

Studiengang Verfahrens- und Umwelttechnik

Bachelorthesis

Untersuchungen zur Aminierung von Alkoholen mit einer DRIFTS-Zelle

Vorgelegt von Michael Rosemeier (177618)

Betreuer am Fraunhofer ICT: Kristian Kowollik, M.Sc.

Betreuer an der Hochschule Heilbronn: Prof. Dr. Klemens Flick

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Bachelorthesis selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe. Alle wörtlich oder dem Inhalt nach aus fremden Arbeiten entnommenen Stellen, bildlichen Darstellungen und dergleichen habe ich als solche genau kenntlich gemacht.

Michael Rosemeier Pfinztal, 22. Juli 2016

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	5
Chemikalienliste	8
1. Einleitung.....	9
2. Theoretische Grundlagen	10
2.1 Amine	10
2.1.1 Eigenschaften	10
2.1.2 Verwendung	10
2.1.3 Herstellung	11
2.1.4 Aminierung	12
2.1.4.1 Nebenreaktionen	16
2.1.4.2 Einflussparameter	16
2.1.4.2.1 Temperatur.....	16
2.1.4.2.2 Wasserstoff	17
2.2 Katalysatorwahl.....	18
2.2.1 Katalysatordeaktivierung	18
2.3 Analytische Methoden	20
2.3.1 FTIR.....	20
2.3.1.1 Funktionsprinzip des FTIR-Spektrometers.....	21
2.3.2 DRIFTS	23
3. Experimenteller Teil	24
3.2 Katalysatorwahl.....	24
3.3 Aminierung in der DRIFTS-Zelle.....	25
3.4 Adsorption und Desorption	28
4. Ergebnisse	30
4.1 Katalysator	30
4.2 Ethanol	34
4.3 Ammoniak	38
4.4 Aminierung.....	41
Aminierung bei 150 °C:.....	42
Aminierung bei 175 °C:.....	45
Aminierung bei 200 °C:.....	48
Aminierung bei 225 °C:.....	51

Aminierung bei 225 °C mit anschließender Wasserstoffzugabe	54
4.5 Mono-, Di- und Triethylamin	55
Monoethylamin:.....	56
Diethylamin:	59
Triethylamin:	62
4.6 Ethanolamin als Vergleich	65
5. Diskussion und Auswertung	67
5.1 Interpretation der DRIFT-Spektren.....	67
5.1.1 Kohlenstoffdioxid	67
5.1.2 Referenzmessung des untersuchten Katalysators.....	68
5.1.3 Ethanol	70
5.1.4 Ammoniak	72
5.1.5 Monoethylamin	74
5.1.6 Diethylamin	76
5.1.7 Triethylamin	78
5.1.8 Aminierungen	80
5.1.9 Ethanolamin	83
6. Zusammenfassung und Fazit	85
Literaturverzeichnis.....	87

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Strukturformeln der Amine.....	10
Abbildung 2: Reaktionsmechanismus nach Schwoegler und Adkins, 1939 [3]	12
Abbildung 3: Mechanismus nach Baiker, 1983 [6] [9].....	13
Abbildung 4: Mechanismus nach Jones et. al. [11], 1994 [6]	15
Abbildung 5: Standardreaktionsenthalpien und freie Standardreaktionsenthalpien [7].....	16
Abbildung 6: Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase [13] (Co/SiO ₂ ; T=180°C; EtOH:NH ₃ = 1:2).....	17
Abbildung 7: Katalysatordeaktivierung nach der Zeit [17]	19
Abbildung 8: Wasserstoffeinfluss auf den Umsatz und die Selektivität bei der Aminierung von 1-Dodecanol mit Dimethylamin bei 237°C an Cu/Al ₂ O ₃ [18]	19
Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers	21
Abbildung 10: Interferogramm einer Backgroundaufnahme.....	22
Abbildung 11: Background-Aufnahme	22
Abbildung 12: Vergleich - direkte und diffuse Reflexion.....	23
Abbildung 13: DRIFTS-Zelle	24
Abbildung 14: Waschflasche mit Ethanol.....	25
Abbildung 15: Messzelle mit Anschlüssen	26
Abbildung 16: Seitenansicht der Messzelle.....	26
Abbildung 17: Messzelle mit KBr-Glas und Verschlussring	27
Abbildung 18: Ein- und Auslass des Gasstroms.....	27
Abbildung 19: detaillierte Ansicht der Gasstromrichtung.....	28
Abbildung 20: Apparatur zur Freisetzung der Chloride.....	29
Abbildung 21: Spektren des Nickelkatalysators bei den Temperaturen 25,100,200,300,400 und 500°C unter Stickstoffatmosphäre, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun-500°C	30
Abbildung 22: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun- 500°C	31
Abbildung 23: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun- 500°C	32
Abbildung 24: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 1800-1200cm ⁻¹ , Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun- 500°C	33
Abbildung 25: Spektren des Ethanols bei den Temperaturen 25, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett- 100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	35
Abbildung 26: Spektren des Ethanols im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	36
Abbildung 27: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	37
Abbildung 28: Spektren des Ethanols bei den Temperaturen 25, 50, 100 und 200°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: rot-25°C, dunkelgrün-50°C, violett- 100°C, grün-200°C	38
Abbildung 29: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: rot- 25°C, dunkelgrün-50°C, violett-100°C, grün-200°C	39

Abbildung 30: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: rot-25°C, dunkelgrün-50°C, violett-100°C, grün-200°C	40
Abbildung 31: Spektren der Aminierung bei 150°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min	42
Abbildung 32: Spektren der Aminierung bei 150°C im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min	43
Abbildung 33: Spektren der Aminierung bei 150°C im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min	44
Abbildung 34: Spektren der Aminierung bei 175°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min	45
Abbildung 35: Spektren der Aminierung bei 175°C im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min	46
Abbildung 36: Spektren der Aminierung bei 175°C im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min	47
Abbildung 37: Spektren der Aminierung bei 200°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min	48
Abbildung 38: Spektren der Aminierung bei 200°C im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min	49
Abbildung 39: Spektren der Aminierung bei 200°C im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min	50
Abbildung 40: Spektren der Aminierung bei 225°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min	51
Abbildung 41: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min	52
Abbildung 42: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min	53
Abbildung 43: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ mit anschließender Wasserstoffzugabe	54
Abbildung 44: Spektren des Monoethylamins bei den Temperaturen 25, 50, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C	56
Abbildung 45: Spektren des Monoethylamins im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C	57
Abbildung 46: Spektren des Monoethylamins im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C	58
Abbildung 47: Spektren des Diethylamins bei den Temperaturen 25, 100, 200 und 300°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C	59
Abbildung 48: Spektren des Diethylamins im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C	60
Abbildung 49: Spektren des Diethylamins im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C	61
Abbildung 50: Spektren des Triethylamins bei den Temperaturen 25, 50, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	62

Abbildung 51: Spektren des Triethylamins im Bereich 3800-2600cm ⁻¹ , Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	63
Abbildung 52: Spektren des Triethylamins im Bereich 2600-1800cm ⁻¹ , Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C	64
Abbildung 53: Spektren des Ethanolamins für 1h bei 25°C, Messungen alle 10min	65
Abbildung 54: Spektralbereich des Ethanolamins von 3900-2000cm ⁻¹	66
Abbildung 55: Spektrum von Kohlenstoffdioxid unter Normbedingungen	67
Abbildung 56: Spektrum des siliziumgeträgerten Nickelkatalysators unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	68
Abbildung 57: Spektrum des Ethanol auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	70
Abbildung 58: Spektrum von Ethanol, flüssig unter Normbedingungen	71
Abbildung 59: Spektrum von Ammoniak auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	72
Abbildung 60: Spektrum von Ammoniak, gasförmig unter Normbedingungen	73
Abbildung 61: Spektrum von Monoethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	74
Abbildung 62: Spektrum von Monoethylamin unter Normbedingungen	75
Abbildung 63: Spektrum von Diethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	76
Abbildung 64: Spektrum von Diethylamin unter Normbedingungen	77
Abbildung 65: Spektrum von Triethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	78
Abbildung 66: Spektrum von Triethylamin unter Normbedingungen	79
Abbildung 67: Gestaffelte Spektren der Aminierungen bei 150, 175, 200 und 225°C auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen	80
Abbildung 68: Spektren des Signals bei 2184cm ⁻¹	81
Abbildung 69: Spektren des Signals bei 2184cm ⁻¹ nach Wasserstoffzugabe	82
Abbildung 70: Spektrum von Triethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator unter Normbedingungen und Stickstoffatmosphäre	83
Abbildung 71: Spektrum von Ethanolamin unter Normbedingungen	84

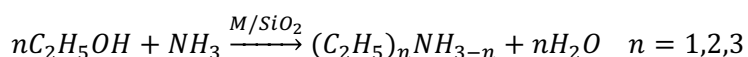
Chemikalienliste

Katalysator: Nickel, 64% powder on silica, reduced and stabilized (Ni-5249P) [1]

	Konzentration	CAS
Ethanol	96%	64-17-5
Ammoniak	5.0	7664-41-7
Ethylamin Hydrochlorid	98%	557-66-4
Diethylamin	99.5%	109-89-7
Triethylamin	99.5%	121-44-8
Ethanolamin Hydrochlorid	99%	2002-24-6

1. Einleitung

Amine sind wichtige Zwischen- und Endprodukte in der chemischen Industrie. Sie finden unter Anderem Verwendung bei der Herstellung von Herbiziden, Pharmazeutika, Lösungsmitteln und Farbstoffen [2]. Eine Vielzahl von Produktionsverfahren zur Herstellung haben sich bereits etabliert, darunter die Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak an einem Metallkatalysator [2] [3]. In dieser Arbeit wird auf die Aminierung von Alkoholen in der Gasphase auf einem geträgerten Metallkatalysator eingegangen.



Untersuchungen zum Mechanismus der Aminierung gibt es in der Literatur häufig zu finden. Heutige Annahmen basieren auf dem vorgeschlagenen Mechanismus von Schwoegler und Atkins aus dem Jahre 1939 [4], der durch Arbeiten von Baiker *et al.* [5] gestützt wurde. Jones *et al.* [6] brachte mit weiteren Arbeiten einen zusätzlichen Mechanismus hervor. Berechnungen von Cheng *et al.* [7] aus dem Jahre zeigten, dass in realen Systemen beide Mechanismen durchaus gleichzeitig ablaufen können, der von Baiker *et al.* aber der plausiblere ist.

In der vorliegenden Arbeit soll die Reaktion und Hinweise auf den Reaktionsmechanismus untersucht werden. Durch die Spektren werden Verbindungen und funktionelle Gruppen sichtbar, womit die einzelnen Stoffe im Laufe der Reaktion identifiziert werden können.

In der Messzelle der DRIFTS-Einheit sind Untersuchungen der Oberfläche in-situ möglich. Da die Messzelle diffuse Reflexionen misst, kann die Reaktion direkt auf der rauen Oberfläche des Katalysators gemessen werden. Desweiteren sollen mit der DRFITS-Zelle Wechselwirkungen zwischen den Stoffen und dem Katalysator untersucht werden, da in den Spektren gesehen werden kann, ob Signale verschwinden oder neue auftauchen.

Die Aminierung ist eine wichtige Reaktion, bei der es bezüglich des Mechanismus Unklarheiten gibt. Die DRIFTS-Zelle dient als Methode den Katalysator zu untersuchen, während Verbindungen reagieren. Das Ziel dieser Arbeit soll sein, die Methode zu prüfen und etablieren. Es soll überprüft werden, ob Wissen zum Reaktionsmechanismus gewonnen werden kann. Wenn nicht, sollen, wenn möglich, Optimierungen vorgenommen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Amine

Amine sind organische Derivate des Ammoniaks. Man unterscheidet zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen, je nachdem, ob ein, zwei oder drei Wasserstoffatome substituiert werden. Substituenten können Aryl- und Alkylreste sein [2] [8].

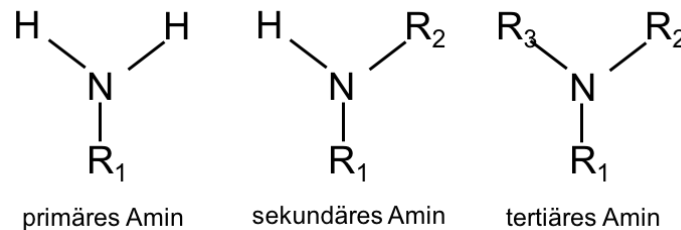


Abbildung 1: Strukturformeln der Amine

2.1.1 Eigenschaften

Der Siedepunkt aliphatischer Amine steigt mit zunehmender Kettenlänge. Sie kommen demnach als Gas, Flüssigkeit und Feststoff vor, als Gas oder Flüssigkeit bis zu einer Kettenlänge von sechs Kohlenstoffatomen. Aliphatische Amine sind gesundheitsschädlich, leicht entzündlich und farblos. Die niedermolekularen Amine weisen zudem einen charakteristischen ammoniakähnlichen, fischartigen Geruch auf. Aromatische Amine sind farbig und im Vergleich zu den aliphatischen Aminen deutlich toxischer und karzinogen. Die aliphatischen Amine reagieren aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom basisch. Die Basizität nimmt mit steigendem Alkylierungsgrad zu, was auf den +I-Effekt der Alkylgruppen zurückzuführen ist. Analog gilt dies für die Nucleophilie der entsprechenden aliphatischen Amine. Im Vergleich hierzu weisen aromatische Amine im Vergleich zu den aliphatischen Aminen eine geringere Basizität und Nucleophilie auf, was auf eine stärkere Delokalisation des freien Elektrons des Stickstoffs über den aromatischen Ring zurückzuführen ist [2].

2.1.2 Verwendung

Mit einem jährlichen Produktionsvolumen von über 800.000t Methylamin und 400.000t andere aliphatischer Amine mit einer Kohlenstoffanzahl von C₂ bis C₄, sind Amine eines der wichtigsten organischen Intermediate in der chemischen und pharmazeutischen Industrie.

Primäre Amine, wie Monoethylamin, werden für die Herstellung von Herbiziden, Lösungsmitteln und Katalysatoren zur Herstellung von Polyurethanschaum verwendet.

Sekundäre Amine, wie Diethylamin, aber auch primäre Amine dienen als Ausgangsstoff für Pharmazeutika und Insektenschutzmittel. Triethylamin, als Beispiel für tertiäre Amine, wird in der Pharmazie für die Herstellung von Antibiotika, wie Penicilin und Ampicilin, benutzt. Desweiteren werden tertiäre Amine als Korrosionsschutz bei Treibstoffen eingesetzt [2].

2.1.3 Herstellung

Die Aminierung von Alkoholen an einem Metallkatalysator wurde zum ersten Mal 1909 von Sabatier und Mailhe beschrieben. [9] In Folge dessen gewannen Amine immer mehr an Bedeutung für die chemische und pharmazeutische Industrie, sodass sich folgende Methoden für die technische Herstellung etablierten [2] [3]:

1. Säurekatalysierte Aminierung:

Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak an einem sauren Katalysator.

2. Aminierung:

Aminierung von Alkoholen mit Ammoniak unter Wasserstoffatmosphäre an einem Metallkatalysator oder geträgerten Metallkatalysator.

3. Reduktive Aminierung:

Aminierung von Aldehyden und Ketonen mit Ammoniak in einem Hydrierkatalysator.

4. Alken-Aminierung:

Aminierung eines Alkens mit Ammoniak.

5. Aminierung von Halogenkohlenwasserstoffen:

Aminierung eines Alkylhalogenids mit Ammoniak.

6. Ritter Reaktion:

Cyanwasserstoff wird in saurem Milieu mit einem Alkohol oder Alken umgesetzt. Dabei entsteht ein sekundäres oder tertiäres Amin.

7. Nitril Reaktion:

Hydrierung eines Nitrils in einem Hydrierreaktor.

In der Industrie werden hauptsächlich die auf der Substitution basierenden Verfahren, wie die säurekatalysierte Aminierung, die Hydroaminierung und die Aminierung von Halogenkohlenwasserstoffen, verwendet. Die indirekten Methoden, wie die reduktive Aminierung und die Nitril Reaktion, bedürfen hochveredelten Vorstufen, die aber dafür den Vorteil einer hohen Produktselektivität mit sich bringen. In dieser Arbeit wird nur auf die Aminierung eingegangen.

2.1.4 Aminierung

In der Literatur werden einige Vorschläge für das Prinzip der Aminierung diskutiert. Annahmen, wie die von Popov [10] aus dem Jahre 1952, gelten als sehr unwahrscheinlich. Er ging davon aus, dass sich ein Alken als Zwischenprodukt aus der Dehydratation des Alkohols bildet. Dieser Vermutung wird entgegengehalten, dass die sich daran anschließende Addition von Ammoniak an die Doppelbindung des Alken ein starker geschwindigkeitslimitierender Faktor ist [11] [12].

Die Grundlage für die heutige Vorstellung beruht auf der Annahme von Schwoegler und Adkins [4], nachdem aus dem aus einem Alkohol ein Aldehyd beziehungsweise ein Keton gebildet wird (I). Dieses deutlich reaktivere Intermediat reagiert mit Ammoniak unter Wasserabspaltung zu einem Imin (II) welches wiederum anschließend an einem Metallkatalysator zum primären Amin hydriert wird (III). Das sekundäre Amin wird auf dem gleichen Weg gebildet. Beim tertiären Amin ist eine Iminbildung nicht möglich, was den Reaktionsmechanismus nicht vervollständigt [11].

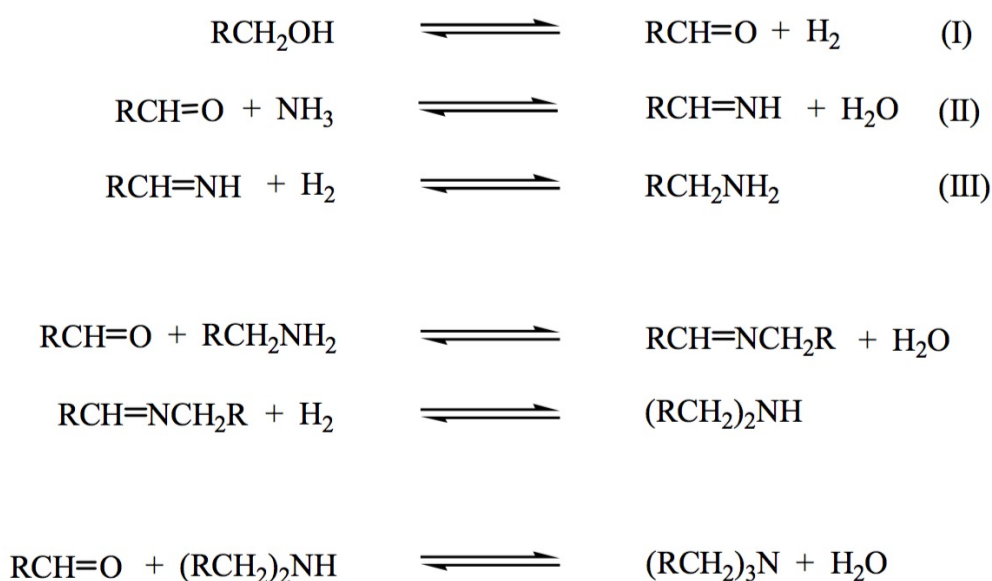


Abbildung 2: Reaktionsmechanismus nach Schwoegler und Adkins, 1939 [4]

Baiker *et. al.* [5] führten in den frühen Achtzigern Experimente zur Aminierung durch und postulierten hierauf aufbauend einen Mechanismus.

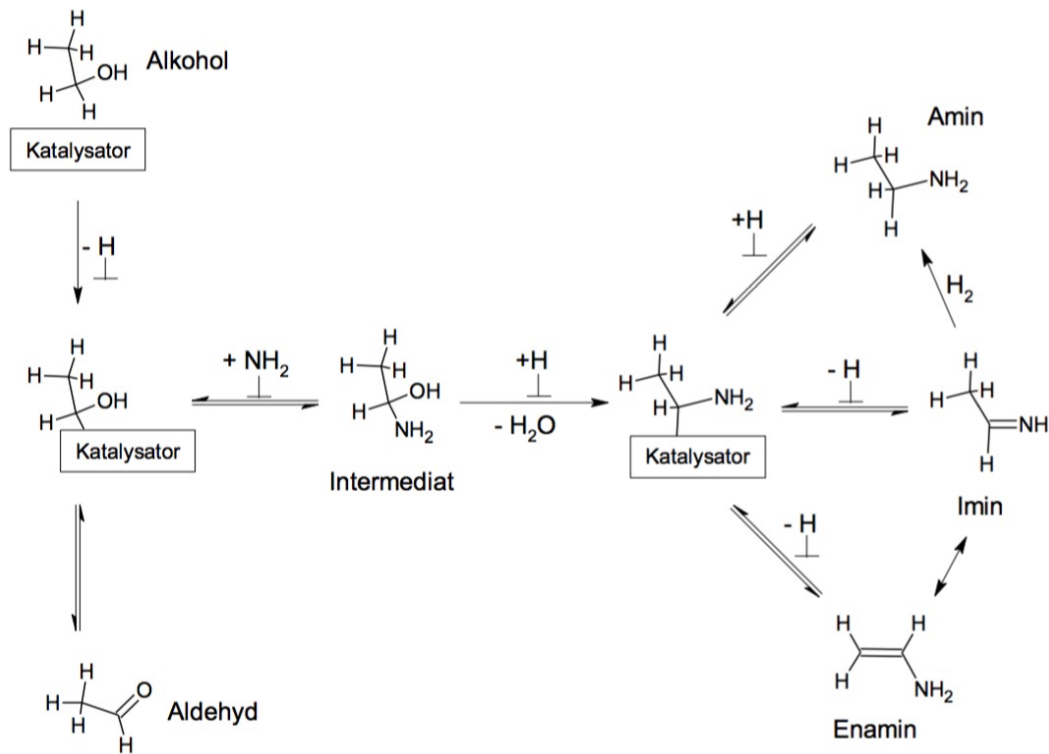


Abbildung 3: Mechanismus nach Baiker, 1983 [6] [9]

Bei dem vorgeschlagenen Mechanismus in Abbildung 3 wird der Alkohol zuerst durch α-H-Abstraktion am Katalysator aktiviert. Anschließend kommt es zur teilweisen Desorption, wodurch ein Aldehyd gebildet wird. Der adsorbierte Alkohol bildet teilweise mit einem durch Dehydration adsorbierten Ammoniakmolekül ein Aminol-Intermediat, welches desorbiert wird. Das Intermediat adsorbiert durch Abspaltung der Hydroxygruppe wieder an den Katalysator. Durch Dehydration entstehen Enamine bzw. Imine, die durch Anwesenheit von Wasserstoff zu einem Alkylamin hydrieren können. Das Intermediat kann aber auch direkt zum Alkylamin hydriert werden. Adsorbiert anstelle eines Ammoniakmoleküls ein primäres oder sekundäres Amin, können auf diesem Weg auch sekundäre bzw. tertiäre Amine gebildet werden. Allerdings wurden bisher noch keine Belege für die Bildung des Aminol-Intermediats gefunden, wofür Baiker *et. al.* [5] die geringe Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase verantwortlich machen [12] [13].

Im Jahre 1994 führten Jones *et. al.* [6] Experimente zur Hydroaminierungsreaktion mit isotoopenmarkierten Verbindungen durch. Die Aminierung von Ethanol auf Ni/SiO₂- und Co/SiO₂-Katalysatoren erfolgte unter Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 110 °C – 180 °C. Es wurden hierfür Tritium (³H), (³H)-Ammoniak, (1-³H)-Ethanol, (G-²H)-Ethanol (generell markiertes ²H-Ethanol), (1-¹³C)-Ethanol, (1-¹³C)-Ethylamin und (¹⁵N)-Ammoniak verwendet. Folgende Ergebnisse konnten festgestellt werden:

- (³H)-Ammoniak wird sowohl in inerte, als auch in Wasserstoffatmosphäre adsorbiert. Es findet jedoch kein Wasserstoffisotopenaustausch statt.
- Die α -H-Abstraktion wird durch den Isotopentausch in der Methylengruppe bei der Umsetzung von (1-³H)-Ethanol zu Ethanal in inerte Atmosphäre bewiesen. Unter Wasserstoffatmosphäre ist kein Isotopentausch und keine Ethanalbildung festzustellen.
- Bei der Aminierung von Diethylamin mit (¹⁵N)-Ammoniak in Wasserstoffatmosphäre ist weder ein Stickstoffaustausch noch eine Disproportionierung zu beobachten.
- Schafft man bei der Aminierung von nicht markiertem Ethanol und Ammoniak eine Tritiumatmosphäre, erhält man stark markierte Amine. Der Einbau von Tritium erfolgt aber erst bei hohen Umsätzen.

Aufgrund dieser Ergebnisse erstellten Jones *et. al.* einen Mechanismus (siehe Abbildung 4), bei dem der Alkohol zunächst über das Sauerstoffatom der Hydroxygruppe unter Wasserstoffabspaltung am Katalysator adsorbiert. Durch α -H-Abstraktion und anschließender Desorption ein Aldehyd gebildet. Die Anwesenheit von Wasserstoff verschiebt das Gleichgewicht aber auf die Seite des an den Katalysator adsorbierten Alkohols. Neben der α -H-Abstraktion ist nun auch eine Sauerstoffabstraktion möglich, was dem adsorbierten Alkohol ermöglicht, zweifach über das α -Kohlenstoffatom unter Wasserabspaltung am Katalysator zu binden. Anschließend reagiert der Ammoniak mit der Spezies zu einem Zwischenprodukt, was mit dem Stickstoffatom am Katalysator gebunden ist. Die Spezies steht im Gleichgewicht zum Amin und Enamin. Letzteres wird aber durch die Anwesenheit von Wasserstoff zum Amin hydriert. Außerdem unterdrückt der Wasserstoff im Allgemeinen die Enaminbildung, was das Gleichgewicht auf die Seite der stickstoffgebundenen Spezies verschiebt [11] [12].

