

¹⁴C-MARKIERTE KOHLENWASSERSTOFFE DURCH KATALYTISCHE
ISOMERISIERUNG

Jürgen Dermietzel, Wolfgang Jockisch und
Günther Räuber
Zentralinstitut für Isotopen und Strahlen-
forschung der Akademie der Wissenschaften
der DDR, Leipzig
Eingegangen:

SUMMARY

A general procedure for the synthesis of labelled hydrocarbons by catalytic isomerization in a microreactor is described.

At four studied reactions (synthesis of isohexanes, methylcyclopentane, methylcyclopentenes and xylenes) the thermodynamically expected equilibrium concentrations could be approached. For product separation a direct coupling of the microreactor with a prep-scale gaschromatographic unit is favorable.

Key Words: Carbon-14, Hydrocarbons, Catalytic Isomerization, Microreactor Technique

EINFÜHRUNG

Beim Studium von Reaktionsabläufen kohlenwasserstoffwandelnder Prozesse werden Traceruntersuchungen mit ¹⁴C- und neuerdings auch mit ¹³C-markierten Kohlenwasserstoffen erfolgreich eingesetzt. Das kommerzielle Angebot an den dazu benötigten markierten Verbindungen umfaßt meistens nur einige Grundkörper wie n-Alkane, Benzol, Toluol und die davon abgeleiteten Naphthene. Für kompliziertere Kohlenwasserstoffe sind die Syntheseverfahren oft recht aufwendig und wenig effektiv. Eine Möglichkeit zur Verbreiterung der Palette - die kataly-

tische Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen - wurde bisher auffallend wenig genutzt. Auf den ersten Blick scheint diese Reaktion tatsächlich nicht sehr attraktiv zu sein, da Ausbeute und Selektivität häufig zu wünschen übrig lassen. Mit der Entwicklung neuer leistungsfähiger Katalysatoren sind heute die Nachteile weitgehend gemindert. Allerdings liegt es in der Natur der Sache, daß man nie vollständigen Umsatz erreicht und meistens mehrere Isomerisierungsprodukte erhält, d. h. die Synthese von markierten Kohlenwasserstoffen durch katalytische Isomerisierung ist immer verbunden mit einem Trennproblem. Wir haben gefunden, daß sich die beiden Arbeitsstufen, Synthese und Trennung, vorteilhaft durch die Kombination Mikroreaktor - präparativer Gaschromatograph realisieren lassen.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

1. Bau und Funktion der Apparatur

Die verwendete Apparatur (Abb. 1) besteht aus Dosiereinheit (a), Mikroreaktor (b), Probengabeventil (c), GC-Säule mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (d) und Kühlfallen (e).

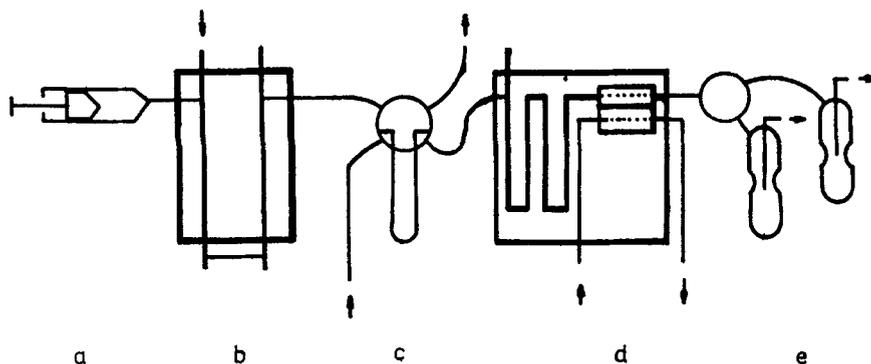


Abb. 1 Apparatur zur Synthese und Trennung von markierten Kohlenwasserstoffen

Als Dosierpumpe dient eine 1 ml-Glasspritze, deren Teflon-Kolben über einen Synchronmotor angetrieben wird. Der Reaktor besteht aus mehreren Rohrsegmenten (je 1 ml Katalysatorvolumen), die gemeinsam in einem Metallblock beheizt werden. Die Verdampfung des flüssigen Einsatzstoffes und seine Vermischung mit dem Trägergas (meistens Wasserstoff) erfolgt im vorderen Teil des Reaktors. Die Reaktionsprodukte werden nach Verlassen desselben in der Probenschleife des Probengabeventils kondensiert.

