

# Wasserstoffumsetzung in der Gasphase zwischen den Alkoholen und den die Carbonylgruppe enthaltenden Verbindungen

Von S. MALINOWSKI und T. KOBYLIŃSKI

Mit 23 Abbildungen

## Inhaltsübersicht

Es wurden Untersuchungen der Reaktion der Wasserstoffumsetzung in der Gasphase zwischen: Methyl-, Äthyl- und Isopropyl-Alkoholen und dem Isovaleraldehyd angesichts fester Katalysatoren durchgeführt. Als Ergebnis dieser Reaktion wurde Isoamylalkohol und Acetaldehyd erhalten.

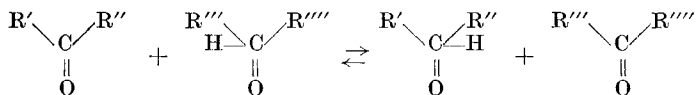
Als Katalysatoren wurden metallisches Cu, Cu-Ca, Ni, ZnS, CdS, CdO, Ag, ZnO, MgO untersucht.

---

## Untersuchungen über Reaktionen des Wasserstoffaustausches in der Gasphase

Reaktionen des Wasserstoffaustausches in der flüssigen Phase sind seit langem bekannt und in der Literatur eingehend beschrieben. Als Wasserstoffdonatoren sind Verbindungen untersucht worden, die folgende Gruppen enthalten: des Hydronaphthalens, Hydroxydins, der Alkohole und anderer Hydroxyrole. Als Wasserstoffakzeptoren sind Verbindungen, die folgende Gruppen enthalten: Aldehyde, Ketone, ungesättigte Verbindungen, untersucht worden.

Zu den am besten erkannten Reaktionen gehören Reaktionen zwischen einem Alkoholmolekül und einem Molekül, das die Carbonylgruppe enthält, laut folgendem Schema:



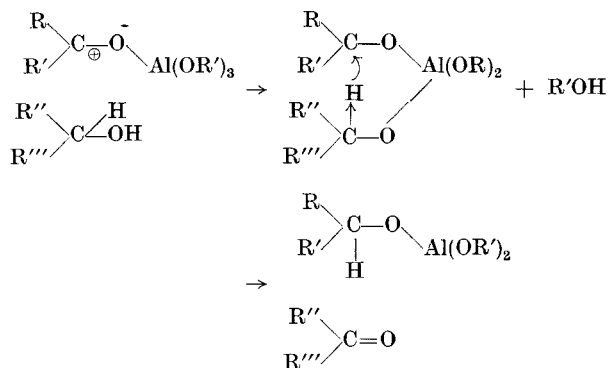
Zur Reaktion dieses Typus gehören folgende Reaktionen: a) Reduktion von MEERWEIN, PONDORF, VERLEY<sup>1)</sup>, b) Oxydation von OPPENAUER<sup>2)</sup> — beide Reaktionen verlaufen mit guter Ausbeute in der

<sup>1)</sup> A. L. WILDS, Organic Reactions, T. II, NewYork 1944, S. 178.

<sup>2)</sup> C. DJERASSI, Organic Reactions, T. VI, NewYork 1848, S. 207.

flüssigen Phase mit Alkoholaten von Al, Sn, Na, Mg, Zn als Katalysatoren. In gewissen Fällen werden diese Reaktionen durch das RANNEYSche Nickel katalysiert<sup>3)</sup>. Die Reduktion von MEERWEIN, PONDORF und VERLEY verläuft in sanfter, selektiver Weise und eignet sich zur Anwendung in solchen Prozessen, in welchen die Wasserstoffreduktion in unerwünschter Richtung verläuft.

Besonders eignet sie sich zur Reduktion von Carbonylverbindungen, die andere leicht mit Wasserstoff reagierende Gruppen besitzt, also ungesättigte Bindungen, Nitrogruppen, Estergruppen, aktives Halogen. Ansichten über den Mechanismus dieser Reaktionen sind noch nicht gefestigt, allgemeine Gleichungen der Reduktionsreaktion von MEERWEIN-PONDORF sind folgende<sup>4-6)</sup>:



Wir haben festgestellt, daß die Reaktionen in der Gasphase zwischen den Alkoholaten und Aldehyden bei Anwendung von festen Katalysatoren in ähnlicher Weise wie die Reaktionen von MEERWEIN, PONDORF, VERLEY geführt werden können.

In der Literatur begegneten wir Patenten<sup>7-9)</sup>, in denen die Methode der Reduktion in der Gasphase von Akrolein zu Allylalkohol mit Hilfe des Isopropylalkohols oder Isobutylalkohols angesichts fester Katalysatoren vorbehalten ist. Als Katalysatoren wurden angewandt: Zn-, Ca-, SiO<sub>2</sub>-Oxyde, Aluminium-Gel, sowie metallische, Cu und Cd enthaltende Katalysatoren, als Druck wurde dort ein Druck der 200 Atm.-Ordnung angewandt.

<sup>3)</sup> E. C. KLEIDERER, E. KORNFIELD, J. Org. Chem. **13**, 155 (1948).

<sup>4)</sup> R. WOODWARD, N. WENDLER, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1425 (1945).

<sup>5)</sup> W. DOERING, R. YOUNG, J. Amer. chem. Soc. **77**, 631 (1950).

<sup>6)</sup> D. WILLIAMS EBNEZER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2404 (1953).

<sup>7)</sup> E. P. 619014 (1949).

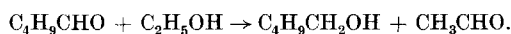
<sup>8)</sup> D. P. (DBR) 888691 (1953).

<sup>9)</sup> Holl. P. 65711 (1950).

Mit der Reaktion des Wasserstoffaustausches befaßten sich auch japanische Forscher; sie gebrauchten Alkohol als Wasserstoffdonator und Äthylenbindungen enthaltende Verbindungen als Akzeptor<sup>10-12</sup>).