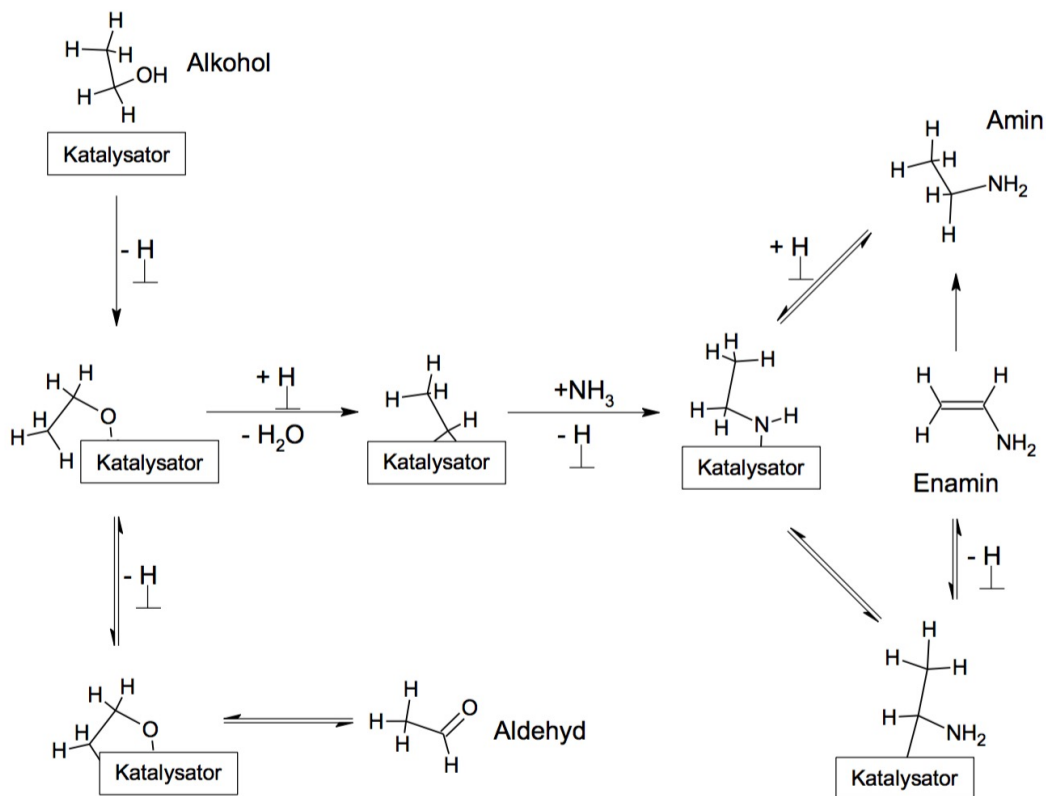


Abbildung 4: Mechanismus nach Jones et. al. [11], 1994 [6]

Die Bildung von höher alkylierten Aminen ist wie beim Baiker-Mechanismus konsekutiv. Der Jones-Mechanismus versagt aber bei der Bildung von tertiären Aminen, aufgrund der stickstoffgebundenen Spezies. Zur Überprüfung der beiden von Baiker *et. al.* [5] und Jones *et. al.* [6] aufgestellten Mechanismen plausibel klingen, führten Cheng *et. al.* [7] im Jahre 2002 Berechnungen mit Hilfe der *ab initio* Dichtefunktionaltheorie (DFT²) durch, welche zeigten, dass der Mechanismus von Baiker der plausiblere ist, in realen Systemen aber beide Mechanismen gleichzeitig ablaufen können.

2.1.4.1 Nebenreaktionen

Neben der gewünschten Aminierung können zusätzlich unerwünschte Reaktionen ablaufen [11] [12]:

- Fragmentierung der Amine durch Hydrogenolyse
- Etherentstehung durch Dehydratation vom Alkohol
- Reduktion und Dehydratation des Alkohols zu Aldehyden
- Disproportionierung der Amine
- Reduktion der Amine zu Enaminen und Iminen

2.1.4.2 Einflussparameter

2.1.4.2.1 Temperatur

Betrachtet man die Standardreaktionsenthalpien und die freien Standardreaktionsenthalpien, so wird deutlich, dass die Bildung der Amine thermodynamisch begünstigt sind. Die Bildungsreaktion der höher alkylierten Amine sind jedoch stärker exotherm und exergonisch.

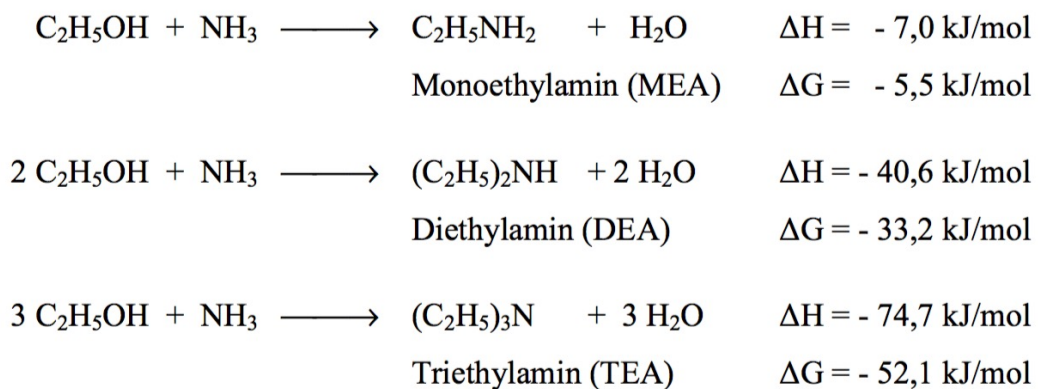


Abbildung 5: Standardreaktionsenthalpien und freie Standardreaktionsenthalpien [7]

Daraus folgt, dass bei steigender Temperatur die Bildung von Monoethylamin begünstigt wird und die Selektivität von Di- und Triethylamin bei niedrigeren Temperaturen höher ist. Die optimale Temperatur für die Hydroaminierung liegt zwischen 140 und 225°C [8]. Unterhalb von 140°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering und oberhalb von 225°C steigt die Bildung von Nebenprodukten, was die Aminselektivität senkt.

2.1.4.2.2 Wasserstoff

Wasserstoff hat, obwohl er aus stöchiometrischer Sicht nicht notwendig ist, einen starken Einfluss auf die Produktselektivität. Untersuchungen der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase von Sewell *et. al.* [14] haben gezeigt, dass die Produktselektivität und der Umsatz von höher alkylierten Aminen mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zunehmen.

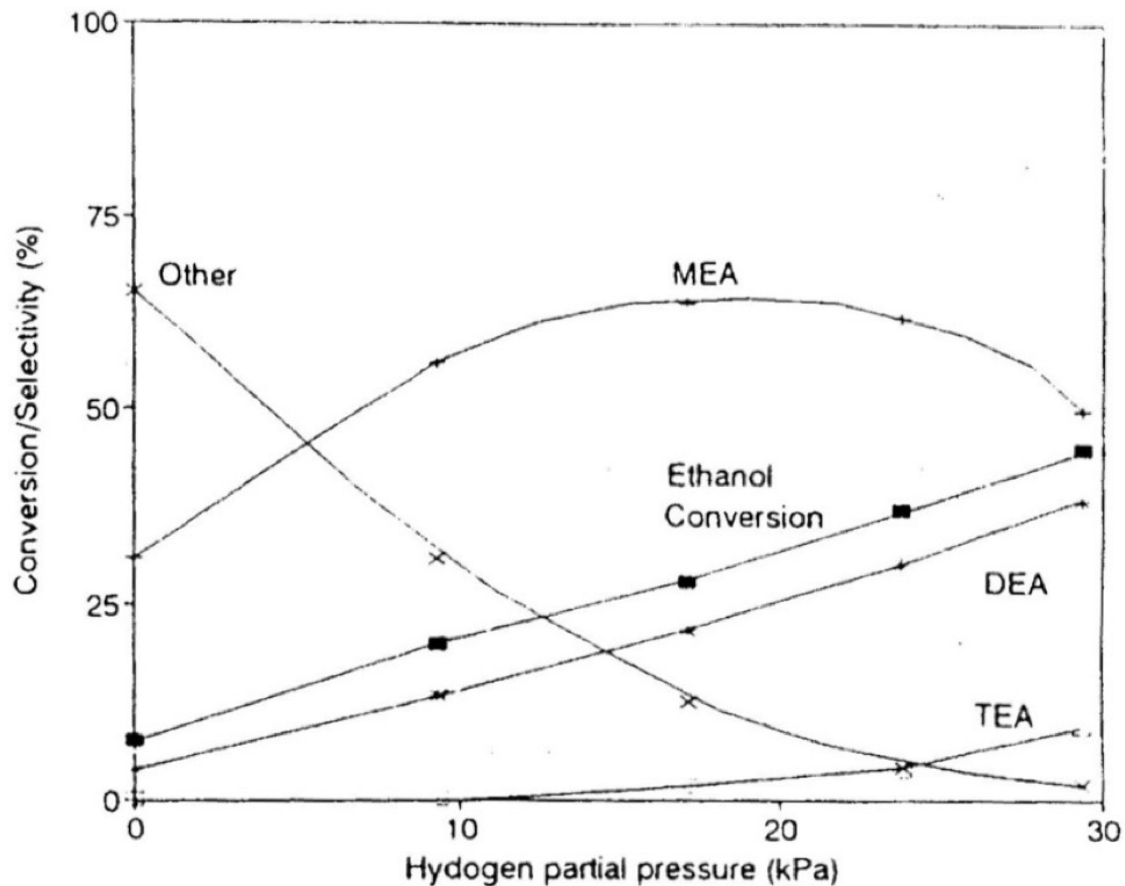


Abbildung 6: Einfluss des Wasserstoffpartialdrucks der Hydroaminierung von Ethanol in der Gasphase [13]
(Co/SiO₂; T=180°C; EtOH:NH₃ = 1:2)

Dies ist zudem noch ein Hinweis darauf, dass die Amine konsekutiv, über Zwischenstufen, die hydriert werden müssen, gebildet werden. Mehr Wasserstoff führt zu einer schnelleren Hydrierung der Zwischenstufen, was die Bildung höher alkylierter Amine begünstigt. Sinkt der Wasserstoffpartialdruck in der Gasphase, so sinkt auch der Ethanolumsatz. Ist der Wasserstoffpartialdruck gleich Null, also gar kein Wasserstoff vorhanden, werden trotzdem Mono- und Diethylamin gebildet [11] [12].

2.2 Katalysatorwahl

Für die Aminierung von Alkoholen eignen sich prinzipiell zwei Arten von Katalysatoren: Zeolithe für kurzkettige Amine, wie Methylamin und Metallkatalysatoren für langkettige Amine [15].

Als katalytisch aktiv werden unter Anderem Antimon, Chrom, Iridium, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Natrium, Nickel, Palladium, Rhenium und Ruthenium [16]. Diese Katalysatoren versprechen Umsätze bis zu 100%, Selektivitäten bis zu 97% und werden zur Herstellung von Aminen im Bereich C_2 bis C_{25} eingesetzt. Laut Baiker und Richarz [17] eignen sich Kupfer, Nickel und Kobalt für industrielle Anwendungen am besten. Sie untersuchten mit gleichbleibenden Bedingungen die Aminierung von Dodecanol mit Dimethylamin an verschiedenen Katalysatoren. Es stellte sich heraus, dass geträgertes Kupfer für die Aminierung die beste Aktivität und Selektivität aufweist. Geträgertes Kobalt besitzt eine gute Selektivität, aber keine hohe Aktivität, während geträgertes Nickel keine gute Selektivität, aber dafür eine gute Aktivität aufweist. Die anderen Metalle, wie Palladium, Platin, Rhodium und Ruthenium, lieferten keine ausreichenden Ergebnisse. Kupfer weist eine niedrige Tendenz zur C-C-Spaltung auf, was als Grund für die hohe Aktivität und Selektivität im Vergleich zu den anderen vorgeschlagen wird [17].

2.2.1 Katalysatordeaktivierung

Katalysatoren haben allgemein eine sehr unterschiedliche Lebenszeit, die sich von wenigen Sekunden bis hin zu mehreren Jahren erstrecken kann. Um die Aktivität eines Katalysators möglichst lange zu erhalten, ist es notwendig den Deaktivierungsprozess so lange wie möglich zu verhindern [18]. In Abbildung 7 ist das Deaktivierungsverhalten in Abhängigkeit der Zeit dargestellt.

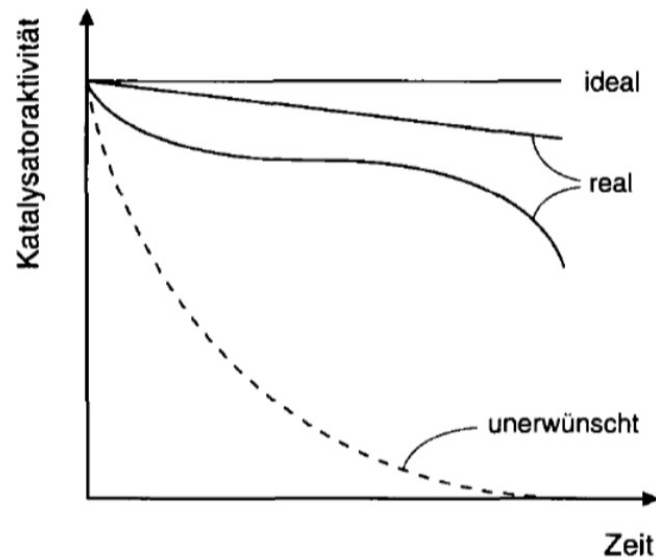


Abbildung 7: Katalysatordeaktivierung nach der Zeit [17]

Die an geträgerten Metalkatalysatoren auftretenden Deaktivierungsprozesse sind irreversible Adsorptionen von Nebenprodukten, Sinterung und Reaktionen zwischen dem Katalysatormetall und adsorbierten Verbindungen. Einige dieser Deaktivierungsprozesse lassen sich laut Baiker [19] durch die Anwesenheit von Wasserstoff verhindern.

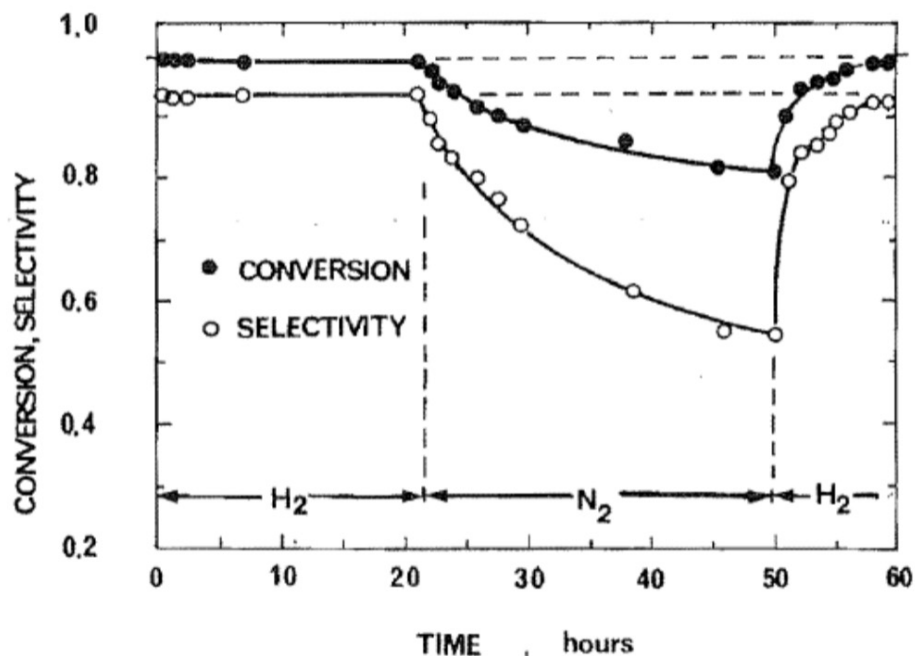


Abbildung 8: Wasserstoffeinfluss auf den Umsatz und die Selektivität bei der Aminierung von 1-Dodecanol mit Dimethylamin bei 237°C an Cu/Al₂O₃ [18]

Bei der Anwesenheit von Wasserstoff sind sowohl Umsatz, als auch Selektivität konstant. Wird von Wasserstoff mit auf Stickstoff substituiert, sinken Umsatz und Selektivität. Bei erneuter Zugabe von Wasserstoff, ist eine deutliche Steigerung des Umsatzes und der Selektivität zu erkennen, was bedeutet, die beobachtete Deaktivierung ist also reversibel.

2.3 Analytische Methoden

Zur Beobachtung und Auswertung der Aminierung kommen verschiedene analytische Methoden in Frage, wie zum Beispiel die Gaschromatographie oder die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie). Bei dieser Arbeit werden die Reaktionen auf der Katalysatoroberfläche mittels IR-Spektroskopie untersucht.

2.3.1 FTIR

Die Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) ist eine spezielle Form der Infrarotspektroskopie. Hierbei wird das Spektrum nicht durch schrittweise Änderung der Wellenlängen aufgenommen, sondern durch Fouriertransformation eines gemessenen Interferogramms ein IR-Spektrum berechnet. Anstelle eines Monochromators im dispersiv arbeitenden Spektrometer, wird ein Interferometer als optische Einheit verwendet. Als Vorlage für die am häufigsten verwendeten Interferometer dient der Michelson-Interferometer [20].

2.3.1.1 Funktionsprinzip des FTIR-Spektrometers

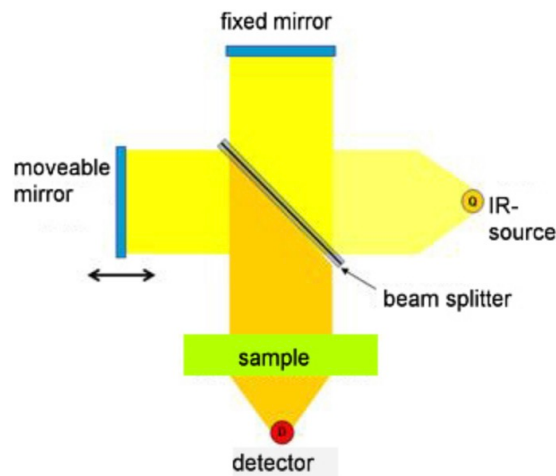


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers

Der Michelson-Interferometer besteht aus einem Strahlteiler, einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel und einem Detektor. Der Strahlteiler lässt einen Teil der Infrarot-Strahlung passieren und reflektiert einen weiteren Teil. Der reflektierte Strahlungsteil trifft auf den feststehenden Spiegel und wird zurückreflektiert. Auf den beweglichen Spiegel trifft der durchgelassene Strahlungsteil und wird ebenfalls zurückreflektiert. Anschließend treffen beide Strahlenteile wieder auf den Strahlteiler. Der vom feststehenden Spiegel reflektierte Teil wird nun in Richtung Detektor durchgelassen und der vom beweglichen Spiegel reflektierte Teil wird in Richtung Detektor reflektiert. Die beiden Strahlenteile überlagern sich auf dem Weg zum Detektor. Diese Überlagerung nennt man auch Interferenz, die vom Abstand des beweglichen Spiegels zum Strahlteiler abhängt [20].

Auf dem Weg zum Detektor passieren die beiden Strahlenteile die Probe und werden entsprechend der Probenzusammensetzung und deren Eigenschaften charakteristisch absorbiert. Das ankommende Infrarotstrahlung wird vom Detektor als Interferogramm aufgezeichnet und in elektrische Signale umgewandelt.

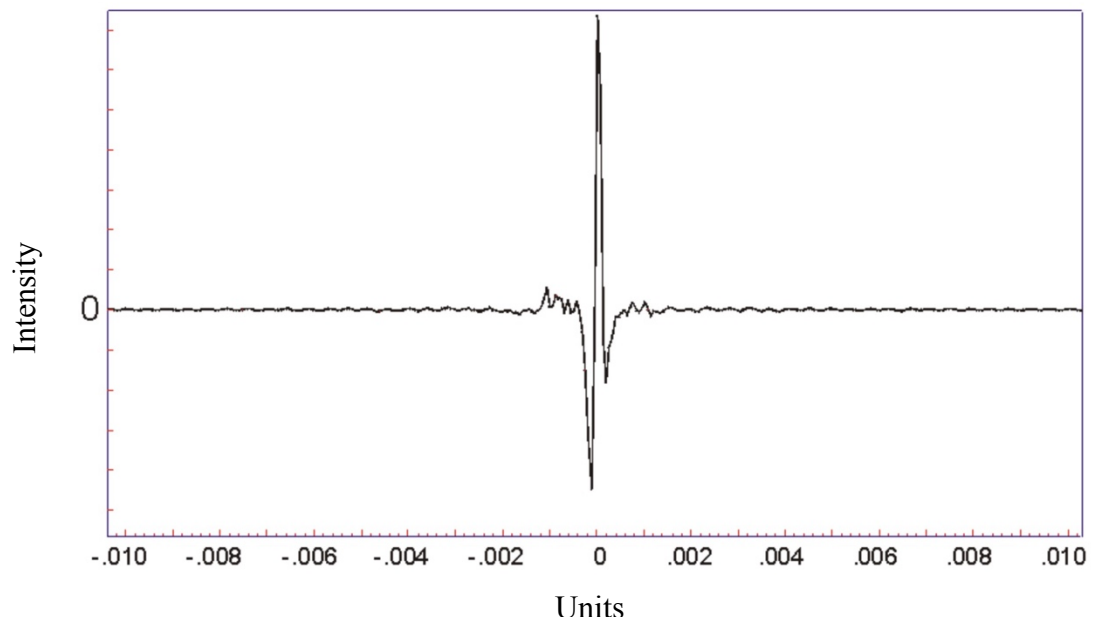


Abbildung 10: Interferogramm einer Backgroundaufnahme

Anschließend wird die im Interferogramm aufsummierte Frequenzinformation mit Hilfe der Fouriertransformation über einen Computer in Einzelfrequenzen zerlegt und so ein Spektrum erzeugt [21].

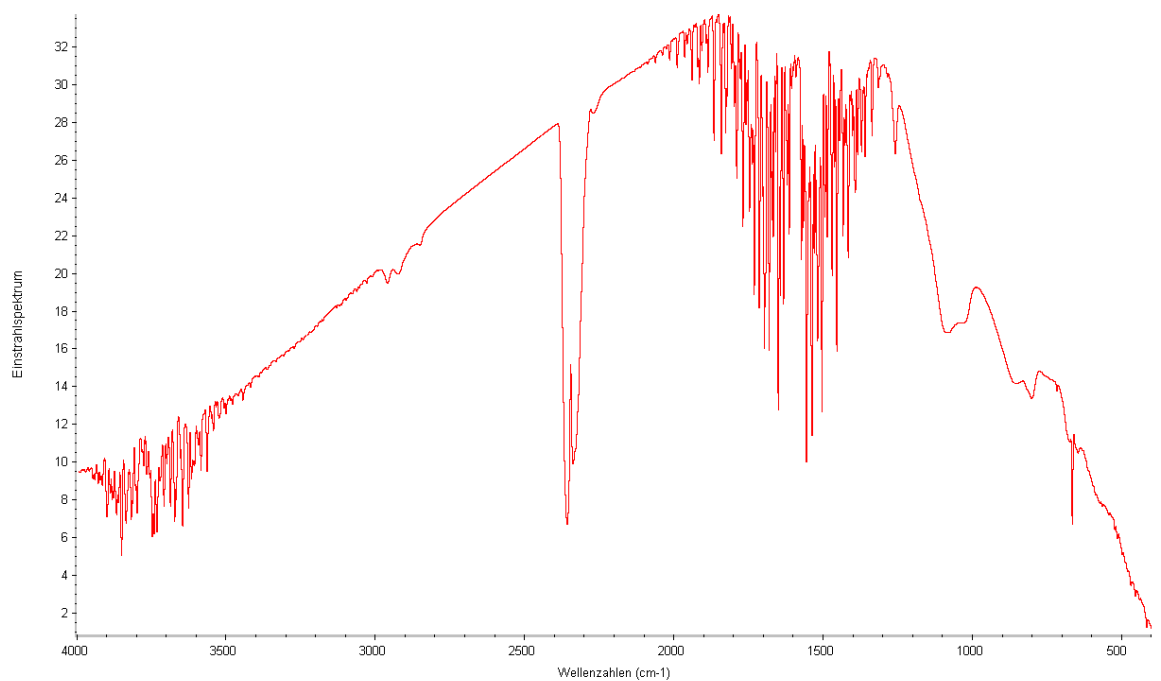


Abbildung 11: Background-Aufnahme

2.3.2 DRIFTS

Bei der diffusen Reflexions-Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie wird, wie der Name schon sagt, die diffuse Reflexion einer Probe gemessen. Proben mit einer rauen Oberfläche reflektieren diffus, was bedeutet, dass die auftreffende Strahlung mehrfach gestreut wird.

