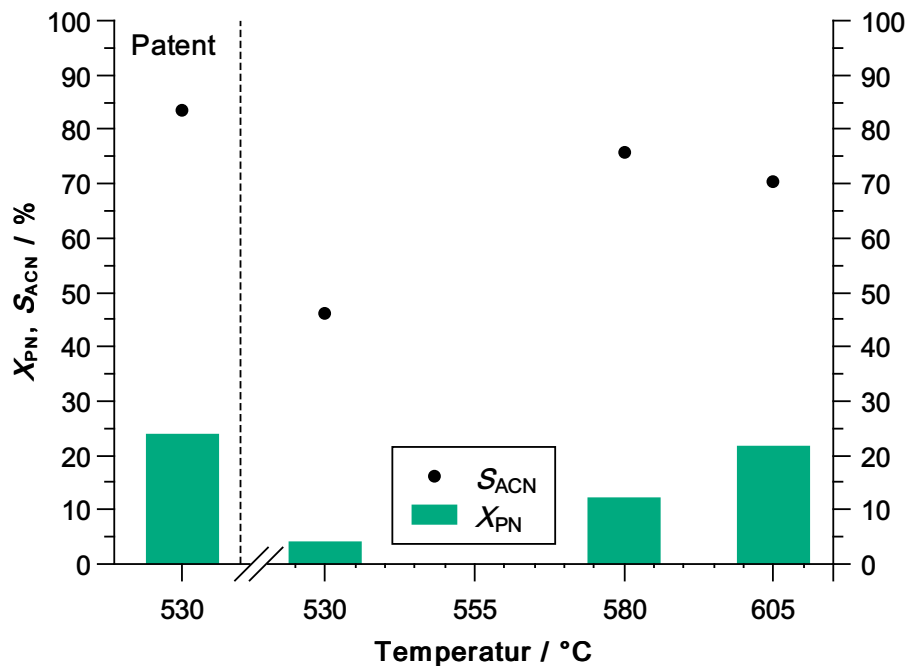


Abbildung 7.28: Vorversuche zur Dehydrierung von PN zu ACN, der Katalysator ist eine physikalische Mischung aus SnO und Siliciumdioxid (16 Gew.% Zinn). Mittelwerte über 300 min Laufzeit, $\tau = 0,35$ s. Auf der linken Seite sind Werte aus der Patentliteratur dargestellt. ^[74]

70 % und damit deutlich höher als bei 0,8 Pt/H,Na-Y. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit geträgerten Zinnoxid-Katalysatoren durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde auf 605 °C festgelegt. Die höhere Reaktionstemperatur ermöglicht höhere Umsätze. Auch eine Festlegung auf 580 °C wäre begründet gewesen, weil die ACN-Selektivität höher ist als bei 605 °C, eine Feinjustierung kann im späteren Verlauf der Forschung vorgenommen werden.

7.4.1 Charakterisierung und Katalyse mit Zinn-Katalysatoren

Zunächst werden die Ergebnisse der Charakterisierungen diskutiert, anschließend werden die Katalysatoren in der Dehydrierung von PN getestet. Als Träger wurde amorphes Siliciumdioxid genutzt, Zinn wurde mit zwei verschiedenen Methoden auf den Träger aufgebracht. Diese sind das Aufpfropfen (englisch: grafting) und das Auffällen (englisch: deposition precipitation). Beide Methoden zielen darauf ab, eine hohe Dispersion zu erreichen. Es soll verhindert werden, dass freies SnO (englisch: bulk SnO) entsteht, welches in großen Agglomeraten auf oder neben dem Träger vorliegt.

Das Aufpfropfen von Metallkomplexen auf Silanolgruppen wurde in der Literatur bereits mit $\text{Mn}(\text{acac})_2$,^[86] $\text{Fe}(\text{acac})_3$,^[106] $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{acac})_2$ ^[107] und anderen Metallen durchgeführt. Acetylacetonat (acac) wird als Ligand gewählt, da ein sterisch anspruchsvoller Ligand die Bildung von Metallclustern erschwert. Außerdem sind acac-Komplexe im Vergleich zu Chloriden und Alkoholaten weniger feuchtigkeitsempfindlich.^[108]

Der Mechanismus für das Aufpfropfen von $\text{Sn}(\text{acac})_2$ könnte, wie in Abbildung 7.29 dargestellt, analog zum Aufpfropfen von $\text{Mn}(\text{acac})_2$ verlaufen. Im ersten Schritt koordiniert Zinn an eine Silanolgruppe des Siliciumdioxids, wobei der erste acac-Ligand eliminiert wird. Im nächsten Schritt wird bei höherer Temperatur eine zweite Bindung zum Träger aufgebaut.

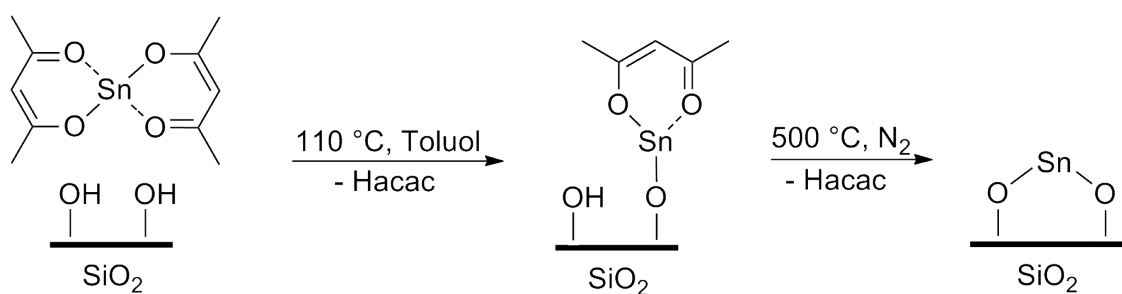


Abbildung 7.29: Möglicher Mechanismus für das Aufpfropfen von $\text{Sn}(\text{acac})_2$ auf Siliciumdioxid, angelehnt an^[86].

Zur Charakterisierung des Katalysators wurden IR-Messungen nach den einzelnen Syntheseschritten durchgeführt. Die kompletten Spektren sind in Abb. 7.30 zu finden. Die Banden mit der höchsten Intensität stammen von Si-O-Si-Streckschwingungen ($\approx 1100\text{ cm}^{-1}$), von Si-O-Si-Schaukelschwingungen ($\approx 470\text{ cm}^{-1}$) und von verschiedenen O-H-Streckschwingungen ($\approx 3500\text{ cm}^{-1}$).^[109]

Für die durchgeführte Funktionalisierung am interessantesten sind Banden bei Wellenzahlen von 970 cm^{-1} , $1330 - 1400\text{ cm}^{-1}$ und $1480 - 1600\text{ cm}^{-1}$. In den folgenden Abbildungen werden diese Bereiche vergrößert dargestellt sein. Abb. 7.31 zeigt den Ausschnitt zwischen 700 und 1050 cm^{-1} . Die Bande, welche der symmetrischen Si-OH-Streckschwingung zugeordnet ist, liegt laut Literatur bei $900 - 980\text{ cm}^{-1}$ ^[109] und überlappt mit der Si-O-Si-Streckschwingung bei höheren Wellenzahlen. In der durchgeführten Messung vom Siliciumdioxid-Träger ist die Bande bei 970 cm^{-1} deutlich zu erkennen, vor dem Aufpfropfen liegen somit viele Silanolgruppen vor. Nach dem Aufpfropfen von $\text{Sn}(\text{acac})_2$ ist die Intensität der Bande geringer, es deutet sich also an, dass der erste Schritt des Aufpfropfens erfolgreich war.

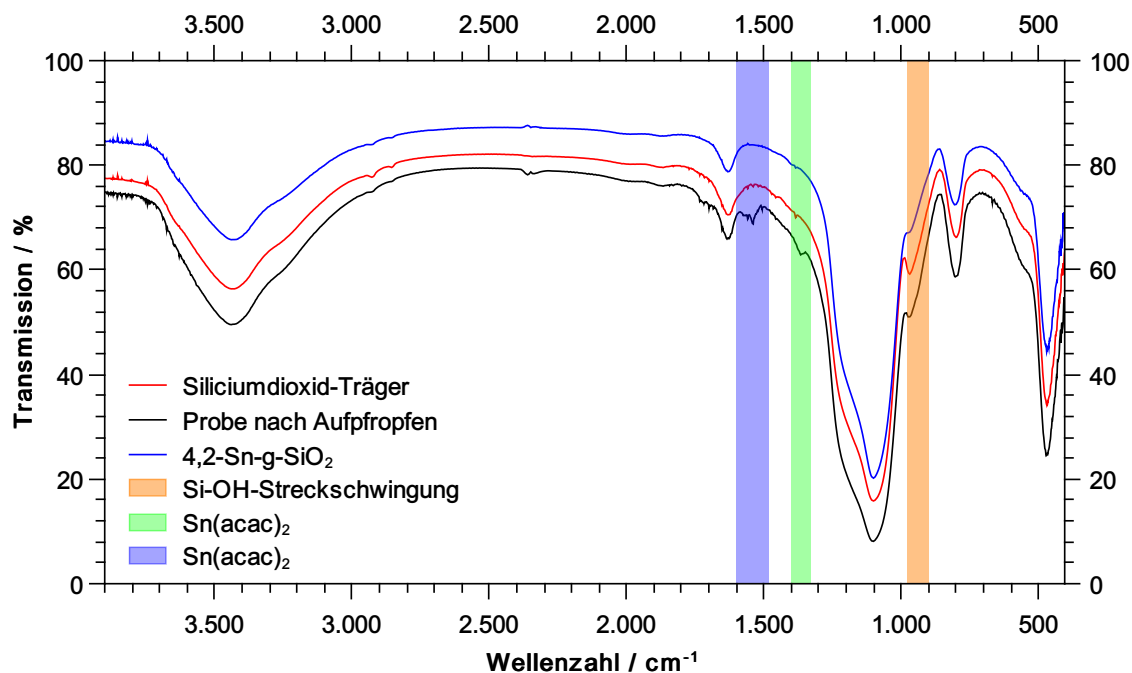


Abbildung 7.30: IR-Spektren des Siliciumdioxid-Trägers, der Probe nach dem Aufpfropfen und des fertigen Katalysators 4,2-Sn-g-SiO₂. Ausgewählte Wellenzahlenbereiche sind farblich markiert.

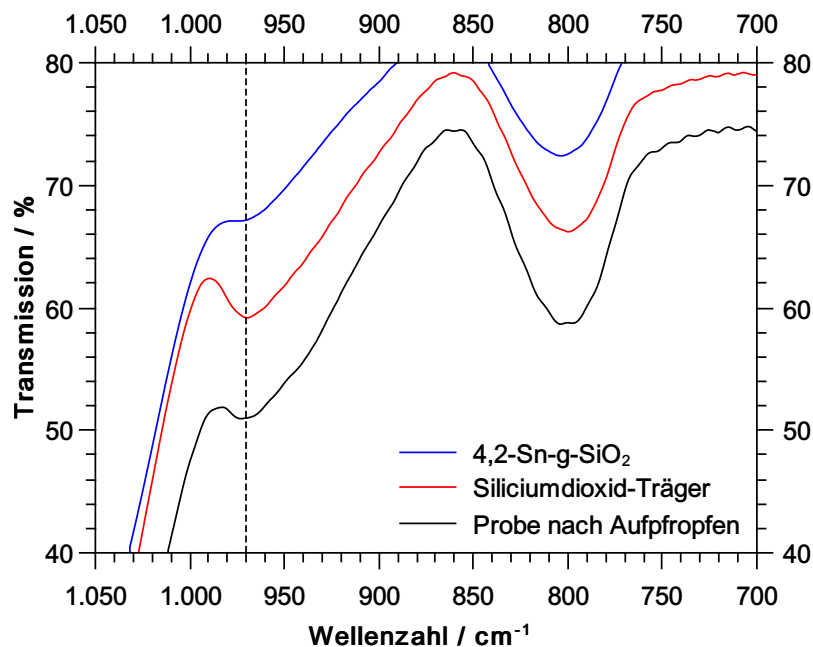


Abbildung 7.31: IR-Spektren im Bereich der Si-OH-Streckschwingung bei 970 cm⁻¹ (Ausschnitt aus Abb. 7.30).

Auch nach dem Aufpfropfen sind noch freie Silanolgruppen vorhanden. Nach thermischer Behandlung bei 500 °C wird dann der fertige Katalysator 4,2-Sn-g-SiO₂ erhalten. Die Intensität der Bande bei 970 cm⁻¹ ist nun nochmal deutlich geringer. Ob durch die hohe Temperatur tatsächlich eine weitere Bindung von Zinn zum Träger aufgebaut wurde, wie es in Abb. 7.29 dargestellt ist, kann aber anhand der Si-OH-Schwingung nicht gesagt werden. Beim Erhitzen von Siliciumdioxid kommt es nämlich ohnehin zur Dehydroxylierung der Silanolgruppen.

Auch Schwingungen von acac können im IR-Spektrum gefunden werden. Am einfachsten ist eine Auswertung der Banden zwischen 1200 und 1700 cm⁻¹, da keine Überlappung mit Banden des Siliciumdioxids auftreten. Der Ausschnitt wird in Abb. 7.32 gezeigt. Den Erwartungen entsprechend sind bei den Messungen des Trägers keine Banden von Sn(acac)₂ zu beobachten, es zeigt sich allerdings ein Messrauschen. Im fertigen Katalysator sind ebenfalls keine Banden von Sn(acac)₂ zu beobachten, weil der Komplex in der thermischen Behandlung zersetzt wird.

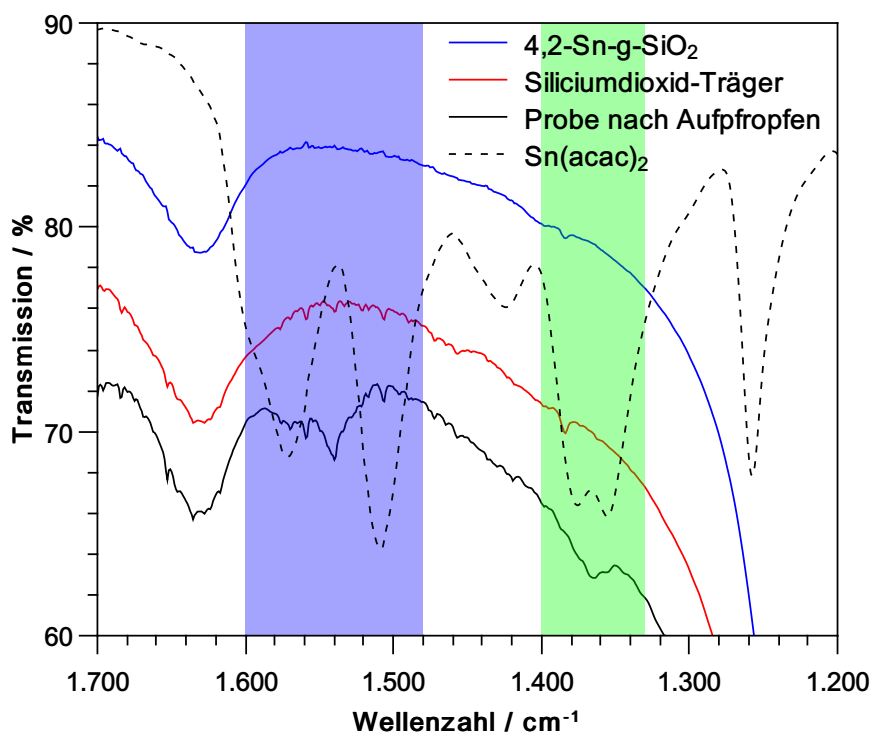


Abbildung 7.32: IR-Spektren im Bereich der acac-Schwingungen (Ausschnitt aus Abb. 7.30). Die Messung von Sn(acac)₂ wurde mit dem Faktor 0,33 gestaucht.