Zweck der vorliegenden Arbeiten ist die Untersuchung des Verlaufs der Reaktion in der Gasphase über festen Katalysatoren, die zwischen Aldehyden und Alkoholen zustande kommt; im Ergebnis der Reaktion unterliegt das Alkohol der Dehydrogenierung zu einer, die Karbonylgruppe enthaltenden Verbindung, — das Aldehyd dagegen wird zu Alkohol reduziert.

Als Musterreaktion nahmen wir in dieser ersten Arbeit die Reaktion zwischen dem Isovaleraldehyd und dem Äthylalkohol an, die als Ergebnis der Reaktion Isoamylalkohol oder Acetaldehyd gibt:



Die Reagentienwahl wurde durch die Leichtigkeit der Analysendurchführung der Nachreaktionsmischung diktiert.

### Technik der Messungenführung

Alle Messungen wurden bei gleicher Katalysatormenge, die 450 ml ausmachte, durchgeführt. Durchmesser des Rohres 3,5 cm, Länge der Katalysatorenschicht 70 cm.

### Katalysatoren

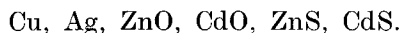
Die von uns untersuchten Reaktionen können folgendermaßen angesehen werden:

a) als Dehydrierungsreaktion des Alkohols,

b) oder als Hydrierungsreaktion,

deshalb haben wir auch als Katalysatoren folgende Verbindungen untersucht:

a) solche, die sich durch starke katalytische Wirkung als Dehydrierungskatalysatoren der Alkohole in der Gasphase auszeichnen. Dies sind:



Ihre Aktivität ist im Verhältnis zu den primären Alkoholen am größten für Cu, am kleinsten für CdS. Für sekundäre Alkohole sind Oxyde und Sulfide von größerer Aktivität,

<sup>10</sup>) SATAKE KAZUO, Ann. Rept. Sci. Works. Fac. Sci. Osaka Univ., 7, 17 (1954).

<sup>11</sup>) SUZUKI AKABORI, Bull. Chem. Soc. Japan 4, 198 (1922).

<sup>12</sup>) SAITO AKABORI, Proc. Imp. Acad. Tokyo 6, 236 (1930).

b) die sich durch starke katalytische Wirkung als Hydrierkatalysatoren der Karbonylgruppe auszeichnen; es sind Ni und Cu,

c) Katalysatoren, die sich weder durch hydrierende, noch dehydrierende Wirkung auszeichnen. Dies sind: MgO.

### Ergebnisse der Messungen

Es wurden folgende Messungsserien für jeden der Katalysatoren ausgeführt: Cu.

Es wurde die Abhängigkeit des Umsatzes zum Isoamylalkohol in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einhalten einer konstanten Zusammensetzung der Mischung und einer konstanten Durchflußgeschwindigkeit untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Reaktionsgemisch durch Vermischen von 86 g/1 Mol des Isovaleraldehyds und 87 g/1,5 Mol Äthylalkohol hergestellt, — das molare Verhältnis des Isovaleraldehyds zum Äthylalkohol betrug 1:1,89. 106 g dieser Mischung wurden im Laufe von 60 Minuten in den Abdampfer eingetropft. Untersuchungen wurden im Bereich der Temperaturen von 210 bis 400 °C durchgeführt. In den Reaktionsprodukten wurde die Anwesenheit des Isoamylalkohols, Acetaldehyds, Isovaleraldehyds und Äthylalkohols, sowie höher siedender Produkte festgestellt. Es wurden geringe Mengen (unter 1 v. H.) der Essigsäure, sowie des Äthylacetats festgestellt, Verbindungen mit doppelter Bindung wurden überhaupt nicht vorgefunden. Für jede Temperatur wurden mindestens 3 Messungen durchgeführt.

### Cu-Katalysator auf dem Bimstein

Messungsergebnisse sind auf dem Diagramm (Abb. 1) veranschaulicht. Ausbeute des Isoamylalkohols steigt bis zur Temperatur von 308 °C und erreicht in dieser Temperatur das Maximum, welches 32 v. H. des Isoamylalkohols ausmacht. Je nach Erhöhung der Temperatur bis zu 400 °C sinkt die Ausbeute. In Temperaturgrenzen von 260—280 °C zeigen die Kurven eine schwache Durchbiegung: dieses Temperaturbereich entspricht dem Maximum der Ausbeutenkurve der Dehydrierungsreaktion des Äthylalkohols.

Um den Verlauf der zwei von uns untersuchten Reaktionen und der Dehydrierungsreaktion des Äthylalkohols zu vergleichen, wurde eine Serie von Messungen der Dehydrierungsreaktion des Äthylalkohols zum Acetaldehyd beim Einhalten derselben Reaktionsbedingungen, wie sie zur Untersuchung der Reaktion des Wasserstoffaustausches angewandt waren, durchgeführt. Es wurde

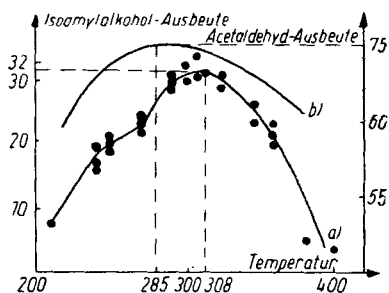


Abb. 1. a) Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute von der Temperatur, b) die Abhängigkeit der Acetaldehyd-Ausbeute von der Temperatur. Katalysator: Cu auf Bimsstein

derselbe Kupferkatalysator gebraucht. Die Ergebnisse der Ausbeutemessungen des Acetaldehyds in Abhängigkeit von der Temperatur sind ebenfalls im Diagramm Abb.1, Kurve b angegeben.

Messungen wurden bei einer konstanten Geschwindigkeit des Eintropfens, die 87 g Äthylalkohol in 60 Minuten ausmachte, durchgeführt. Die Kurve zeigt das Maximum in der Temperatur von 285° (75 v. H. der Acetaldehydausbeute). Eine leichte Brechung der Kurve a) entspricht annähernd dem Maximum der Kurve b).