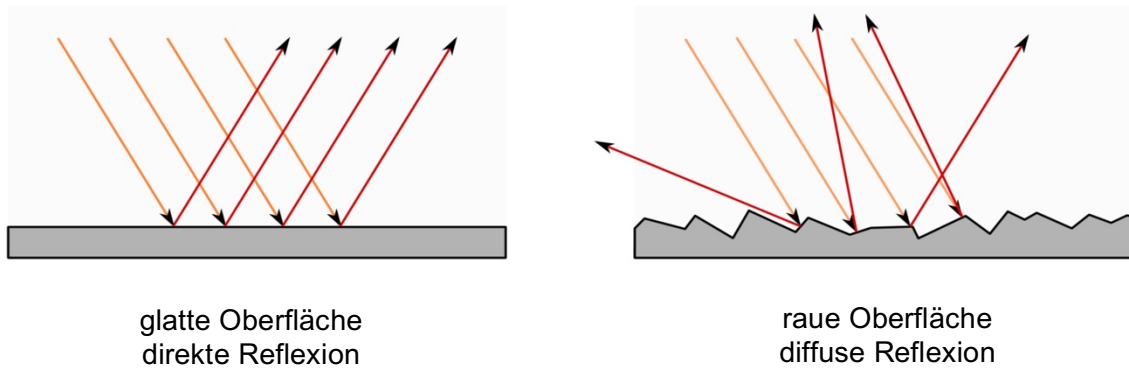


Abbildung 12: Vergleich - direkte und diffuse Reflexion

Die diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie bietet einen Vorteil gegenüber einer herkömmlichen Transmissionsmessung. Und zwar können mit dieser Methode stark streuende Proben, wie zum Beispiel Textilien oder Lackschichten gemessen werden. Pulver, wie zum Beispiel Katalysatoren, können fast ohne Präparation oder direkt ohne Präparation gemessen werden, was so die Reaktionsbedingungen nicht beeinträchtigt. Der Nachteil ist allerdings, dass die Qualität der Aufnahmen etwas schlechter ist, als bei anderen Messungen.

Die exakte quantitative Auswertung ist hier leider nicht möglich, weshalb auf semiquantitative Methoden zurückgegriffen werden muss. Die am häufigsten verwendete Methode ist die auf der Kubelka-Munk-Theorie basierenden. Sie stellt einen direkten Zusammenhang zwischen Absorption und diffuser Reflexion her [22]:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{2.302\varepsilon c}{S} \quad [23]$$

mit

R'_{∞} – relatives Reflexionsvermögen einer optisch unendlich dicken Probe

K – Absorptionsmodul der Probe

S – Streumodul der Probe

ε – Absorptionskoeffizient des Analyten

c – Konzentration des Analyten

Die Gleichung hat nur Gültigkeit bei geringer Absorption und optisch unendlich dicken Proben [22].

3. Experimenteller Teil

Im nachfolgenden Kapitel folgt die Beschreibung der Messungen, zur Überprüfung der in Kapitel 2 vorgeschlagenen Mechanismen. Zunächst die Katalysatorwahl, dann die Messung der Aminierung und anschließend die Adsorption und Desorption der Edukte beziehungsweise Produkte. Für die Messung der Aminierung wird eine spezielle DRIFTS-Zelle verwendet (siehe Abbildung 13).

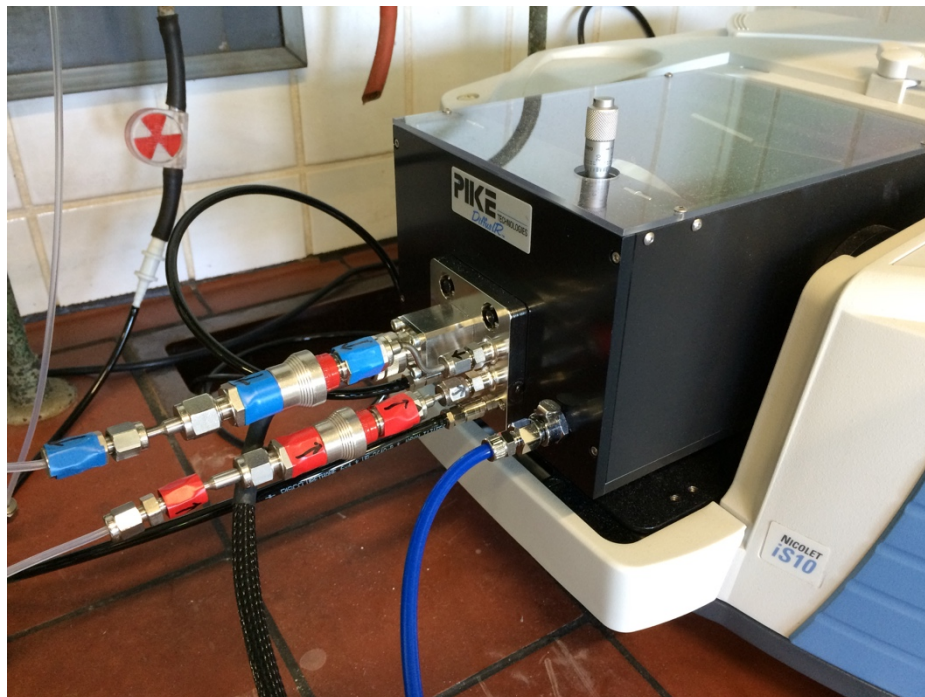


Abbildung 13: DRIFTS-Zelle

3.2 Katalysatorwahl

Für die Aminierung wird zuerst ein kommerzieller Katalysator der Firma Strem Chemicals, Inc. verwendet. Zur Auswahl standen ein kommerzieller siliziumgeträgerter Nickelkatalysator [1], ein aktivkohlegeträgerter [24] und ein siliziumdioxidgeträgerter Palladiumkatalysator [25]. Die Entscheidung fiel auf den Nickelkatalysator, da Nickel, laut Baiker und Richarz [17], besserer Ergebnisse für die Aminierung erzielt, als Palladium.

3.3 Aminierung in der DRIFTS-Zelle

In dieser Arbeit wird die Aminierung von Ethanol ausschließlich in der Gasphase untersucht, weswegen man Ethanol zunächst in einer Waschflasche mit Stickstoff durchspülen muss, damit der Stickstoffstrom mit Ethanol beladen werden kann. Der Stickstoffstrom wird konstant auf 9 l/h eingestellt. Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, kann der Stickstoff mittels Tauchrohr durch den Ethanol strömen und wird so beladen.

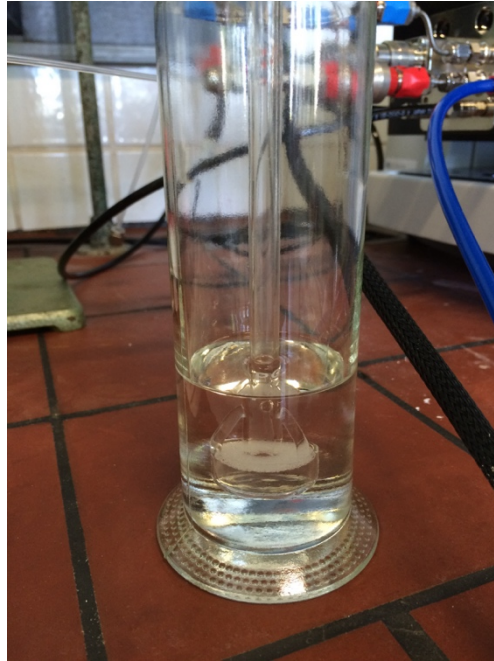


Abbildung 14: Waschflasche mit Ethanol

Ammoniak ist gasförmig, wodurch der Katalysator direkt begast werden kann. Der Ammoniakstrom wird konstant auf 6 l/h eingestellt.

Die Untersuchung in der Gasphase bringt den Vorteil mit sich, dass die Aminierung direkt in Messzelle ohne zusätzlichen Reaktor ablaufen kann.

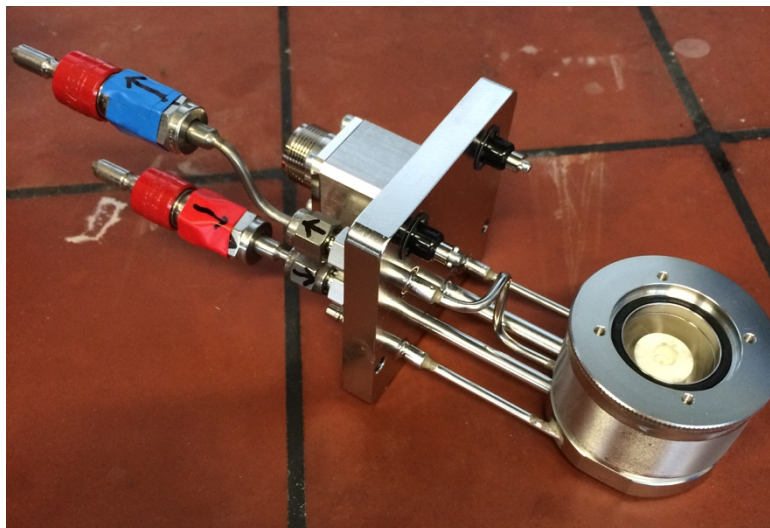
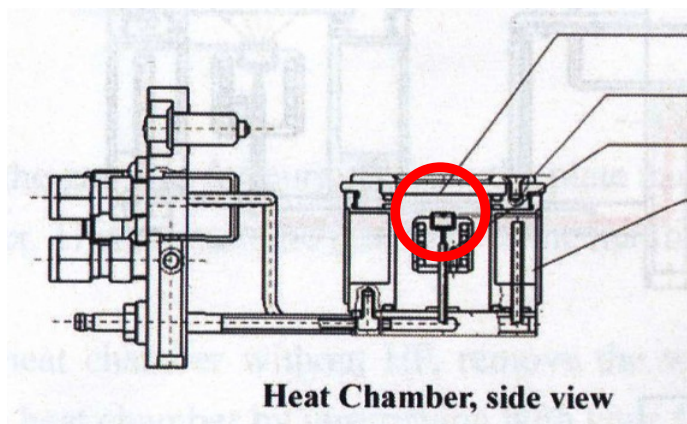


Abbildung 15: Messzelle mit Anschlüssen

Der Katalysator wird in die Messzelle eingebracht und mit den zu untersuchenden gasförmigen Komponenten überströmt. Bei der Messung wird der Katalysator als "Background" betrachtet auf dessen Oberfläche die stattfindenden Reaktionen untersucht werden können.



Window or dome
Window, dome retainer
Heater
Heat chamber housing

Abbildung 16: Seitenansicht der Messzelle

Die Messzelle besteht aus dem Gehäuse und den Anschlüssen für Gas, Kühlmedium und Temperaturregelung (in Abbildung 16 links zu sehen). Der Katalysator kann in einem kleinen Probenteller in der in Abbildung 16 rot markierten Vorkehrung im Gehäuse platziert werden. Die Messzelle wird mit einem Metallring verschlossen, welcher ein für Infrarotstrahlung durchlässiges Fenster aus KBr enthält (siehe Abbildung 17).



Abbildung 17: Messzelle mit KBr-Glas und Verschlussring

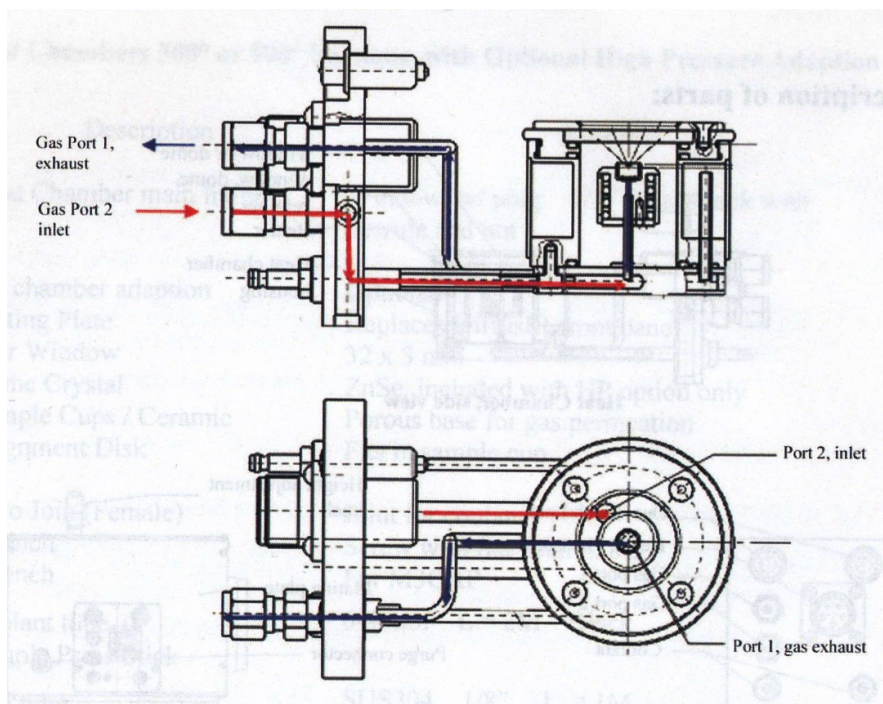


Abbildung 18: Ein- und Auslass des Gasstroms

Das Gas strömt durch den zweiten Anschluss von unten in das Gehäuse. Austreten kann das Gas durch den ersten Anschluss, indem es den Probenhalter durchströmt, wie in der folgenden Abbildung detaillierter dargestellt ist.

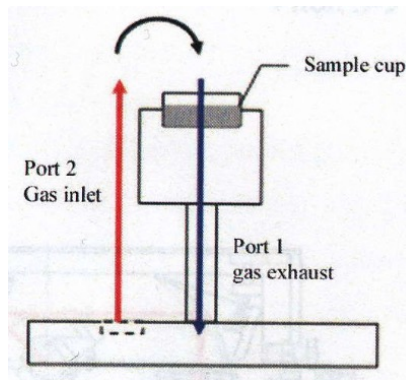


Abbildung 19: detaillierte Ansicht der Gasstromrichtung

Durch diese Gasstromrichtung, wird gewährleistet, dass der Katalysator im Sample Cup bleibt, er wird praktisch durch das Gas in den Behälter gedrückt. Würde der Gasstrom andersherum fließen, würde der Katalysator aus dem Behälter ausgetragen werden.

3.4 Adsorption und Desorption

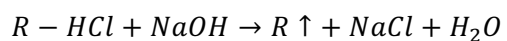
Der Katalysator mit den jeweiligen Edukten (Ethanol und Ammoniak) und Produkten (Mono-, Di- und Triethylamin) begast. Als Vergleich wird außerdem noch Ethanolamin verwendet, da es wie Ethanol eine gebundene OH-Gruppe besitzt und damit herausgefunden werden soll, ob die Bindung über die OH-Gruppe oder den Stickstoff stattfindet. Anschließend wird mit Stickstoff gespült, um festzustellen, ob und wie stark die einzelnen Stoffe am Katalysator adsorbiert haben oder nicht. Die Menge der adsorbierten Verbindungen korreliert mit der Stärke der Signale. Durch Messungen bei steigenden Temperaturen, werden Desorptionsvorgänge nachweisbar. Wenn die Signale nach längerem Spülen mit Stickstoff nicht verschwunden sind, wird die Temperatur gleichmäßig erhöht, um zu sehen, bei welcher Temperatur die Signale verschwinden. Die Temperaturerhöhung wurde hier in 25 °C-Schritten von 25 °C – 500 °C durchgeführt.

Die beiden Stoffe Monoethylamin und Ethanolamin liegen, nicht wie die anderen Stoffe, als Hydrochloride in kristalliner Form vor, was eine Freisetzung der eigentlich gewünschten Stoffe erforderte. Da es sich um Hydrochloride handelt, konnten die Stoffe durch Zugabe einer Lauge freigesetzt werden. In Abbildung 20 ist die Apparatur zur Freisetzung zu sehen. Der Zweihalskolben unten wird mit den jeweiligen Chloriden befüllt. Von oben wird durch einen Tropftrichter Natronlauge auf die Chloride getropft.



Abbildung 20: Apparatur zur Freisetzung der Chloride

Dadurch entsteht unter Bildung von Natriumchlorid das leichtflüchtige freie Amin und Wasser.



Für Untersuchungen in der DRIFTS-Zelle ist Wasser allerdings nicht erwünscht, da es das KBr-Glas in der Messzelle angreifen würde, weswegen eine Trocknung durch ein, mit Kaliumhydroxid-Plättchen befülltes Rohr, nachgeschaltet wird.

4. Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel sind die Ergebnisse der in Kapitel 3 besprochenen Versuche dargestellt. Für alle Versuche wurde der Probenhalter komplett befüllt, was ungefähr einer Menge von 50mg entsprach. Aufgrund der Empfindlichkeit der Stoffe und da die Substanzmenge keine direkte Auswirkung auf die Ergebnisse der Messungen zeigt nicht direkt relevant war, wurde die Katalysatormenge nicht für jeden Versuch bestimmt.

4.1 Katalysator

Der Katalysator ist sowohl bei der Aminierung, als auch bei der Adsorption bzw. Desorption beteiligt, weswegen zuerst die Spektren des Katalysators bei Temperaturen von 25-500°C in 25°C-Schritten unter Stickstoffatmosphäre gemessen werden. Diese werden später als „Referenzspektren“ bei der Aminierung und der Adsorption bzw. Desorption verwendet.

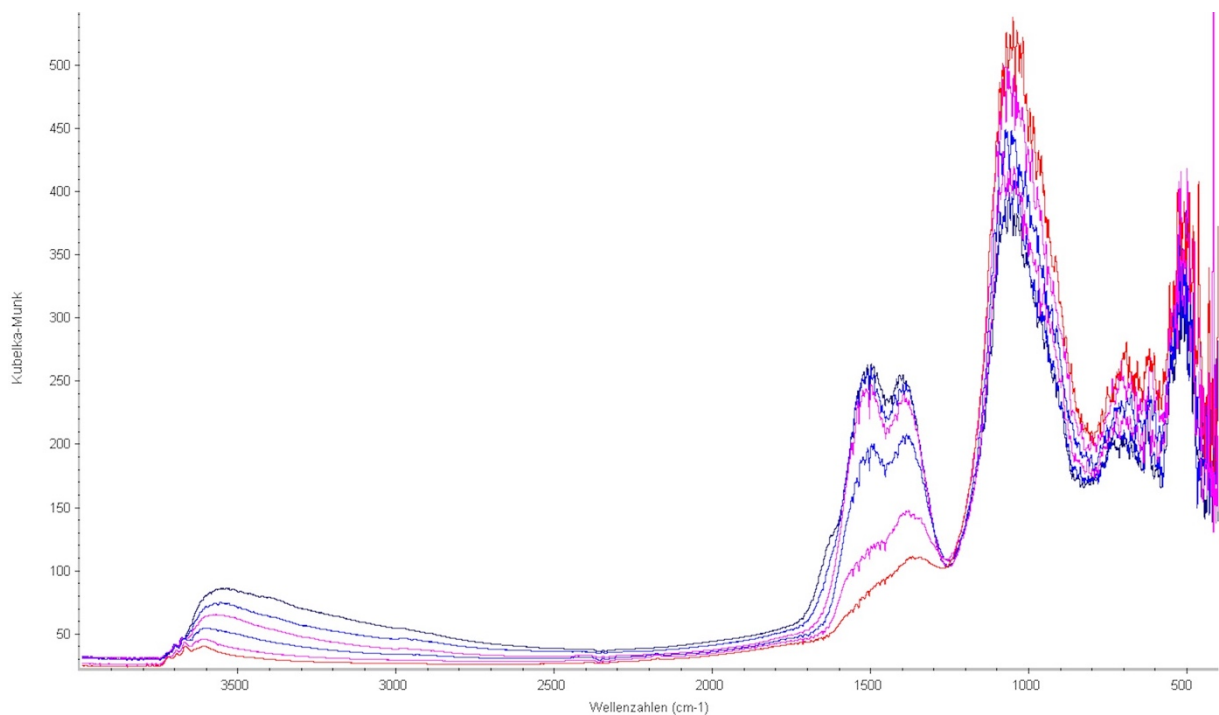


Abbildung 21: Spektren des Nickelkatalysators bei den Temperaturen 25,100,200,300,400 und 500°C unter Stickstoffatmosphäre, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun-500°C

Deutlich zu erkennen ist, dass die Spektren im Bereich um 3550 cm⁻¹ mit steigender Temperatur immer weiter abflachen. Die Schulter bei 1700 cm⁻¹ 1600 cm⁻¹ ist bei 25 °C und 50 °C noch vorhanden, verschwindet aber ab 100 °C. Die zwei Signale bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹ sind bis 200 °C noch deutlich ausgeprägt, verlieren aber dann ihre Kontur. Bei 500 °C wird aus den zwei Signalen ein breites Signal. Bei 1066 cm⁻¹ tritt das größte Signal auf, der auf Siliziumdioxid zurückzuführen ist [26].

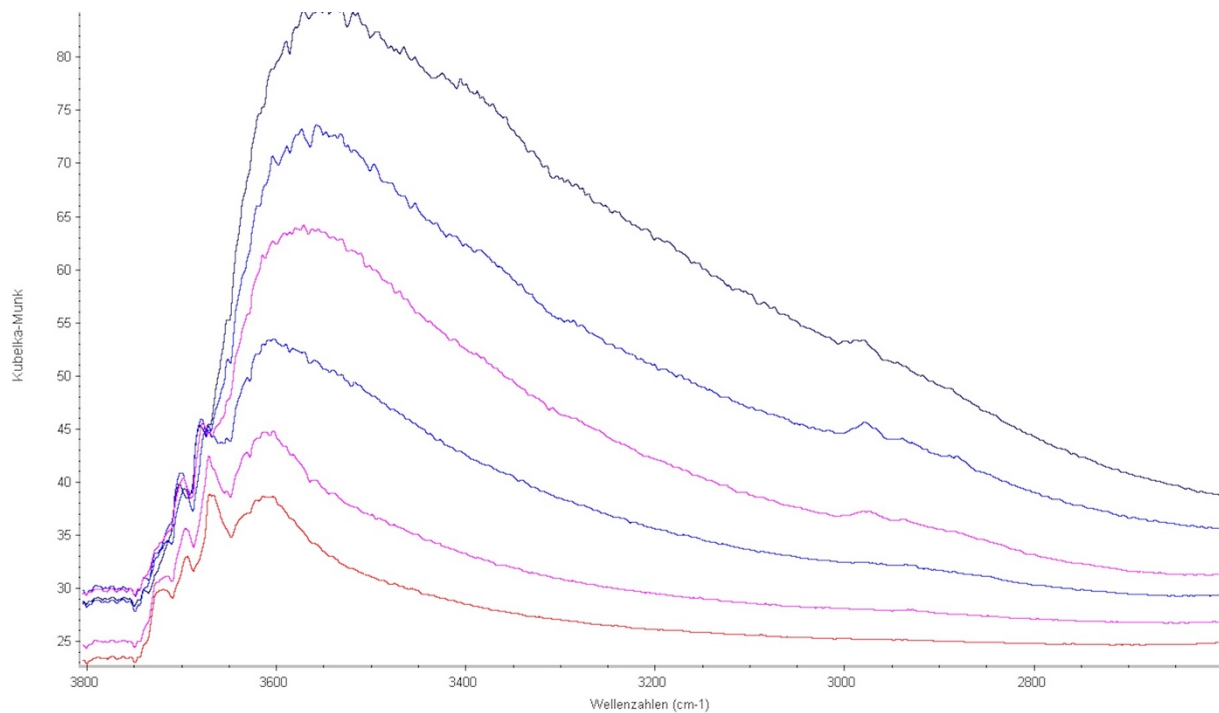


Abbildung 22: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun-500°C

Hier in Abbildung 22 im Bereich 3800 cm⁻¹ bis 2600 cm⁻¹ erkennt man, dass die Signalhöhe fast gleichmäßig mit zunehmender Temperatur abnimmt. Aus dem breiten Signal bei 3550 cm⁻¹ wird ein spitzes zulaufendes definiertes Signal, beginnend ab 300 °C. Hierbei handelt es sich entweder um OH- oder NH-Wellenschwingungen [26] [27]. Durch Vergrößerung wird ein kleines Signal bei 2981 cm⁻¹ sichtbar, welcher aber bereits bei 100 °C abflacht und ab 300 °C komplett verschwunden ist. Außerdem werden zwischen 3750 cm⁻¹ und 3650 cm⁻¹ mehrere kleine Signale sichtbar.

