

Zur katalytischen Ketonisierung von Äthanol in Gegenwart von Wasserdampf

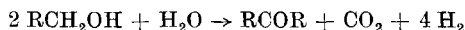
Von G. GEISELER und R. DANNEBERG¹⁾

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Mit Hilfe einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur wurde die nach der Bruttogleichung $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ verlaufende Ketonisierung von Äthanol durch Wasserdampf in Gegenwart eines alkalisierten $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysators bei Temperaturen zwischen 270 und 460 °C untersucht. Das Molverhältnis der Äthanol/Wassermischungen variierte zwischen 1:1 und 1:11. Die Versuchsergebnisse ermöglichten, die bisherigen Vorstellungen über den Chemismus des Prozesses zu vertiefen und vermeintliche Widersprüche zu beseitigen.

Die katalytische Ketonisierung primärer Alkohole in Gegenwart von Wasserdampf hat erhebliches technisches Interesse und ist deshalb Gegenstand einer Vielzahl sehr verschiedenartiger Untersuchungen geworden²⁾. Der Prozeß ist ziemlich komplexer Natur und verläuft nur dann angenähert im Sinne der Bruttoreaktion



wenn nicht bei zu hohen Temperaturen, d. h. bei relativ kleinen Umsätzen, also entsprechend kleinen Verweilzeiten und bei hohen Wasserdampfpartialdrücken gearbeitet wird. Von der großen Zahl hierfür verwendeter Katalysatoren haben sich besonders jene auf Basis ZnO , ZnCO_3 und Cr_2O_3 bewährt. Am gründlichsten ist die Ketonisierung des Äthanol untersucht worden, und es bestehen über den Chemismus bereits eine ganze Reihe von Vorstellungen. Allen gemeinsam ist die Feststellung, daß zunächst durch Dehydrierung Acetaldehyd gebildet wird. Nach KAGAN und Mitarbeiter²⁾ nimmt die Acetonbildung von hier aus ihren Verlauf über Essigester und Essig-

¹⁾ Auszug aus der Dissertation R. DANNEBERG, Universität Leipzig 1962.

²⁾ W. A. LAZIER u. H. ADKINS, *J. physic. Chem.* **30**, 895 (1926); M. J. KAGAN, I. A. SOBOLEW u. G. D. LUBARSKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **68**, 1140 (1935); B. N. DOLGOW u. G. V. GLODNIKOW, *J. Gen. Chem. UdSSR* **24**, 987, 1167, 1364 (1954).

säure. KOMAREWSKI³⁾ ist der Ansicht, daß der Weg über das Aldol führt. ZELINSKI⁴⁾ und GOLDSCHMIDT⁵⁾ hingegen nehmen an, daß der Acetaldehyd zunächst hydratisiert wird und das Hydrat dann über die Essigsäure zum Aceton weiterreagiert. Neben diesen wesentlichen Hauptschritten des Prozesses sind weiterhin noch eine ganze Reihe von Teilvorgängen einer gründlichen Untersuchung unterworfen worden. Zur Beantwortung der Frage, welcher der angeführten Mechanismen den wirklichen Verhältnissen am ehesten entspricht, haben wir die Ketonisierung in Abhängigkeit von den wichtigsten Versuchsbedingungen eingehend studiert.

Experimentelles

Die für die Untersuchungen verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 1 wiedergegeben. Der untere Teil des Reaktionsrohres enthielt 160 cm³ eines alkalisierten ZnO—Cr₂O₃-Katalysators (technischer Kontakt der Isobutylölsynthese: 60% ZnO, 30% Cr₂O₃, 8% H₂O, 1,0% K₂O und 1,0% Graphit). Das Alkohol/Wasser-Gemisch wurde aus einer Bürette unter kon-