Die nächste Messungsserie bezieht sich auf die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit des Eintropfens der Mischung in den Entdampfungskessel und der Ausbeute des Isoamylalkohols beim Einhalten einer konstanten Temperatur von 300° und einer konstanten Zusammensetzung der Mischung.

Die Zusammensetzung der Reaktionsmischung war dieselbe, wie bei der früheren Untersuchung. 90 g der Mischung wurden mit verschiedener Geschwindigkeit während 30 Minuten bis zu 2 Stunden eingetropt (Untersuchungsergebnisse sind im Diagramm (Abb. 2) dargestellt).

Die Ausbeutenkurve erreicht ein Maximum von 38 v. H. der Ausbeute für Geschwindigkeiten des Eintropfens der Reaktionsmischung von 90 g je 100 Minuten. Eine Verringerung der Durchflußgeschwindigkeit der Reagenten verursacht ein bedeutend schnelleres Sinken der Ausbeute, als es die Vergrößerung der Durchflußgeschwindigkeit hervorruft.

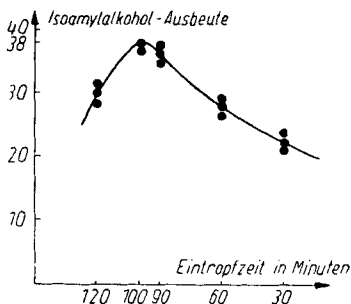


Abb. 2. Temperatur 300°. Katalysator: Cu auf Bimsstein

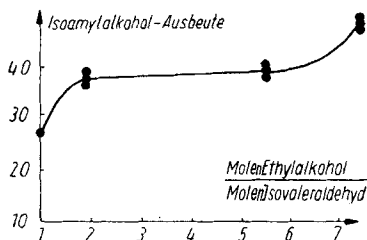


Abb. 3. Temperatur 300°. Katalysator: Cu auf Bimsstein

c) Die dritte Messungsserie bezieht sich auf Abhängigkeiten zwischen der Zusammensetzung der Reaktionsmischung und der Ausbeute des Isoamylalkohols, beim Einhalten der konstanten Temperaturparameter und der konstanten Geschwindigkeit des Eintropfens. Zu diesem Zwecke wurde eine Reaktionsmischung von verschiedener Molarzusammensetzung mit einem Molarverhältnis des Isovaleraldehyds zum Äthylalkohol wie 1:1 bis 1:7,5 hergestellt. Ergebnisse der Untersuchungen sind im Diagramm (Abb. 3) dargestellt.

In Grenzen des Molarverhältnisses 1:1 bis 1:2 steigt die Ausbeute des Isoamylalkohols heftig, in Grenzen von 1:2 bis 1:6 wächst sie nur unbedeutend an, bei größerem Überschuß des Äthylalkohols steigt sie wieder rasch. (Ergebnisse sind im Diagramm Abb. 3 dargestellt).

Die vierte Messungenserie betrifft die Untersuchung des Aktivitätssinkens des Katalysators in Abhängigkeit von der Arbeitsdauer. Ergebnisse der Untersuchungen sind im Diagramm (Abb. 4) aufgezeichnet. Nach 20 Stunden der Katalysatorenarbeit sinkt seine Ausbeute heftig. Dieses Sinken ist um so heftiger, je größere Arbeitsstundenzahl der Katalysator hinter sich hat (Abb. 4). Um eine Arbeit mit einem Katalysator mit verringerter Aktivität zu vermeiden, wurde der zur Reaktion angewandte Katalysator mit trockener Luft nach je 10 Stunden Arbeit regeneriert.

Der Verlauf der Reaktion des Wasserstoffaustausches zwischen dem Isovaleraldehyd und dem Äthylaldehyd in Abhängigkeit von der Temperatur auf den Katalysatoren: Cu—Ca, Ni sowie ZnS ist auf den Diagrammen (Abb. 5, 6 und 7) dargestellt.

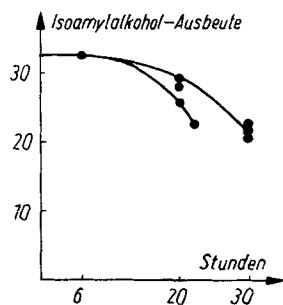


Abb. 4. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute von der Arbeitszeit des Katalysators. Katalysator: Cu auf Bimsstein. ——— Frische Katalysator, - - - regenerierter Katalysator nach 150 Arbeitsstunden

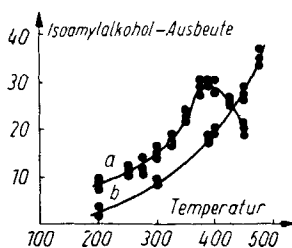


Abb. 5. a) Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute. Katalysator: Cu—Ca auf Bimsstein

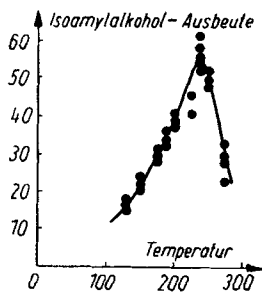


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute von der Temperatur. Katalysator: Ni auf Bimsstein

Optimale Bedingungen der Reaktionen erschienen für den Katalysator Cu—Ca (Kurve a) in der Temperatur von 385 °C. In den Reaktionsprodukten befand sich auf Cu—Ca eine ziemlich große Menge höher siedender Substanzen, deren Entstehung durch die Kondensation des

Isovaleraldehyds sowie durch Nebenreaktionen zu erklären ist, dies zeigt die Kurve b.

Die Reaktion der *trans*-Hydrogenation für das Paar: Isovaleraldehyd—Äthylalkohol auf Katalysatoren Ni und ZnS, deren Verlauf auf den Diagrammen Abb. 6 und 7 in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt ist, weist scharfe Maxima in verhältnismäßig engem Temperaturenbereich auf. Optimale Bedingungen betragen: für den Katalysator Ni 230 °C und für ZnS 360 °C.