Die Probe nach dem Aufpfropfen (vor der thermischen Behandlung) weist in den Bereichen der $\text{Sn}(\text{acac})_2$ -Schwingungen Banden mit geringer Intensität auf. Hierfür gibt es zwei plausible Erklärungen: Zum einen können die Banden von aufgefropften Zinnkomplexen stammen, welche noch an einen acac-Liganden gebunden sind. Eine solche Struktur ist in 7.29 dargestellt und beabsichtigt. Alternativ können die Banden auch von physisorbiertem $\text{Sn}(\text{acac})_2$ stammen, welches nicht mit Silanolgruppen abreagiert ist und beim Waschen nach dem Aufpfropfen nicht vom Träger desorbiert werden konnte.

Mithilfe einer CHN-Analyse kann aufgeklärt werden, in welchem Schritt die acac-Liganden eliminiert wurden. Nach den bisherigen Erkenntnissen wird angenommen, dass $\text{Sn}(\text{acac})_2$ zunächst mit einer Silanolgruppe vom Träger reagiert. Es sollte je Zinnatom noch ein acac-Ligand in der Probe zu finden sein. Für einen definierten Sn-Gehalt von 4,2 Gew.% kann die erwartete Menge an Kohlenstoff berechnet werden. Unter Berücksichtigung der molaren Massen von Sn ($118,7 \text{ g mol}^{-1}$) und 5·C ($5 \cdot 12 = 60 \text{ g mol}^{-1}$) ist der erwartete Kohlenstoffgehalt 2,12 Gew.%. In der CHN-Analyse werden für die Probe nach dem Aufpfropfen tatsächlich 2,26 Gew.% Kohlenstoff gefunden (siehe Tabelle 7.9). Die sehr gute Übereinstimmung mit dem berechneten Wert zeigt, dass das Aufpfropfen nach dem vermuteten Mechanismus abläuft, wobei zunächst ein acac-Ligand eliminiert wird.

Tabelle 7.9: Erwarteter Kohlenstoffanteil und mit CHN-Analyse gemessener Kohlenstoffanteil.

	Probe	w_{C} [Gew.%]
erwartet	Probe nach Aufpfropfen	2,12
	4,2-Sn-g-SiO ₂	0,00
gemessen	Probe nach Aufpfropfen	2,26
	4,2-Sn-g-SiO ₂	0,46

In der thermischen Behandlung soll Zinn eine weitere Bindung zum Träger ausbilden, wobei der zweite acac-Ligand eliminiert wird. Der Kohlenstoffgehalt sollte anschließend bei 0 Gew.% liegen. Der tatsächliche Wert von 4,2-Sn-g-SiO₂ liegt bei 0,46 Gew.%; es ist also nicht gelungen acac komplett zu entfernen. Der Grund könnte sein, dass teilweise keine Silanolgruppen in der direkten Umgebung von aufgefropften O-Sn(acac)₁-Spezies vorliegen. Die Eliminierung von acac wäre dann nicht möglich.

Um Kohlenstoff komplett zu entfernen, könnte die thermische Behandlung in Sauerstoff durchgeführt werden. Dabei wird aber die Oxidation von Sn^{II} zu Sn^{IV} stattfinden. Über Sn^{IV} wird berichtet, dass es weniger selektiv in der Dehydrierung von PN ist,^[74] deshalb wurde auf das Kalzinieren verzichtet. Der Katalysator 4,2-Sn-g-SiO₂ enthält daher 0,46 Gew.% Kohlenstoff.

Nach Auswertung der IR-Spektren und der CHN-Analyse kann festgestellt werden, dass das Aufpfropfen von Sn auf Silanolgruppen sehr wahrscheinlich gelungen ist. Mit 0,46 Gew.% liegt aber noch etwas Restkohlenstoff vor. Bevor der Katalysator in der Dehydrierung erprobt wird, soll 4,2-Sn-g-SiO₂ mit dem durch Auffällen hergestellten 5,4-Sn-d-SiO₂ verglichen werden.

Anhand der Röntgendiffraktogramme kann zunächst festgestellt werden, dass kein kristallines SnO oder SnO₂ entstanden ist. Die Messungen können in Abb. A.10 im Anhang gefunden werden. Sowohl für 4,2-Sn-g-SiO₂ als auch für 5,4-Sn-d-SiO₂ ist nur ein breiter Reflex zu erkennen, dieser stammt vom Siliciumdioxid-Träger. In TPR-Messungen kann auch bestätigt werden, dass kein freies SnO vorhanden ist. Abb. 7.33 zeigt den Verlauf für beide Katalysatoren sowie eine Vergleichsprobe einer physikalischen Mischung aus SnO und Siliciumdioxid.

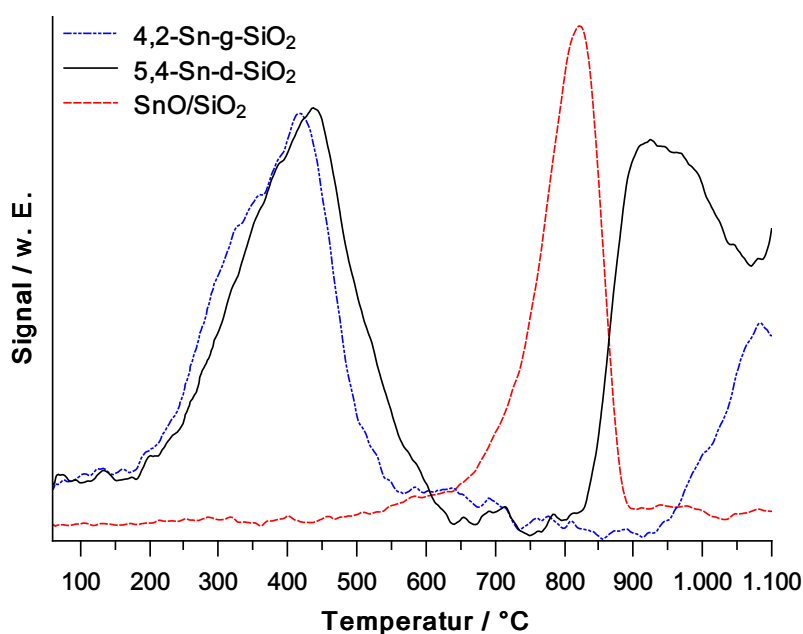


Abbildung 7.33: TPR-Profile von 4,2-Sn-g-SiO₂, 5,4-Sn-d-SiO₂ und einer SnO/SiO₂-Vergleichsprobe.

Die Reduktion von freiem SnO findet bei 650 - 900 °C statt, das Peakmaximum bei etwa 800 °C stimmt gut mit dem Literaturwert überein.^[110] Die hergestellten Katalysatoren weisen bei dieser Temperatur keinen Peak auf. Stattdessen tritt der erste Peak zwischen 200 und 600 °C auf. Die Reduktion erfolgt also schon bei niedrigeren Temperaturen, was für eine höhere Dispersion spricht. Laut Literatur befindet sich die Partikelgröße der Zinnoxid-Spezies im Nanometerbereich.^[80] Dass die Reduktion in einem so breiten Temperaturbereich stattfindet, zeigt außerdem, dass nicht nur eine definierte Zinn-Spezies entstanden ist.

Beim Vergleich der zwei Katalysatoren kann zunächst festgestellt werden, dass die Peaks ähnlich sind und bei beiden Synthesen kleine Partikelgrößen erreicht werden. Beim genaueren Betrachten ist zu erkennen, dass die Reduktion von Sn in 4,2-Sn-g-SiO₂ bei kleineren Temperaturen erfolgt als beim Katalysator 5,4-Sn-d-SiO₂, dies spricht für kleinere Partikelgrößen in 4,2-Sn-g-SiO₂.

Bei den TPR-Messungen der Katalysatoren werden außerdem Peaks bei über 800 °C beobachtet. Zur Reduktion dieser Spezies sind höhere Temperaturen nötig als bei freiem SnO. Eine Erklärung wäre, dass die Bindung von Zinn an den Träger die Reduktion erschwert. So ist aus der Literatur bekannt, dass für die Reduktion von Sn^{IV} im Zeolithgitter eine Temperatur von etwa 1000 °C benötigt wird.^[111] Für die synthetisierten Katalysatoren kann dies bedeuten, dass in 4,2-Sn-g-SiO₂ eine noch stärkere Bindung zum Träger vorliegt als bei 5,4-Sn-d-SiO₂. Eine chemische Bindung zwischen Zinn und Träger war auch die Absicht bei der Aufpfropf-Methode, insofern wäre die Interpretation schlüssig. Die gefundene Reduktionstemperatur von mehr als 950 °C ist allerdings sehr hoch, eine endgültige Interpretation der Peaks über 800 °C ist nicht möglich. Ungünstig ist, dass die Reduktion teilweise bei Temperaturen über 1100 °C stattfindet. Experimentell war es in den TPR-Messungen aber nicht möglich, Temperaturen über 1100 °C zu erreichen. Somit sind die Peaks abgeschnitten. Nach der Charakterisierung kann festgehalten werden, dass beide Katalysatoren kein freies Zinnoxid enthalten. Die Aufpfropf-Methode führt laut TPR aber zu einer etwas feineren Verteilung von Zinn auf dem Träger.

Analog zur Herstellung von 4,2-Sn-g-SiO₂ und 5,4-Sn-d-SiO₂ wurden die Katalysatoren 5,3-Sn-g-(SBA-15) und 6,1-Sn-d-SBA-15 mit SBA-15 als Träger hergestellt. Diese wurden auch in der Katalyse erprobt, es ist aber zu beachten, dass die mesoporöse Struktur des Trägers in 5,3-Sn-g-(SBA-15) nicht intakt ist. Die Struktur wurde nämlich unbeabsichtigt durch mechanischen Druck während der Katalysatorformgebung zerstört. Dies ist auch der Grund, warum SBA-15 bei der Katalysa-

torbezeichnung in Klammern gesetzt ist. Die Formgebung ist nötig, um einheitliche Korngrößen für alle Katalysatoren zu erreichen. Der dabei genutzte Druck von 30 - 40 MPa hat im Fall von Zeolithen keinen Einfluss auf die Struktur. Bei SBA-15 kann die Struktur der Mesoporen laut Literatur jedoch beschädigt werden und dabei entstehende Bruchstücke die Poren teilweise oder vollständig blockieren.^[112]

In den Kleinwinkelröntgendiffraktogrammen (siehe Abb. 7.34) sind in der Messung von 5,3-Sn-g-(SBA-15) nur noch sehr schwache Reflexe zu erkennen. Auch bei 6,1-Sn-d-SBA-15 ist die Intensität der Reflexe geringer als beim SBA-15-Träger. Die Fernordnung in den Proben ist also während des Aufbringens von Zinn und der Katalysatorformgebung gesunken. Dies kann durch den (unregelmäßigen) Einbau von Zinn in den Kanälen oder den Zusammenbruch der mesoporösen Struktur erklärt werden.^[86] Über N₂-Physisorptionsmessungen lassen sich die Porengrößenverteilungen der Katalysatoren bestimmen; diese sind in Abb. 7.35 dargestellt. Im Fall von 6,1-Sn-d-SBA-15 ist die Verteilung eng, die meisten Poren haben einen Durchmesser von 7 - 8,5 nm. Die geordnete mesoporöse Struktur ist also größtenteils vorhanden. Außerdem liegen einige Poren mit kleineren Durchmessern vor.

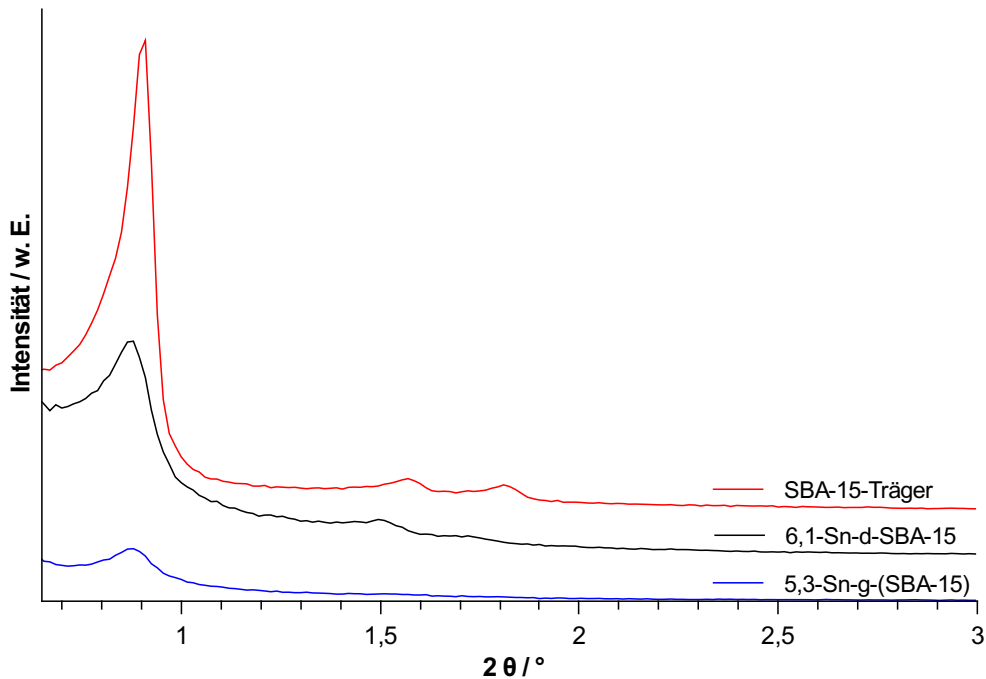


Abbildung 7.34: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme von 5,3-Sn-g-(SBA-15), 6,1-Sn-d-SBA-15 und dem SBA-15-Träger.