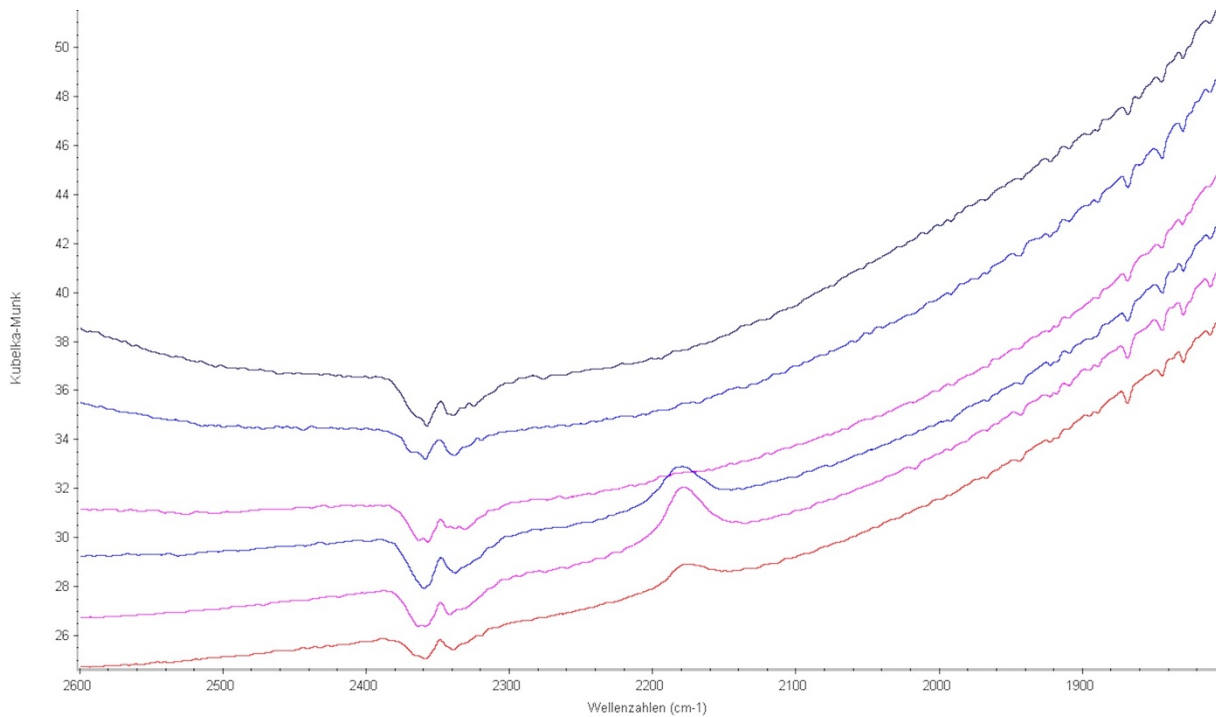


Abbildung 23: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun-500°C

Bei Vergrößerung des Bereichs 2600 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ in Abbildung 23 wird ein negativer Ausschlag bei 2350 cm⁻¹ sichtbar, der auch bei steigenden Temperaturen auftritt. Es handelt sich um atmosphärische Kohlenstoffdioxid [26]. Ab 300 °C wird ein kleines Signal bei 2184 cm⁻¹ erkennbar, der bei 400 °C sein Maximum erreicht und bei 500 °C wieder kleiner wird. Es handelt sich wahrscheinlich um Valenzschwingungen einer Dreifachbindung [29]. Die Abnahme der Kurvenhöhe mit der Temperatur ist auch hier wieder deutlich erkennbar.

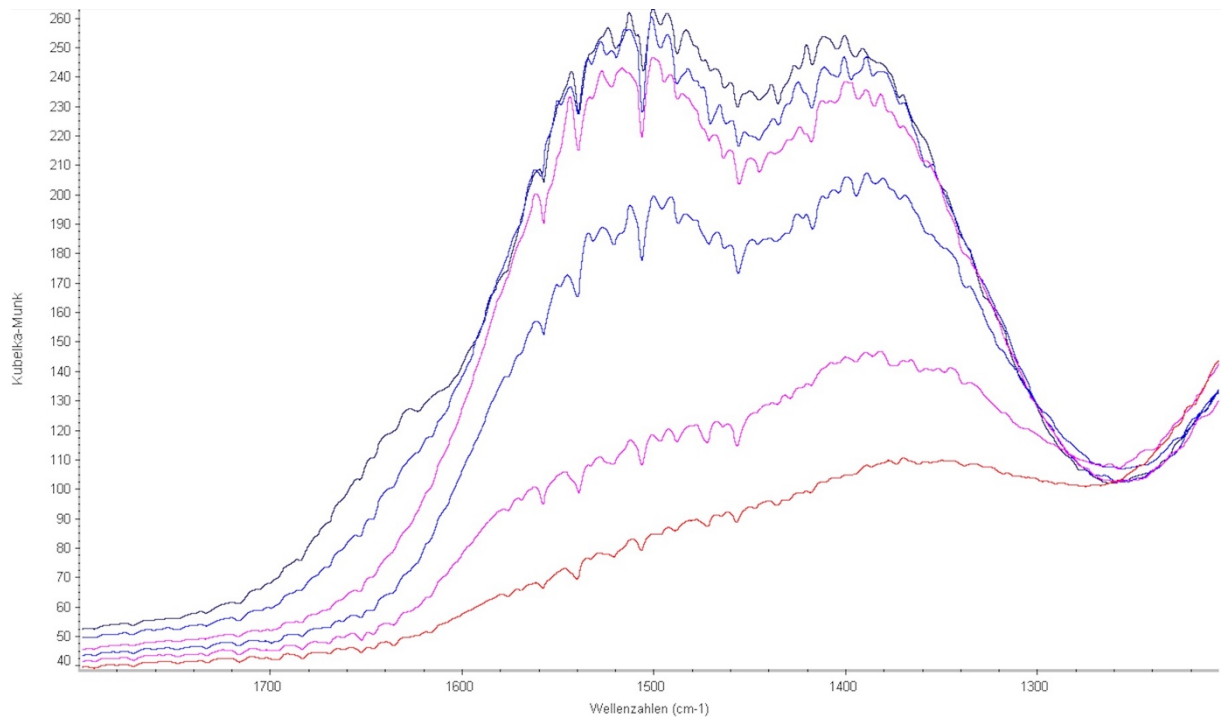


Abbildung 24: Spektren des Nickelkatalysators im Bereich 1800-1200cm⁻¹, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, blau-300°C, violett-400°C, braun-500°C

Im Bereich 1800 cm⁻¹ bis 1200 cm⁻¹ wird erkennbar, dass die Schulter bei 1700 cm⁻¹ bis 1600 cm⁻¹ ab 100 °C bereits abflacht und ab 200 °C ganz verschwindet. Die zwei Signale bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹ sind bis 200 °C deutlich ausgeprägt und fast gleich hoch. Dabei handelt es sich um OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen [30] [27]. Erst bei 300 °C nimmt sowohl die Höhe, als auch die Ausprägung der Signale deutlich ab. Ab 500 °C wird aus den zwei Signalen ein breites flaches Signal.

4.2 Ethanol

Ethanol ist eines der Edukte bei der Aminierung, weswegen auch die Spektren bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden, um diese später mit den Spektren der Aminierungsreaktion vergleichen zu können. Ethanol wird in einer Waschflasche mit einem konstanten Stickstoffstrom von 9 l/h durchströmt, wodurch der Stickstoffstrom mit Ethanol beladen wird. Nach der Beladung des Katalysators wird wieder die Messzelle mit reinem Stickstoff gespült um nicht adsorbierten Ethanol zu entfernen. Es wird dann untersucht, ob weiterhin charakteristische Signale auftreten welche auf eine Adsorption hindeuten. Verschwinden Signale von adsorbierten Komponenten ist von einer Desorption oder beim Auftreten neuer Signale von Reaktionen auszugehen.

Die Temperatur solange in 25 °C-Schritten erhöht, bis kein Ethanol mehr im Spektrum vorhanden ist oder die Maximaltemperatur der Messzelle von 500 °C erreicht ist.

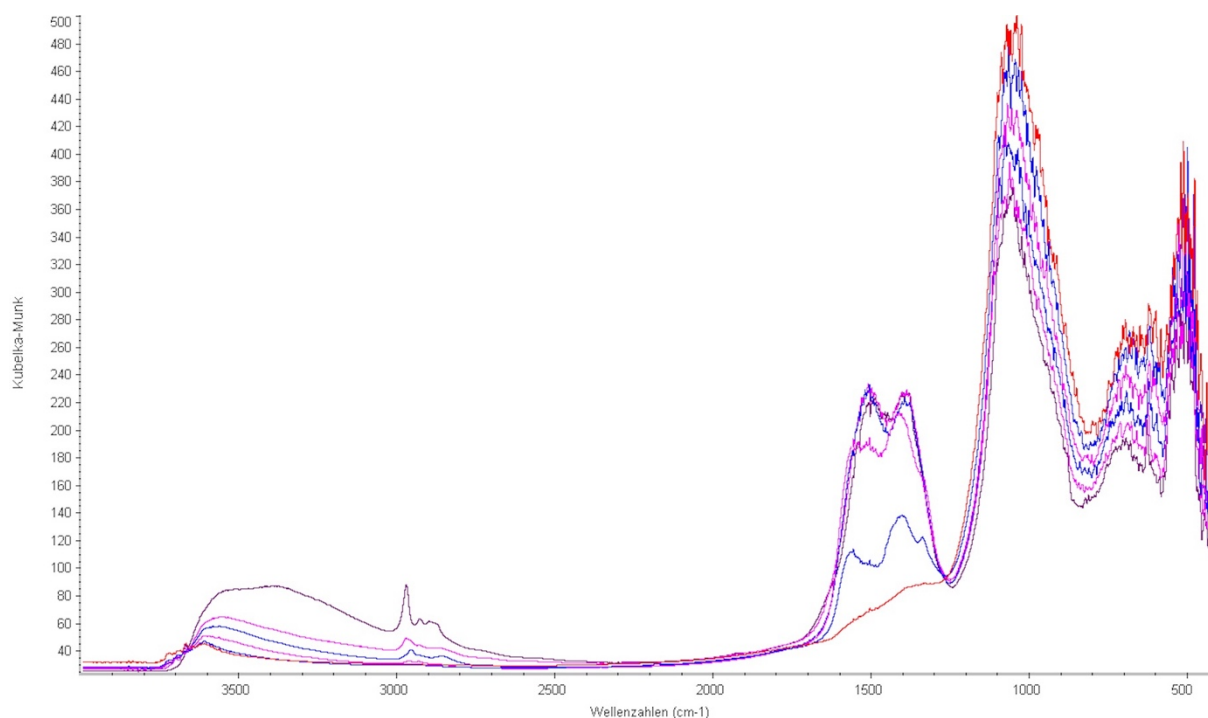


Abbildung 25: Spektren des Ethanols bei den Temperaturen 25, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

Im Allgemeinen sinkt auch hier die Intensität der Signale mit steigender Temperatur. Deutlich erkennbar im Bereich 3600 cm^{-1} bis 2500 cm^{-1} . Bei 3395 cm^{-1} und 25°C zeigt sich ein niedriges breites Signal, das aber schon ab 100°C komplett verschwindet. Dies ist wahrscheinlich eine OH-Valenzschwingung [26]. Im Bereich 3000 cm^{-1} 2800 cm^{-1} erkennt man deutlich ein hohes bei 2973 cm^{-1} , ein kleines bei 2929 cm^{-1} und ein breiteres Signal bei 2902 cm^{-1} , die alle mit zunehmender Temperatur immer kleiner werden. Hier handelt es sich um symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen [31]. Auch hier sind wieder die zwei Signale bei 1501 cm^{-1} und 1401 cm^{-1} gut erkennbar, wobei sich bei 400°C ein drittes kleines Signal bildet, der zusammen mit den beiden anderen zwei beschriebenen Signalen ab 500°C verschwindet. Das große Signal bei 1066 cm^{-1} ist auch hier wiederum erkennbar.

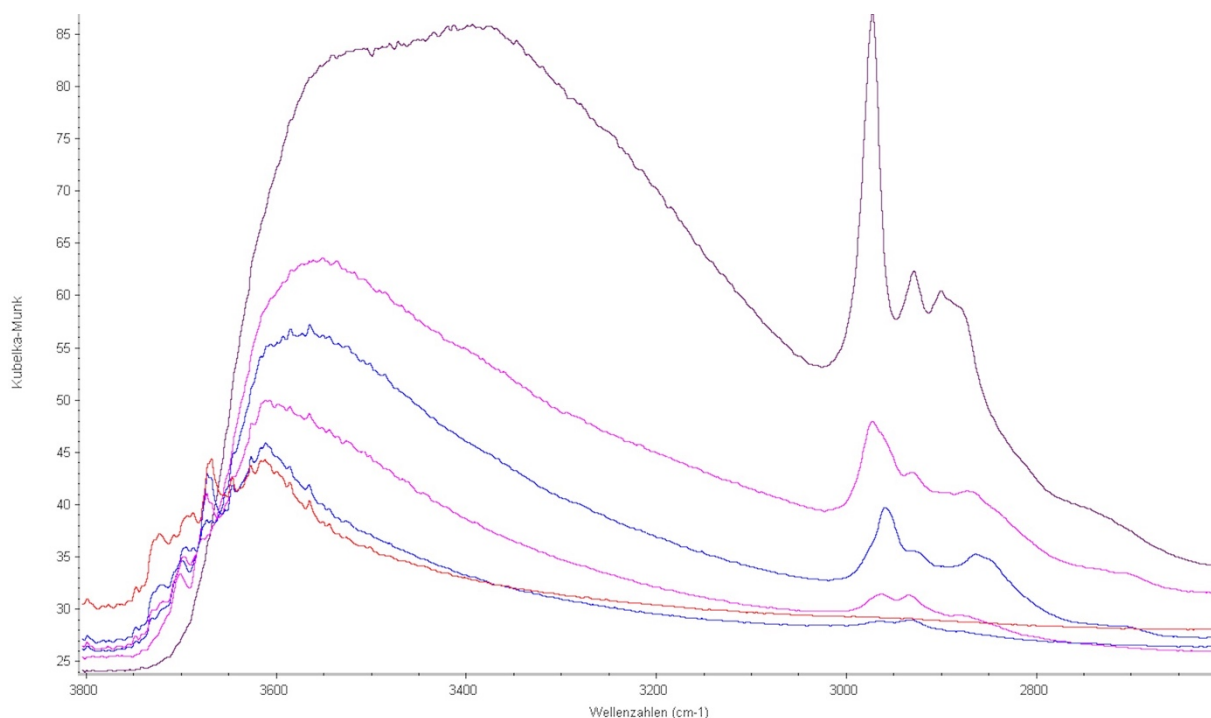


Abbildung 26: Spektren des Ethanols im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

Bei der Betrachtung des Bereichs 3800 cm⁻¹ bis 2600 cm⁻¹ in Abbildung 26 erkennt man deutlich den breiten niedrigen Peak bei 3395 cm⁻¹. Ab 100 °C haben die Spektren einen ähnlichen Verlauf wie bei dem reinen Katalysator. Im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ sind die drei Peaks jetzt besser erkennbar. Die Intensität der drei Peaks sinken mit steigender Temperatur. Die deutlich erkennbaren Konturen der Peaks verschwimmen ebenfalls mit steigender Temperatur. Ab 500 °C sind die Signale vollständig verschwunden. Weiterhin fällt auf, dass der Spektrenverlauf von 3800 cm⁻¹ bis 3650 cm⁻¹ genau entgegengesetzt dem Verlauf des Spektrums kleiner einer Wellenzahl von 3650 cm⁻¹ ist. Die Kurvenhöhe bei kleineren Wellenzahlen (kleiner 3650 cm⁻¹) mit steigender Temperatur zu.

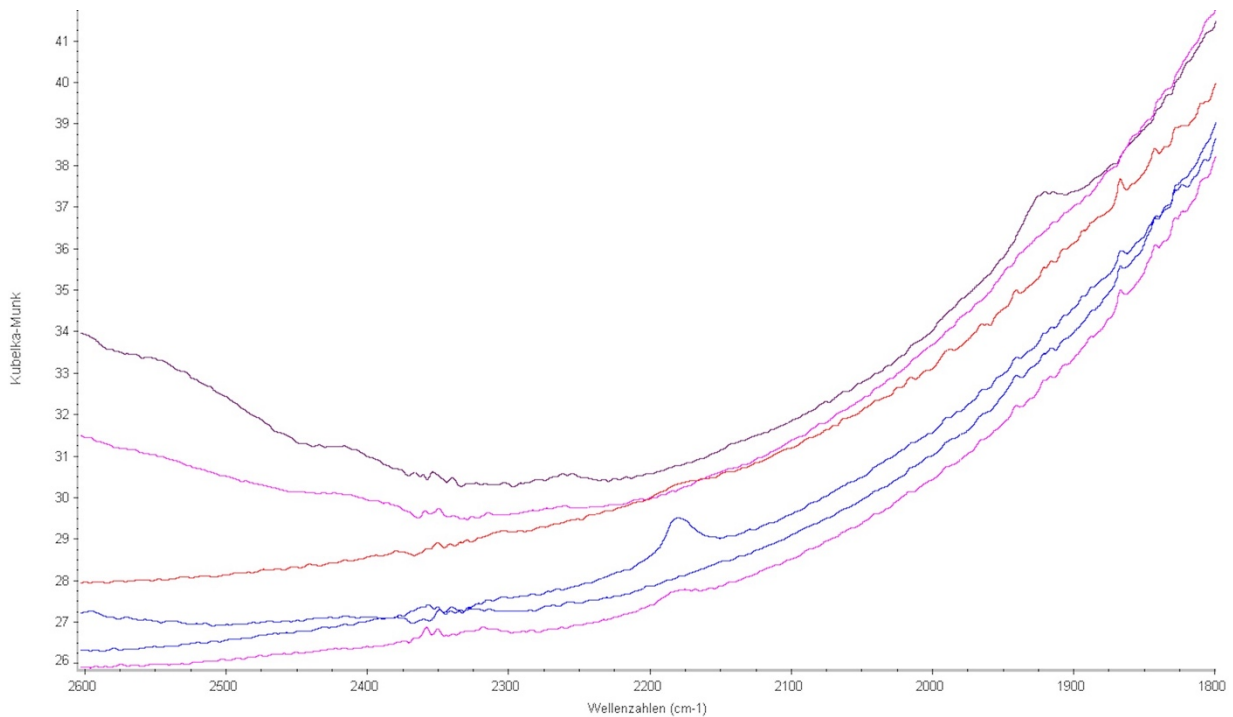


Abbildung 27: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: dunkelbraun-25°C, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

Bei Vergrößerung des Bereichs 2600 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ fallen zwei Signale auf, eines bei 2184 cm⁻¹, das sich wieder um Valenzschwingungen einer Dreifachbindung [29] handelt und eines bei 1931 cm⁻¹. Ansonsten sind bei 2350 cm⁻¹ noch mehrere winzige Ausschläge zu beobachten. Das Signal bei 2184 cm⁻¹ bildet sich bei 300 °C (untere violette Kurve) und wird bei 400 °C (obere blaue Kurve) größer. Ab 500 °C ist es verschwunden. Das zweite Signal bei 1931 cm⁻¹ ist nur bei 25 °C zu erkennen.

4.3 Ammoniak

Ammoniak, als zweites Edukt der Aminierung wird gasförmig bei einem Volumenstrom von 6l/h zugeführt. Es wird das gleiche Verfahren, wie beim Ethanol angewendet, nur die Spektren werden nicht bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, da sich Ammoniak schon nach anschließendem Spülen mit Stickstoff im Spektrum nicht mehr zu sehen ist (siehe Abbildung 28).

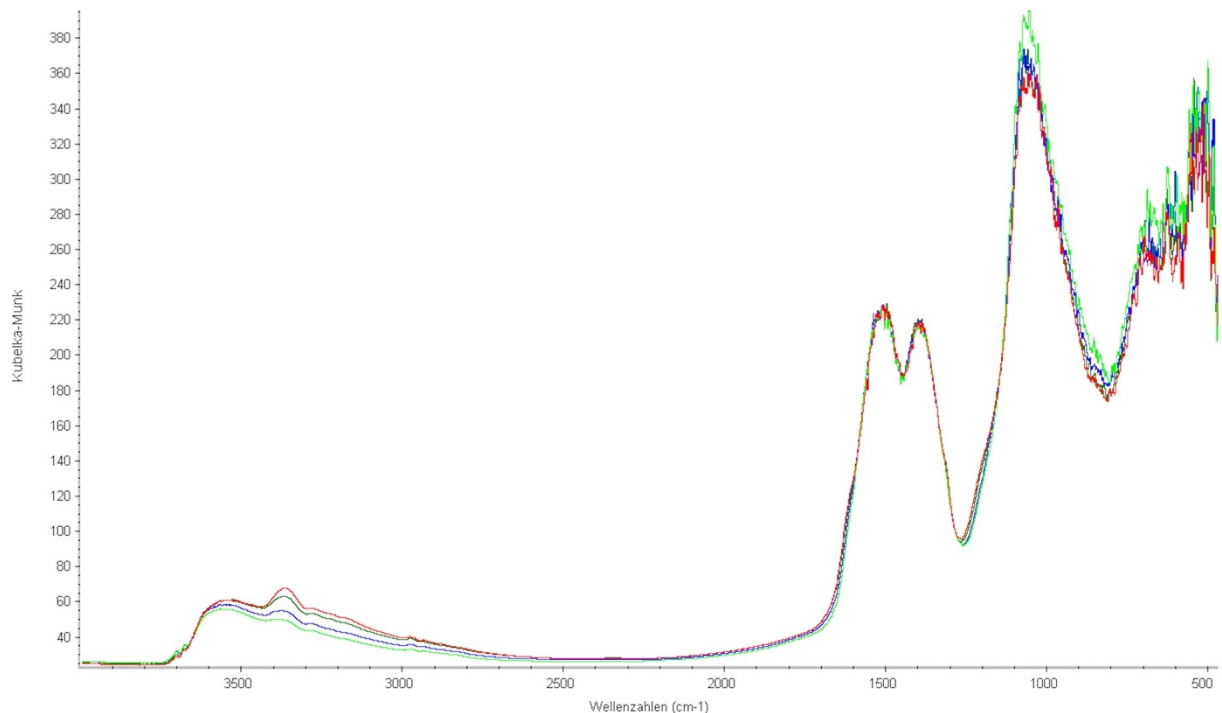


Abbildung 28: Spektren des Ethanols bei den Temperaturen 25, 50, 100 und 200°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: rot-25°C, dunkelgrün-50°C, violett-100°C, grün-200°C

Der Kurvenverlauf ist dem des Katalysators sehr ähnlich, die Kurvenhöhe sinkt bei steigender Temperatur. Da hier nur bis zu einer Temperatur von 150 °C wurde, wird der Höhenverlust nicht ganz so deutlich erkennbar. Es wird nur ein kleines etwas breites Signal bei 3371 cm⁻¹ erkennbar, das aber bereits nach 150 °C verschwindet. Hier handelt es sich um NH-Valenzschwingungen [27]. Bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹ sind wieder die zwei Signale und die Schulter des Katalysatorspektrums, sowie das große Signal bei 1066 cm⁻¹ erkennbar.

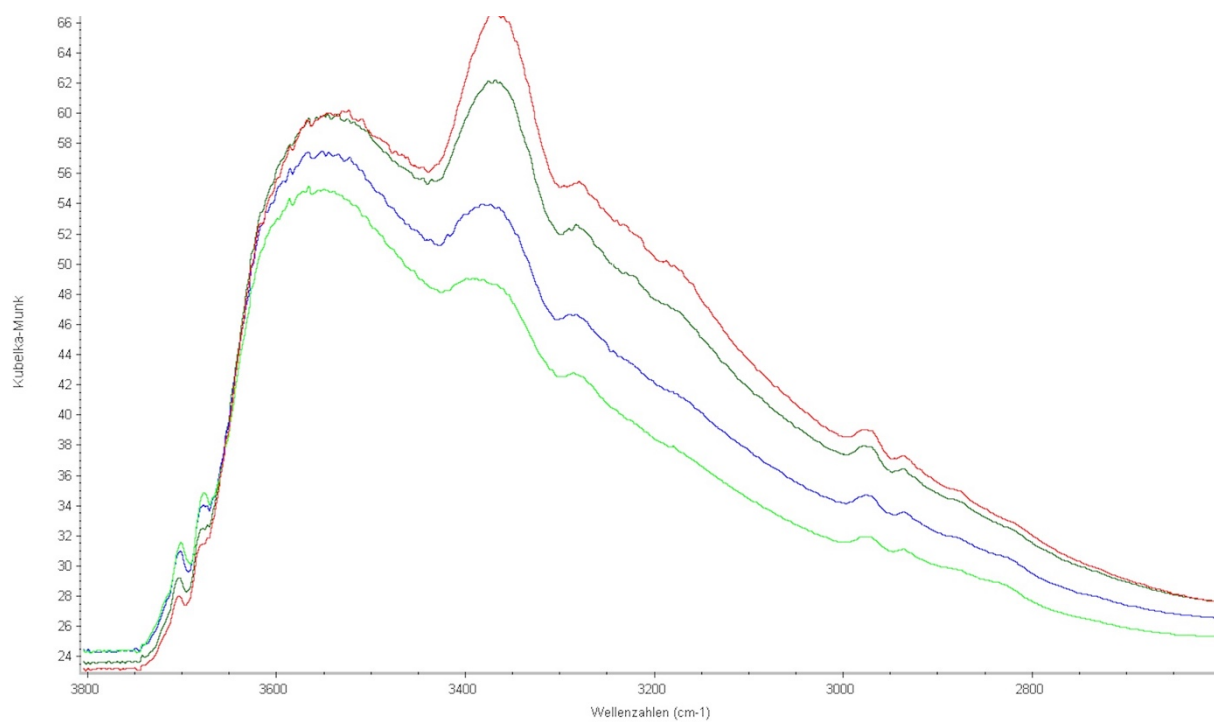


Abbildung 29: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: rot-25°C, dunkelgrün-50°C, violett-100°C, grün-200°C

Bei Vergrößerung des Bereichs 3800 cm⁻¹ bis 2600 cm⁻¹ wird das niedrige breite Signal bei 3371 cm⁻¹ gut sichtbar. Der Höhenverlust der Spektren bei zunehmender Temperatur ist ebenfalls gut zu erkennen.