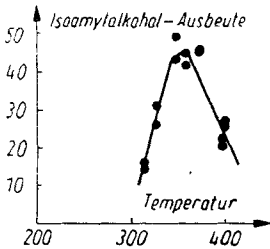


Abb. 7. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute von der Temperatur. Katalysator: ZnS auf Bimsstein

Auf den Diagrammen Abb. 8 und 9 ist der Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit der Gase durch die Katalysatorschicht auf den Umsetzungsgrad zu Isovaleraldehyd angegeben. Die Durchflußgeschwindigkeit der Gase ist als Zeit des Eintropfens von 100 g der Reaktionsmischung in Minuten auf konstantes Volumen des Katalysators ausgedrückt.

Für die Ni- und Cu—Ca-Katalysatoren (Abb. 8 und 9) war der Einfluß der variablen Geschwindigkeit des Gasdurchflusses nicht so stark, was der Mangel an scharfen Maxima aufweist. Besonders im Falle des Ni-Katalysators geben die verhältnismäßig großen Unterschiede der Gasdurchflußgeschwindigkeit minimale Veränderungen des Prozentes des Durchreagierens.

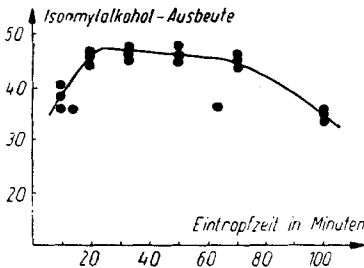


Abb. 8. Temperatur 230°. Katalysator: Ni auf Bimsstein

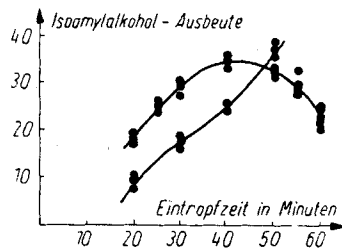


Abb. 9. Temperatur 380°. Katalysator: Cu—Ca auf Bimsstein

Es ist charakteristisch, daß mit der sich verringern den Geschwindigkeit des Gasdurchflusses, d. h. nach längerer Zeit des Eintropfens in Minuten für den Cu—Ca-Katalysator die Menge der Kondensationsprodukte anwächst (Abb. 9, Kurve b).

Die Diagramme Abb. 10 und 11 zeigen die Abhängigkeit des Prozentes des Durchreagierens vom Molarverhältnis der Reagenten für die zwei Katalysatoren: Ni, ZnS. In allen Fällen ist ein heftiges Anwachsen

der Reaktionsausbeute bis zum Erreichen eines doppelten Überschusses des Äthylalkohols notiert worden. Weiteres Anwachsen des Äthanol lief ein ständiges geringes Anwachsen der Isoamylalkohol ausbeute hervor.

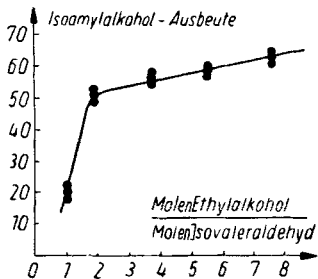


Abb. 10. Temperatur 230°. Katalysator: Ni auf Bimsstein

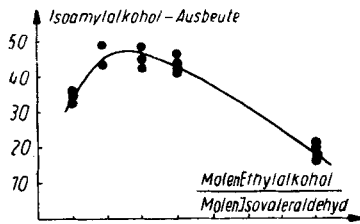


Abb. 11. Temperatur 348°. Katalysator: ZnS auf Bimsstein

Nur für den Katalysator ZnS (Abb. 11) ist ein anormales Sinken der Ausbeute nach dem Erreichen des doppelten Äthanolüberschusses notiert worden.

Der Ag-Katalysator, der ein im weiten Maße angewandter Katalysator der Dehydrierung der primären Alkohole ist, erwies sich in der Reaktion des Wasserstoffaustausches als gänzlich unaktiv.

Für diese Katalysatoren, d. h. für Cu-, Ni-, ZnS- und Ag-Katalysatoren wurde eine Serie von Messungen durchgeführt, indem diesmal als Wasserstoffdonator Methylalkohol und Isopropylalkohol angewandt wurden.

Im Falle der Anwendung von Methylalkohol in Temperaturgrenzen von 200–500 °C wurde in den Reaktionsprodukten keine Anwesenheit des Isoamylalkohols festgestellt, was davon zeugt, daß die Reaktion des Wasserstoffaustausches in diesen Bedingungen nicht stattfindet. Es wurde lediglich in der Zeit der Reaktion nur ein Verlust des Isovaleraldehyds, der etwa 8 v. H. ausmacht, beobachtet. Er kommt wohl infolge der Kondensation der Isovaleraldehydmoleküle untereinander vor. Dies bestätigt die Tatsache, daß das Durchlassen des reinen Isovaleraldehyds über denselben Katalysator in der Temperatur von 350 °C eine analogische Entstehung der Kondensation hervorruft.

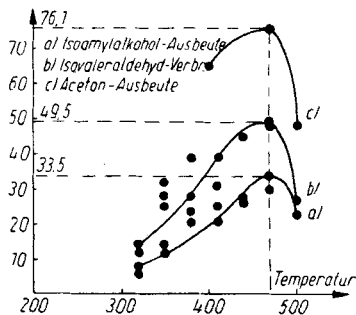


Abb. 12. Katalysator: Cu auf Bimsstein



Auf den Diagrammen Abb. 12, 13 und 14 sind die bei der Anwendung von Isopropanol als des Wasserstoffdonators für dieselben Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Darauf ist die Abhängigkeit des Grades des Durchreagierens zum Isoamylalkohol von der Temperatur angegeben.

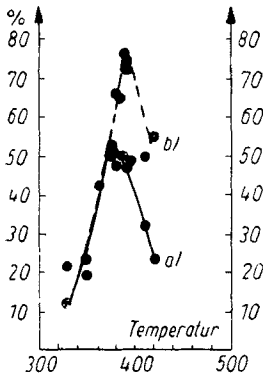


Abb. 13. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol- ausbeute von der Temperatur. Katalysator: ZnS auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol- ausbeute, b) Isovaleraldehyd- verbrauch

Die Kurve c) zeigt den Verlauf der Dehydrogenation des reinen Isopropylalkohols zu Aceton auf demselben Katalysator. Das Ausbeutemaximum befindet sich in derselben Temperatur.