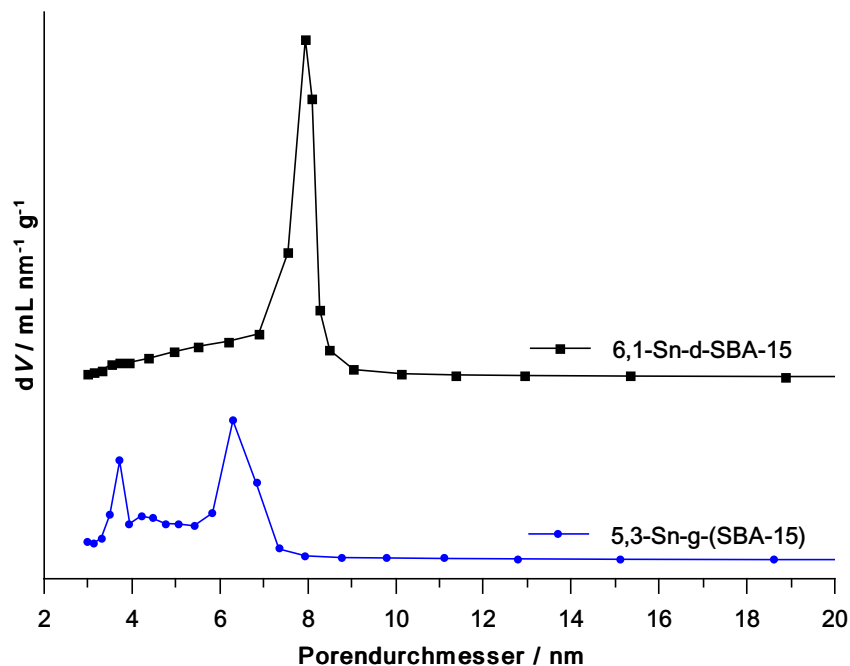


Abbildung 7.35: Porengrößenverteilung von 6,1-Sn-d-SBA-15 und 5,3-Sn-g-(SBA-15) berechnet aus den Desorptionsisothermen nach der BJH-Methode.

Beim Katalysator 5,3-Sn-g-(SBA-15) sind Poren mit Durchmessern zwischen 3 nm und 8 nm zu finden, die Verteilung ist breiter, wobei zwei Maxima bei 3,7 nm und 6,2 nm auftreten. Es muss somit davon ausgegangen werden, dass die geordnete mesoporöse Struktur von SBA-15 zum Großteil zerstört ist. Die spezifische Oberfläche ist mit $724 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ dennoch deutlich höher als bei den anderen Katalysatoren, welche zwischen 300 und $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ liegen. Die genauen Werte sind in Tabelle 7.10 zu finden; außerdem gibt Tabelle 7.10 einen Überblick zu den Katalysatoren, welche in der Katalyse erprobt wurden.

Tabelle 7.10: Zinngehalt, spezifische Oberfläche und Mikroporenvolumen von Katalysatoren für die Dehydrierung von PN. Außerdem angegeben sind der Träger und die Synthesemethode.

Probenbezeichnung	w_{Sn} [Gew. %]	S_{BET} [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	V_{μ} [mL g^{-1}]	Träger	Synthese
4,2-Sn-g-SiO ₂	4,2	400	-	amorphes SiO ₂	Aufpfropfen
5,4-Sn-d-SiO ₂	5,4	318	-	amorphes SiO ₂	Auffällen
5,3-Sn-g-(SBA-15)	5,3	724	0,05	SBA-15	Aufpfropfen
6,1-Sn-d-SBA-15	6,1	482	0,00	SBA-15	Auffällen

Die Ergebnisse der katalytischen Experimente sind in Abb. 7.36 dargestellt. Für drei der vier Katalysatoren wird eine ACN-Selektivität von etwa 70 % erreicht. Mit 5,3-Sn-g-(SBA-15) liegt die Selektivität bei nur 62 %. Eine genaue Erklärung für die niedrigere Selektivität ist bislang nicht möglich, die Ursachen sollten aber in der zerstörten Struktur der Mesoporen zu finden sein.

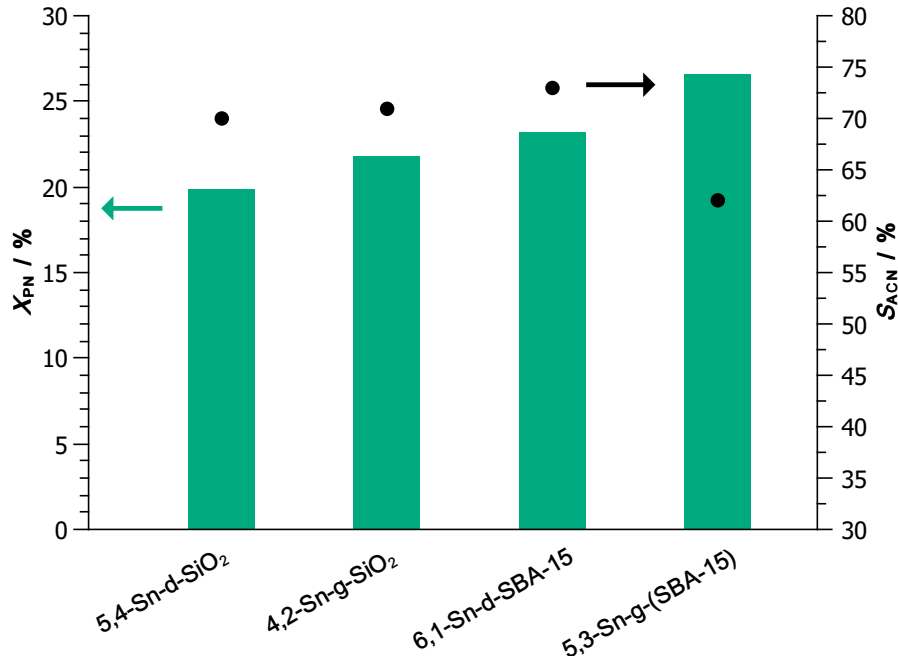


Abbildung 7.36: PN-Umsatz X_{PN} und ACN-Selektivität S_{ACN} bei 605 °C und $\tau = 0,35$ s. Mittelwerte über 300 min Laufzeit.

Eine zusätzliche Analyse der entstandenen Gase wurde für 5,3-Sn-g-(SBA-15) durchgeführt. Wie in den anderen Versuchen auch, werden Crackprodukte gefunden. Ethen entsteht mit einer Selektivität von ungefähr 26 %, Ethan mit 1 %. Außerdem kann anhand der Gasanalysen festgestellt werden, dass etwa ein Äquivalent Wasserstoff je ACN entsteht. Das bedeutet, dass die Dehydrierung, wie beabsichtigt, nicht oxidativ abläuft.

Der Umsatz ist, bei den durch Aufpfropfen hergestellten Katalysatoren, höher als bei den durch Auffällen hergestellten. So weist 4,2-Sn-g-SiO₂ einen 2 % höheren Umsatz auf als 5,4-Sn-d-SiO₂. Der Unterschied kann mit einer kleineren Partikelgröße von Zinn begründet werden, welche in der TPR-Messung festgestellt wurde. Der Restkohlenstoff von 0,46 Gew.% in 4,2-Sn-g-SiO₂ vermindert die Aktivität offensichtlich nicht.

Mit SBA-15 als Träger werden höhere Umsätze erzielt als mit amorphem Siliciumdioxid. Die größere spezifische Oberfläche und eine bessere Diffusion durch das geordnete Porensystem könnten Gründe hierfür sein. SBA-15 eignet sich also als Träger, die mechanische Stabilität ist aber ein Problem. In zukünftigen Forschungen könnten weitere mesoporöse Materialien untersucht werden.

6,1-Sn-d-SBA-15 war mit 23 % Umsatz und 73 % Selektivität der beste Katalysator, weil hier bei gleicher Selektivität ein höherer Umsatz als mit 4,2-Sn-g-SiO₂ und 5,4-Sn-d-SiO₂ erreicht wurde. Die Raum-Zeit-Ausbeute lag bei 230 g kg⁻¹ h⁻¹.

Interessant ist zuletzt auch der Vergleich zu den Vorversuchen mit einer physikalischen Mischung aus SnO und Siliciumdioxid. Umsatz und Selektivität sind unter den identischen Reaktionsbedingungen fast gleich wie bei 4,2-Sn-g-SiO₂. Die physikalische Mischung enthält 16 Gew.% Zinn. Wird der Katalysator durch Aufpfropfen hergestellt, so ist es möglich, den Zinngehalt auf 4 Gew.% zu senken und dennoch die gleichen Ergebnisse in der Dehydrierung zu erzielen, außerdem sollte laut KOMINAMI et al. eine längere Laufzeit möglich sein.^[74] In der vorliegenden Arbeit wurden keine Langzeitversuche zur Erforschung der Desaktivierung durchgeführt, innerhalb der ersten 5 h sind aber keine Veränderungen zu beobachten. Im Vergleich zum Patent von KOMINAMI et al.^[74] sind die in dieser Arbeit erreichten Selektivitäten allerdings um etwa 15 % geringer. Die Optimierung des Katalysators ist schwieriger als in der Nitrilbildung, weil weniger über die aktiven Zentren bekannt ist. Eine Idee wäre es, Edelmetalle als Promotoren in Zinn-Katalysatoren zu verwenden, um wie im Stand des Wissens beschrieben die Desorption von Wasserstoff zu erleichtern.

7.5 Bewertung der Routen

In den durchgeführten Versuchen wurde die chemische Umsetzung von LA und PA in ACN erforscht. Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich nun Prozessfließbilder für beide Routen erstellen. Ziel dieses Kapitels ist es, die beiden Routen zu bewerten, zu vergleichen und auf Probleme hinzuweisen.

In Abb. 7.37 ist das Fließbild für die Umsetzung von LA zu ACN zu finden. Als erstes wird eine Amidierung von LA mit Ammoniak durchgeführt. LCM wird mit einer Selektivität von 92 % und einer Raum-Zeit-Ausbeute von 283 g kg⁻¹ h⁻¹ erhalten. Der LA-Umsatz liegt bei 33 %, deshalb werden nicht umgesetzte LA und Ammoniak im Kreis geführt.

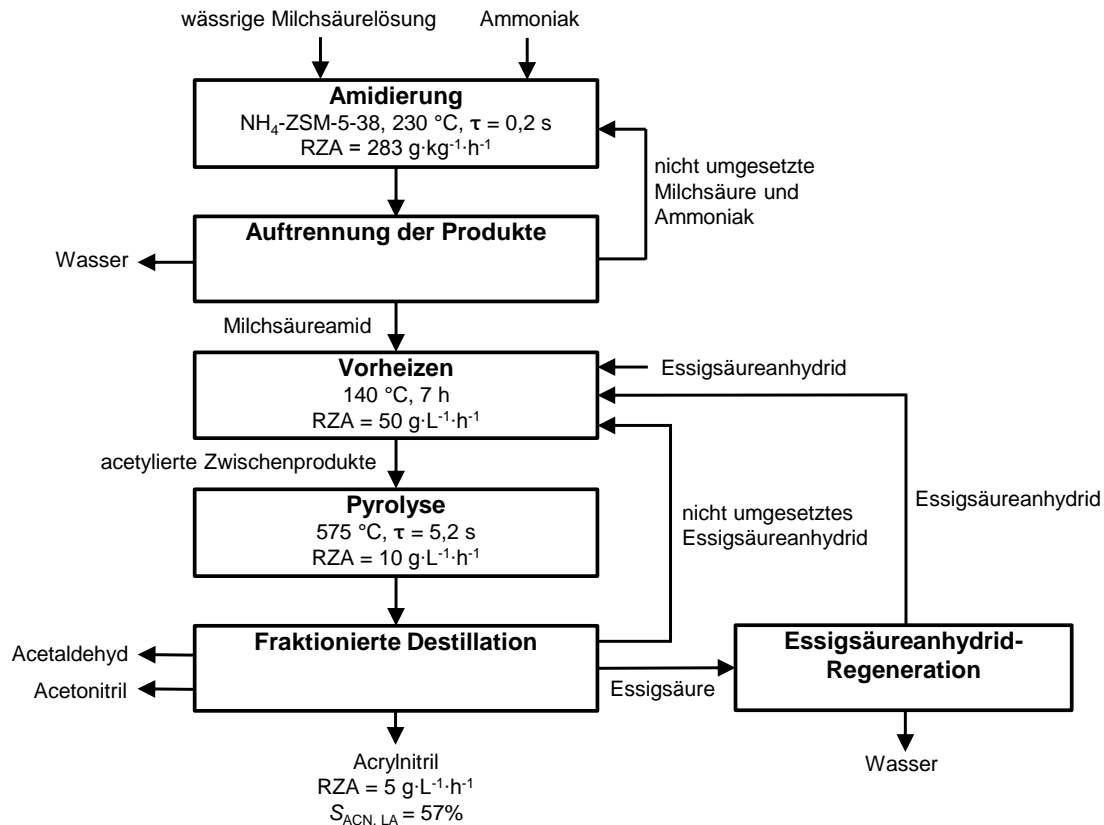


Abbildung 7.37: Prozessflussbild für die Umsetzung von LA zu ACN.

Die Auftrennung der Produktmischung bestehend aus Wasser, LA, LCM, und Ammoniak wurde bislang nicht untersucht. Es ist zu erwarten, dass die Trennung von LA und LCM nicht einfach wird, weil beide Substanzen ähnliche Eigenschaften aufweisen (hoher Siedepunkt, hohe Polarität). Die Auftrennung der Produkte ist aber notwendig, weil der Umsatz in der Amidierung die thermodynamische Limitierung nicht überschreiten und deshalb kein Vollumsatz erreicht werden kann. Eine Idee ist es, LA im basischen zu deprotonieren und mit einem Anionenaustauscher von LCM zu trennen. Dieses Vorgehen ist aber sehr aufwendig und deshalb in der Herstellung von Grundchemikalien unüblich, hier ist also noch Prozessentwicklung notwendig.