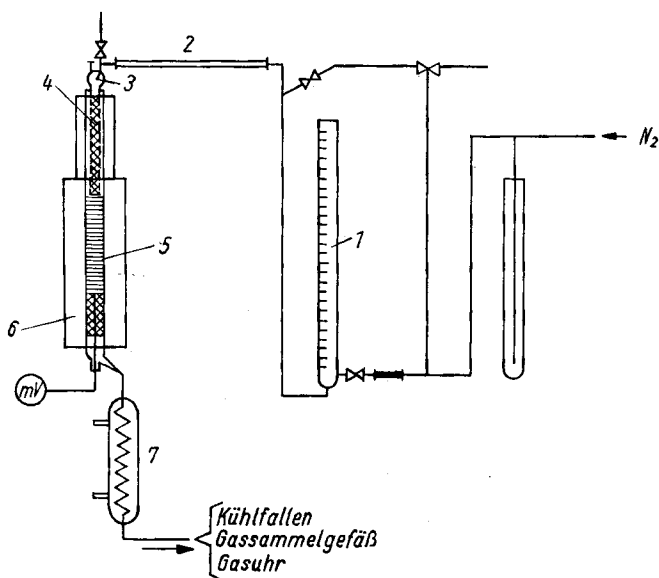


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung. 1 Bürette, 2 Meßstrecke, 3 Ausströmdüse, 4 Verdampfungsteil, 5 Temperierstrecke, 6 Kontaktschicht, 7 Wasserkühler

³⁾ V. I. KOMAREWSKI u. J. R. COLEY, J. Amer. chem. Soc. **63**, 700, 3269 (1941). Advances in Catalysis Vol. III, Academic Press, Inc. New York, N. Y. 1956, S. 207/217.

⁴⁾ N. D. ZELINSKI, M. J. USCHAKOW u. B. M. MICHALOW, J. appl. Chem. (UdSSR) **7**, 83 (1934); J. chem. Ind. (UdSSR) **10**, 63 (1934).

⁵⁾ S. GOLDSCHMIDT, P. ASKENASY u. H. GRIMM, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 202 (1934).

stantem Stickstoffdruck über eine geeichte Meßstrecke in den Reaktor eingebracht. In der dem Reaktionsraum vorgelagerten Vorheizstrecke erfolgte die Aufheizung auf Reaktionstemperatur. Einzelheiten sind der Zeichnung zu entnehmen. Die Reaktionstemperaturen lagen zwischen 270 und 450 °C. Das Molverhältnis der Äthanol/Wasser-Mischungen variierte von 1:1 bis 1:11. Bei weiteren Versuchen wurde außerdem mit wäßrigen Lösungen von Acetaldehyd, Essigsäure sowie Aceton und mit reinem Äthanol gearbeitet.

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte hauptsächlich gaschromatographisch. Im Fall der gasförmigen Anteile wurde eine mit 18% Dimethylformamid beladene Sterchamolsäure verwendet. Für die Ermittlung der Zusammensetzung des flüssigen unter- und oberhalb 100 °C siedenden Anteils bewährte sich eine 1,6 m lange Säule mit 24% Polyäthylenglykol und 3% Natriumstearat auf Kieselgur als stationäre Phase⁶⁾. Als Trägergas diente stets Wasserstoff. Der störende Einfluß des Wassers konnte in speziellen Fällen durch Einschaltung einer Calciumcarbid-Vorsäule ausgeschaltet werden. Ausgewertet wurden die Chromatogramme nach den üblichen Methoden. Die Identifizierung der einzelnen Komponenten erfolgte durch Vergleich mit Chromatogrammen von Testsubstanzen, aber auch durch chemische Analyse.