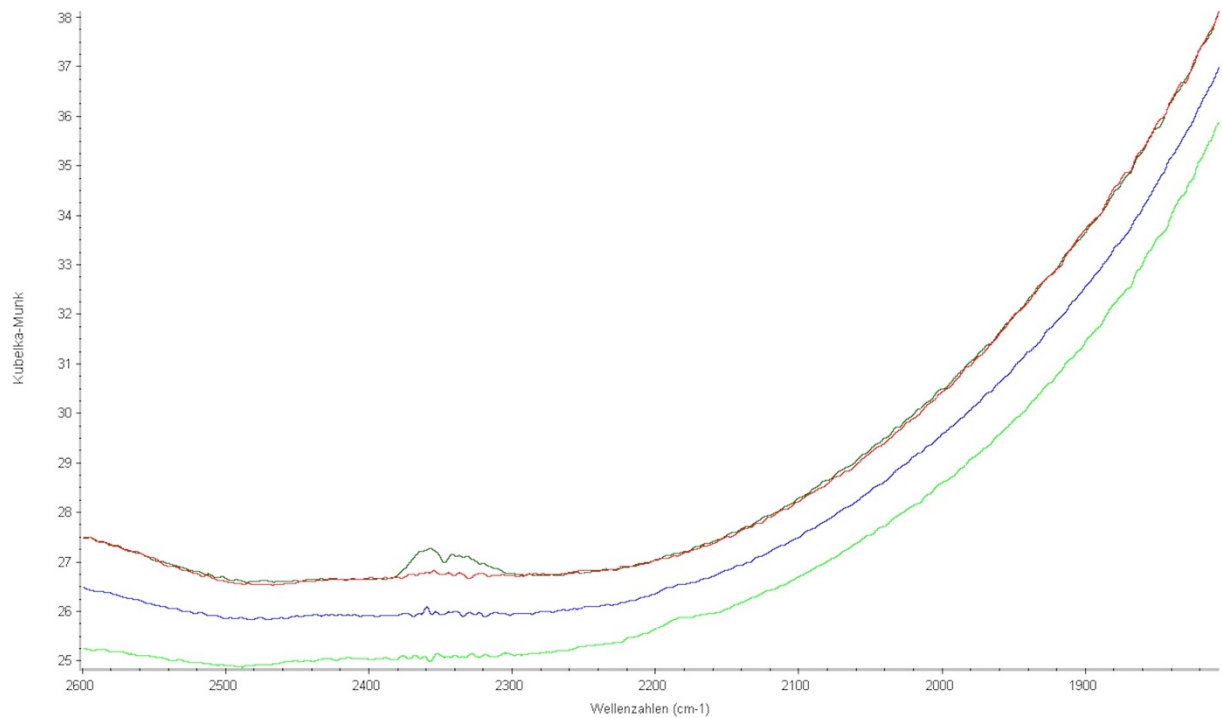


Abbildung 30: Spektren des Ethanols im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: rot-25°C, dunkelgrün-50°C, violett-100°C, grün-200°C

In Abbildung 30 erkennt man nur einen kleinen negativen Ausschlag bei 2350 cm⁻¹ und 25 °C, bei dem es sich um atmosphärisches Kohlenstoffdioxid handelt [28]. Was zudem noch auffällt ist, dass ab 2100 cm⁻¹ die Kurve bei 25 °C niedriger verläuft, also die Kurve bei 50 °C.

4.4 Aminierung

Die Aminierung wird bei 150 °C, 175 °C, 200 °C und 225 °C über einen Zeitraum von jeweils zwei Stunden, mit Messungen alle 30 Minuten, durchgeführt, was im optimalen Temperaturbereich von 150 °C bis 225 °C [8] liegt. Dazu wird wieder Ethanol in der Waschflasche mit konstantem Stickstoffstrom von 9l/h durchströmt und Ammoniak mit einem konstanten Volumenstrom von 6 l/h zugeführt. Die Gaszufuhr wird nach 15-minütigem Spülen abgestellt und anschließend nicht mit Stickstoff gespült, um erstens zu verhindern, dass der Ammoniak rausgespült wird und zweitens, um Gas zu sparen. Desweiteren wurde noch eine Aminierung bei 225 °C für eine Stunde mit anschließender Wasserstoffzugabe für eine weitere Stunde durchgeführt.

Aminierung bei 150 °C:

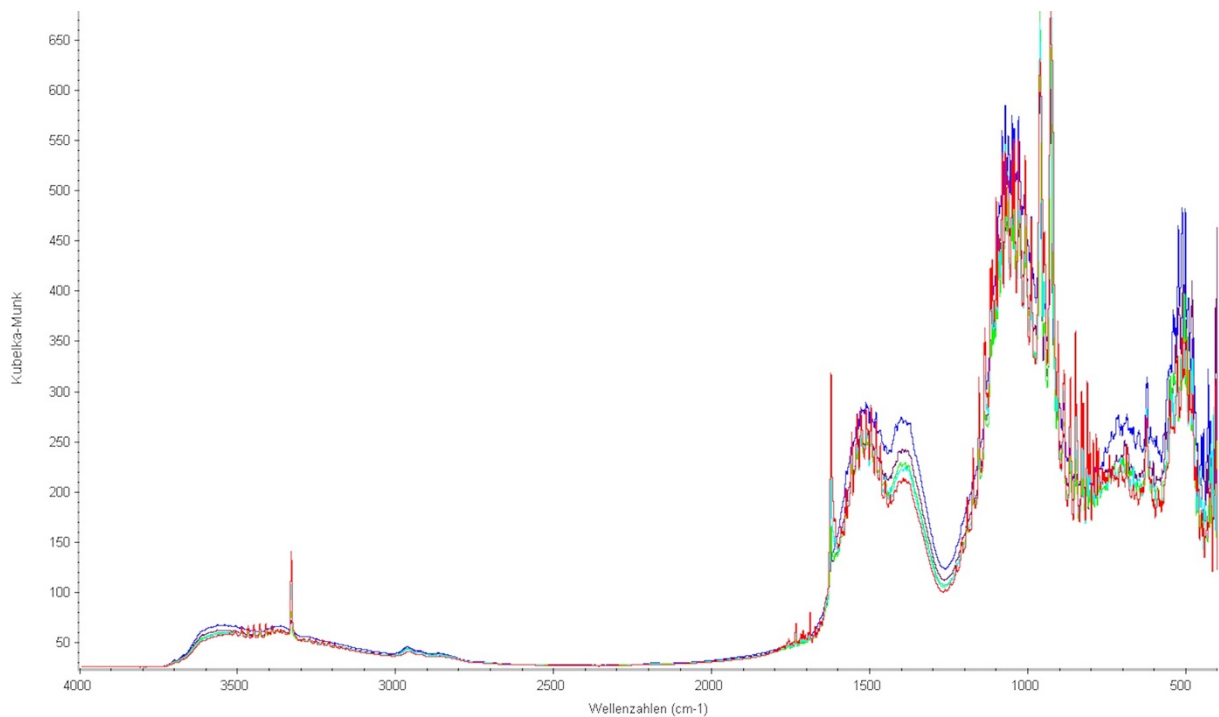


Abbildung 31: Spektren der Aminierung bei 150°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min

Deutlich zu erkennen ist in Abbildung 31 ein großes spitzes Signal bei 3333 cm⁻¹, bei dem es sich um die klassischen NH₃-Rotationsschwingungen handelt. Zwischen 3510 cm⁻¹ und 3393 cm⁻¹ sieht man gleichmäßige Rotationsschwingungen. Im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ sind drei kleine Signale zu sehen, wobei eines davon deutlich breiter ist, als die anderen. Das sind wieder symmetrische und asymmetrische CH₂- bzw. CH₃-Valenzschwingungen [31]. Bei 1738 cm⁻¹ und 1693 cm⁻¹ erkennt man zwei größere spitze Signale umgeben von mehreren kleinen spitzen Signalen. Ein sehr großes spitzes Signal taucht bei 1627 cm⁻¹ auf. Wieder zu sehen sind entweder OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹. Neben dem Signal für Siliziumdioxid bei 1066 cm⁻¹ tauchen noch zwei spitze Signale bei 966 cm⁻¹ und 931 cm⁻¹ auf, die ebenfalls auf Siliziumdioxid zurückzuführen sind.

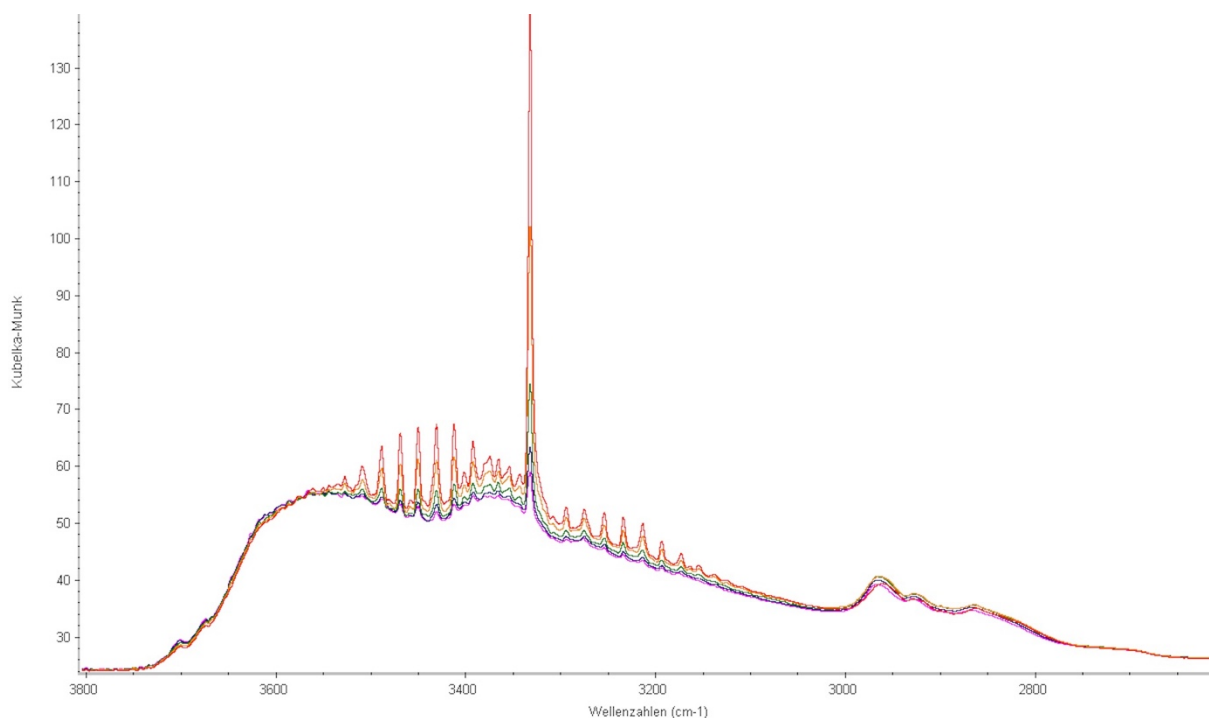


Abbildung 32: Spektren der Aminierung bei 150°C im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min

Bei näherer Betrachtung wird das spitze große Signal sehr gut erkennbar, das bei genauem Hinsehen mit voranschreitender Zeit kleiner wird. Neben den Signalen für Rotationsschwingungen zwischen 3510 cm⁻¹ und 3393 cm⁻¹, tauchen zwischen 3296 cm⁻¹ und 3170 cm⁻¹ nochmal Signale auf, die aber wesentlich kleiner ausfallen, als die vor 3333 cm⁻¹. Beide Signale für Rotationsschwingungen werden mit verstrichener Zeit kleiner. Die drei Signale zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ sind hier auch deutlich erkennbar. Das Signal bei 2862 cm⁻¹ ist breiter, als die anderen zwei. Alle drei Signale werden minimal kleiner, je mehr Zeit vergeht.

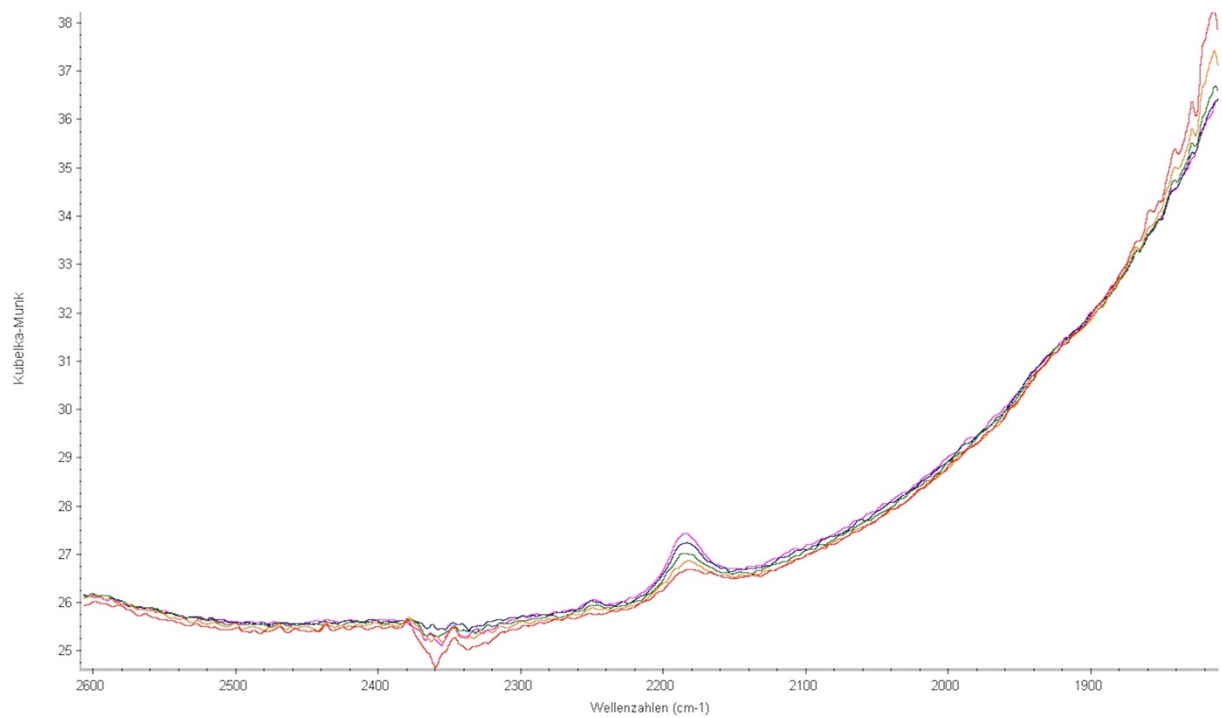


Abbildung 33: Spektren der Aminierung bei 150°C im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven: rot-0min, gelb-30min, grün-60min, blau-90min, violett-120min

Bei der Vergrößerung des Bereichs 2600 cm⁻¹ bis 1800 cm⁻¹ in Abbildung 33 taucht wieder ein negativer Ausschlag bei 2350 cm⁻¹ auf, der mal größer und mal kleiner wird. Sehr gut zu erkennen ist ein Signal bei 2184 cm⁻¹, das immer größer wird, je mehr Zeit vergeht.

Aminierung bei 175 °C:

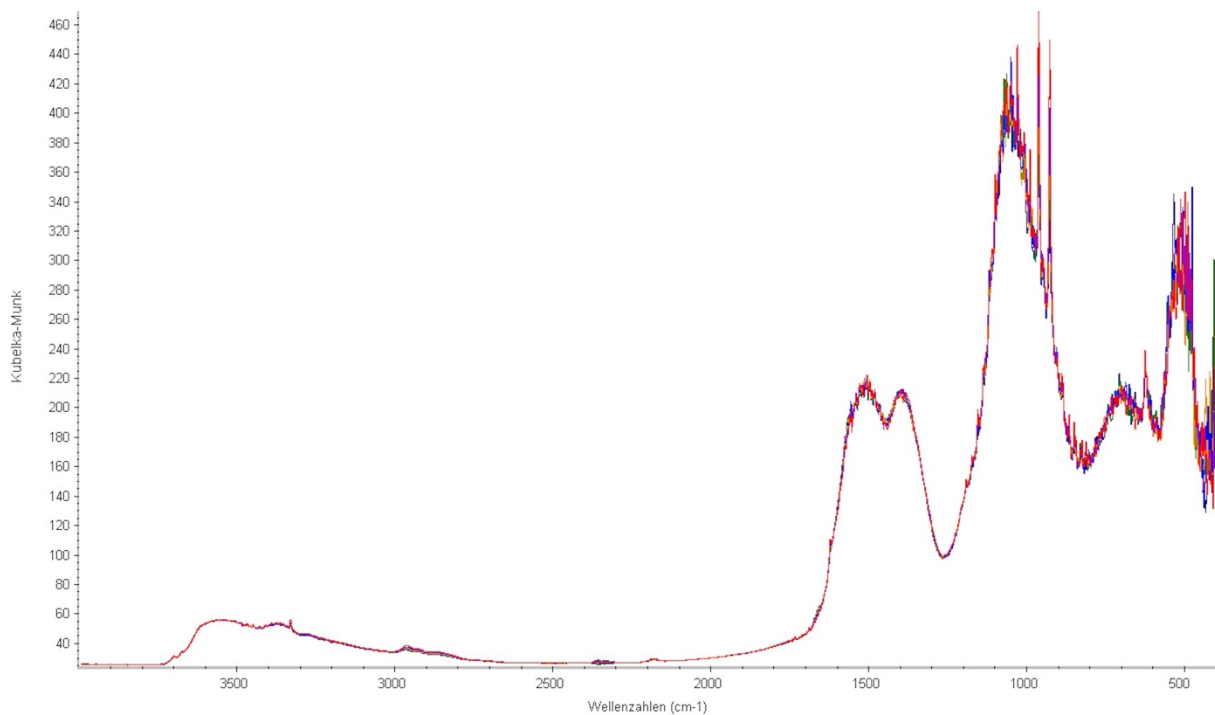


Abbildung 34: Spektren der Aminierung bei 175°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min

Die klassischen NH_3 -Rotationsschwingungen bei 3333 cm^{-1} sind deutlich kleiner geworden und fast nicht mehr zu erkennen. Fast unverändert sind die symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen im Bereich 3000 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} . Bei 2184 cm^{-1} ist ein kleines Signal einer Dreifachbindung zu erkennen, das bei 175 °C noch nicht vorhanden war. Die Signale bei 1738 cm^{-1} und 1693 cm^{-1} sind verschwunden, wohingegen die zwei spitzen Signale von Siliziumdioxid bei 966 cm^{-1} und 931 cm^{-1} noch zu sehen sind. Die zwei Signale bei 1501 cm^{-1} und 1401 cm^{-1} , sowie das große Signal bei 1066 cm^{-1} sind auch hier vorhanden.

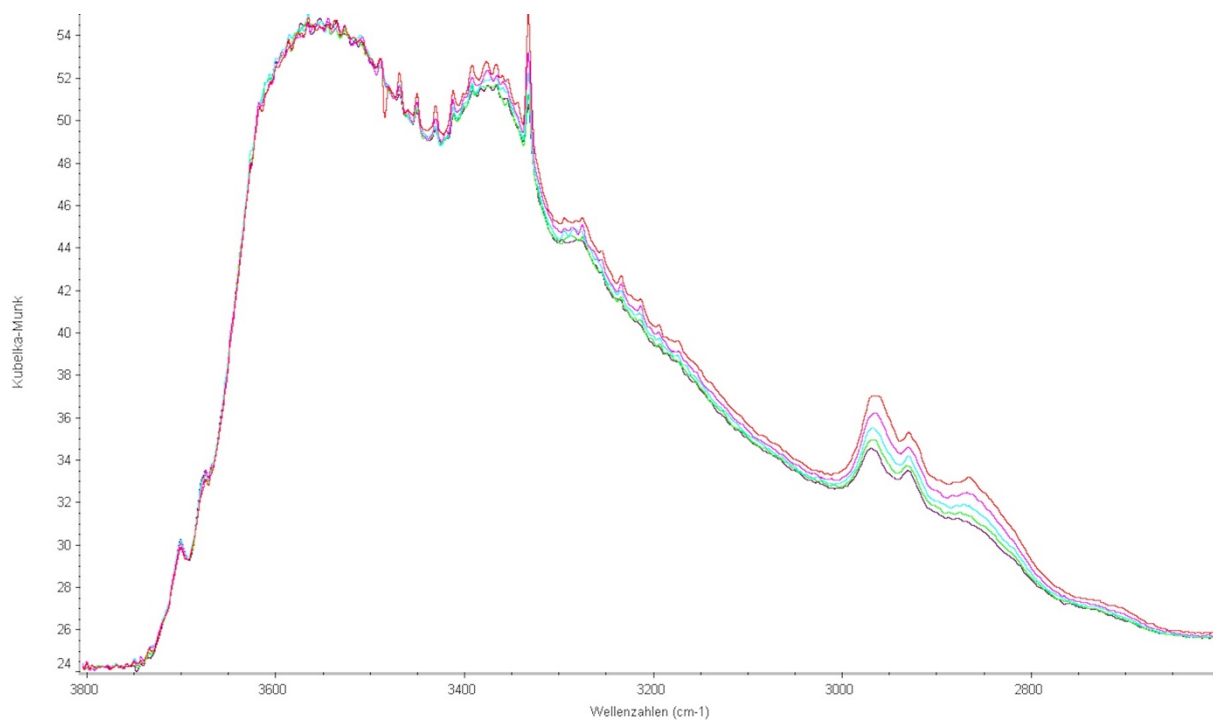


Abbildung 35: Spektren der Aminierung bei 175°C im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min

In Abbildung 33 erkennt man gut, dass das spitze Signal bei 3333 cm⁻¹ kleiner geworden ist. Die Signale für die Rotationsschwingungen um das spitze Signal herum sind kaum mehr vorhanden. Sie gehen in ein breites Signal bei 3371 cm⁻¹ und ein kleines Signal bei 3296 cm⁻¹ über. Weiterhin gut erkennbar und fast unverändert sind die drei Signale im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹.

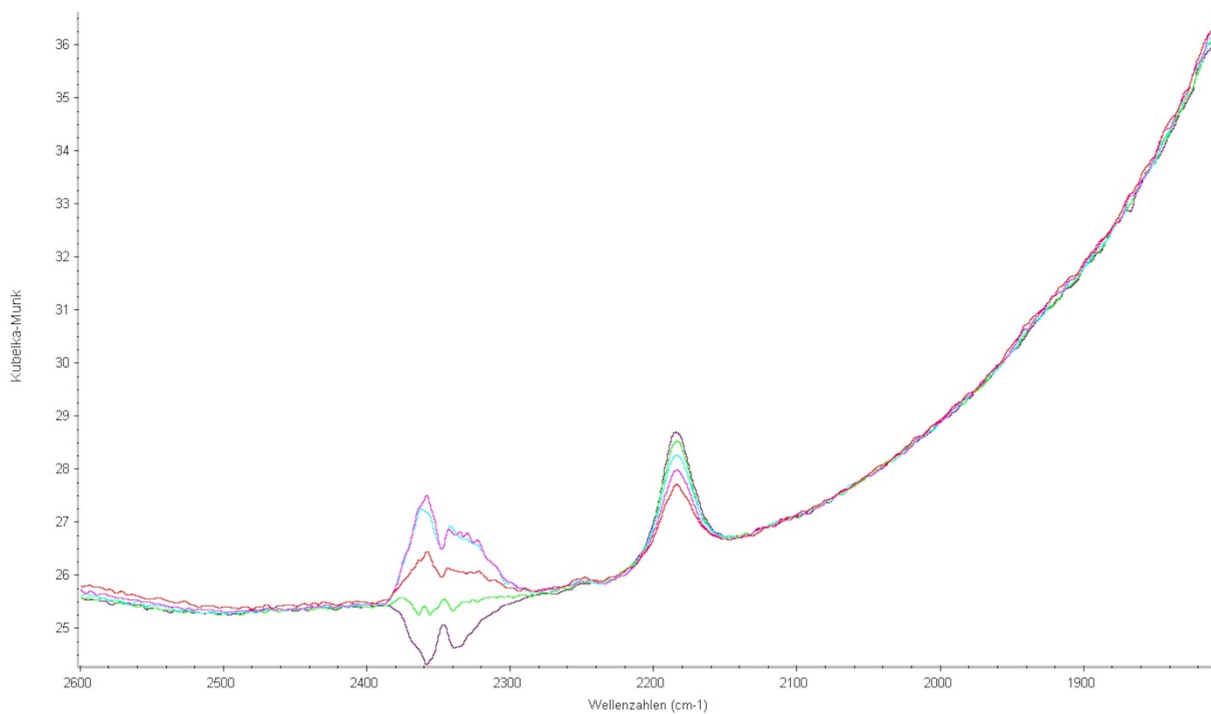


Abbildung 36: Spektren der Aminierung bei 175°C im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven: schwarz-0min, violett-30min, blau-60min, grün-90min, braun-120min

Bei 2350 cm⁻¹ tauchen sowohl positive, als auch negative Ausschläge auf. Bei 2184 cm⁻¹ erkennt man ein gleichmäßig immer größer werdendes Signal, je mehr Zeit verstreicht.