In der folgenden Dehydratisierung mit dem Hilfsstoff Ac_2O liegt die Selektivität bei 62 % bei 100 % Umsatz. Die Auftrennung der Produkte ist mittels fraktionierter Destillation möglich. Die Nutzung von Ac_2O als Hilfsstoff führt jedoch zu weiteren Nachteilen. So ist die Raum-Zeit-Ausbeute deutlich geringer als in der Amidierung. Außerdem muss Ac_2O aus Essigsäure regeneriert werden. Die Regenerierung erfolgt

in einem etablierten Prozess über Keten,^[102] allerdings bringt diese Regenerierung zusätzlichen Aufwand und Kosten mit sich. Die Dehydratisierung von LCM kann deshalb als Engpass (englisch: bottleneck) identifiziert werden. Um die Anforderungen an einen großtechnischen Prozess zu erfüllen, sind enorme Prozessverbesserungen nötig. Die Dehydratisierung von LCM muss katalytisch und mit hoher Selektivität erfolgen. In den durchgeführten Versuchen zur katalytischen Dehydratisierung wurden allerdings nur ACN-Selektivitäten von unter 2 % erreicht.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Herstellung von ACN aus biobasierter LA prinzipiell technisch machbar ist und die Gesamtselektivität bislang bei 57 % liegt. Wegen des hohen prozesstechnischen Aufwands bei der Auftrennung der Produkte und in der Dehydratisierung ist allerdings zu erwarten, dass die gewählte Route nicht wirtschaftlich ist.

Das Fließbild für die Umsetzung von PA zu ACN ist in Abb. 7.38 zu finden. PA und Ammoniak reagieren an einem sauren Katalysator wie $\text{NH}_4\text{-Y}$ oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu PN. Durch den hohen Umsatz ist eine Rückführung von PA und Ammoniak nicht notwendig. Die Produktmischung enthält hauptsächlich PN und Wasser sowie geringe Mengen an PA, Propionamid, Ammoniak und 3-Pentanon. Eine Möglichkeit wäre es, ohne Aufreinigung die Dehydrierung durchzuführen. Unter welchen Bedingungen das möglich ist, muss noch erforscht werden. Falls Wasser abgetrennt werden muss, so ist die Phasenabscheidung in flüssiger Phase eine Möglichkeit. Die unterschiedliche Polarität von PN und Wasser führt nämlich zu einer geringen Löslichkeit von PN in Wasser. Bei 25 °C lösen sich maximal 3,4 Mol% PN in Wasser.^[113]

Um die Kopplung der Reaktionen zu untersuchen, wurde in einem Versuch die organische Phase nach der Nitrilbildung abgetrennt und in der Dehydrierung eingesetzt. Die Nitrilbildung wurde an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durchgeführt, die organische Phase enthielt neben PN auch 3-Pentanon, Wasser und Propionamid. Die ACN-Selektivität an 6,1-Sn-d-SBA-15 war 60 %, der Umsatz lag bei 21 %. Eine Kopplung der Reaktionen ist also möglich, es wird aber ein um 2 % geringerer Umsatz und eine um 13 % geringere Selektivität erreicht. Es kann deshalb von Vorteil sein, zusätzlich eine Extraktion durchzuführen, um eine vollständig Trennung der Produkte nach Stufe 1 zu erreichen.

Wird reines PN in der Dehydrierung eingesetzt, so liegt der Umsatz bei 23 % und die Selektivität bei 73 %. ACN, Ethen, HCN, H_2 und nicht umgesetztes PN werden nach der Reaktion abgetrennt, und PN wird im Kreis geführt. Die Trennung kann durch fraktionierte Destillation erfolgen.^[114] Die Raum-Zeit-Ausbeute in

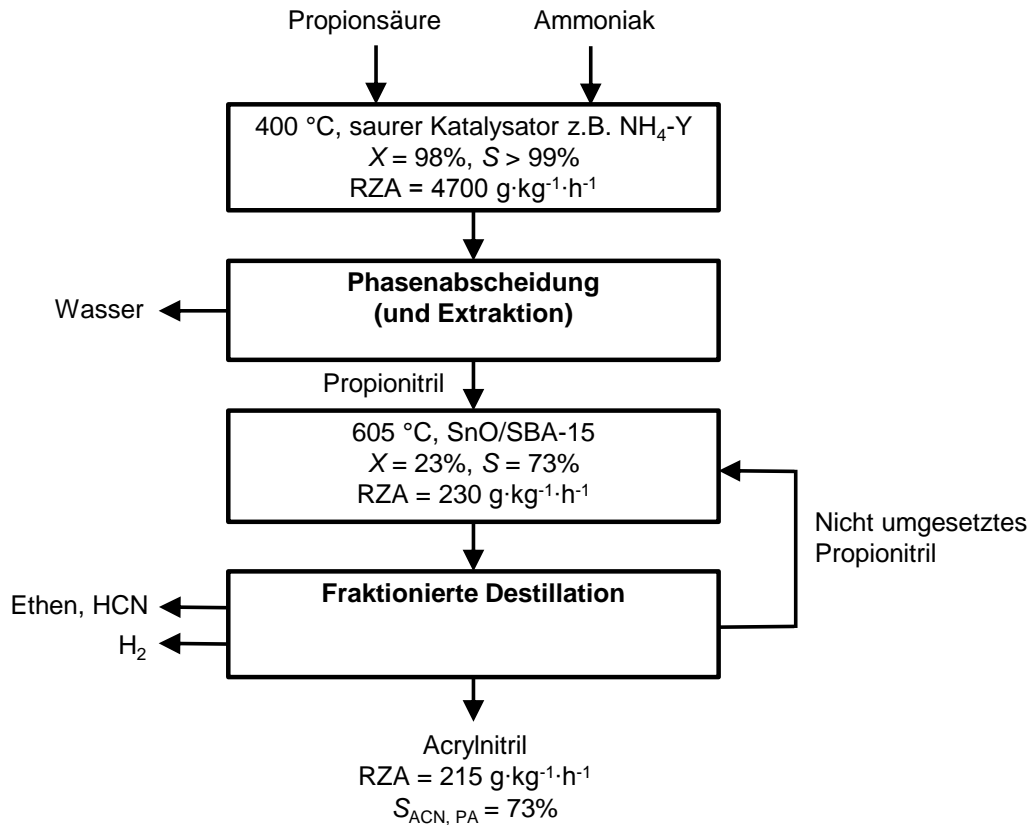


Abbildung 7.38: Prozessfließbild für die Umsetzung von PA zu ACN.

der Nitrilbildung ist mit $4700 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ sehr hoch, bei der Dehydrierung werden $230 \text{ g kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ erreicht. Der Engpass ist aufgrund der niedrigeren Werte von Selektivität, Umsatz und Raum-Zeit-Ausbeute die Dehydrierung. Aus diesem Grund sollten die weiteren Forschungen diese Reaktion betreffen.

Ein wichtiger Aspekt beim Vergleich der Verfahren ist auch der Energieverbrauch. Für die LA-Route ist zu erwarten, dass sehr viel Energie benötigt wird. Hauptverbraucher könnten die Regenerierung von Ac₂O, die Auftrennung der Produkte nach der Amidierung und die Pyrolyse sein. Bei der PA-Route wird vermutlich weniger Energie benötigt. Hier sind das Aufheizen von PN auf 605 °C (für die Dehydrierung) und die fraktionierte Destillation energieintensiv.

Beim Vergleich von LA- und PA-Route zeigt sich, dass die Herstellung von ACN aus PA mit höherer Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute möglich ist. Der Vergleich der Prozessfließbilder (Abb. 7.37 und Abb. 7.38) macht außerdem deutlich, dass die großtechnische Umsetzung der PA-Route leichter sein sollte, da kein Hilfsstoff verwendet wird und die Auftrennung der Produkte einfacher ist.

Wie schneiden die LA- und PA-Route nun im Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Synthesen ab? Diese Frage ist nicht ganz einfach zu beantworten. Genau wie bei der Diskussion der Fließbilder spielen viele Faktoren eine Rolle. Dennoch ist die Gesamtselektivität der wichtigste Indikator und ermöglicht es, eine erste Reihenfolge zu erstellen. In Tabelle 7.11 sind die biobasierten Routen anhand der ACN-Selektivitäten sortiert, außerdem wird die Raum-Zeit-Ausbeute angegeben. Eine Beschreibung der Literaturrouten ist im Stand des Wissens zu finden.

Tabelle 7.11: Vergleich der ACN-Selektivität und der Raum-Zeit-Ausbeute mit den literaturbekannten Routen zur Herstellung von biobasiertem ACN.

Plattformchemikalie	ACN-Selektivität [%]	Raum-Zeit-Ausbeute [g kg ⁻¹ h ⁻¹]
3-Hydroxypropionsäure ^[26]	98	50
Propionsäure	73	215
Milchsäure	57	5*
Glycerin ^[20]	40	101
Glutaminsäure ^{[22] [24] [25]}	23	< 2*

* Wert ist in gL⁻¹ h⁻¹ angegeben.

Die von KARP et al. entwickelte Herstellung aus 3-Hydroxypropionsäure ist mit 98 % Selektivität auf Platz 1 zu nennen. Die in dieser Arbeit entwickelte Herstellung aus PA liegt mit 73 % Selektivität auf Platz 2, die Raum-Zeit-Ausbeute ist aber deutlich höher als bei der Herstellung aus 3-Hydroxypropionsäure. Die anderen drei Synthesen aus LA, Glycerin und Glutaminsäure folgen mit Abstand. Die Nachteile der LA-Route wurden bereits diskutiert, Glycerin und Glutaminsäure lassen sich nur mit geringer Selektivität zu ACN umsetzen, außerdem ist die Raum-Zeit-Ausbeute der Glutaminsäureroute sehr niedrig.

Um tatsächlich einen Beitrag zur nachhaltigen Herstellung von ACN leisten zu können, muss die biobasierte Herstellung aus PA das petrochemische SOHIO-Verfahren ablösen. Ein Vergleich zum jetzigen Zeitpunkt der Entwicklung ist leider nicht möglich, weil für die PA-Route zwar ein erstes Prozessfließbild erstellt wurde, die Details (wie z. B. die Wärmeintegration) aber noch nicht feststehen. Außerdem ist zu bedenken, dass das SOHIO-Verfahren, wie im Stand des Wissens beschrieben, über Jahrzehnte weiterentwickelt wurde (vgl. Abb. 5.3).

Möglich ist ein Vergleich der Rohstoffkosten der PA-Route mit der petrochemischen Herstellung im SOHIO-Verfahren, dieser ist in Abb. 7.39 zu finden. Als Grundlage dienen die Preise von Propen, Ammoniak und PA (fermentativ hergestellt). Es handelt sich dabei um Durchschnittspreise zwischen 2010 und 2014.^{[115] [116]}

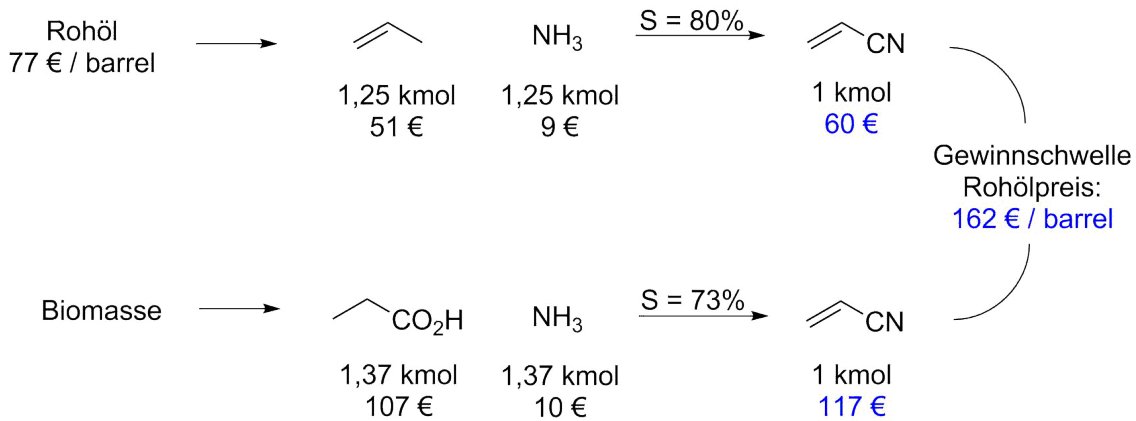


Abbildung 7.39: Vergleich der Rohstoffkosten der PA-Route mit dem SOHIO-Verfahren.

Anhand der Gesamtselektivität von 73 % kann die Menge an PA und NH_3 berechnet werden, welche zur Herstellung von 1 kmol ACN benötigt wird. Die Rohstoffkosten betragen 117 € und stammen zu über 90 % von der PA. Im SOHIO-Verfahren liegt die Selektivität bei ca. 80 %, es werden Propen und Ammoniak im Wert von 60 € zur Herstellung von 1 kmol ACN benötigt. Zurzeit ist die Herstellung von ACN aus PA also ökonomisch nicht konkurrenzfähig.

Der Propenpreis hängt stark vom Rohölpreis ab. Somit ist es möglich, die Gewinnschwelle bezüglich des Rohölpreises auszurechnen. Der Rohölpreis müsste auf 162 €/barrel (Sorte Brent) steigen, damit die Rohstoffkosten für beide Verfahren gleich hoch sind. Zurzeit liegt der Rohölpreis bei 56 € (22.07.2019). In den Rohstoffkosten nicht enthalten sind Investitionskosten und Betriebskosten wie z. B. Energiekosten. Die Berechnung zeigt dennoch, dass noch große Fortschritte in der fermentativen Herstellung von PA und der chemischen Umsetzung nötig sind, um biobasiertes ACN wirtschaftlich herstellen zu können.

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die chemische Umsetzung von Milchsäure (LA) und Propionsäure (PA) zu Acrylnitril (ACN) erforscht. Ziel ist es die wichtige Grundchemikalie ACN nachhaltig herzustellen und den CO₂-Ausstoß zu verringern. Mit beiden biobasierten Plattformchemikalien ist es gelungen, ACN in zwei Stufen herzustellen, eine Übersicht gibt Abb. 8.1. In der LA-Route wurde eine Gesamtselektivität von 57% erreicht, in der PA-Route 73%.

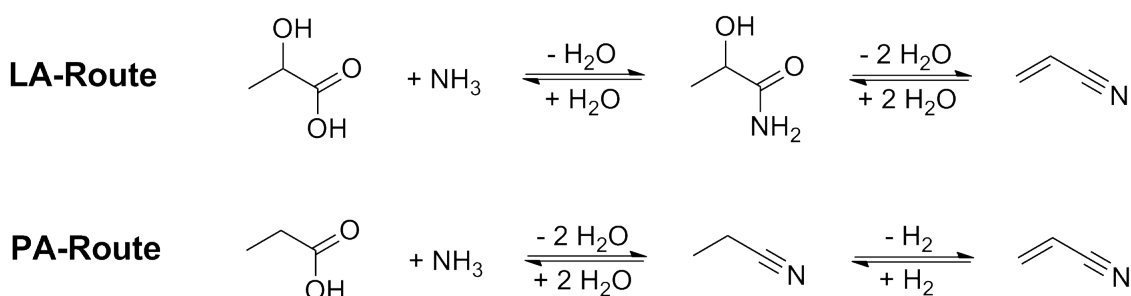


Abbildung 8.1: Routen zur Herstellung von ACN aus den biobasierten Plattformchemikalien LA und PA.