Versuchsergebnisse

Außer den Hauptprodukten Kohlendioxyd, Wasserstoff und Aceton entstehen bei der Ketonisierung in Form von Zwischen- und Nebenprodukten Methan, Kohlenoxyd, Äthylen, Propylen, Isobutylen, höhere Olefine, Acetaldehyd, Essigsäure, Essigester, ferner Diacetonalkohol, Mesityloxyd, Acetylaceton, Dimethylfuran und andere höhermolekulare Produkte. In den Abb. 2 bis 4 sind einige typische Gaschromatogramme wiedergegeben. Den Einfluß der Ketonisierungsbedingungen auf die mengenmäßige Zusammensetzung der Reaktionsprodukte zeigen die in Tab. 1 aufgeführten Zahlen einiger ausgewählter aber charakteristischer Versuche. Schon aus ihnen ist zu entnehmen, daß das Molverhältnis Wasserstoff:Kohlendioxyd = 4:1, so wie es die ideale Bruttogleichung fordert, nur bei optimalen Verweilzeiten (Strömungsgeschwindigkeiten) und entsprechenden Reaktionstemperaturen sowie hohen Wasserdampfpartialdrücken erreicht wird. Ist der Wasserdampfpartialdruck niedrig, und sind die Reaktionstemperaturen hoch bzw. die Verweilzeiten groß, weicht das Verhältnis z. T. sehr stark nach oben ab.

Wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist, wandert das Maximum der Acetonausbeute mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit und wachsendem

⁶⁾ Für die hierbei gewährte Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. LEIBNITZ, Direktor des Instituts für Verfahrenstechnik der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Leipzig.

Tabelle 1
Produktzusammensetzung bei der Ketonisierung unter verschiedenen Bedingungen

Molverhältnis Äthanol/Wasser	1:0,87		1:2,94		1:4,79		1:11,3	
Reakt.-Temp. °C	353	400	354	419	416	442	421	450
Eingesetztes • Äthanol 10 ⁻² mol/h	25,4	55,0	9,9	37,2	24,0	70,6	12,2	24,1
Reaktionsprodukte 10 ⁻² mol/mol Äthanol								
CO ₂	14,3	36,0	20,4	49,4	47,8	48,8	51,4	49,4
H ₂	66,7	159,0	83,5	204,0	193,5	191,0	196,0	199,0
CO	0,7	2,3	0,9	2,6	1,7	2,3	1,8	1,6
CH ₄	1,2	2,8	0,6	4,5	2,0	8,1	4,6	10,0
C ₂ H ₄	0,3	2,3	0,32	1,3	1,7	0,8	0,5	1,3
Äthanol	63,4	8,6	49,3	1,6	1,1	0,5	1,8	0,3
Aceton	10,1	22,3	17,6	36,2	43,5	37,2	46,7	40,6
Acetaldehyd	4,20	3,00	1,4	0,20	0,31	0,45	0,3	—
Essigester	1,31	0,40	0,1	—	—	—	—	—
Essigsäure	0,38	0,25	0,32	0,11	0,12	—	0,15	0,07
Dimethylfuran	0,04	0,22	0,1	0,20	0,05	0,10	—	—
Acetonylacetone	0,14	1,75	—	—	—	—	—	—
Mesityloxyd	0,11	0,75	—	—	—	—	—	—
Diacetonalkohol	0,04	0,02	—	—	—	—	—	—
höhere Aldehyde	0,2	0,6	—	—	0,5	—	—	—
höhere Olefine	1,3	4,7	0,5	2,3	0,8	0,6	—	—

Wasserdampfpartialdruck in Richtung höherer Reaktionstemperaturen. Der Maximalwert selbst wird mit zunehmendem Wasserdampfpartialdruck deutlich erhöht, mit größer werdender Strömungsgeschwindigkeit aber erniedrigt.

Bemerkenswert ist der Einfluß des Wasserdampfpartialdrucks auf die Nebenreaktionen (Abb. 6 und 7). Er tritt stärker in Erscheinung bei den aufbauenden Nebenreaktionen (Bildung