Aminierung bei 200 °C:

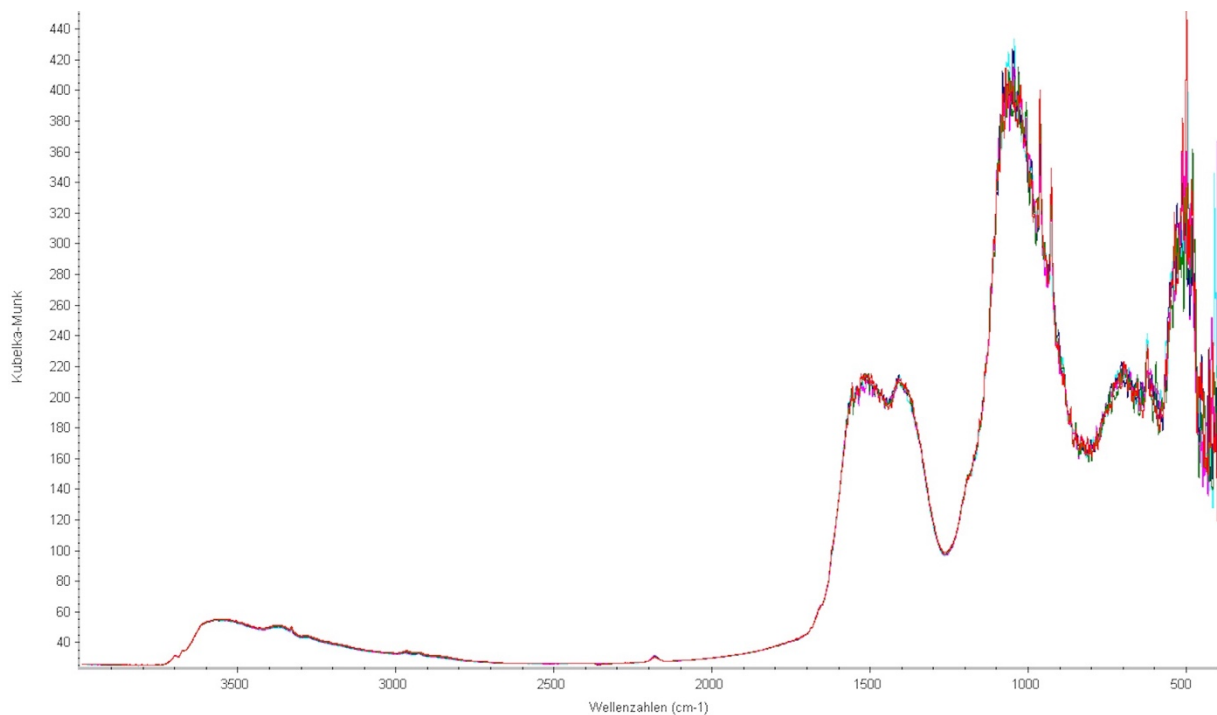


Abbildung 37: Spektren der Aminierung bei 200°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min

Ganz schwach zu erkennen ist noch das breite Signal von der ehemals Rotationsschwingung und die symmetrischen und asymmetrischen CH₂- bzw. CH₃-Valenzschwingungen im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹. Das bei 175 °C auftauchende Signal für die Dreifachbindung bei 2184 cm⁻¹ ist hier noch deutlicher zu erkennen. Die OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹ und das große Signal bei 1066 cm⁻¹ sind wieder stark ausgeprägt. Die bei 966 cm⁻¹ und 931 cm⁻¹ auftretenden spitzen Signale sind jetzt noch ein Stück kleiner geworden. Die letzten drei Signale sind wieder auf Siliziumdioxid zurückzuführen.

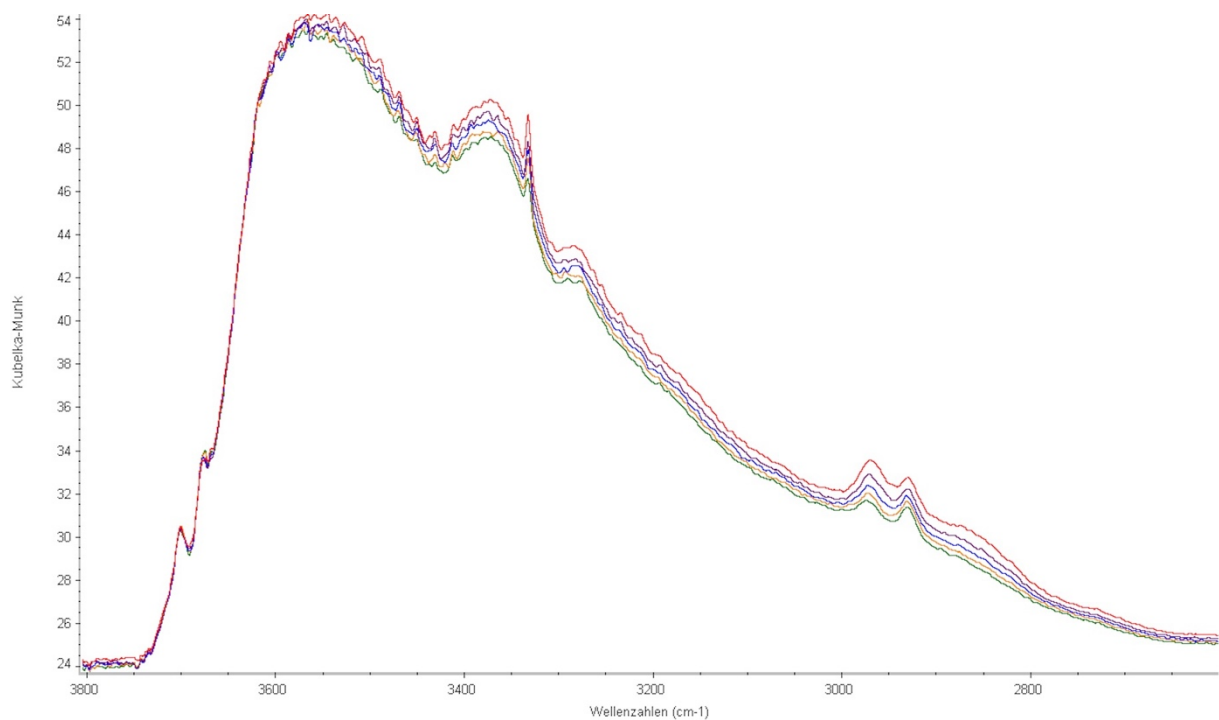


Abbildung 38: Spektren der Aminierung bei 200°C im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min

Zu sehen sind in Abbildung 38 wieder die zwei Signale bei 3371 cm⁻¹ und 3296 cm⁻¹, die sich aus den Rotationsschwingungen ergeben haben. Ebenfalls vorhanden sind auch die drei Signale im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹, von denen das dritte deutlich breiter und kleiner geworden ist.

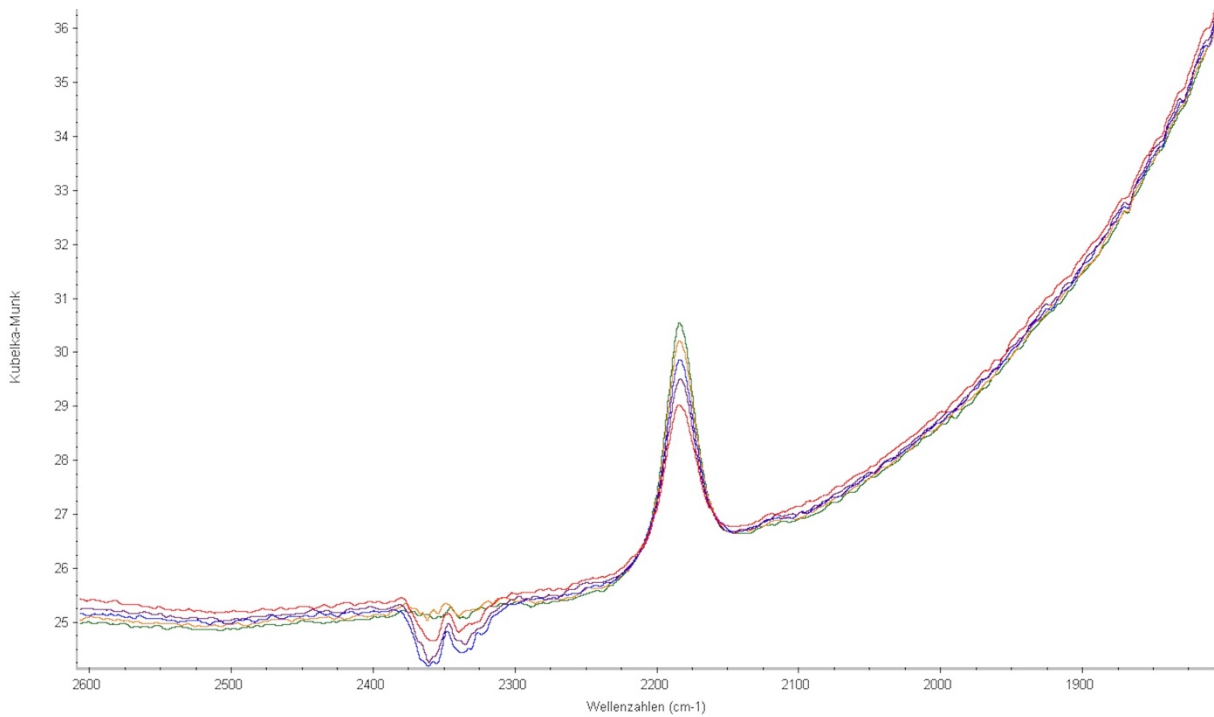


Abbildung 39: Spektren der Aminierung bei 200°C im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven: braun-0min, violett-30min, blau-60min, gelb-90min, grün-120min

Bei dieser Bereichsvergrößerung fallen wieder die negativen Ausschläge bei 2350 cm⁻¹ auf. Das mit der Zeit immer größer werdende Signal bei 2184 cm⁻¹ ist auch hier gut zu erkennen. Im Vergleich zu den Temperaturen 150 °C und 175 °C ist es deutlich größer geworden.

Aminierung bei 225 °C:

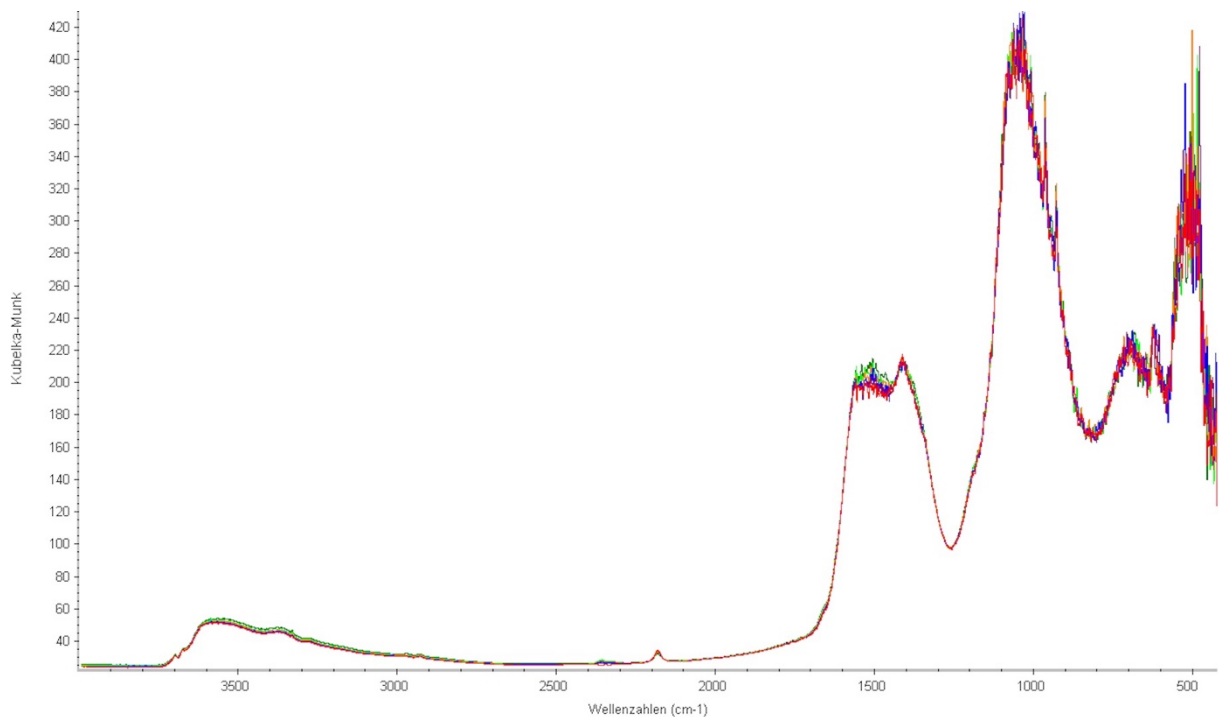


Abbildung 40: Spektren der Aminierung bei 225°C unter Normdruck für 2h, Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min

Von den zwei aus den Rotationsschwingungen resultierenden Signale, ist nur noch das breite bei 3371 cm⁻¹ zu erkennen. Das bei 3296 cm⁻¹ ist verschwunden. Die symmetrischen und asymmetrischen CH₂- bzw. CH₃-Valenzschwingungen im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ sind nur noch sehr schwach zu sehen. Das Signal für die Dreifachbindung bei 2184 cm⁻¹ ist nun noch deutlich zu sehen, als bei 200 °C. Wieder vorhanden sind die Signale für die OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹, wobei das erste von beiden etwas flacher ausfällt und das große Signal bei 1066 cm⁻¹. Die zwei spitzen Signale bei 966 cm⁻¹ und 931 cm⁻¹ sind zwar kleiner geworden, aber noch gut zu erkennen. Die letzten drei Signale sind wieder auf Siliziumdioxid zurückzuführen.

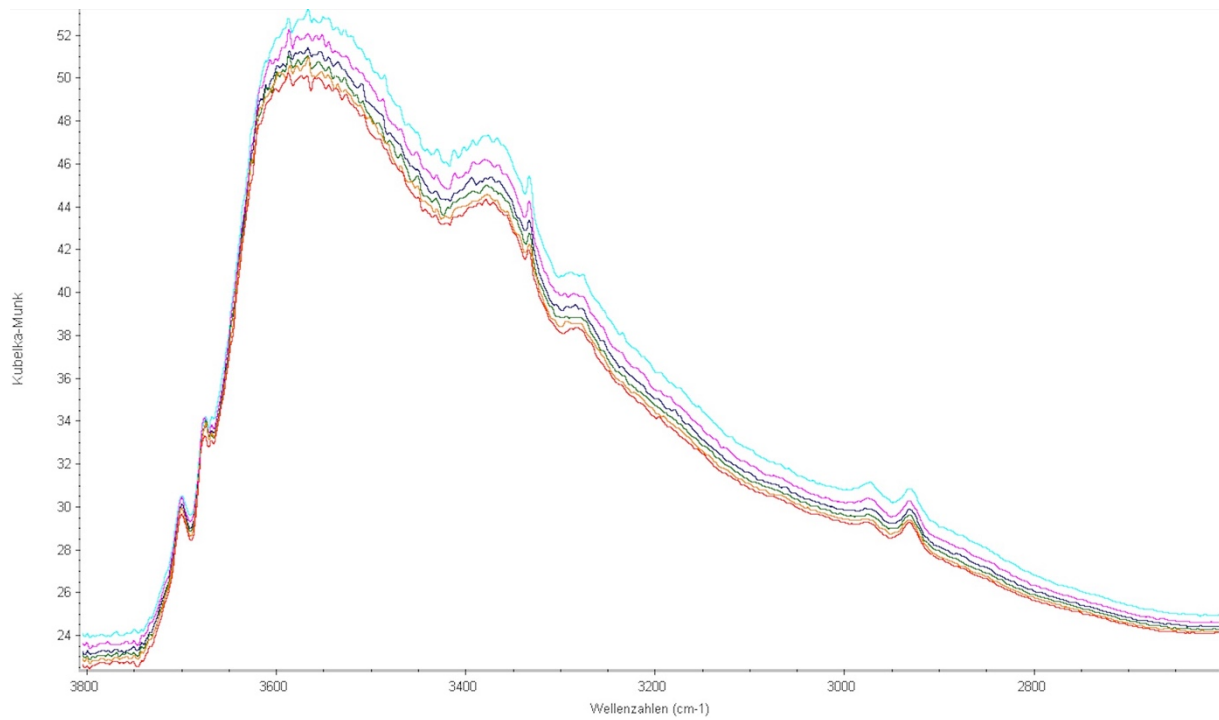


Abbildung 41: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min

Bei genauerer Betrachtung in Abbildung 41 erkennt man das breite Signal bei 3371 cm⁻¹, das inzwischen sehr klein gewordene spitze Signal bei 3333 cm⁻¹ und sogar noch das kleine Signal bei 3296 cm⁻¹. Von den drei Signalen im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ sind nur noch zwei vorhanden.

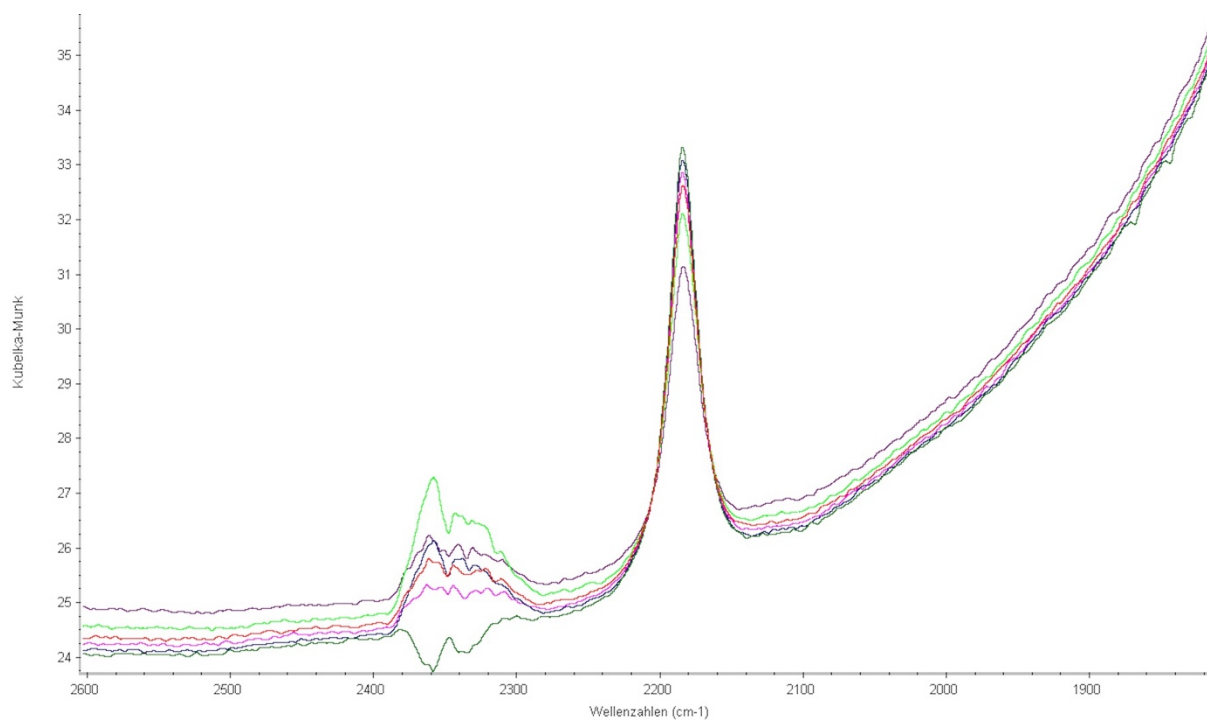


Abbildung 42: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Messungen alle 30min, Kurven: violett-0min, blau-30min, grün-60min, gelb-90min, rot-120min

In Abbildung 42 tauchen sowohl positive, als auch negative Ausschläge bei 2350 cm⁻¹ auf. Das Signal bei 2184 cm⁻¹ ist nun wesentlich größer, als bei den vorigen Temperaturen.

Aminierung bei 225 °C mit anschließender Wasserstoffzugabe

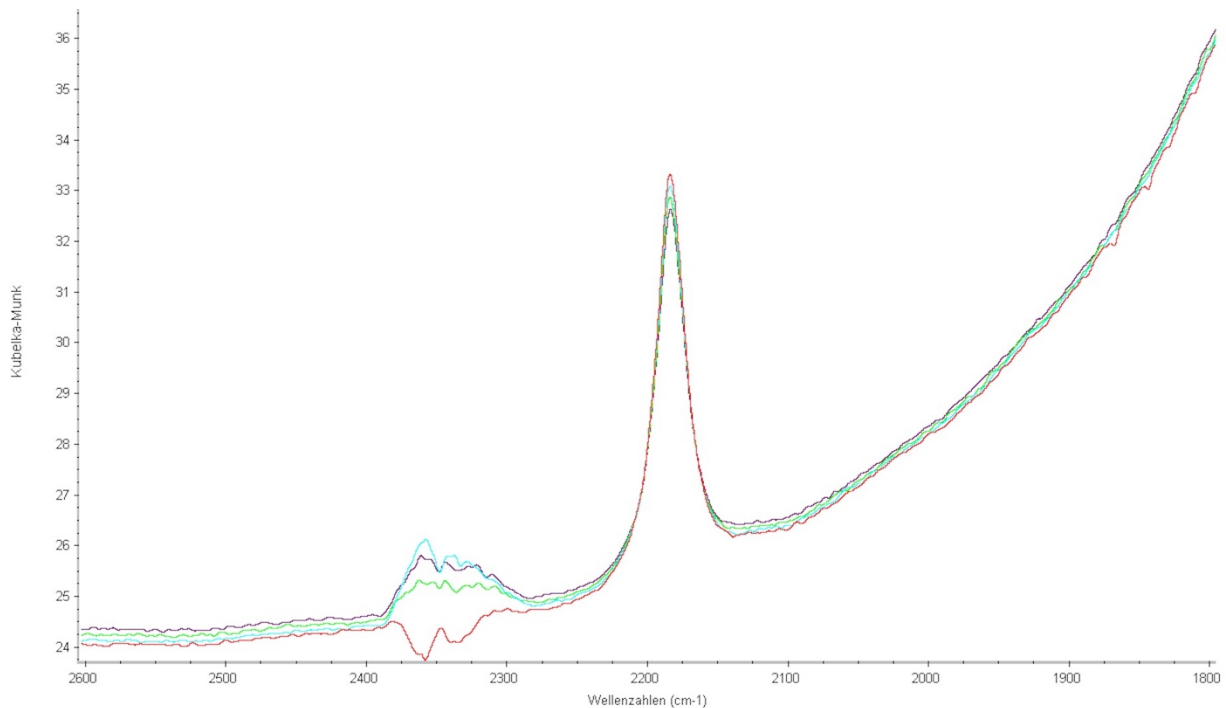


Abbildung 43: Spektren der Aminierung bei 225°C im Bereich 2600-1800cm⁻¹ mit anschließender Wasserstoffzugabe

In Abbildung 43 wird nur eine vergrößerte Aufnahme des Signals bei 2184 cm⁻¹ gezeigt, da das Spektrum ansonsten mit dem der Aminierung bei 225 °C ohne Wasserstoffzugabe komplett identisch ist.

Gut zu erkennen ist, dass sich das Signal mit voranschreitender Zeit unter Wasserstoffatmosphäre nicht verändert.

4.5 Mono-, Di- und Triethylamin

Die Spektren der drei Produkte werden mit dem gleichen Verfahren, wie beim Ethanol aufgenommen, um diese später mit den Spektren der Aminierung vergleichen zu können. Monoethylamin ist wie Ethanol flüssig und wird ebenfalls durch eine Waschflasche mit konstantem Stickstoffstrom von 9 l/h durchströmt. Di- und Triethylamin liegen fest in der Chloridform vor und werden wie in Kapitel 3 beschrieben mit Natronlauge freigesetzt. Ein konstanter Stickstoffstrom von 9l/h wird damit beladen und der Messzelle zugeführt.