Mit dem Abstellen der Dosierung und ausreichender Spülung des Reaktors ist die erste Arbeitsstufe beendet.

Die Trennung beginnt mit dem Umschalten des Probengabeventils und dem sprunghaften Aufheizen des Kühl Schleifeninhalts.

Am Ausgang des Gaschromatographen Chromatrom GCHF 18.3-4 befindet sich ein Mehrweghahn, der es gestattet, den Gasstrom durch verschiedene Kühlfallen zu leiten. Das Umstellen dieses Hahnes erfolgt entsprechend der jeweils vom Schreiber registrierten Substanzpeaks.

2. Synthesebeispiele

Das dargestellte Arbeitsprinzip wurde an vier Isomerisierungsreaktionen unter Verwendung industrieller Katalysatoren (Hersteller: Leuna-Werke "Walter Ulbricht") erprobt.

Die wichtigsten Bedingungen und Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Reaktions- und Trennbedingungen sowie Produktausbeuten bei der Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen

Einsatz	Leuna-Katalysator	Reaktions-temperatur (°C)	Produkt	Ausbeute (Ma %)	GC-Säule	GC-Temp. (°C)
n-Hexan	8854	265	i-Hexane	77	DNP	60
Cyclohexan	8854	255	MCP	70	DNP	90
Benzen						
Cyclohexen	5786	425	MCP ⁻ -1 MCP ⁻ -2u-3	66 22	DNP	60
o-Xylen			o-Xylen	23	DNP-	
m-Xylen	K 8830	460	m-Xylen	50	Bentone	100
p-Xylen			p-Xylen	21	34	

Trennleistung und Kapazität der GC-Säule sowie die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bestimmen die maximal einzusetzende Substanzmenge, die bei unseren Versuchen 0,1 bis 0,2 ml pro Charge betrug. Die Menge der Ausgangsstoffe sollte 1 ... 2 ml nicht überschreiten, was angesichts der hohen spezifischen Aktivitäten der im Handel befindlichen Präparate keine Einschränkung für die Anwendbarkeit darstellt. Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff, sowohl nach dem Reaktor als auch am Ausgang der GC-Säule erreicht man bei Trägergasgeschwindigkeiten \approx 8 l/h Gesamtausbeuten um 90 %. Bei den in Tabelle 1 angeführten Produktausbeuten sind Verdampfungsverluste nicht berücksichtigt.

Auf Besonderheiten der einzelnen Reaktionen wird im folgenden eingegangen.

2.1. Isomerisierung von n-Hexan

Der Leuna-Katalysator 8851 wurde für die Isomerisierung von Leichtbenzin im Temperaturbereich von 250 - 400°C entwickelt (1). Es handelt sich um einen platinhaltigen ionenausgetauschten Y-Zeolith. Um Hydrosplaltreaktionen weitgehend auszuschließen, empfiehlt sich die Wahl einer möglichst niedrigen Arbeitstemperatur. Von den fünf isomeren Hexanen konnten an einer Dinonylphthalat-Säule (DNP) von 6 m Länge und 6 mm Durchmesser vier befriedigend getrennt werden. Die Auftrennung von 2-Methylpentan und 2.3-Dimethylbutan ist auf diese Weise nicht möglich. Bei 265 - 270°C erhält man bei 5 - 7 Masse-% Nebenprodukten folgende Isomerenverteilung (bezogen auf n-Hexan=1) in der Reihenfolge der GC-Signale 2.2-Dimethylbutan: 2-Methylpentan + 2.3-Dimethylbutan: 3-Methylpentan: n-Hexan = 0,95: 2,40: 1,03: 1. Bei Gleichgewichtseinstellung wäre ein Verhältnis in der gleichen Reihenfolge von 1,74: 1,96 + 0,84: 1,21: 1 zu erwarten (2). Man erkennt, daß die Reaktion n-Hexan \rightleftharpoons Methylpentane Gleichgewichtsnähe erreicht, während die Sekundärreaktion zu den Dimethylbutanen noch weit davon entfernt ist. Experimentelle Aussagen über die Umverteilung des markierten C-Atoms in n-Hexan-1-¹⁴C sind kaum möglich. Es sind jedoch diesbezügliche Ergebnisse aus Traceruntersuchungen mit ¹³C-markierten Hexanen bekannt (3, 4).