Die erste Stufe in der LA-Route ist eine direkte Amidierung von LA mit Ammoniak bei 230 °C. Als Katalysatoren wurden Ammonium- und Alkalimetall-ausgetauschte Zeolithe der Typen MFI und FAU ausgewählt. Die Aktivität der MFI-Zeolithe stieg mit zunehmender Lewis-Säurestärke der Alkalimetallkationen, die höchste Aktivität wurde mit der Ammoniumform beobachtet. In NH₃-TPD-Messungen und CHN-Analysen zeigte sich, dass chemisorbiertes Ammoniak in NH₄-ZSM-5 unter Reaktionsbedingungen nicht desorbiert und die Brønsted-sauren verbrückenden OH-Gruppen somit nicht zugänglich sind. Die hohe Aktivität der Ammoniumform kann-

te stattdessen mit Wasserstoffbrücken zwischen dem Ammoniumkation und LA erklärt werden. Die Elektrophilie der Carboxylgruppe wird durch diese Wechselwirkung erhöht und der nukleophile Angriff von Ammoniak erleichtert.

Der LA-Umsatz und die LCM-Selektivität hängen auch vom Verhältnis der Reaktanden ab. In Versuchen mit einem Unterschuss Ammoniak entstanden als Nebenprodukte Acetaldehyd sowie LA-Oligomere und die LCM-Selektivität nahm ab. Wurde Ammoniak im Überschuss eingesetzt, so stieg der LA-Umsatz. Mit zwei Äquivalenten Ammoniak und dem Katalysator $\text{NH}_4\text{-ZSM-5-38}$ wurde eine LCM-Selektivität von 92 % bei 33 % LA-Umsatz erreicht. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Zeolithkatalysatoren in der Amidierung getestet. In zukünftigen Arbeiten wäre es durchaus interessant, auch andere Katalysatoren wie Heteropoly-säuren oder Metalloxide zu untersuchen.

In Versuchen zur katalytischen Dehydratisierung des erhaltenen LCM konnte kein geeigneter Katalysator gefunden werden. Mit Metalloxiden und Lanthanphosphat wurde eine ACN-Selektivität von unter 2 % erreicht. Die Probleme bei der Dehydratisierung der Alkoholgruppe konnten mit der elektronischen Struktur von LCM erklärt werden. Der elektronenziehende Effekt der Amidgruppe führt dazu, dass die Dehydratisierung erschwert wird und Nebenreaktionen an der Carboxylgruppe dominieren.

Möglich ist die Dehydratisierung von LCM unter Verwendung des Hilfsstoffs Essigsäureanhydrid. Hierfür wurde LCM zunächst bei 140 °C acetyliert, anschließend wurde Essigsäure bei 575 °C eliminiert. Durch die Variation verschiedener Parameter war es möglich ablaufende Mechanismen aufzuklären und eine ACN-Selektivität von bis zu 62 % bei vollständigem LCM-Umsatz zu erreichen.

Für die Umsetzung von PA zu ACN wurden PA und Ammoniak zunächst bei 400 °C in der Gasphase zur Reaktion gebracht und Propionitril (PN) hergestellt. In der Reaktion können Brønsted-saure Zeolithkatalysatoren verwendet werden; die höchste Selektivität zu PN konnte mit $\text{NH}_4\text{-Y}$ erreicht werden, diese lag bei über 99 % bei 98 % Umsatz. Bereits nach 3 h Laufzeit trat aber eine Desaktivierung des Katalysators auf. Die Analyse des gebrauchten Katalysators ergab, dass die Verkokung hauptsächlich durch PA verursacht wurde. Um das Verkoken von Zeolithkatalysatoren zu verlangsamen, könnten in zukünftigen Versuchen die Einflüsse der Porenstruktur, der Säurestärke und der Reaktionstemperatur genauer betrachtet werden.

Eine weitere Möglichkeit sind amorphe Metalloxid-Katalysatoren, da mit γ -Al₂O₃ keine schnelle Desaktivierung beobachtet wurde und die PN-Selektivität bei 92 % lag (91 % Umsatz). Die Variation der Reaktionstemperatur führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse, es konnte aber gezeigt werden, in welchem Temperaturfenster die Nebenprodukte Propionamid und 3-Pentanon auftreten. Eine Optimierung der Verweilzeit und katalytische Tests mit anderen sauren Metalloxiden wie TiO₂ sind Möglichkeiten, um Umsatz und Selektivität weiter zu optimieren.

Weil in der Reaktion von PA zu PN hohe Selektivitäten und Umsätze erreicht wurden und auch die Auftrennung der Produkte machbar ist, sollte bei den weiteren Arbeiten die Priorität aber auf der Verbesserung der Dehydrierung von PN liegen. In dieser Reaktion wurde mit Zinn(II)-oxid-Katalysatoren bei 605 °C eine ACN-Selektivität von 73 % bei 23 % Umsatz erreicht. Sowohl der Träger, als auch die Synthese des Katalysators hatten Einfluss auf die Aktivität. Geordnete mesoporöse Materialien wie SBA-15 sind als Träger geeignet und sollten weiter erforscht werden, es muss aber die geringe mechanische Stabilität bei der Katalysatorformgebung beachtet werden. Um die ACN-Selektivität zu verbessern, könnten auch Promotoren eingesetzt werden.

Die Bewertung der Routen anhand von Prozessfließbilder zeigte, dass die Herstellung von ACN aus PA einfacher ist als aus LA. Die Rohstoffkosten der PA-Route sind aber zurzeit etwa 2 bis 3 mal so hoch wie im petrochemischen SOHIO-Verfahren. Daher sind große Fortschritte nötig, um die petrochemische Herstellung abzulösen.

Literaturverzeichnis

- [1] MACK, D.; SCHÄTZLE, S.; TRAA, Y.; KLEMM, E.: Synthesis of Acrylonitrile from Renewable Lactic Acid, *ChemSusChem*, **2019**, *12* (8), 1653–1663.
- [2] MACK, D.; BERTHOLD, L.-S.; TRAA, Y.; KLEMM, E.: New two-step pathway for the production of acrylonitrile from propionic acid, **2019**, DOI: 10.1016/j.catcom.2019.105891.
- [3] MASSON-DELMOTTE, V.; ZHAI, P.; PÖRTNER, H.-O.; ROBERTS, D.; SKEA, J.; SHUKLA, P.; PIRANI, A.; MOUFOUMA-OKIA, W.; PEAN, C.; PIDCOCK, R.; CONNORS, S.; MATTHEWS, R.; CHEN, Y.; ZHOU, X.: *Special report: Global warming of 1 °C*, **2018**, IPCC, Genf, ISBN 978-92-9169-151-7.
- [4] PACHAURI, R. K.; MAYER, L. (Hrsg.): *Climate change 2014: Synthesis report*, **2015**, IPCC, Genf, ISBN 978-92-9169-143-2.
- [5] <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/pariser-abkommen/>.
- [6] SHELDON, R. A.: The Road to Biorenewables: Carbohydrates to Commodity Chemicals, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6* (4), 4464–4480.
- [7] PANCHAKSHARAM, Y.; KIRI, P.; BAUEN, A.; VOM BERG, C.; PUENTE, Á.; CHINTHAPALLI, R.; SPEKREIJSE, J.; VOS, J.; PFAU, S.; RÜBBERDT, K.; MICHELS, J.; KÖNIG, L.: *Roadmap for the Chemical Industry in Europe towards a Bioeconomy*, https://www.roadtobio.eu/uploads/publications/roadmap/RoadToBio_strategy_document.pdf.
- [8] SHELDON, R. A.: Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art, *Green Chem.*, **2014**, *16* (3), 950–963.
- [9] HENRICH, E.; DAHMEN, N.; DINJUS, E.; SAUER, J.: The Role of Biomass in a Future World without Fossil Fuels, *Chem. Ing. Tech.*, **2015**, *87* (12), 1667–1685.

- [10] VENNESTRØM, P. N. R.; OSMUNDSEN, C. M.; CHRISTENSEN, C. H.; TAAR-NING, E.: Beyond Petrochemicals: The Renewable Chemicals Industry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50* (45), 10502–10509.
- [11] <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>.
- [12] NÄFE, G.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, M.-A.; DYBALLA, M.; HUNGER, M.; TRAA, Y.; HIRTH, T.; KLEMM, E.: Deactivation behavior of alkali-metal zeolites in the dehydration of lactic acid to acrylic acid, *J. Catal.*, **2015**, *329*, 413–424.
- [13] LARI, G. M.; PUÉRTOLAS, B.; FREI, M. S.; MONDELLI, C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.: Hierarchical NaY Zeolites for Lactic Acid Dehydration to Acrylic Acid, *ChemCatChem*, **2016**, *8* (8), 1507–1514.
- [14] YATES, W. F.; HEIDER, R. L.: The Dissociation of Lactonitrile in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74* (16), 4153–4155.
- [15] BRAZDIL, J. F.; ACRYLONITRILE: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6., completely rev. Ed., **2012**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527303854.
- [16] GRASSELLI, R. K.: Site isolation and phase cooperation: Two important concepts in selective oxidation catalysis: A retrospective, *Catal. Today*, **2014**, *238*, 10–27.
- [17] GRASSELLI, R. K.; AMMOXIDATION (KAPITEL 14.11.9) IN: G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP (Hrsg.): *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2nd, completely rev. and enl. Ed., **2008**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-31241-2.
- [18] DITTMAYER, R.; KEIM, W.; KREYSA, G.; OBERHOLZ, A.; HRSG.: *Chemische Technik Prozesse und Produkte. Organische Zwischenverbindungen, Polymere*, 5. Ed., **2005**, Wiley, Weinheim, ISBN 978-3-527-30770-8.
- [19] GUERRERO-PEREZ, M. O.; BANARES, M. A.: New Reaction: Conversion of Glycerol into Acrylonitrile, *ChemSusChem*, **2008**, *1* (6), 511–513.
- [20] LIEBIG, C.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; GUILLON, C.; COUTURIER, J.-L.; DUBOIS, J.-L.; DUMEIGNIL, F.; HOELDERICH, W. F.: Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O, *Appl. Catal. B.*, **2013**, *132-133*, 170–182.
- [21] GRASSELLI, R. K.; TRIFIRÒ, F.: Acrylonitrile from Biomass: Still Far from Being a Sustainable Process, *Top. Catal.*, **2016**, *59* (17-18), 1651–1658.

- [22] LE NÔTRE, J.; SCOTT, E. L.; FRANSSEN, M. C. R.; SANDERS, J. P. M.: Biobased synthesis of acrylonitrile from glutamic acid, *Green Chem.*, **2011**, *13* (4), 807.
- [23] LAMMENS, T. M.; GANGARAPU, S.; FRANSSEN, M. C.; SCOTT, E. L.; SANDERS, J. P.: Techno-economic assessment of the production of bio-based chemicals from glutamic acid, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, **2012**, *6* (2), 177–187.
- [24] MIRANDA, M. O.; PIETRANGELO, A.; HILLMYER, M. A.; TOLMAN, W. B.: Catalytic decarbonylation of biomass-derived carboxylic acids as efficient route to commodity monomers, *Green Chem.*, **2012**, *14* (2), 490.
- [25] BUT, A.; LE NÔTRE, J.; SCOTT, E. L.; WEVER, R.; SANDERS, J. P. M.: Selective Oxidative Decarboxylation of Amino Acids to Produce Industrially Relevant Nitriles by Vanadium Chloroperoxidase, *ChemSusChem*, **2012**, *5* (7), 1199–1202.
- [26] KARP, E. M.; EATON, T. R.; SÀNCHEZ I NOGUÉ, V.; VOROTNIKOV, V.; BIDDY, M. J.; TAN, E. C. D.; BRANDNER, D. G.; CYWAR, R. M.; LIU, R.; MANKER, L. P.; MICHENER, W. E.; GILHESPY, M.; SKOUFA, Z.; WATSON, M. J.; FRUCHEY, O. S.; VARDON, D. R.; GILL, R. T.; BRATIS, A. D.; BECKHAM, G. T.: Renewable acrylonitrile production, *Science*, **2017**, *358* (6368), 1307–1310.
- [27] JANTASEE, S.; KIENBERGER, M.; MUNGMA, N.; SIEBENHOFER, M.: Potential and assessment of lactic acid production and isolation – a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2017**, *92* (12), 2885–2893.
- [28] LASPRILLA, A. J. R.; MARTINEZ, G. A. R.; LUNELLI, B. H.; JARDINI, A. L.; FILHO, R. M.: Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review, *Biotechnol. Adv.*, **2012**, *30* (1), 321–328.
- [29] MÄKI-ARVELA, P.; SIMAKOVA, I. L.; SALMI, T.; MURZIN, D. Y.: Production of Lactic Acid/Lactates from Biomass and Their Catalytic Transformations to Commodities, *Chem. Rev.*, **2014**, *114* (3), 1909–1971.
- [30] BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R.: Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited, *Green Chem.*, **2010**, *12* (4), 539.
- [31] VU, D. T.; KOLAH, A. K.; ASTHANA, N. S.; PEEREBOOM, L.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J.: Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions, *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, *236* (1-2), 125–135.
- [32] EŞ, I.; KHANEGHAH, A. M.; HASHEMI, S. M. B.; KOUBAA, M.: Current advances in biological production of propionic acid, *Biotechnol. Lett.*, **2017**, *39* (5), 635–645.