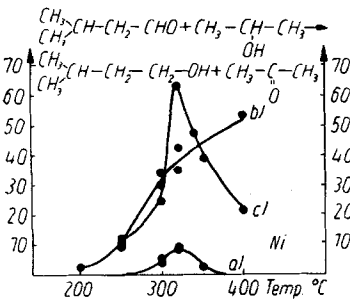


Abb. 14. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol- ausbeute von der Temperatur. Katalysator: Ni auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol- ausbeute in %, b) Isovaleraldehyd- verbrauch in %, c) Isopropylalkohol- dehydrierung

in derselben Temperatur wie das Maximum für die Reaktion des Wasserstoffaus- tausches, d. h. bei 320 °C. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds weist kein Maximum auf (Kurve b) und steigt zusammen mit der Temperatur.

Das Diagramm Abb. 12 bezieht sich auf den Cu-Katalysator, die maximale Ausbeute des Isoamylalkohols beträgt 33 v. H. in der Temperatur von 470 °C (Kurve a)).

Die Kurve c) zeigt den Verlauf der Dehydrogenation des reinen Isopropylalkohols zu Aceton auf demselben Katalysator. Das Ausbeutemaximum befindet sich in derselben Temperatur. Die Kurve b) gibt die Verlustwerte des Isovaleraldehyds während der Reaktion an. Für den ZnS-Katalysator (Abb. 13) wurde das Maximum der Isoamylalkohol- ausbeute in der Temperatur von 375 °C erhalten und beträgt 53 v. H. Das Verlustemaximum des Isovaleraldehyds ist nach der Seite der höheren Temperaturen verschoben. Bis zur Temperatur von 375 °C decken sich beide Kurven und die Reaktion verläuft selektiv, erst in höheren Temperaturen tritt ein rasches Anwachsen der Verlustkurve des Isovaleraldehyds bis zum Maximum bei 375 °C ein.

Auf dem Ni-Katalysator (Diagramm Abb. 14) befindet sich das Maximum der Isoamylalkohol- ausbeute in der Temperatur von 320 °C und beträgt 8,5 v. H. Um die Aktivität dieses Katalysators der Dehydrierungsreaktion des Isopropylalkohols zu vergleichen, wurde der Verlauf dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur (Kurve c)) untersucht. Das Maximum der Dehydrierungs- kurve des Isopropanols ist sehr scharf in derselben Temperatur wie das Maximum für die Reaktion des Wasserstoffaus- tausches, d. h. bei 320 °C. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds weist kein Maximum auf (Kurve b) und steigt zusammen mit der Temperatur.

Die Reaktion des Wasserstoffaustausches bei Anwendung des Isopropanols als Donator auf dem metallischen Katalysator Ag kam – ähnlich, wie im Falle des Äthylalkohols<sup>2)</sup> – gar nicht vor. In den Reaktionsprodukten ist Isoamylalkohol nicht festgestellt worden.

## II. Teil

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde der Verlauf der Reaktion des Wasserstoffaustausches zwischen dem Isovaleraldehyd als Akzeptor und den Alkoholen: dem Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol als Donator auf Oxydkatalysatoren ZnO, MgO und CdO untersucht.

Eine Austauschreaktion im System: Isovaleraldehyd–Methylalkohol auf ZnO- und CdO-Katalysatoren kam nicht vor. In den Reaktionsprodukten wurde keine Anwesenheit des Isoamylalkohols festgestellt. Das Bereich der untersuchten Temperaturen betrug 200° bis 500 °C.

Diagramm Abb. 15 stellt den Verlauf der Reaktion bei Anwendung von Methanol als Wasserstoffdonator auf dem MgO-Katalysator vor. Das Ausbeutemaximum des Isoamylalkohols befindet sich in der Temperatur von 460 °C und beträgt 27,1 v. H. Dies

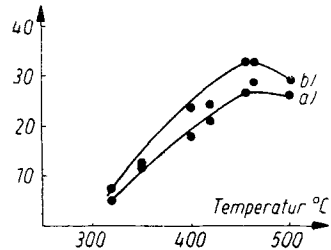


Abb. 15. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-ausbeute von der Temperatur. Katalysator: MgO auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol-ausbeute in %, b) Isovaleraldehydverbrauch in %

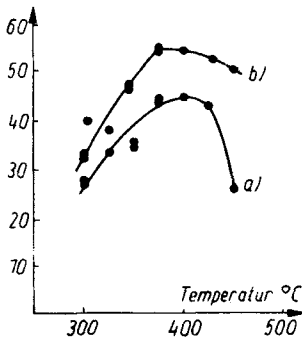


Abb. 16. Katalysator: ZnO auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol-ausbeute, b) Isovaleraldehydverbrauch

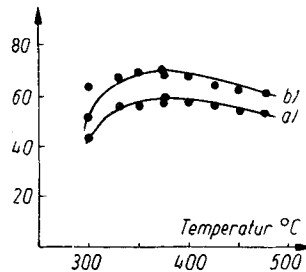


Abb. 17. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-ausbeute von der Temperatur. Katalysator: MgO auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol-ausbeute. b) Isovaleraldehydverbrauch

ist der einzige Fall, wo die Reaktion des Wasserstoffaustausches zwischen dem Methanol und dem Isovaleraldehyd stattgefunden hat.

Auf den Diagrammen Abb. 16, 17 und 18 ist der Verlauf der Reaktion des Wasserstoffaustausches bei Anwendung des Äthylalkohols als Wasserstoffdonator für dieselben Oxydkatalysatoren (ZnO, MgO, CdO) in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt worden.