Monoethylamin:

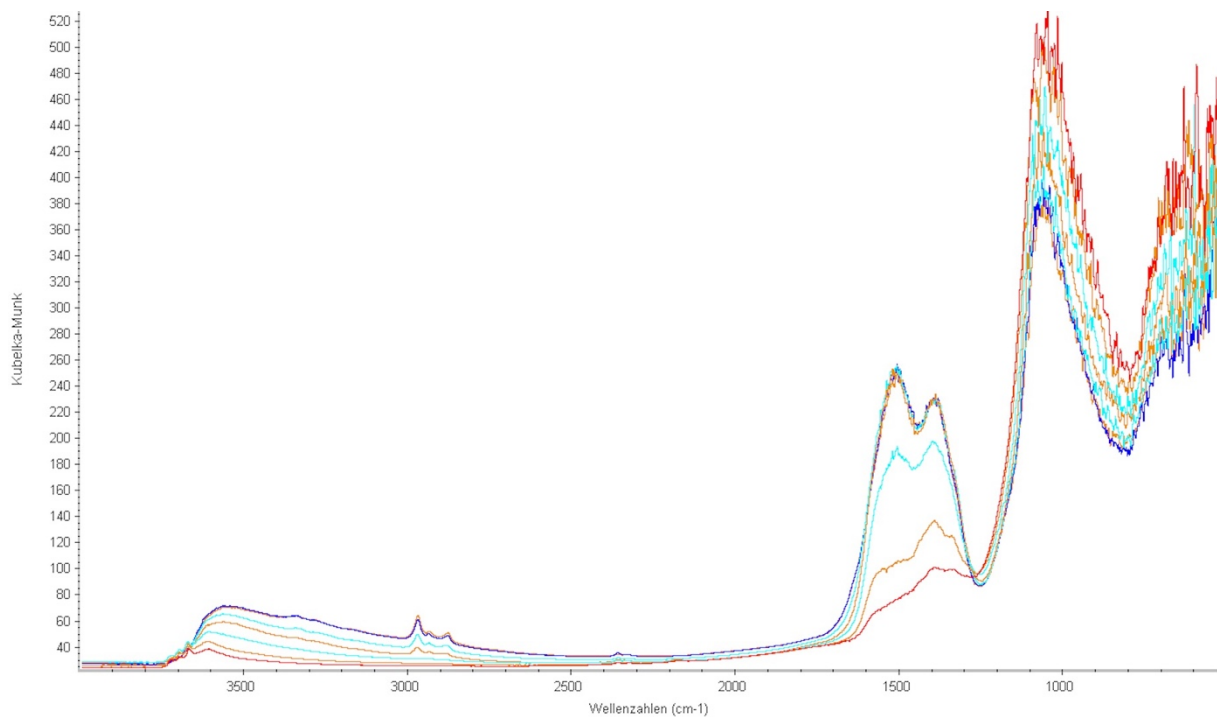


Abbildung 44: Spektren des Monoethylamins bei den Temperaturen 25, 50, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C

Sehr gut zu erkennen ist hier, dass die Kurven mit steigender Temperatur im Allgemeinen abflachen, besonders im Bereich um 3500 cm^{-1} . Bei 3371 cm^{-1} und 3296 cm^{-1} sind ganz schwach zwei Signale zu erkennen, die aber bereits bei 300 °C wieder verschwunden sind. Es handelt sich hier um NH-Valenzschwingungen. Zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} sind deutlich symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen zu erkennen, die mit steigender Temperatur immer kleiner werden. Ein sehr kleines Signal wird bei 2184 cm^{-1} sichtbar, bei dem es sich um eine Dreifachbindung handelt. Wieder vorhanden sind die Schulter zwischen 1700 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , die OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm^{-1} und 1401 cm^{-1} und das große Signal bei 1066 cm^{-1} .

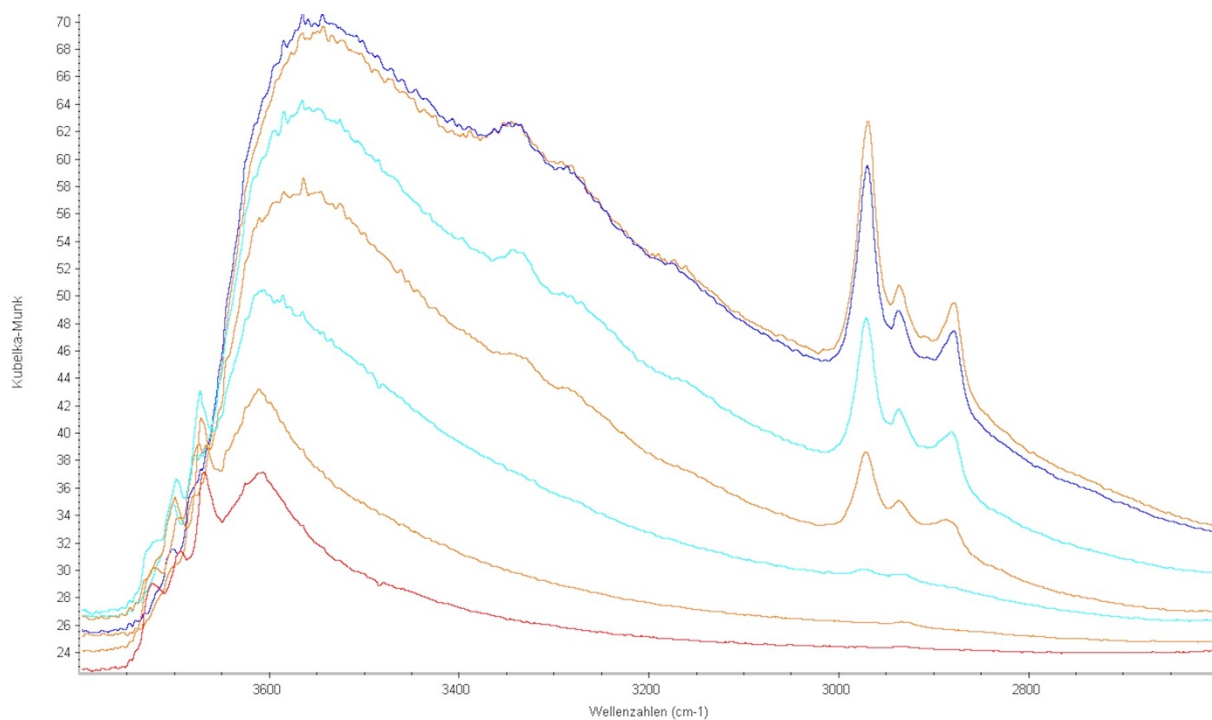


Abbildung 45: Spektren des Monoethylamins im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C

In Abbildung 45 erkennt man jetzt die zwei Signale bei 3371 cm⁻¹ und 3296 cm⁻¹, die mit steigender Temperatur immer kleiner werden und schließlich ab 300 °C verschwinden. Im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ sind die drei Signale sehr gut zu sehen, wovon das bei 2970 cm⁻¹ am größten ist. Die Signale werden mit steigender Temperatur immer kleiner und verschwinden ab 500 °C komplett.

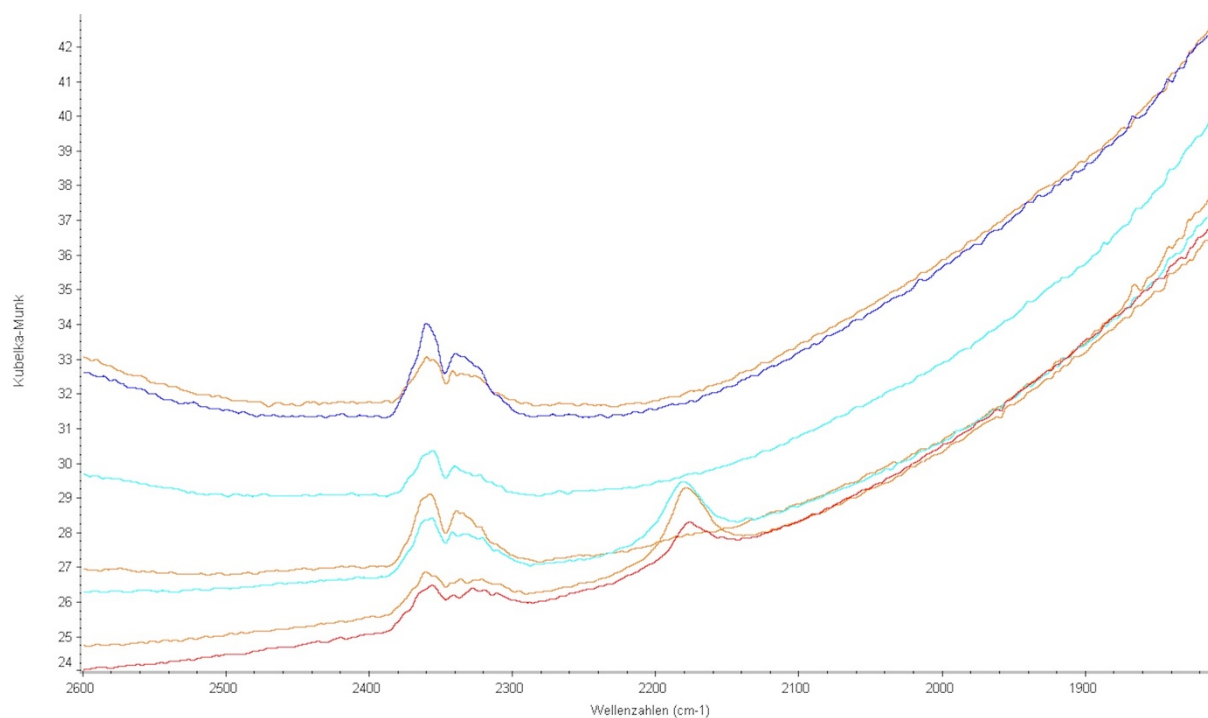


Abbildung 46: Spektren des Monoethylamins im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: hellbraun-25°C, dunkelblau-50°, hellblau-100°C, hellbraun-200°C, hellblau-300°C, hellbraun-400°C, rot-500°C

Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 46 die jetzt nur positiven Ausschläge bei 2350 cm⁻¹. Bei 2184 cm⁻¹ taucht ein sich bei 300 °C bildendes Signal auf.

Diethylamin:

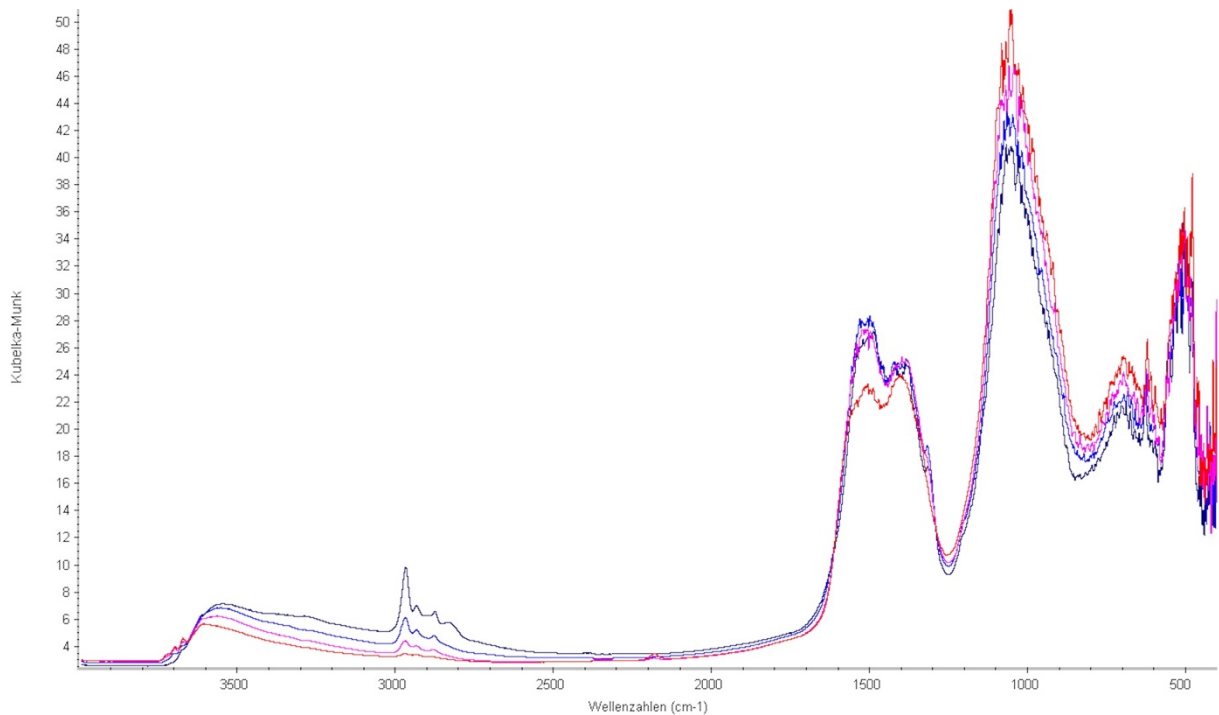


Abbildung 47: Spektren des Diethylamins bei den Temperaturen 25, 100, 200 und 300°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C

Der Spektrenverlauf wird flacher, je höher die Temperatur wird. Zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} tauchen vier Signale auf, wovon das bei 2969 cm^{-1} am größten ist. Hierbei handelt es sich um symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen. Die OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm^{-1} und 1401 cm^{-1} und das große Signal von Siliziumdioxid bei 1066 cm^{-1} sind hier wieder klar zu erkennen.

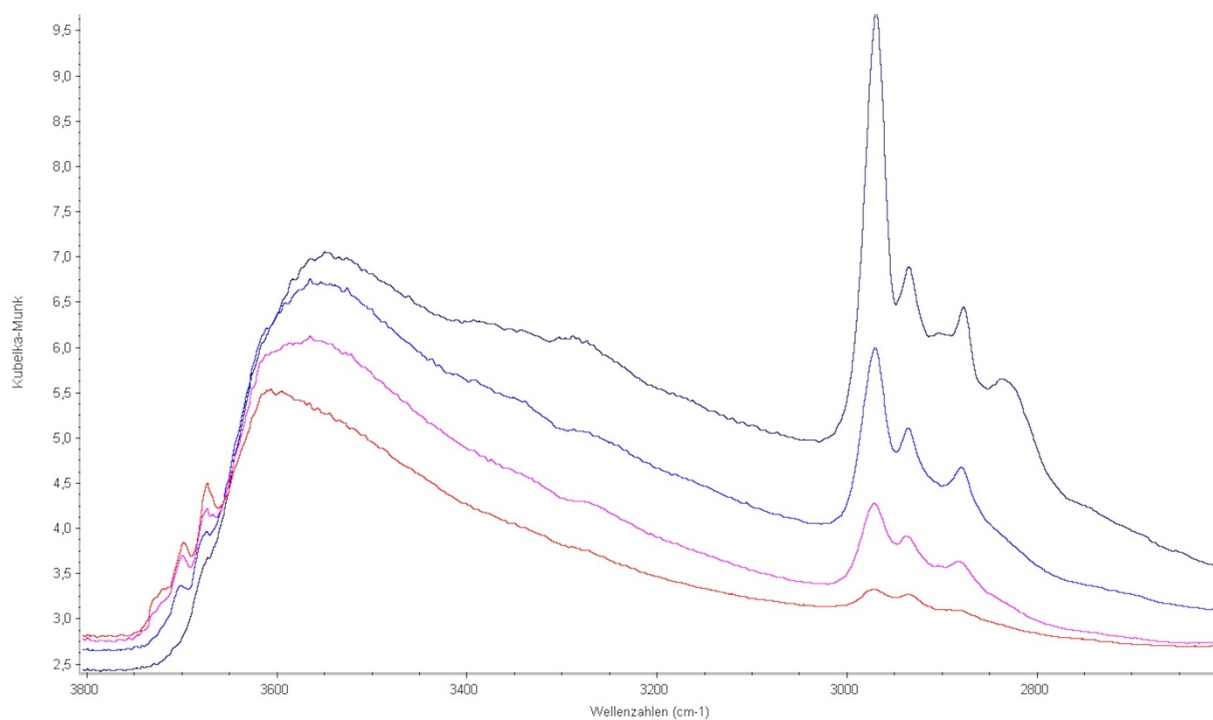


Abbildung 48: Spektren des Diethylamins im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C

Abbildung 48 zeigt ein mögliches kleines Signal bei 3296 cm⁻¹, das aber schon ab 100 °C zu verschwinden scheint. Im Bereich 3000 cm⁻¹ bis 2800 cm⁻¹ erkennt man gut die vier Signale, wovon das bei 2838 cm⁻¹ bereits ab 100 °C verschwindet. Die restlichen drei werden mit steigender Temperatur immer kleiner und verschwinden schließlich ab 300 °C.

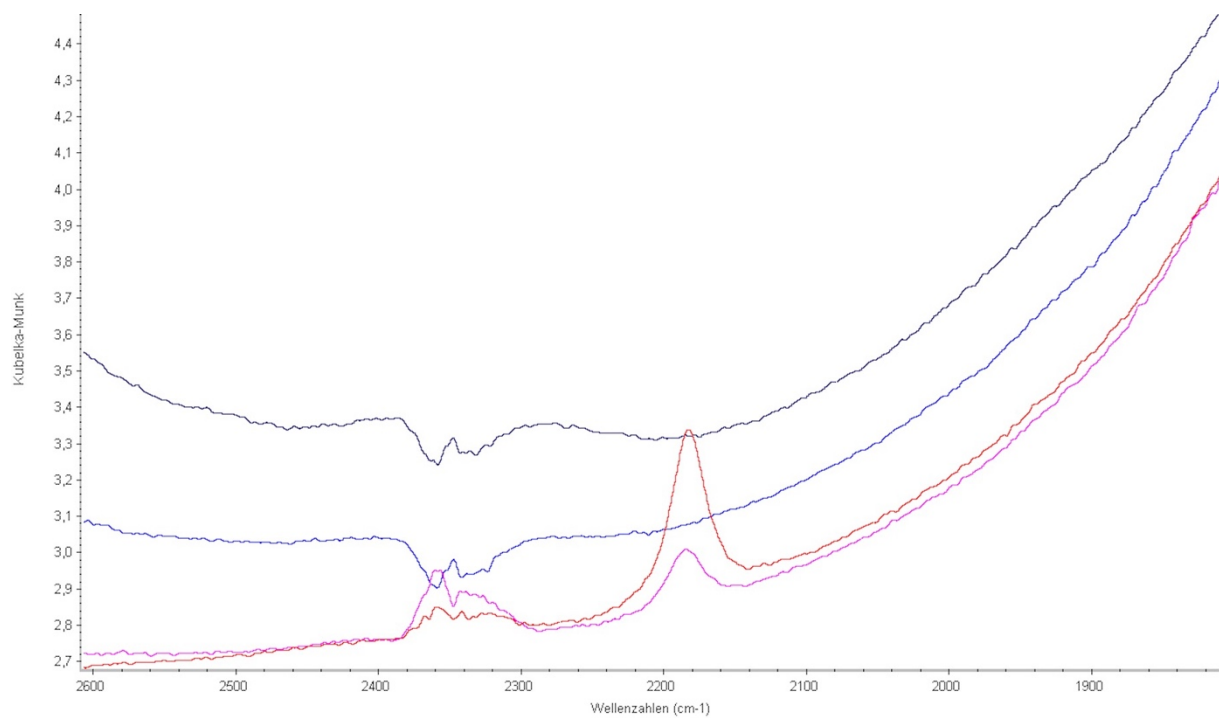


Abbildung 49: Spektren des Diethylamins im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: schwarz-25°C, blau-100°C, violett-200°C, braun-300°C

In Abbildung 49 erkennt man wieder positive und negative Ausschläge bei 2350 cm⁻¹. Bei 2184 cm⁻¹ taucht ein Signal ab 200 °C auf und wird mit steigender Temperatur größer.

Triethylamin:

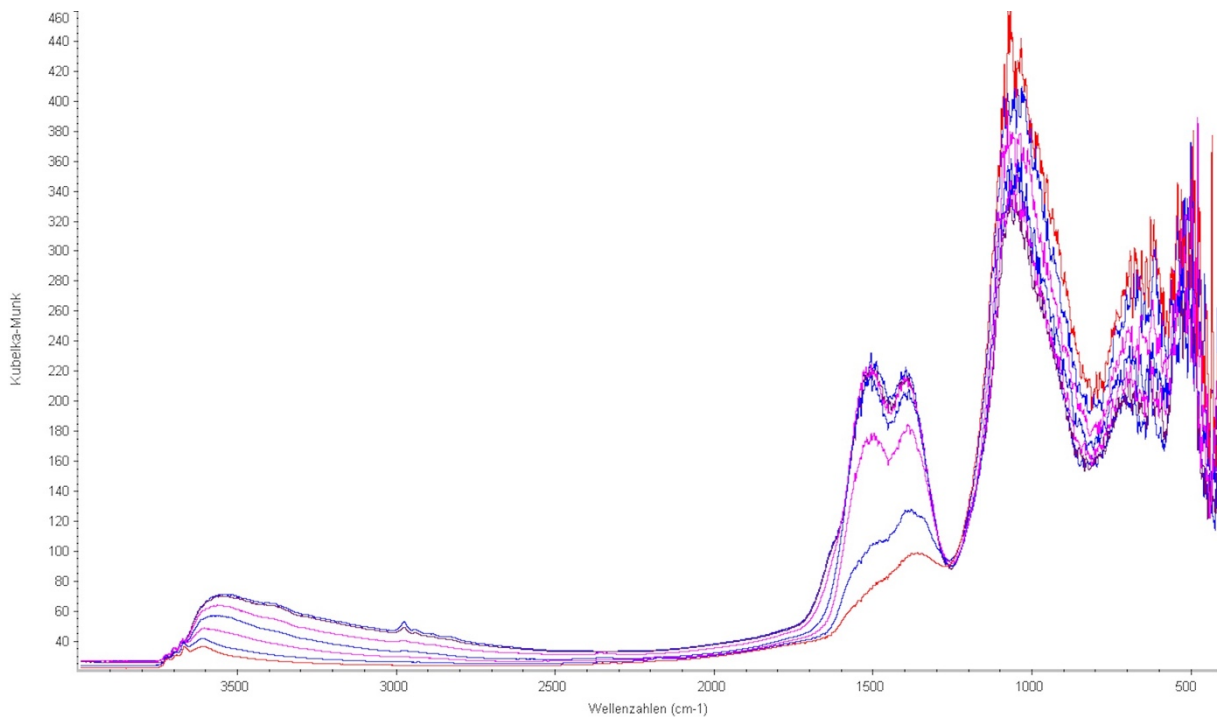


Abbildung 50: Spektren des Triethylamins bei den Temperaturen 25, 50, 100, 200, 300, 400 und 500°C (absteigend) unter Normdruck, Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

Im Allgemeinen werden die Spektren immer flacher, je höher die Temperatur wird. Zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} sind symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen zu erkennen, die relativ früh wieder verschwinden. Zwischen 1700 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} ist wieder die Schulter, die bei 100°C verschwindet, die OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm^{-1} und 1401 cm^{-1} , die ab 500°C verschwinden und das große Signal von Siliziumdioxid bei 1066 cm^{-1} zu sehen.

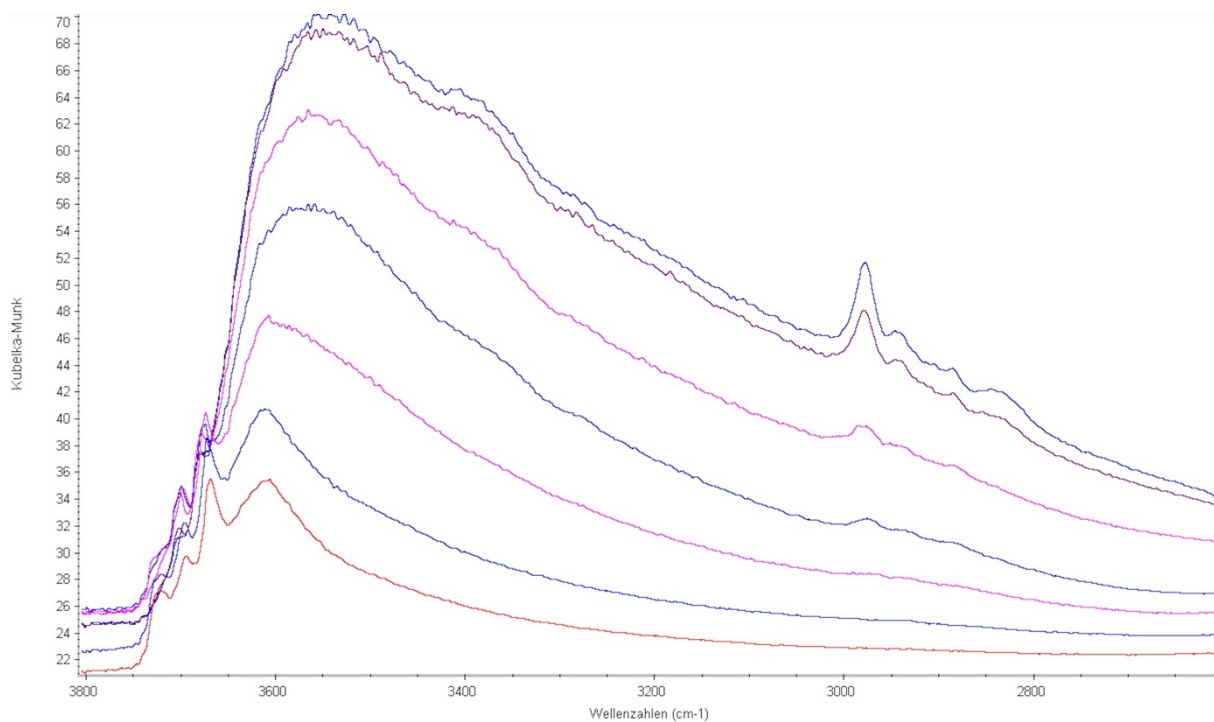


Abbildung 51: Spektren des Triethylamins im Bereich 3800-2600cm⁻¹, Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

In Abbildung 51 erkennt man bei 3371 cm⁻¹ ein kleines Signal, das aber schon ab 300 °C verschwindet. Zwischen 3000 cm⁻¹ und 2800 cm⁻¹ sind die fünf Signale gut zu sehen, die bereits ab 100 °C immer schlechter zu erkennen sind und ab 300 °C ebenfalls verschwinden.