- [33] STOWERS, C. C.; COX, B. M.; RODRIGUEZ, B. A.: Development of an industrializable fermentation process for propionic acid production, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **2014**, *41* (5), 837–852.
- [34] WAN, Y.; ZHAO, D.: On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates, *Chem. Rev.*, **2007**, *107* (7), 2821–2860.
- [35] PAL, N.; BHAUMIK, A.: Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2013**, *189-190*, 21–41.
- [36] KLEITZ, F.; BÉRUBÉ, F.; GUILLET-NICOLAS, R.; YANG, C.-M.; THOMMES, M.: Probing Adsorption, Pore Condensation, and Hysteresis Behavior of Pure Fluids in Three-Dimensional Cubic Mesoporous KIT-6 Silica, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114* (20), 9344–9355.
- [37] WEITKAMP, J.: Zeolithes and catalysis, *Solid State Ionics*, **2000**, *131* (1-2), 175–188.
- [38] ZECCHINA, A.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C.; SPOTO, G.; CARNELLI, L.; OTERO AREAN, C.: Low-Temperature Fourier Transform Infrared Study of the Interaction of CO with Cations in Alkali-Metal Exchanged ZSM-5 Zeolites, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98* (38), 9577–9582.
- [39] SANDERSON, R. T.: *Chemical bonds and bond energy*, Vol. 21, 2. Ed., **1976**, Acad. Press, New York, ISBN 978-0126180602.
- [40] JORGENSEN, W. L.; GAO, J.: Monte Carlo Simulations of the Hydration of Ammonium and Carboxylate Ions, *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90* (10), 2174–2182.
- [41] GOODLIFFE, A. L.; JENKINS, H.; MARTIN, S. V.; WADDINGTON, T. C.: The proton affinity of gaseous ammonia, the charge distribution on the NH_4^+ ion and the lattice energies of NH_4Cl , NH_4Br and NH_4I , *Mol. Phys.*, **1971**, *21* (4), 761–767.
- [42] ZECCHINA, A.; MARCHESE, L.; BORDIGA, S.; PAZÈ, C.; GIANOTTI, E.: Vibrational Spectroscopy of NH_4^+ Ions in Zeolitic Materials: An IR Study, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101* (48), 10128–10135.
- [43] PERRA, D.; DRENCHEV, N.; CHAKAROVA, K.; CUTRUFELLO, M. G.; HADJIIVANOV, K.: Remarkable acid strength of ammonium ions in zeolites: FTIR study of low-temperature CO adsorption on NH_4FER , *RSC Adv.*, **2014**, *4* (99), 56183–56187.
- [44] TAKEUCHI, M.; TSUKAMOTO, T.; KONDO, A.; MATSUOKA, M.: Investigation of NH_3 and NH_4^+ adsorbed on ZSM-5 zeolites by near and middle infrared spectroscopy, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5* (9), 4587–4593.

- [45] ERNST, H.; FREUDE, D.; HUNGER, M.; PFEIFFER, H.; SEIFFERT, B.: Untersuchungen der hochauflösenden Protonenresonanz von verschiedenen Alumosilikat-Katalysatoren bei Beladung mit Ammoniak, *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **1987**, (268), 304–314.
- [46] VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E.; BUTENSCHÖN, H.; ELVERS, B. (Hrsg.): *Organische Chemie*, 4. Ed., **2009**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527313808.
- [47] LUNDBERG, H.; TINNIS, F.; SELANDER, N.; ADOLFSSON, H.: Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43* (8), 2714–2742.
- [48] CHARVILLE, H.; JACKSON, D. A.; HODGES, G.; WHITING, A.; WILSON, M. R.: The Uncatalyzed Direct Amide Formation Reaction – Mechanism Studies and the Key Role of Carboxylic Acid H-Bonding, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *2011* (30), 5981–5990.
- [49] VALEUR, E.; BRADLEY, M.: Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38* (2), 606–631.
- [50] PATTABIRAMAN, V. R.; BODE, J. W.: Rethinking amide bond synthesis, *Nature*, **2011**, *480* (7378), 471–479.
- [51] SHTEINBERG, L. Y.: New Synthesis of 4-Nitrobenzamide, *Russ. J. Org. Chem.*, **2003**, *39* (7), 972–974.
- [52] SHTEINBERG, L. Y.: Catalysis of the Reaction between 4-Nitrobenzoic Acid and Ammonia by Boric Acid + Polyethylene Glycol-400, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2005**, *78* (10), 1715–1717.
- [53] TINNIS, F.; LUNDBERG, H.; ADOLFSSON, H.: Catalytic amide formation from non-activated carboxylic acids and amines, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, *354* (13), 2531–2536.
- [54] LITJENS, M. J.; STRAATHOF, A. J.; JONGEJAN, J. A.; HEIJNEN, J. J.: Exploration of Lipase-catalyzed Direct Amidation of Free Carboxylic Acids with Ammonia in Organic Solvents, *Tetrahedron*, **1999**, *55* (42), 12411–12418.
- [55] SLOTEMA, W. F.; SANDOVAL, G.; GUIEYSSE, D.; STRAATHOF, A. J. J.; MARTY, A.: Economically Pertinent Continuous Amide Formation by Direct Lipase-Catalyzed Amidation With Ammonia, *Biotechnol. Bioeng.*, **2003**, *82* (6), 664–669.
- [56] TAKAHASHI, K.; SHIBAGAKI, M.; KUNO, H.; KAWAKAMI, H.; MATSUSHITA, H.: The Amidation of Carboxylic Acid with Amine over Hydrous Zirconium(IV)Oxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, *62* (4), 1333–1334.

- [57] BERRUYER-PENAUD, F.; BOUCHOUX, G.; PAYEN, O.; SABLIER, M.: Structure, reactivity and thermochemical properties of protonated lactic acid, *J. Mass Spectrom.*, **2004**, *39* (6), 613–620.
- [58] MOK, W. S. L.; ANTAL, M. J.; JONES, M.: Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54* (19), 4596–4602.
- [59] MITSUI TOATSU CHEMICALS; ERFINDER: HONDA, T.; TOKUNOH, S.: *Method for preparing alpha beta-unsaturated nitriles*, EP 0435445 A1, **1990**.
- [60] HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, N.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 Ed., **2007**, de Gruyter, Berlin, ISBN 978-3-11-017770-1.
- [61] NGUYEN, T.; RUAUX, V.; MASSIN, L.; LORENTZ, C.; AFANASIEV, P.; MAUGÉ, F.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; MILLET, J.: Synthesis, characterization and study of lanthanum phosphates as light alcohols dehydration catalysts, *Appl. Catal., B*, **2015**, *166-167*, 432–444.
- [62] RAMESH, K.; ZHENG, J.; LING, E. G. Y.; HAN, Y.-F.; BORGNA, A.: Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Uniformly Crystalline LaPO₄ Nanofiber Catalysts for Ethanol Dehydration, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113* (37), 16530–16537.
- [63] KRAUS, M.; KNÖZINGER, H.; (KAPITEL 14.15) IN: G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP: *Handbook of heterogeneous catalysis*, 2nd, completely rev. and enl. Ed., **2008**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 9783527610044.
- [64] NOLLER, H.; ANDRÉU, P.; HUNGER, M.: The Mechanism of Contact Elimination, a Contribution to Understanding the Function of Polar Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1971**, *10* (3), 172–181.
- [65] MOCHIDA, I.; ANJU, Y.; KATO, A.; SEIYAMA, T.: A Mechanistic Study on Elimination Reactions over Solid Acid and Base Catalysts, *J. Org. Chem.*, **1974**, (39), 3785–3788.
- [66] KNÖZINGER, H.: Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid, *Angew. Chem.*, **1968**, *80* (19), 778–792.
- [67] MINK, G.; AUROUX, A.; GERVASINI, A.: Initial Activity of acidic, basic and amphoteric oxides in the reaction of CO₂ with CS₂ to form COS, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1999**, *68* (2), 229–235.
- [68] SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. (Hrsg.): *Handbook of Porous Solids*, Vol. 3, Seite 1591, **2002**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [69] KANG, M.; DEWILDE, J. F.; BHAN, A.: Kinetics and Mechanism of Alcohol Dehydration on γ -Al₂O₃: Effects of Carbon Chain Length and Substitution, *ACS Catal.*, **2015**, *5* (2), 602–612.

- [70] LAZIER, W. A.; ADKINS, H.: Dehydrogenation and Dehydration of Alcohols over a zinc oxide catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, **1925**, *47* (6), 1719–1722.
- [71] AUROUX, A.; ARTIZZU, P.; FERINO, I.; MONACI, R.; ROMBI, E.; SOLINAS, V.; PETRINI, G.: Dehydration of 4-methylpentan-2-ol over lanthanum and cerium oxides, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92* (14), 2619–2624.
- [72] NAKAJIMA, K.; BABA, Y.; NOMA, R.; KITANO, M.; KONDO, J. N.; HAYASHI, S.; HARA, M.: Nb₂O₅ n H₂O as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133* (12), 4224–4227.
- [73] NAGAI AH, K.; KULKARNI, S. J.; SUBRAHMANYAM, M.; RAMA RAO, A. V.: Preparation of Nitriles from Carboxylic Acids over Zeolite Catalysts, *Indian J. Chem. Technol.*, **1994**, *1*, 356–358.
- [74] ASAHI KASEI; ERFINDER: KOMINAMI, N.; KAWARAZAKI, K.; CHONO, M.; NAKAJIMA, H.: *Process for the Dehydrogenation of Aliphatic Nitriles*, US 3520915, **1970**.
- [75] SATTLER, J. J. H. B.; RUIZ-MARTINEZ, J.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; WECKHUYSSEN, B. M.: Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides, *Chem. Rev.*, **2014**, *114* (20), 10613–10653.
- [76] OTROSHCHENKO, T.P.; KONDRATENKO, V.A.; RODEMERCK, U.; LINKE, D.; KONDRATENKO, E.V.: Non-oxidative dehydrogenation of propane, n-butane, and isobutane over bulk ZrO₂-based catalysts: effect of dopant on the active site and pathways of product formation, *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, (7), 4499–4510.
- [77] WANG, G.; ZHANG, H.; WANG, H.; ZHU, Q.; LI, C.; SHAN, H.: The role of metallic Sn species in catalytic dehydrogenation of propane: Active component rather than only promoter, *J. Catal.*, **2016**, *344*, 606–608.
- [78] THEMLIN, J.-M.; CHTAÏB, M.; HENRARD, L.; LAMBIN, P.; DARVILLE, J.; GILLES, J.-M.: Characterization of tin oxides by x-ray-photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46* (4), 2460–2466.
- [79] MERLEN, E.; BECCAT, P.; BERTOLINI, J. C.; DELICHÈRE, P.; ZANIER, N.; DIDILLON, B.: Characterization of Bimetallic Pt–Sn/Al₂O₃ Catalysts: Relationship between Particle Size and Structure, *J. Catal.*, **1996**, (159), 178–188.
- [80] WANG, G.; ZHANG, H.; ZHU, Q.; ZHU, X.; LI, X.; WANG, H.; LI, C.; SHAN, H.: Sn-containing hexagonal mesoporous silica (HMS) for catalytic dehydrogenation of propane: An efficient strategy to enhance stability, *J. Catal.*, **2017**, *351*, 90–94.
- [81] WANG, H.; WANG, H.; LI, X.; LI, C.: Nature of active tin species and promoting effect of nickel in silica supported tin oxide for dehydrogenation of propane, *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *407*, 456–462.

- [82] ERNST, S.; WEITKAMP, J.: Hydrothermalsynthese des Zeoliths ZSM-58 und templatfreie Synthese von Zeolith ZSM-5, *Chem. Ing. Tech.*, **1991**, *63* (7), 748–750.
- [83] OBENAU, U.: Entwicklung von Methoden zur Aufklärung der Mechanismen heterogen katalysierter Hydrierreaktionen mittels In-situ-MAS-NMR-Spektroskopie, Universität Stuttgart, Institut für Technische Chemie, Dissertation, **2018**.
- [84] ROBSON, H.: *Verified Synthesis of Zeolitic Materials*, 2. Ed., **2001**, Elsevier, Amsterdam, ISBN 978-0-444-50703-7.
- [85] ZHAO, D.; FENG, J. AND HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D.: Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, **1998**, *279* (5350), 548–552.
- [86] TANG, Q.; HU, S.; CHEN, Y.; GUO, Z.; HU, Y.; CHEN, Y.; YANG, Y.: Highly dispersed manganese oxide catalysts grafted on SBA-15: Synthesis, characterization and catalytic application in trans-stilbene epoxidation, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**, *132* (3), 501–509.
- [87] SUZUKI, M.; OSHIMA, T.; ICHIBA, H.; HASEGAWA, I.: Void Fraction of Multi-Component Randomly Packed Beds with Size Distributions, *KONA Powder Part. J.*, **1986**, *4* (0), 4–12.
- [88] MARRERO, J.; GANI, R.: Group-contribution based estimation of pure component properties, *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, *183-184*, 183–208.
- [89] NIWA, M.; KATADA, N.; OKUMURA, K.: *Characterization and Design of Zeolite Catalysts: Solid Acidity, Shape Selectivity and Loading Properties*, Vol. 141 von *Springer Series in Materials Science*, **2010**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-642-12619-2.
- [90] SIDEY, V.: On the effective ionic radii for ammonium, *Acta Crystallogr.*, **2016**, *72* (Pt 4), 626–633.
- [91] LANG, P. F.; SMITH, B. C.: Ionic radii for Group 1 and Group 2 halide, hydride, fluoride, oxide, sulfide, selenide and telluride crystals, *Dalton Trans.*, **2010**, *39* (33), 7786–7791.
- [92] ПИHKO, P. M.: Activation of Carbonyl Compounds by Double Hydrogen Bonding: An Emerging Tool in Asymmetric Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43* (16), 2062–2064.
- [93] ПИHKO, P. M. (Hrsg.): *Hydrogen bonding in organic synthesis*, **2009**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-31895-7.

- [94] DUSSELIER, M.; VAN WOUWE, P.; DEWAELE, A.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F.: Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production, *Science*, **2015**, *349* (6243), 78–80.
- [95] UHDE INVENTA-FISCHER GMBH ERFINDER: HOELDERLICH, W.; VENSCHOTT, M.: *Process for Continuous Preparation of Lactide Directly From Concentrated Lactic Acid*, *WO2013/160485 A1*, **2013**.
- [96] BIOPAK TECHNOLOGY, BENECKE LTD. ERFINDER: BENECKE, H. P.; MARKLE, R. A.; SINCLAIR, R. G.: *Catalytic Production of Lactide Directly from Lactic Acid*, *US 5 332 839*, **1994**.
- [97] EASTMAN KODAK COMPANY; ERFINDER: HAGEMEYER, H. J.: *Preparation of olefinic nitriles by dehydration with acetic anhydride*, *US 2417749*, **1947**.
- [98] GOLOMB, A.; RITCHIE, P. D.: Studies in Pyrolysis. Part XVII. The Acyl Derivatives and Lactides of Some α -Hydroxy-acids, *J. Chem. Soc.*, **1962**, *0* (0), 838–847.
- [99] CAREY, F. A.; SUNDBERG, R. J.: *Advanced organic chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, 5. Ed., **2008**, Springer, New York, ISBN 978-0-387-68354-6.
- [100] HOY, D. J.; POZIOMEK, E. J.: Studies in the Pyrolysis of N-Formylacetamides. The Imide-Isoimide Rearrangement, *J. Org. Chem.*, **1968**, *33* (11), 4050–4054.
- [101] BURNS, R.; JONES, D. T.; RITCHIE, P. D.: Studies in Pyrolysis. Part I. The Pyrolysis of Derivatives of α -Acetoxypionic Acid, and Related Substances., *J. Chem. Soc.*, **1935**, *0* (0), 400–406.
- [102] ARPE, H.-J.: *Industrial organic chemistry*, 5., completely rev. Ed., **2010**, Wiley-VCH, Weinheim, ISBN 978-3-527-32002-8.
- [103] DING, S.; WANG, H.; HAN, J.; ZHU, X.; GE, Q.: Ketonization of Propionic Acid to 3-Pentanone over $Ce_xZr_{1-x}O_2$ Catalysts: The Importance of Acid-Base Balance, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, *57* (50), 17086–17096.
- [104] OBENAU, U.; NEHER, F.; SCHEIBE, M.; DYBALLA, M.; LANG, S.; HUNGER, M.: Relationships between the Hydrogenation and Dehydrogenation Properties of Rh-, Ir-, Pd-, and Pt-Containing Zeolites Y Studied by In Situ MAS NMR Spectroscopy and Conventional Heterogeneous Catalysis, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120* (4), 2284–2291.
- [105] OBENAU, U.; DYBALLA, M.; LANG, S.; SCHEIBE, M.; HUNGER, M.: Generation and Properties of Brønsted Acid Sites in Bifunctional Rh-, Ir-, Pd-, and Pt-Containing Zeolites Y Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119* (27), 15254–15262.