2.2. Isomerisierung von Cyclohexan

Der gleiche Katalysator ist auch zur Isomerisierung von Cyclohexan zu Methylcyclopentan (MCP) hervorragend geeignet. Die Gasphasenisomerisierung im Wasserstoffstrom ist gegenüber dem Arbeiten in flüssiger Phase (5) hier besonders vorteilhaft, da sich die Gleichgewichtslage mit Temperaturerhöhung stark zugunsten des MCP verschiebt. Trotzdem darf die Grenze von 250°C

nicht wesentlich überschritten werden, da von dort ab die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol als Konkurrenzreaktion sehr rasch an Einfluß gewinnt - es sei denn, man arbeitet bei erhöhtem Wasserstoffdruck.

Der bifunktionelle Charakter des Katalysators erlaubt auch den Einsatz von Benzol (gewöhnlich die Vorstufe der Cyclohexansynthese) ohne Ausbeuteverlust an MCP, da die vorgelagerte Hydrierung deutlich schneller abläuft als die Isomerisierung. Die MCP-Ausbeute von durchschnittlich 70 Ma % bei 5 % Nebenprodukten (3 % Benzol, 2 % C₆-Paraffine und Spaltprodukte) entspricht einer Gleichgewichtseinstellung Cyclohexan \rightleftharpoons MCP von 94 %.

Die GC-Abtrennung von MCP mit einer radiochemischen Reinheit ≥ 99 % bereitet keine Schwierigkeiten.

2.3. Isomerisierung von Cyclohexen

Die Umwandlung von Cyclohexen-1-¹⁴C wurde im Stickstoffstrom an einem γ -Al₂O₃-Katalysator durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind unerwünschte Hydrierungen weitgehend ausgeschlossen.

Von den drei isomeren Methylcyclopenten (MCP[≡]) konnte MCP[≡]-1 (relativer Anteil 75 %) gut von den beiden anderen kaum getrennten Isomeren isoliert werden. Über die ¹⁴C-Verteilung im Molekül ist nichts bekannt.

2.4. Xylenisomerisierung

Bei dieser Reaktion an einem platinhaltigen Aluminiumoxid-Mordenit-Katalysator (6) sind ein hohes Wasserstoff/Xylen-Verhältnis und kurze Verweilzeit am Katalysator anzustreben, um die Disproportionierung zu Toluol und Trimethylbenzenen zurückzudrängen.

Unter unseren Reaktionsbedingungen erwies sich die Isomerisationszusammensetzung als beinahe unabhängig vom Einsatzprodukt, so daß ohne Nachteil von reinen Verbindungen oder beliebigen Xylenmischungen ausgegangen werden kann. Die Ausbeuteangaben der Tabelle 1 sind mittlere Werte beim Einsatz von m-Xylen und nahezu identisch mit der Gleichgewichtsverteilung bei der gewählten Reaktionstemperatur.

An der DNP-Säule kann aus dem Reaktionsprodukt nur o-Xylen abgetrennt werden. Zur Auftrennung von p- und m-Xylen muß die Selektivität der flüssigen Phase z. B. durch Zusatz von Betone-34, erhöht werden. Befriedigende Trennleistungen wurden bisher nur im 10 μ l-Maßstab erreicht.