Auf dem Diagramm Abb. 16 ist die Kinetikkurve für den ZnO enthaltenden Katalysator angegeben. Das Maximum der Isoamylalkohol-

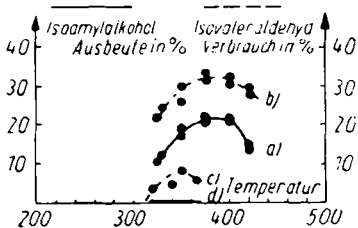


Abb. 18. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol- ausbeute von der Temperatur. a) und b) Katalysator: CdO erhalten aus  $\text{CdCO}_3$ , auf Bimsstein, c) Katalysator: CdO aus  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  erhalten, auf Bimsstein

alkohol in der Temperatur von 375 °C und beträgt 58,6 v. H. Die Ausbeutenkurve weist eine charakteristische sanfte Biegung im Maximumpunkte auf, was auf geringe Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur hinweist, oberhalb der Temperatur von 375° ist das Ausbeutesinken sehr klein. Bei 450 °C beträgt die Ausbeute des Isovaleraldehyds

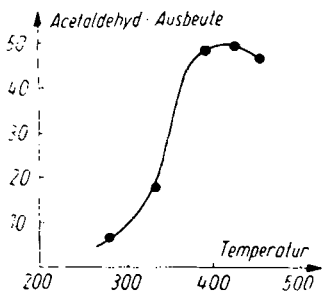


Abb. 19. Ethylalkoholdehydrierung. Katalysator: ZnO auf Bimsstein

50 v. H. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds (Kurve b)) besitzt dieselbe Form wie die Ausbeutenkurve des Isoamylalkohols und ihre Werte sind nur um wenig höher als der Letzteren, was von einer selektiven Reaktion des Wasserstoffaustausches zeugt. Auf dem CdO-Katalysator (Diagramm Abb. 18) hat die Ausbeutenkurve des Isoamylalkohols einen sehr sanften Verlauf, was ebenfalls auf die geringe Abhängigkeit von der Temperatur hinweist; das Maximum befindet sich bei 375° und beträgt 21 v. H. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds besitzt ein Maximum in derselben Temperatur, das 32 v. H. ausmacht. Die Reaktion kam nicht selektiv vor. Zwecks Untersuchung des Reak-

Auf dem MgO-Katalysator (Diagramm Abb. 17) besteht das Maximum des Durchreagierproduktes zum Isoamylalkohol in der Temperatur von 375 °C und beträgt 58,6 v. H. Die Ausbeutenkurve weist eine charakteristische sanfte Biegung im Maximumpunkte auf, was auf geringe Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur hinweist, oberhalb der Temperatur von 375° ist das Ausbeutesinken sehr klein. Bei 450 °C beträgt die Ausbeute des Isovaleraldehyds 50 v. H. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds (Kurve b)) besitzt dieselbe Form wie die Ausbeutenkurve des Isoamylalkohols und ihre Werte sind nur um wenig höher als der Letzteren, was von einer selektiven Reaktion des Wasserstoffaustausches zeugt. Auf dem CdO-Katalysator (Diagramm Abb. 18) hat die Ausbeutenkurve des Isoamylalkohols einen sehr sanften Verlauf, was ebenfalls auf die geringe Abhängigkeit von der Temperatur hinweist; das Maximum befindet sich bei 375° und beträgt 21 v. H. Die Verlustkurve des Isovaleraldehyds besitzt ein Maximum in derselben Temperatur, das 32 v. H. ausmacht. Die Reaktion kam nicht selektiv vor. Zwecks Untersuchung des Reak-

tionsverlaufes der Dehydrogenation des Äthylalkohols auf Oxydkatalysatoren wurden Dehydrogenationsmessungen von Äthanol auf ZnO- und MgO-Katalysatoren vorgenommen. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen Abb. 19 und 20 dargestellt.

Der ZnO-Katalysator wies ziemlich gute Eigenschaften der Dehydrogenation auf, das Ausbeutemaximum des Acetaldehyds betrug bei 420 °C 50 v. H. Der MgO-Katalysator besaß dagegen (Abb.20) eine sehr schwache Aktivität in der Reaktion der Dehydrogenation des Äthanols. Im Bereich der Temperaturen von 300 bis 460° betrug das beste Ergebnis 2,5 v. H.

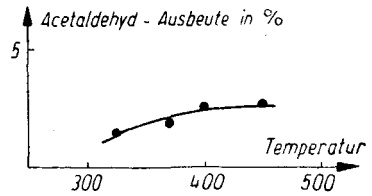


Abb. 20. Ethylalkoholdehydrierung. Katalysator: MgO auf Bimsstein

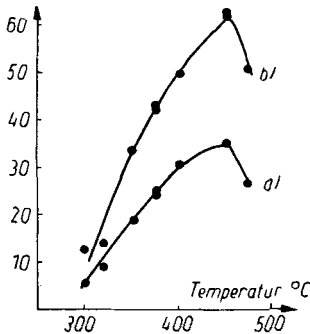


Abb. 21. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol- und Isovaleraldehydverbrauch von der Temperatur. Katalysator: ZnO auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol-Ausbeute in %, b) Isovaleraldehydverbrauch in %

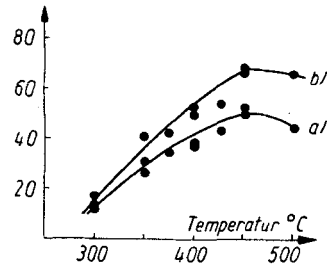


Abb. 22. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol- und Isovaleraldehydverbrauch von der Temperatur. Katalysator: MgO auf Bimsstein. a) Isoamylalkohol-Ausbeute in %, b) Isovaleraldehydverbrauch in %

Die Diagramme Abb. 21, 22 und 23 stellen den Verlauf der Reaktion des Wasserstoffaustausches zwischen dem Isovaleraldehyd und dem Isopropylalkohol auf den ZnO-, MgO- und CdO-Katalysatoren in Abhängigkeit von der Temperatur vor.