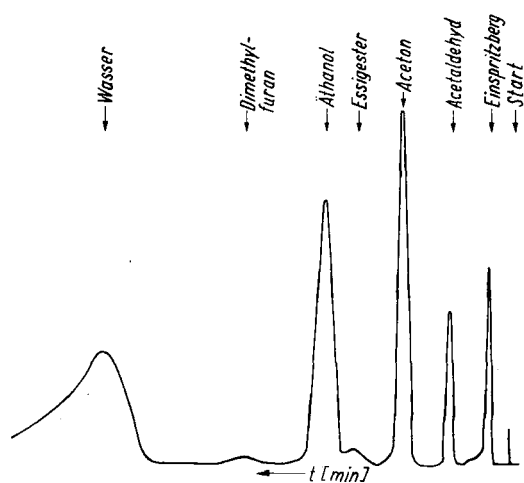


Abb. 2. Gaschromatogramm der unter 100 °C siedenden Reaktionsprodukte

höhermolekularer Verbindungen) als bei den abbauenden Nebenreaktionen (Bildung gasförmiger Produkte, wie CH_4 , CO , C_2H_4). Dies ist verständlich, denn die gasförmigen Reaktionsprodukte bilden sich vornehmlich durch thermischen Abbau des Acetons, wie vergleichbare Versuche mit wäßrigen Acetonlösungen ergeben haben. Die höhermolekularen Reaktionsprodukte werden, wenn das Molverhältnis Wasser/Äthanol 5:1 und höher liegt, überhaupt nicht mehr in nachweisbaren Mengen gebildet, sie verdanken ihre Entstehung also vom Acetaldehyd ausgehenden Nebenreaktionen.

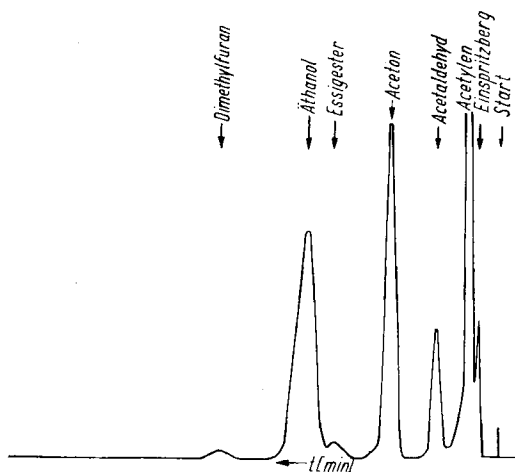


Abb. 3. Gaschromatogramm der unter 100°C siedenden Reaktionsprodukte unter Verwendung einer CaC_2 -Vorsäule

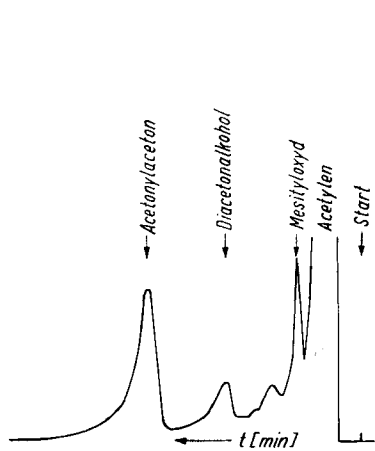


Abb. 4. Gaschromatogramm der höhersiedenden Reaktionsprodukte unter Verwendung einer CaC_2 -Vorsäule

Diskussion der Ergebnisse

Aus dem Einfluß des Wasserdampfpartialdruckes auf den Gesamtprozeß der Ketonisierung, insbesondere aber auf die Bildung der höhermolekularen Reaktionsprodukte, ist der Schluß zu ziehen, daß bei einem mehrfach molaren Überschuß an Wasserdampf gegenüber Alkohol der Reaktionsmechanismus von ZELINSKI und GOLDSCHMIDT das Geschehen vorwiegend beherrscht. Der durch Dehydrierung entstehende Acetaldehyd wird vom Wasserdampf abgefangen und sofort in das Acetaldehydhydrat übergeführt. Da dieser sich leicht zu Essigsäure dehydrieren läßt⁵⁾⁷⁾, ist bei diesen Bedingungen die ohne merkliche Nebenreaktionen verlaufende Acetonbildung durchaus verständlich. Bei niedrigen Gehalten an Wasserdampf liegt die Wahrchein-