Untersuchungen zur ¹⁴C-Verteilung zeigten, daß man unter Normaldruck-Bedingungen mit weitgehender Erhaltung der Markierungsposition (Benzenring oder Methylgruppen) rechnen kann (7).

DISKUSSION

Die Ergebnisse zeigen, daß mit speziellen Industriekatalysatoren Isomerisierungen von Kohlenwasserstoffen annähernd bis zur Gleichgewichtseinstellung möglich sind. Da der Anfall von Nebenprodukten in den meisten Fällen $\approx 5\%$ ist, kann durch Entnahme des gewünschten Produktes und erneute Reaktion beträchtliche Ausbeutesteigerung erreicht werden. Allerdings ist bei entsprechendem Bedarf der gleichzeitige Anfall mehrerer Produkte auch als Vorteil zu betrachten.

Während die Reaktionsführung in den untersuchten Beispielen schon fast zu optimalen Ergebnissen führt, gilt das noch nicht in jedem Fall für die erreichte gaschromatographische Trennleistung. Es kam uns jedoch in erster Linie nicht darauf an, für jedes Problem eine optimale Lösung zu erarbeiten, sondern eine präparative Säule für möglichst viele Trennaufgaben anwenden zu können.

Hinweise auf weitere Lösungsvarianten sind der umfangreichen Gaschromatographie-Literatur zu entnehmen, wobei die Übersicht (8) besonderes Interesse verdient.

Die Anwendungsmöglichkeiten der beschriebenen Arbeitstechnik sind grundsätzlich weder auf Isomerisierungsreaktionen noch auf Kohlenwasserstoffe beschränkt. Denkbar wäre die Ausdehnung auf Dehydratisierung von Alkoholen, Alkylierung von Aromaten, Oligomerisierung von Olefinen, Hydrierungs-Dehydrierungs-Gleichgewichte, Dehydrocyclisierung von Aliphaten u. a. m.

Andererseits hat der höhere apparative Aufwand nur dann Berechtigung, wenn nicht bereits erprobte Synthesemöglichkeiten herkömmlicher Art existieren. Gerade durch Isomerisierungsreaktionen wird jedoch eine Vielzahl von Verbindungen zugänglich, die sonst nur in mehrstufigen, zeitaufwendigen und wenig ergiebigen Synthesen hergestellt werden können.

Die Reaktionsbeispiele mit Vertretern vier verschiedener Substanzklassen zeigten, daß die Mikroreakorteknik in Verbindung mit präparativer Gaschromatographie eine leistungsfähige Ergänzung der Markierungstechnik werden kann.

Die Autoren danken Herrn Dr. K.-H. Steinberg (Karl-Marx-Universität Leipzig) und Herrn Dr. K. Becher (Leuna-Werke) für die Überlassung von Katalysatormustern.

LITERATUR

1. Steinberg, K.-H.; Becker, K.; Berrouschot, H.-D.; Klotzsche, H.; Nestler, K.-H. und Kögler, H. - Jahrestreffen der Katalytiker der DDR 1976
2. Rossini, F. - Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds; Carnegie Press, Pittsburgh 1953
3. Corolleur, C.; Corolleur, S. und Gault, F.G. Bull. Soc. Chim. Fr. (1970):158
4. Chambellan, A.; Dartigues, J.M. und Corolleur, C. Nouv. J. Chim. 1:41(1977)
5. Murray, A. und Williams, D.L. - Organic Synthesis with Isotopes, Interscience Publishers Inc., New York, 1958:820
6. Becker, K.; John, H.; Franke, H.; Klempin, J.; Barz, H.-J. und Dermietzel, J. - Chem. Techn. 30:407(1978)
7. Dermietzel, J.; Rösseler, M.; Jockisch, W.; Wienhold, Ch.; Franke, H.; Klempin, J. und Barz, H.-J. Isotopenpraxis 14:14(1978)
8. Matucha, M. und Smolkova, E. - J. Chromatogr. 127:163(1976)