Auf dem Diagramm Abb. 21 ist der Verlauf der Reaktion auf dem ZnO-Katalysator angegeben. Das Maximum der Ausbeute des Isoamylalkohols weist eine scharfe Biegung bei 450 °C auf und beträgt

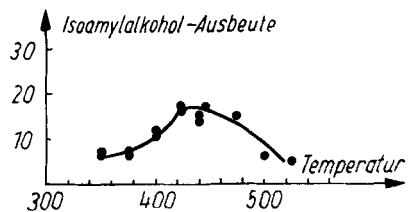


Abb. 23. Die Abhängigkeit der Isoamylalkohol-Ausbeute von der Temperatur. Katalysator: CdO aus CdCO<sub>3</sub> erhalten, auf Bimsstein

35,3 v. H. Die Reaktion kommt nicht selektiv vor, von großer Zahl der Nebenreaktionen zeugt die Verlustkurve des Isovaleraldehyds, deren scharfes Maximum bei 450° 62,6 v. H. beträgt (Kurve b)).

Dieselbe Reaktion weist auf dem MgO-Katalysator (Abb. 22) ein viel sanfteres Maximum bei 450 °C auf, das 52,7 v. H. der Isoamylalkoholausbeute ausmacht. In diesem Falle verlief die Reaktion weniger selektiv als bei der Anwendung von Äthanol als Wasserstoffdonator. Charakteristisch ist auch, daß die Reaktion hier bedeutend mehr als im vorigen Falle von der Temperatur abhängig ist.

Diagramm Abb. 23 stellt Messungsergebnisse auf dem CdO-Katalysator vor. Die Untersuchungen wurden im Bereich von Temperaturen von 350° bis 525 °C geführt. Das Ausbeutemaximum des Isoamylalkohols wurde bei 425° erhalten und beträgt 17,2 v. H. Die Ausbeutenkurve hat einen sanften Verlauf und ist wenig von der Temperatur abhängig.

Die Zusammenstellung der untersuchten Katalysatoren, sowie der Musterausbeute der Reaktion des Wasserstoffaustausches in der Gasphase für die drei Alkoholdonatoren: den Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohol sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Katalysator	Ausbeute des Isoamylalkohols in optimalen Temperaturen für verschiedene Wasserstoffdonatoren		
	Methanol	Äthanol	Isopropanol
Cu	0%	32% bei 308 °C	28% bei 380 °C
Cu—Ca	—	29% bei 383 °C	—
Ni	0%	55% bei 230 °C	8,52% bei 320 °C
ZnS	0%	45% bei 360 °C	53% bei 375 °C
Ag	0%	0%	0%
ZnO	0%	44,5% bei 400 °C	35,5% bei 450 °C
MgO	21,1% bei 450°	58,6% bei 375 °C	52% bei 450 °C
CdO	0%	21% bei 375 °C	17,2% bei 452 °C

Der als Wasserstoffdonator in allen Fällen mit Ausnahme der Anwendung von MgO als Katalysator benutzte Methylalkohol reduzierte das Isovaleraldehyd nicht trotz der Untersuchung im weiten Temperaturbereich.

Die Anwendung des Isopropylalkohols als Wasserstoffdonator verursachte regelmäßig eine Verschiebung des Ausbeutemaximums der Reaktion im Bereich höherer Temperaturen im Vergleich mit der Reaktion mit Äthylalkohol. In allen Fällen begleitete auch hier eine große Anzahl von Nebenreaktionen die Reaktionen mit dem Isopropylalkohol.

Die von uns untersuchten Katalysatoren: Cu, Ag, Cu–Ca, ZnS sind typische Katalysatoren der Dehydrierungsreaktion, wo die größte Aktivität der Reihe nach Cu und die kleinste ZnS aufweist.

Ihre Aktivität hat im Verhältnis zur Reaktion des Wasserstoffaustausches sich vielmehr umgekehrt gestaltet und Ag, ein sehr aktiver Katalysator der Reaktion der Dehydrierung, wirkte garnicht. Metallischer Nickel, der ein sehr starker und typischer Katalysator der Dehydrierungsreaktion ist, wies im Falle der Reaktion des Wasserstoffaustausches eine große Aktivität und Selektivität auf.

Die von uns untersuchten Oxydkatalysatoren, deren Aktivität bei der Dehydrierung schwach ist, zeigten in unseren Untersuchungen eine große Aktivität.

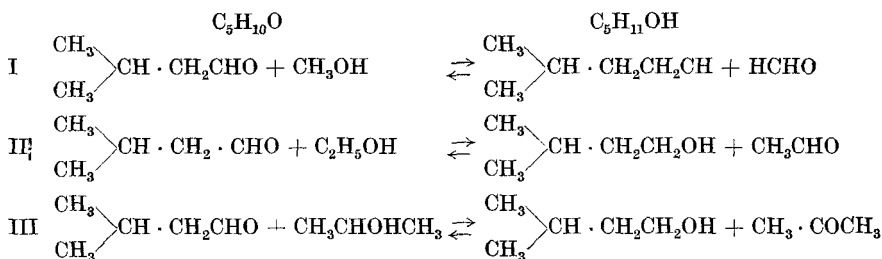
Als besonders aktiver Katalysator erwies sich in unseren Arbeiten MgO, der als einziger die Reaktion des Systems: Methynol + Isovaleraldehyd katalysierte. Im Falle anderer Donatoren erwies sich Magnesiumoxyd ebenfalls als der aktivste. In Übereinstimmung mit unseren Voraussetzungen, die auf theoretischen Berechnungen des Gleichgewichtszustandes und der theoretischen Ausbeuten für obige Reaktionen beruhten, erwies sich Methanol als ein schwacher Donator, – die Reaktionsausbeute befindet sich bei MgO in der Nähe des theoretischen Gleichgewichtszustandes, was deutlich von der Aktivität dieses Katalysators zeugt.

Die Reaktion mit dem Anteil des Äthanol als Wasserstoffdonator trat vielfach bei den meisten von uns untersuchten Katalysatoren mit Ausbeuten ein, die dem theoretischen Gleichgewichtszustande verhältnismäßig nahe waren, besonders auf den Katalysatoren MgO und Ni. Auf dieser Grundlage konnte angenommen werden, daß sich das Äthanol als der wirksamste Donator erwies.