⁷⁾ G. M. SCHWAB, H. NOLLER u. J. BLOCK, Kinetik der heterogenen Katalyse, Handbuch der Katalyse V, Springer-Verlag, Wien 1957, S. 326.

lichkeit der Hydratbildung sehr viel niedriger, und es ist nunmehr häufiger möglich, daß der basische Katalysator ein Proton der Methylgruppe bindet und das entstehende Anion mit einer zweiten Aldehydmolekel zum Aldol

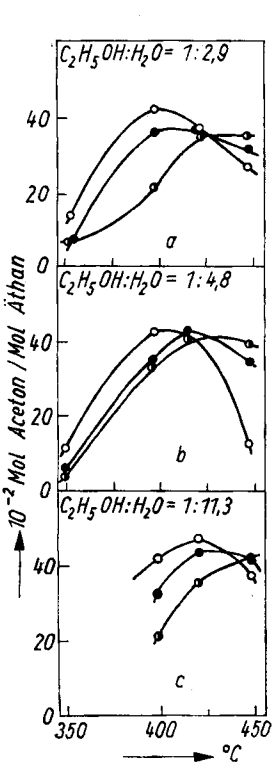


Abb. 5. Abhängigkeit der Acetonausbeute von der Temperatur, dem Molverhältnis Alkohol:Wasser und der Strömungsgeschwindigkeit (Verweilzeit). Strömungsgeschwindigkeit:
 ○—○ 15 · 10⁻² Mol Äthanol/h; ●—● 30 · 10⁻² Mol Äthanol/h; ◐—◐ 45 · 10⁻² Mol Äthanol/h

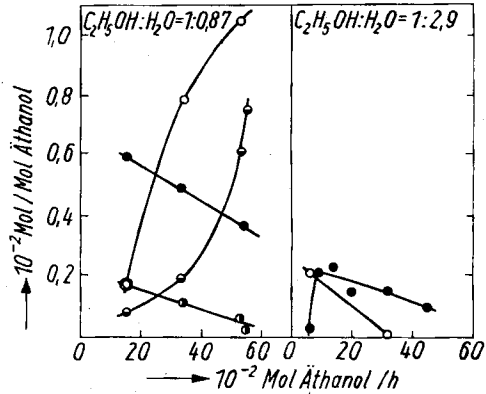


Abb. 6. Gehalt an höhermolekularen Nebenprodukten bei 401° in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Molverhältnis Äthanol:Wasser. ○—○ Acetonylacetone; ●—● Dimethylfuran; ◐—◐ Mesityloxyd; ◑—◑ Diacetonalkohol

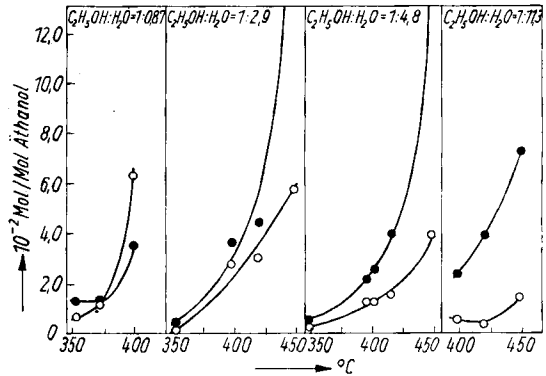


Abb. 7. CO- und CH₄-Bildung bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit (30 · 10⁻² Mol Äthanol/h) in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Molverhältnis Alkohol:Wasser. ○—○ CO, ●—● CH₄

weiterreagiert⁸⁾. Es kann aber auch geschehen, daß das negativ polarisierte Sauerstoffatom der einen Carbonylgruppe sich an das positiv polarisierte

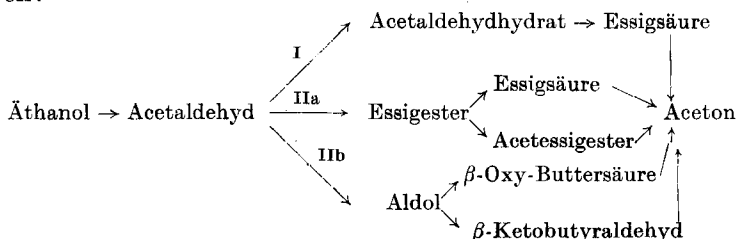
⁸⁾ R. P. BELL, Trans. Faraday Soc. **37**, 717 (1941); J. chem. Soc. (London) **1937**, 1637.