- [106] XU, W.; OLLEVIER, T.; KLEITZ, F.: Iron-Modified Mesoporous Silica as an Efficient Solid Lewis Acid Catalyst for the Mukaiyama Aldol Reaction, *ACS Catal.*, **2018**, *8* (3), 1932–1944.
- [107] BÉRUBÉ, F.; NOHAIR, B.; KLEITZ, F.; KALIAGUINE, S.: Controlled Post-grafting of Titanium Chelates for Improved Synthesis of Ti-SBA-15 Epoxidation Catalysts, *Chem. Mater.*, **2010**, *22* (6), 1988–2000.
- [108] KUŚTROWSKI, P.; CHMIELARZ, L.; DZIEMBAJ, R.; COOL, P.; VANSANT, E. F.: Modification of MCM-48-, SBA-15-, MCF-, and MSU-type Mesoporous Silicas with Transition Metal Oxides Using the Molecular Designed Dispersion Method, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109* (23), 11552–11558.
- [109] AGUIAR, H.; SERRA, J.; GONZÁLEZ, P.; LEÓN, B.: Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *J. Non-Cryst. Solids*, **2009**, *355* (8), 475–480.
- [110] HURST, N. W.; GENTRY, S. J.; JONES, A.; MCNICOL, B. D.: Temperature Programmed Reduction, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, **1982**, *24* (2), 233–309.
- [111] DIJKMANS, J.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; TREKELS, M.; VANTOMME, A.; BREYNAERT, E.; KIRSCHHOCK, C.; SELS, B. F.: An Inner-/Outer-Sphere Stabilized Sn Active Site in β -Zeolite: Spectroscopic Evidence and Kinetic Consequences, *ACS Catal.*, **2015**, *6* (1), 31–46.
- [112] CHYTIL, S.; HAUGLAND, L.; BLEKKAN, E. A.: On the mechanical stability of mesoporous silica SBA-15, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *111* (1-3), 134–142.
- [113] GRANDE, M.; MARSCHOFF, C. M.: Liquid-Liquid Equilibria of Water + Benzonitrile + Acetonitrile or + Propionitrile, *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, *45* (4), 686–688.
- [114] NATIONAL RESEARCH CORPORATION; ERFINDER: MASSLAN, F.: *Method for the mutual separation of acrylonitrile, acetonitrile and propionitrile from aqueous solution*, US 2773088, **1956**.
- [115] STRAATHOF, A. J. J.; BAMPOULI, A.: Potential of commodity chemicals to become bio-based according to maximum yields and petrochemical prices, *Bio-fuels, Bioprod. Biorefin.*, **2017**, *11* (5), 798–810.
- [116] LIU, L.; ZHU, Y.; LI, J.; WANG, M.; LEE, P.; DU, G.; CHEN, J.: Microbial production of propionic acid from propionibacteria: Current state, challenges and perspectives, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **2012**, *32* (4), 374–381.
- [117] STULL, D. R.; WESTRUM, E. F.; SINKE, G. C.: *The chemical thermodynamics of organic compounds*, **1969**, Wiley, New York, ISBN 978-0471834908.

Versuche zur Umsetzung von Acrylsäure zu Acrylamid:

Um diese Reaktion experimentell durchzuführen, musste Acrylsäure in die Gasphase gebracht werden, beim Erhitzen kann es jedoch zur Polymerisation kommen. Um das Erhitzen der Acrylsäure zu umgehen, wurde der experimentelle Aufbau deshalb wie folgt gewählt: Ausgegangen wurde von Milchsäure, diese wurde verdampft und zunächst an einem literaturbekannten Katalysator zu Acrylsäure dehydriert.^[12] Die Acrylsäure blieb in der Gasphase und wurde in einen zweiten Reaktor geleitet, jetzt wurde Ammoniak zugegeben und Acrylamid gebildet.

Die Bedingungen im ersten Reaktor blieben dabei konstant, sodass eine definierte Menge Acrylsäure Reaktor 2 erreichte. Im zweiten Reaktor wurden schließlich die Bedingungen so verändert, dass möglichst viel vom gewünschten Produkt Acrylamid entstand. In den durchgeführten Experimenten wurde die Reaktortemperatur zwischen 150 und 300 °C variiert, es wurde kein Katalysator verwendet und ein 5-facher Überschuss Ammoniak eingesetzt.

Bei Temperaturen unter 200 °C wurde Acrylsäure im zweiten Reaktor nicht umgesetzt. Bei höheren Temperaturen stieg der Umsatz, bei 300 °C wurden schließlich über 90 % der Acrylsäure umgesetzt. Die maximale Acrylamid-Ausbeute bezogen auf Acrylsäure war mit 1 % sehr gering und wurde bei 300 °C erreicht. Weitere gasförmige Reaktionsprodukte wurden nicht gebildet, oberhalb von 200 °C entstanden feste Ablagerungen im Reaktor. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Acrylsäure oder Acrylamid polymerisierten. Sowohl eine radikalische, als auch eine anionische Polymerisation sind denkbar, letztere kann durch Wasser oder Ammoniak initiiert werden.

Abschätzung des thermodynamischen Gleichgewichts in der Amidierung:

Die freien Standardbildungsenthalpie von H₂O und NH₃ bei 298 K kann aus Quelle^[117] entnommen werden:

$$\Delta_f G^0 (\text{H}_2\text{O}) = -228,77 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_f G^0 (\text{NH}_3) = -16,16 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Die freien Standardbildungsenthalpie von LA und LCM wird wie in Tabelle A.1 gezeigt mithilfe einer Gruppenbeitragsmethode von MARRERO und GANI abgeschätzt.^[88]

Tabelle A.1: Abschätzung der freien Standardbildungsenthalpie von LA und LCM bei 298 K nach der Gruppenbeitragsmethode von MARRERO und GANI.^[88]

	LCM		LA	
	Gruppe	$\Delta_f G^0$ [kJ mol ⁻¹]	Gruppe	$\Delta_f G^0$ [kJ mol ⁻¹]
1. Ordnung	CONH ₂	-127,51	COOH	-337,09
	OH	-144,05	OH	-144,05
	CH	8,25	CH	8,25
	CH ₃	2,88	CH ₃	2,88
2. Ordnung	CHOH	-5,61	CHOH	-5,61
	-	-	CHCOOH	3,92
Nullwert		-34,97		-34,97
Summe		-301,01		-506,67

Die Berechnung der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^0$ und der Gleichgewichtskonstanten K erfolgt mit den Formeln A.1 und A.2:

$$\Delta_R G^0 = \Delta_f G^0(\text{LCM}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G^0(\text{LA}) - \Delta_f G^0(\text{NH}_3) \quad (\text{A.1})$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G^0}{RT}} = 16,4 \quad (\text{A.2})$$

Die experimentell bestimmten Stoffmengenströme am Reaktoreingang sind in Tabelle A.2 aufgeführt.

Tabelle A.2: Stoffmengenströme am Reaktoreingang.

Flüssiger Einsatz	$\dot{n}_{\text{LA,ein}}$ [mol min ⁻¹]	$\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{ein}}$ [mol min ⁻¹]	$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ein}}$ [mol min ⁻¹]	$\dot{n}_{\text{N}_2,\text{ein}}$ [mol min ⁻¹]
20 Gew.% LA	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$
30 Gew.% LA	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$6,63 \cdot 10^{-4}$	$7,11 \cdot 10^{-4}$

Angenommen wird, dass ausschließlich die Gleichgewichtsreaktion von LA, NH₃, LCM und H₂O aus Abb. A.1 abläuft.

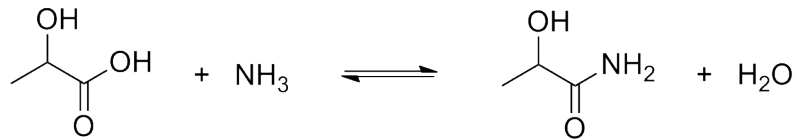


Abbildung A.1: Gleichgewichtsreaktion von LA und Ammoniak zu LCM und Wasser.

Basierend auf dieser Reaktionsgleichung und unter Berücksichtigung der Massenerhaltung können die folgenden drei Beziehungen aufgestellt werden:

$$\dot{n}_{\text{LA,ein}} = \dot{n}_{\text{LCM,GG}} + \dot{n}_{\text{LA,GG}} \quad (\text{A.3})$$

$$\dot{n}_{\text{NH}_3,\text{ein}} = \dot{n}_{\text{LCM,GG}} + \dot{n}_{\text{NH}_3,\text{GG}} \quad (\text{A.4})$$

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O,GG}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ein}} + \dot{n}_{\text{LCM,GG}} \quad (\text{A.5})$$

Mithilfe der Beziehungen in den Formel A.3 - A.5 und des Massenwirkungsgesetzes (Formel A.6) können die thermodynamischen Gleichgewichts-Umsätze für die Versuche berechnet werden.

$$K = \frac{\dot{n}_{\text{LCM,GG}} \cdot \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,GG}}}{\dot{n}_{\text{LA,GG}} \cdot \dot{n}_{\text{NH}_3,\text{GG}}} \quad (\text{A.6})$$

Wird eine 20 Gew.-%ige LA-Lösung eingesetzt, so ist der LA-Umsatz im Gleichgewicht 35 %. Bei einer 30 Gew.-%igen LA-Lösung liegt der LA-Umsatz im Gleichgewicht bei 44 %.

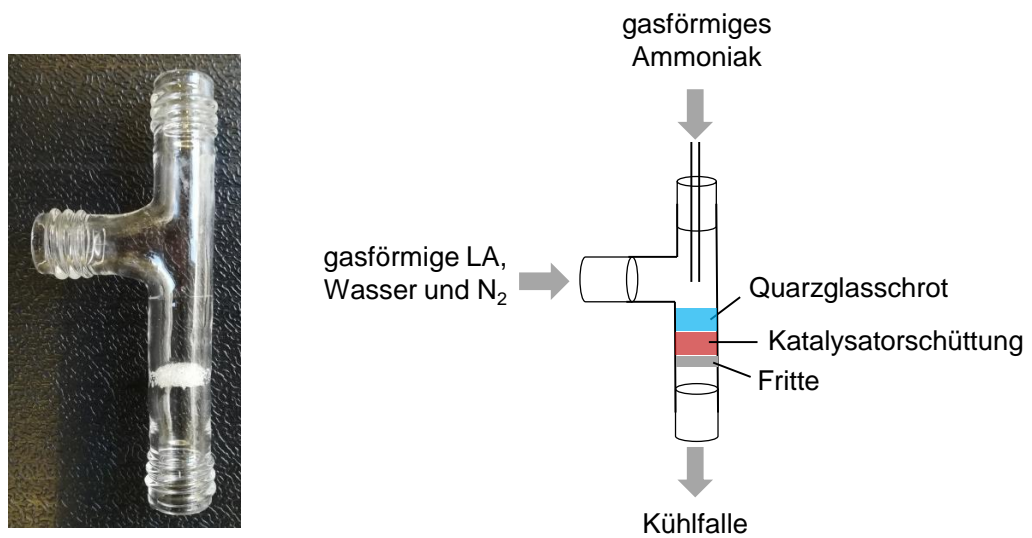


Abbildung A.2: Foto (links) und Skizze (rechts) des in der Amidierung von LA verwendeten Glasreaktors.

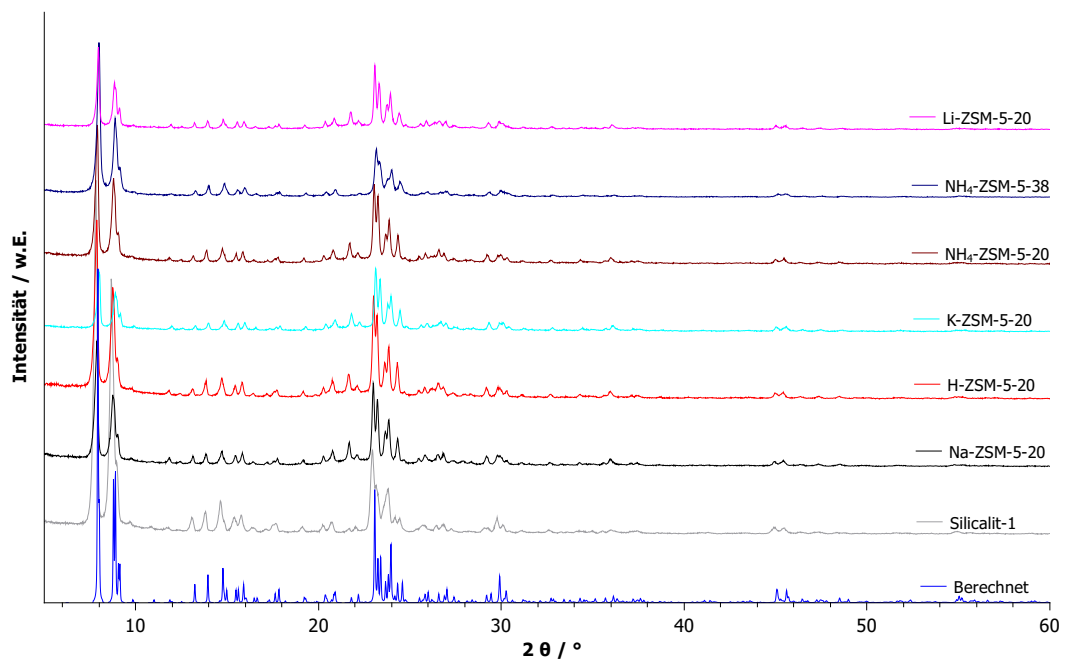


Abbildung A.3: Röntgendiffraktogramme der MFI-Zeolithe (nach^[1]).