Isopropylalkohol benahm sich als Donator ganz verschieden als man aus theoretischen Berechnungen urteilen könnte. Man kann dies durch Nebenreaktionen erklären, die im großen Grade, besonders in höheren Temperaturen verliefen und die Ausbeute des Isoamylalkohols erniedrigten.

Um uns zu orientieren, welche maximale Ausbeuten der von uns untersuchten Reaktionen zu erwarten wären, wurden Berechnungen der thermodynamischen Potentiale, der Gleichgewichtskonstanten und der theoretischen Ausbeuten im Gleichgewichtszustande ausgeführt.

Nachstehend sind thermodynamische Berechnungen von drei Reaktionen in stöchiometrischen Verhältnissen angegeben.



Infolge von Schwierigkeiten beim Erhalten von thermodynamischen Angaben wurden für die Mehrheit der organischen Verbindungen thermodynamische Potentialwerte der Bildung der uns interessierenden Reagenten aus den Additionseigenschaften der thermodynamischen Potentiale von Atomgruppen nach Angaben von BRENNER und THOMAS errechnet<sup>13)</sup>.

Werte der thermodynamischen Potentiale der Reaktion wurden auf Grund der Differenz zwischen der Summe der thermodynamischen Potentiale der Produktenbildung und der Summe der Potentiale der thermodynamischen Substrate bestimmt.

Aus den erhaltenen Größen  $\Delta g$  – der thermodynamischen Potentiale der Reaktion wurden die Konstanten des chemischen Gleichgewichts  $K_p$  auf Grund der VANT HOFFSchen Isotherme berechnet.

Tabelle 2  
Konstante des chemischen Gleichgewichts  $K_p$

Reaktion	T °C	27	327	527	727
I		$10^{-6}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
II		1	1	1	1
III		1,67	22,0	37,8	42,7

Auch wurde am Beispiel der Reaktion zwischen dem Isovaleraldehyd und dem Äthylalkohol der Einfluß der Anwendung des Überschusses von Äthylalkohol berechnet.

Tabelle 3  
Theoretische Ausbeuten des Isoamylalkohols für den Gleichgewichtszustand in Molarprozenten

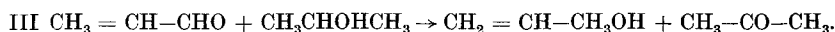
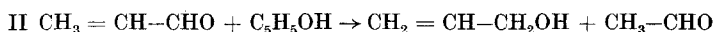
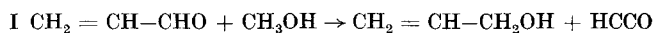
Reaktion	T °C	327	527	727
I		5,4%	19%	20%
II		50%	50%	50%
III		83%	86%	86%

In Tab. 4 sind die Ergebnisse der Berechnungen für die wechselnden Reagentenverhältnisse zu 1 Mol des Isovaleraldehyds angegeben.

Es wurden auch Berechnungen für nach-

<sup>13)</sup> I. G. M. BREMMER, G. D. THOMAS, Trans. Faraday Soc. **44**, 230 (1948).

stehende Reaktionen durchgeführt:



Die berechneten thermodynamischen Potentiale für obige drei Reaktionen, sowie Gleichgewichtskonstanten und theoretischen Ausbeuten erwiesen sich mit den in den Tab. 2, 3 und 4 für den Isovaleraldehyd angegebenen Werten identisch.

Aus den errechneten Werten der thermodynamischen Potentiale und der Konstanten des chemischen Gleichgewichtes der Reaktion des Wasserstoffaustausches im Temperaturbereich von 300–100 °C,

die zwischen Akrolein und den Alkoholen: Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, sowie zwischen dem Isovaleraldehyd und dem Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol vorkommen, ergibt sich, daß der energetische Effekt dieser Reaktionen vom angewandten Alkohol, nicht aber vom Aldehyd, mit dem der Alkohol reagiert, abhängt.

In gegebener Temperatur sind die thermodynamischen Potentiale, sowie die Konstanten des chemischen Gleichgewichts für die Reaktion zwischen:

Akrolein und Methylalkohol und Isovaleraldehyd und Methylalkohol,  
Akrolein und Äthylalkohol und Isovaleraldehyd und Äthylalkohol,  
Akrolein und Isopropylalkohol und Isovaleraldehyd und Isopropylalkohol identisch.

Die energetischen Effekte für diese drei Paare von Reaktionen unterscheiden sich bedeutend untereinander.

Das erste Paar gibt positive Werte der thermodynamischen Potentiale, die sehr kleinen Größen der Gleichgewichtskonstanten steigen mit der Temperaturerhöhung (im untersuchten Temperaturbereich um 6 Ordnungsgrößen von  $10^{-6}$  bis  $10^{-1}$ ). Die Reaktion ist stark endothermisch. Reaktionen mit dem Äthylalkohol verlaufen ohne Wärmeeffekt. Effekte des thermodynamischen Potentials der Reaktion sind gleich Null, Gleichgewichtskonstanten sind gleich 1 und die theoretischen

Tabelle 4

Verhältnis des Isovaleraldehyds zum Äthylalkohol	Theoretische Ausbeute des Isoamylalkohols in Molarprozenten
1:1	50%
1:2	67%
1:3	75%
1:4	80%
1:6	86%



schen Ausbeuten betragen 50 v. H. Diese Werte verändern sich mit der Temperaturveränderung nicht.

Reaktionen mit dem Isopropylalkohol geben negative Werte der thermodynamischen Potentiale, der Gleichgewichtskonstantengrößen der Ordnung  $10^{-1}$  und der theoretischen Ausbeuten von etwa 80 v. H. Der Anstieg der Gleichgewichtskonstanten mit dem Anstieg der Temperatur ist nicht groß, verändert sich im Bereich derselben Ordnungsgrößen. Die Reaktion ist schwach endothermisch.

*Warszawa, Lehrstuhl der organischen Technologie der Technischen Hochschule und Institut der organischen Synthese der Polnischen Akademie der Wissenschaften.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1961.