C-Atom einer anderen Carbonylgruppe anlagert, wobei unter gleichzeitiger Wanderung eines H-Atoms eine Essigester-molekel entsteht (CLAISEN-TISCHENKO-Reaktion)⁹⁾.

Da sich durch diese beiden Reaktionswege die mit sinkendem Wasserdampfpartialdruck zunehmende Bildung von Acetylaceton nicht erklären läßt, muß noch ein weiterer zum Gesamtprozeß beitragen. Es ist wahrscheinlich, daß unter Einwirkung des alkalisch wirkenden Katalysators im Sinne von ARNDT und EISTERT¹⁰⁾ Kondensation zwischen zwei Essigester-molekeln unter Bildung von Acetessigester eintritt. Der Acetessigester unterliegt dann der sogenannten Ketonspaltung oder bildet unter dem Einfluß des starken Dehydrierungskatalysators Diacetbernsteinsäureester unter Freisetzung molekularen Wasserstoffs. Aus dem Diacetbernsteinsäureester entsteht schließlich durch Ketonspaltung Acetylaceton. Durch Ringschluß geht ein Teil des Acetylacetons in Dimethylfuran über. Die Möglichkeit, daß Acetylaceton beim thermischen Zerfall des Acetons durch Abbruchreaktion der Radikalkette gebildet wird¹¹⁾, kann ausgeschlossen werden, denn eine 40proz. wäßrige Acetonlösung ergab bei 450 °C, also unter den Bedingungen der Äthanol-Ketonisierung, auch nicht die geringsten Anzeichen für die Bildung von Acetylaceton.

Mesityloxyd und Diacetonalkohol sind offensichtlich Folgeprodukte des Acetons. Nach MOTTERN und MISTRETTA¹²⁾ bildet sich an oxydischen Kontakten aus Aceton in Gegenwart von Wasserstoff Mesityloxyd und Isobutylen neben Phoron, Isophoron und weiteren Verbindungen. Isobutylen konnte nachgewiesen werden. Die Bildung des Diacetonalkohols kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen entweder direkt aus Aceton oder aber auf dem Wege über das Mesityloxyd erfolgen.

Der Ketonisierungsprozeß läßt sich somit durch folgendes Schema beschreiben:



⁹⁾ Siehe V. FRANZEN, Reaktionsmechanismus, Dr. Alfred Hüttig-Verlag Heidelberg, Frankfurt/M. 1958, S. 22ff.

¹⁰⁾ F. ARNDT u. B. EISTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2383 (1936); **71**, 1547 (1938).

¹¹⁾ J. R. McNESBY, T. W. DAVIS u. A. S. GORDON, J. Amer. chem. Soc. **76**, 823 (1954).

¹²⁾ H. O. MOTTERN u. V. F. MISTRETTA, Standard Oil Co. Amer. P. 2451350 (1945).

Siehe auch V. N. IPATIEFF, Universal Oil Prod. Co. Amer. P. 2419142 (1947).

Der Weg I dominiert bei hohen Wasserdampfpartialdrücken, die Wege IIa und b gewinnen zunehmend an Gewicht, je geringer der Gehalt an Wasserdampf im Reaktionsgemisch wird.

Die experimentellen Arbeiten wurden im Hauptlaboratorium des VEB Synthesewerk Schwarzheide durchgeführt. Der Werkleitung danken wir für die materielle Unterstützung.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Dezember 1963.