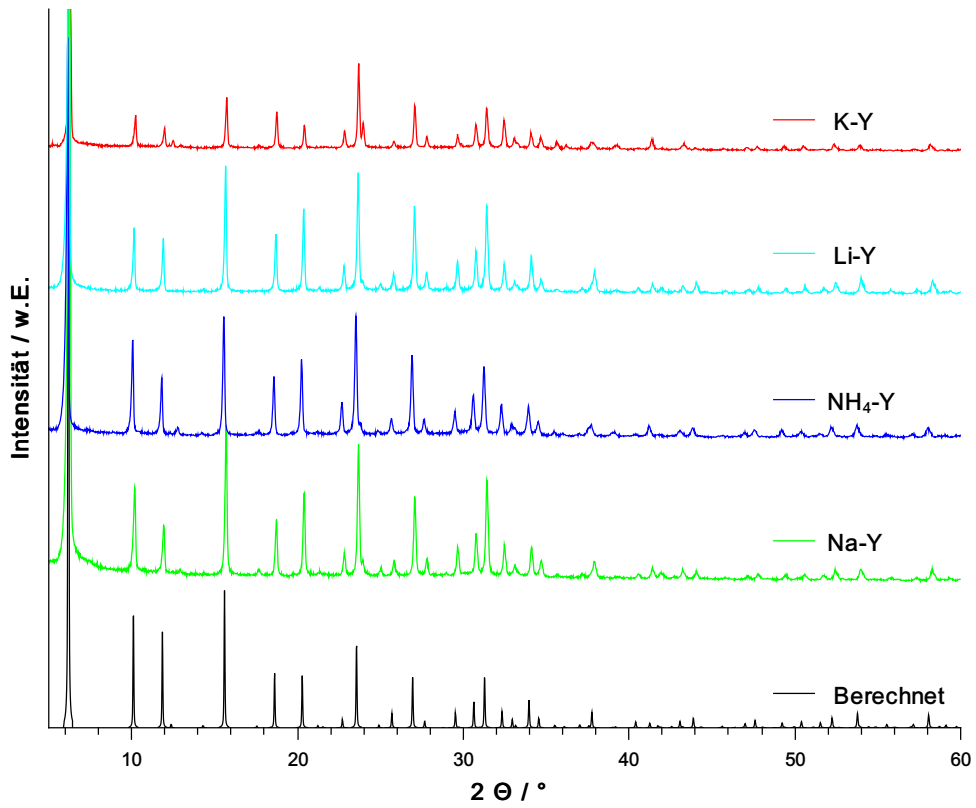


Abbildung A.4: Röntgendiffraktogramme der FAU-Zeolithe.

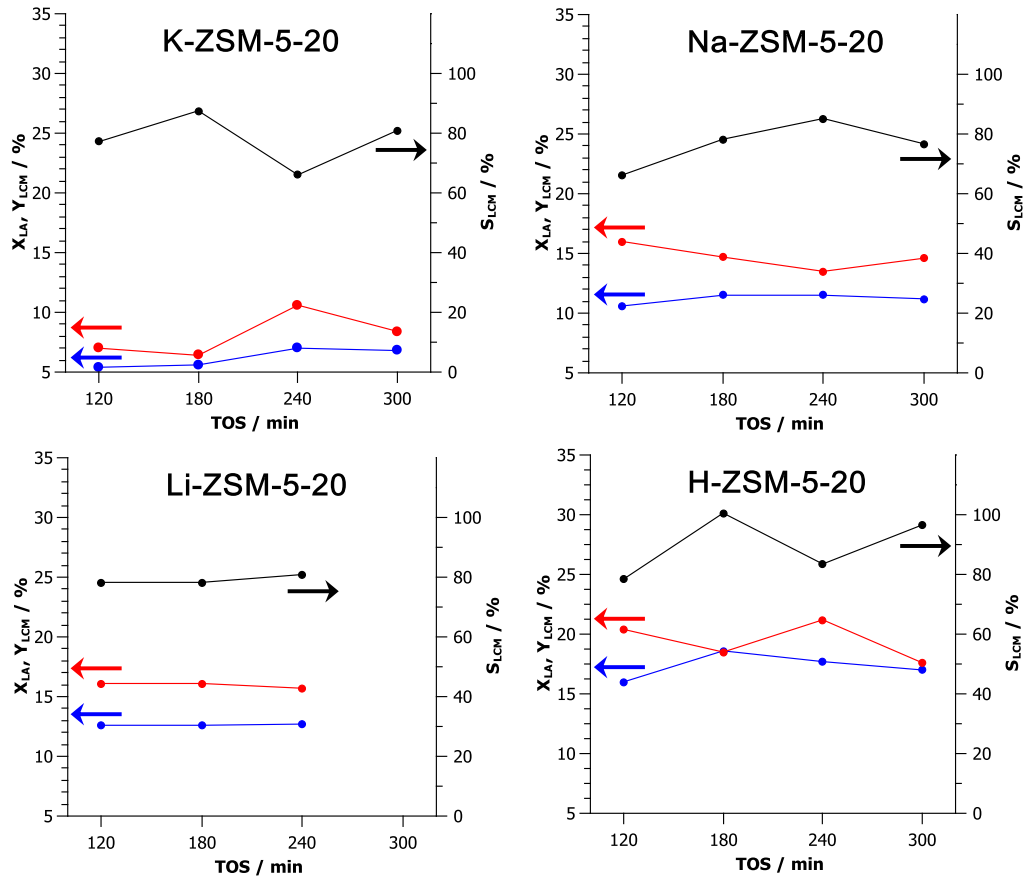


Abbildung A.5: Verlauf von LA-Umsatz (rot), LCM-Ausbeute (blau) und LCM-Selektivität (schwarz) an MFI-Zeolithen. $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,2\text{ s}$ und $\dot{n}_{\text{NH}_3}/\dot{n}_{\text{LA}} = 1$.

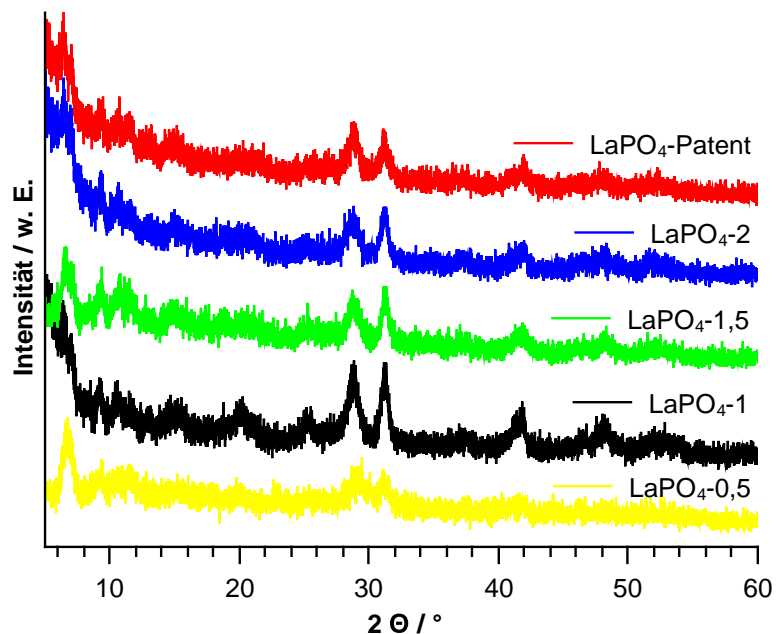


Abbildung A.6: Röntgendiffraktogramme der LaPO_4 -Katalysatoren.

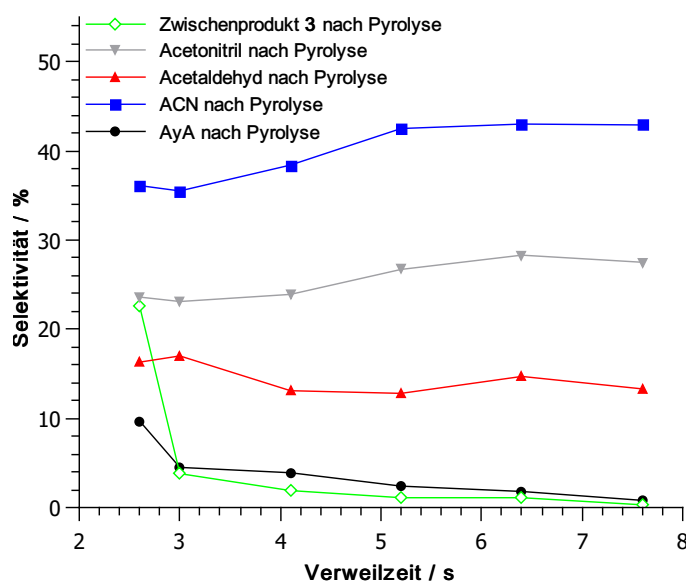


Abbildung A.7: Einfluss der Verweilzeit auf die Pyrolyse. Das Vorheizen wurde mit 4 Äquivalenten Ac_2O für 1 h bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt, die Pyrolysetemperatur war $550\text{ }^\circ\text{C}$. Alle Selektivitäten sind Mittelwerte über 240 min (nach^[1]).

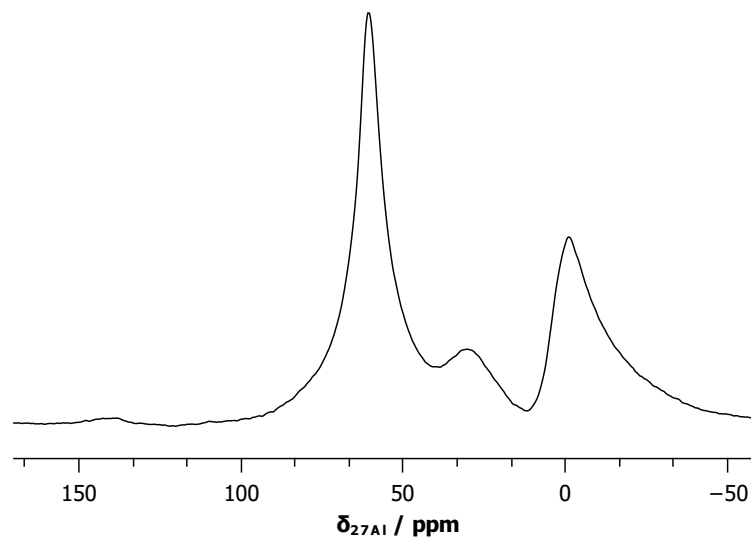


Abbildung A.8: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektrum von H-Y_{EFAL} . Das Signal bei $\delta \approx 60$ ppm wird durch tetraedrisch koordiniertes Aluminium, das Signal bei $\delta \approx 0$ ppm durch oktaedrisch koordiniertes Aluminium und das Signal bei $\delta \approx 30$ ppm durch 5-fach koordiniertes Aluminium verursacht.

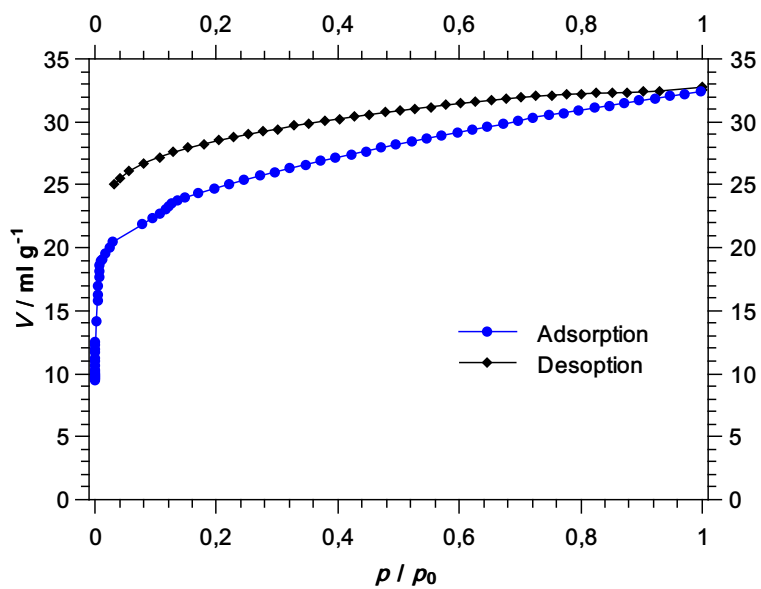


Abbildung A.9: Argon Adsorptions- und Desorptionsisotherme von $\text{NH}_4\text{-Y}$ nach 300 min Laufzeit in der Nitrilbildung.

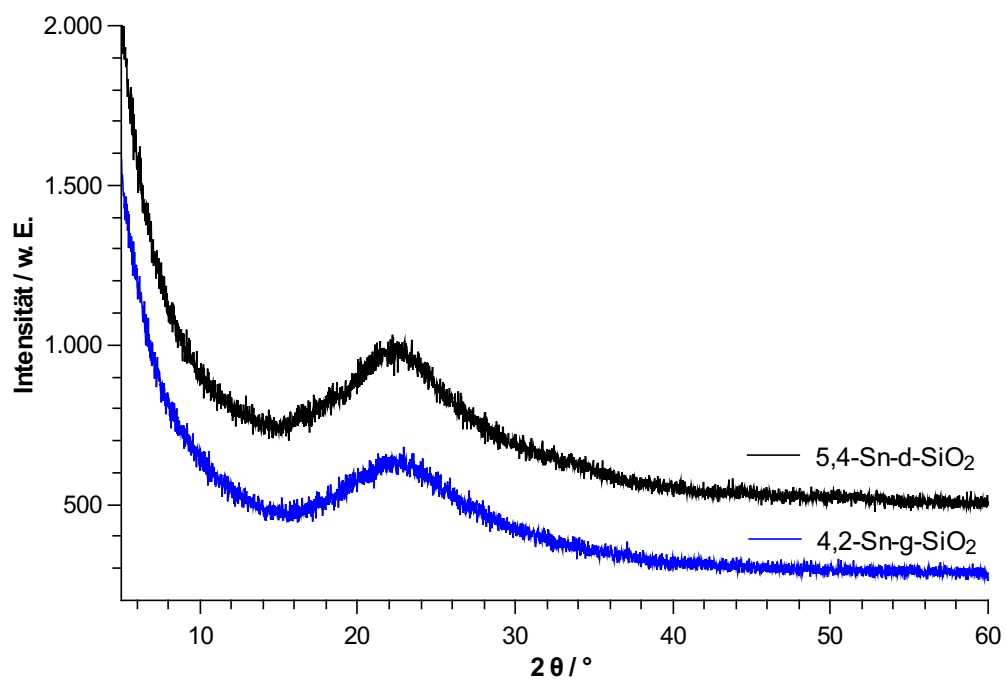


Abbildung A.10: Röntgendiffraktogramme von 4,2-Sn-g-SiO₂ und 5,4-Sn-d-SiO₂.