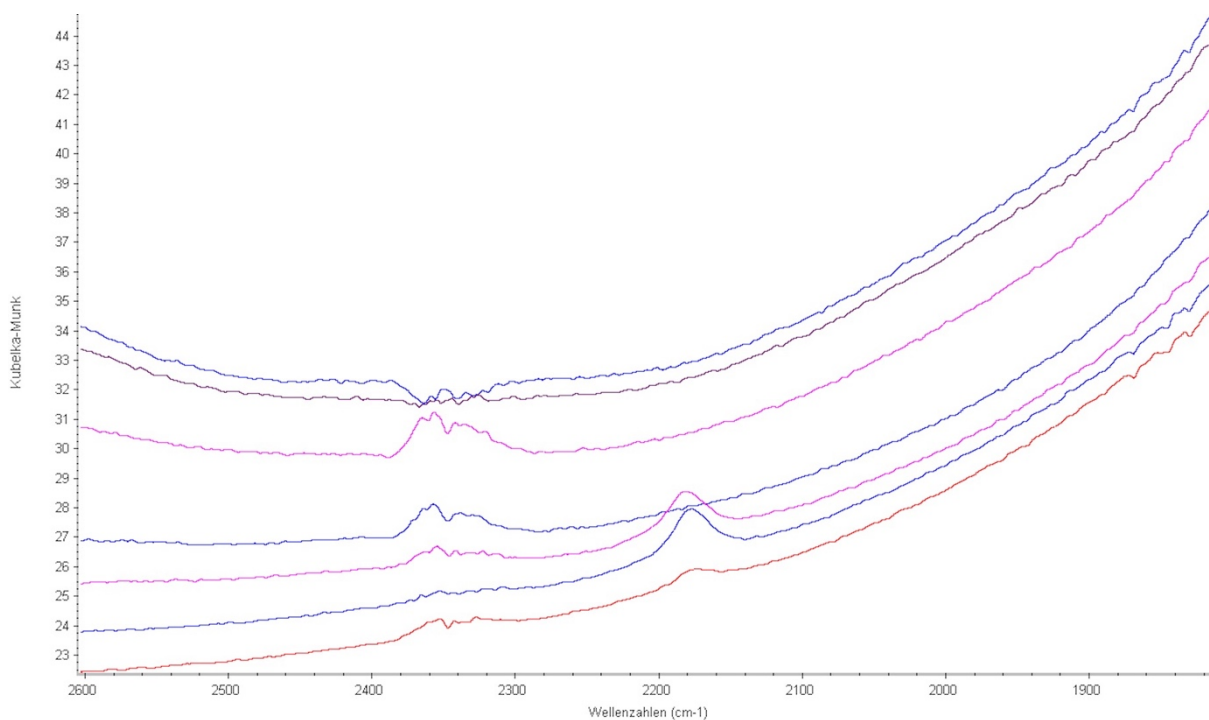


Abbildung 52: Spektren des Triethylamins im Bereich 2600-1800cm⁻¹, Kurven absteigend: blau-25°C, braun-50°, violett-100°C, blau-200°C, violett-300°C, blau-400°C, braun-500°C

Wieder gut zu sehen sind die sowohl positiven, als auch negativen Ausschläge bei 2350 cm⁻¹. Bei 2184 cm⁻¹ taucht ab 300 °C ein Signal auf, das bei 500 °C aber schon wieder fast verschwunden ist.

4.6 Ethanolamin als Vergleich

Die Spektren des Ethanolamins sollen als Vergleich zum Ethanol und Monoethylamin verwendet werden. Ethanolamin liegt ebenfalls fest als Chlorid vor und wird wie in Kapitel 3 beschrieben mit Natronlauge freigesetzt. Anschließend wird ein konstanter Stickstoffstrom mit 9l/h damit beladen.

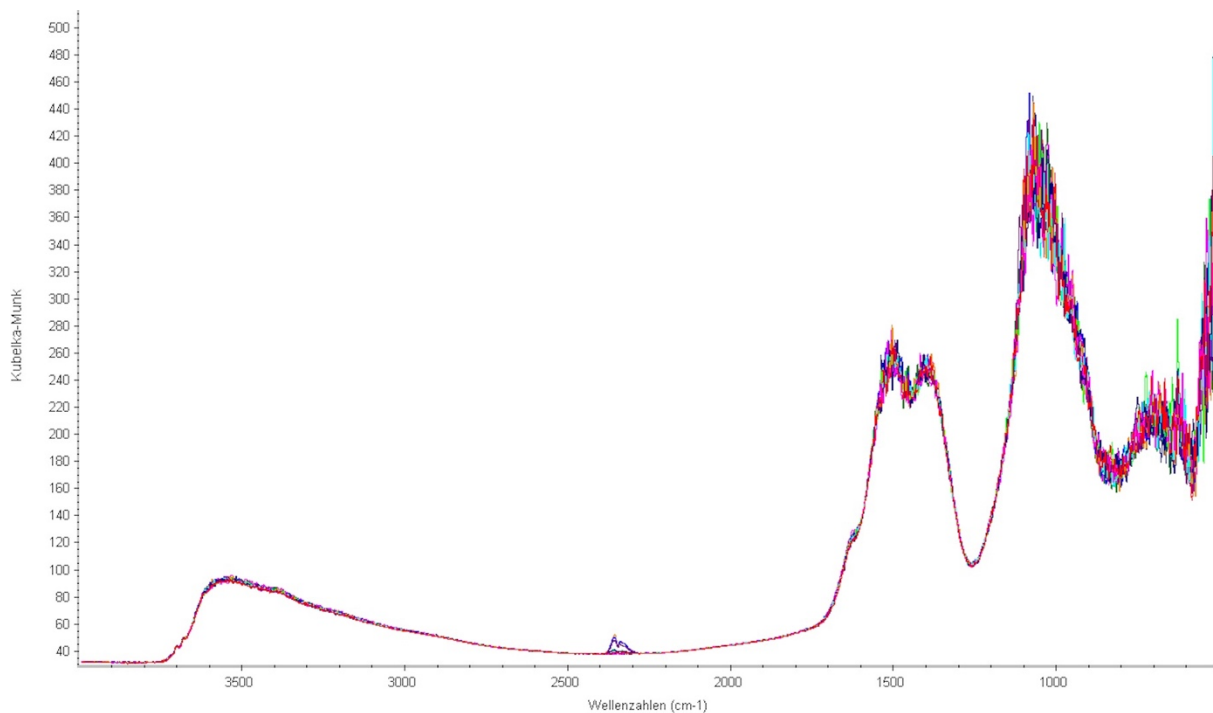


Abbildung 53: Spektren des Ethanolamins für 1h bei 25°C, Messungen alle 10min

Außer dem breiten Signal bei 3550 cm⁻¹ für OH-Valenzschwingungen, den OH-Deformationsschwingungen oder NH-Deformationsschwingungen bei 1501 cm⁻¹ und 1401 cm⁻¹ und dem großen für Schwingungen von Siliziumdioxid bei 1066 cm⁻¹ ist nur ein kleines bei 2350 cm⁻¹ für atmosphärische Kohlenstoffdioxid zu erkennen.

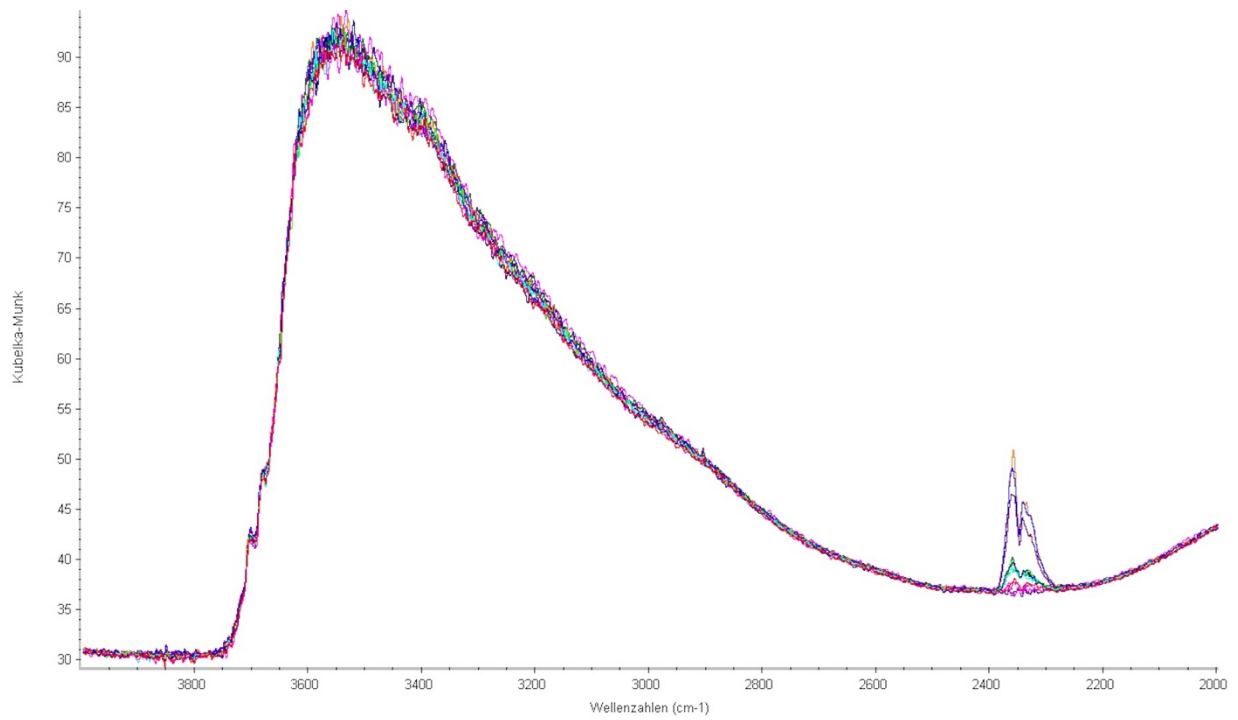


Abbildung 54: Spektralbereich des Ethanolamins von 3900-2000cm⁻¹

In Abbildung 54 erkennt man das große Signal bei 3550 cm⁻¹ und ein immer kleiner werdendes bei 2184 cm⁻¹.

5. Diskussion und Auswertung

Im nachfolgenden Kapitel werden die Spektren nacheinander der einzelnen Referenzkomponenten, sowie der Reaktionsgemische interpretiert und diskutiert. Zunächst wird aber auf Kohlenstoffdioxid eingegangen, welches bei Messungen im Rahmen dieser Arbeit in den jeweiligen Spektren beobachtet wurde.

5.1 Interpretation der DRIFT-Spektren

5.1.1 Kohlenstoffdioxid

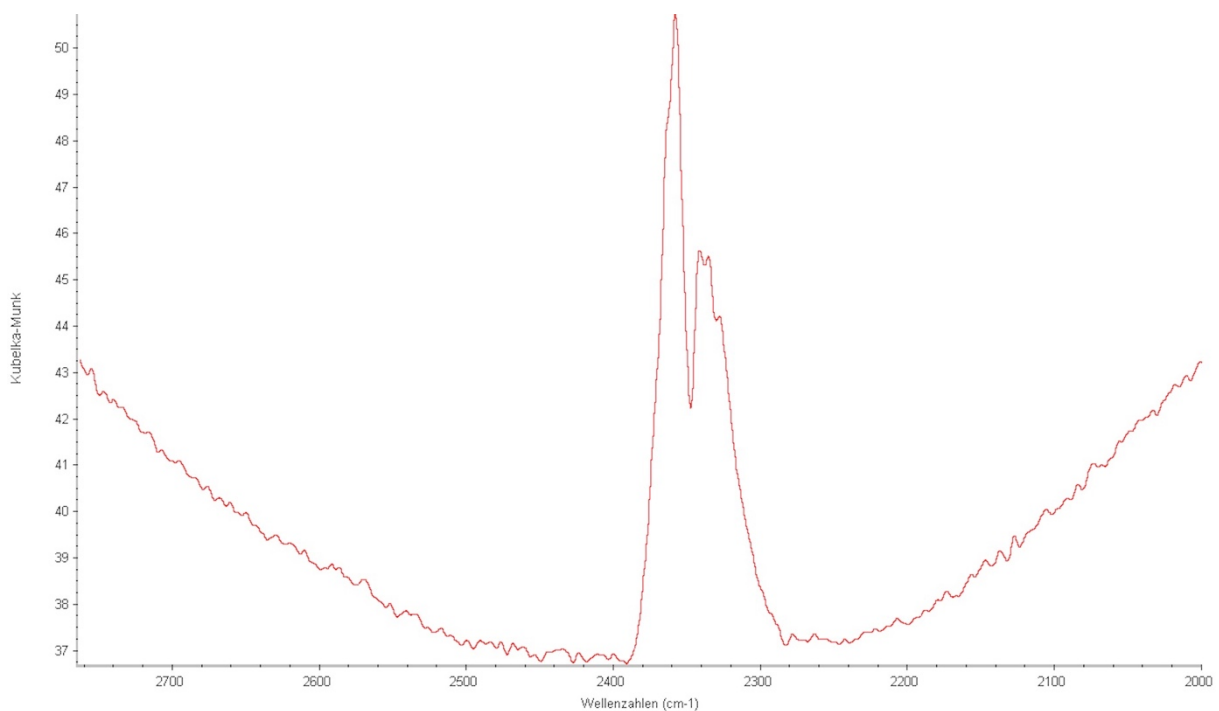


Abbildung 55: Spektrum von Kohlenstoffdioxid bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Kohlenstoffdioxid liefert einen charakteristischen Signal bei 2350 cm^{-1} [26] welcher bei allen Messungen auftrat. Die Messzelle wird kontinuierlich mit Stickstoff gespült, sodass direkt in der Messzelle kein Kohlenstoffdioxid vorhanden sein kann. Der Übergang zwischen Messzelle und Strahlengang ist bauartbedingt offen, wodurch Luft und somit auch Kohlenstoffdioxid in den Strahlengang gelangen kann, welches dann die Messung beeinflusst. Da das Signal des CO_2 nicht zu Überlagerungen wichtiger Signale bzw. Bereiche führte, also keine negativen Auswirkungen auf die Auswertung auftraten, sind die Messungen nicht beeinflusst und das Auftreten des CO_2 Signals somit akzeptabel.

5.1.2 Referenzmessung des untersuchten Katalysators

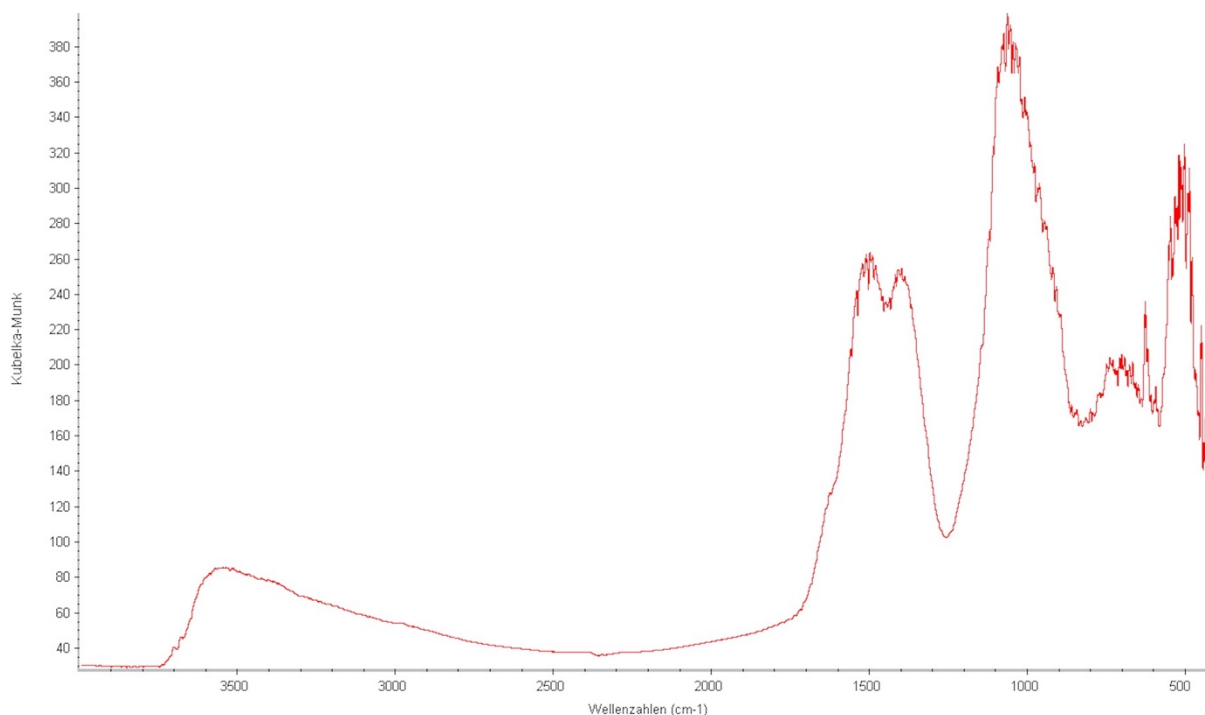


Abbildung 56: Spektrum des siliziumgeträgerten Nickelkatalysators bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Bei der Messung des Katalysators ohne weitere Komponenten beobachtete Signal bei einer Wellenzahl von 3550 cm^{-1} kann es sich grundsätzlich sowohl um OH- oder NH-Wellenschwingungen handeln. Allgemein werden OH-Wellenschwingungen zwischen 3550 und 3230 cm^{-1} [27] und NH-Wellenschwingungen zwischen 3550 und 3400 cm^{-1} beobachtet [28]. Aufgrund der Versuchsdurchführung wird vermutet, dass es sich um OH-Wellenschwingungen handelt, die durch Feuchtigkeit im Katalysator auftreten. Der Katalysator wurde vor der Messung für 24 h bei 120 °C getrocknet. Es wird vermutet, dass es sich um Wasserspuren handelt, welche bei diesen Bedingungen nicht vollständig entfernt werden konnten. NH-Wellenschwingungen können deswegen ausgeschlossen werden, weil im Katalysator laut Hersteller kein Stickstoff vorhanden ist [1], sondern nur reines Nickel und Siliziumdioxid und weil ein Kontakt des Katalysators mit Aminen oder Ammoniak vor oder während der Messung ausgeschlossen werden kann und alle Messungen unter Inertgasatmosphäre stattfanden [1].

Die zwei Signale bei 1500 cm^{-1} sind entweder OH-Deformationsschwingungen, die zwischen 1440 und 1310 cm^{-1} [29] oder NH-Deformationsschwingungen, die zwischen 1650 und 1490 cm^{-1} auftauchen können [28]. Auch hier können die NH-Deformationsschwingungen aus dem oben genannten Grund ausgeschlossen werden.

Sowohl das starke Signal bei 1066 cm^{-1} , als auch die Signale ab 1066 cm^{-1} sind auf Siliziumdioxid zurückzuführen. Siliziumdioxid wird zwischen 1225 und 440 cm^{-1} beobachtet [30].

5.1.3 Ethanol

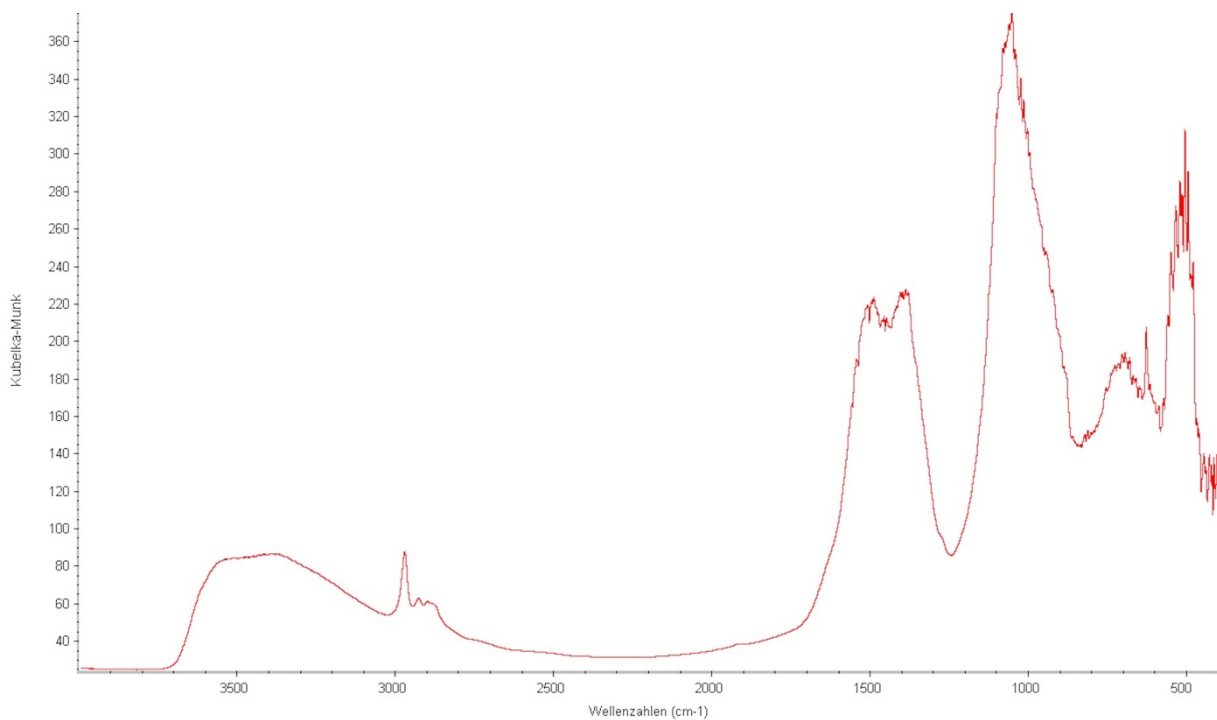


Abbildung 57: Spektrum des Ethanols auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Das flache breite Signal bei 3395 cm^{-1} repräsentiert die OH-Valenzschwingung, die durch die gebundene OH-Gruppe des Ethanols zustande kommt. Gebundene OH-Gruppen tauchen gewöhnlich zwischen 3590 und 3230 cm^{-1} auf [27].

Bei den drei Signalen zwischen 3000 cm^{-1} und 2800 cm^{-1} handelt es sich um symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen, der CH_2 - und CH_3 -Gruppe des Ethanols. Diese werden für gewöhnlich zwischen 2975 und 2840 cm^{-1} beobachtet [31].

Darüber hinaus werden OH-Deformationsschwingungen zwischen 1500 und 1300 cm^{-1} [27] und CO-Streckschwingungen zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} erwartet [32], die aber durch Signale des Katalysators überlagert werden. Ein Vergleich mit einer Aufnahme von flüssigem Ethanol (Abbildung 58) zeigt die beschriebenen Signale im Fingerprintbereich.

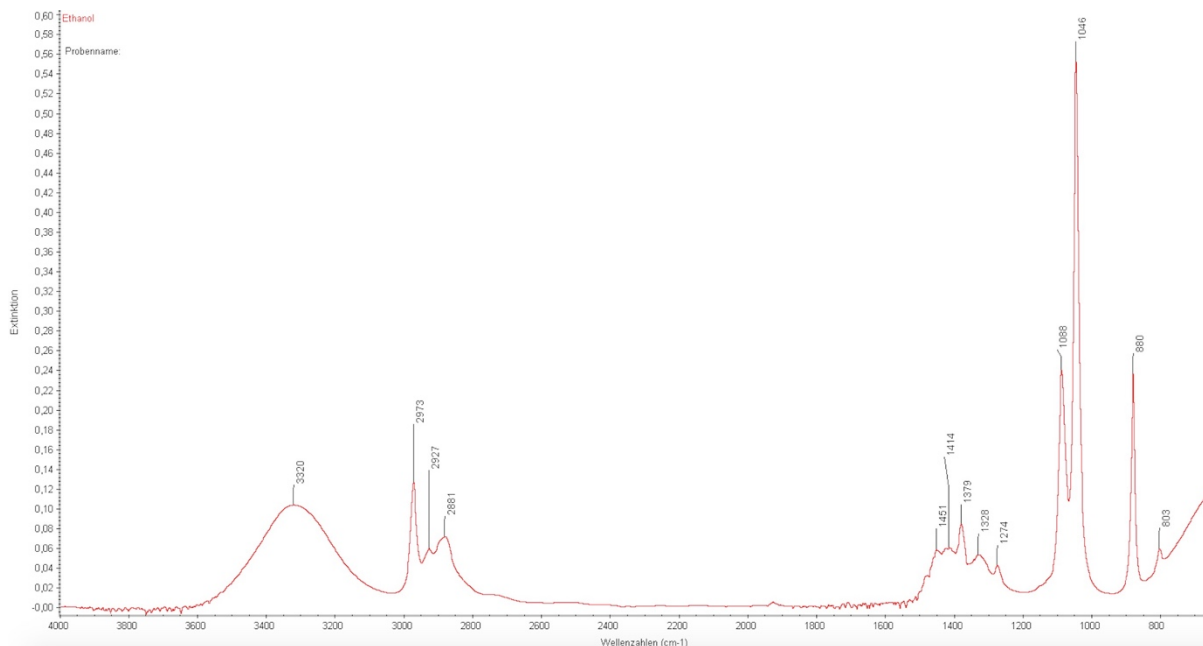


Abbildung 58: Spektrum von Ethanol, flüssig bei 25°C

Darüber, ob die Bindung an den Katalysator über die OH-Gruppe oder ein Kohlenstoffatom stattfindet, kann keine Aussage getroffen werden, da der relevante Bereich um 3500 cm^{-1} vom Katalysatorspektrum überdeckt wird. Würde Ethanol über die OH-Gruppe binden, wären keine OH-Valenzschwingungen im Spektrum zu finden. Wenn die Bindung über den Kohlenstoff stattfinden würde, wären hingegen OH-Valenzschwingungen zu finden. Folglich kann weder der Mechanismus nach Schwogler und Adkins [4], noch der nach Baiker *et al.* [5] aus Kapitel 2 bestätigt oder widerlegt werden.

5.1.4 Ammoniak

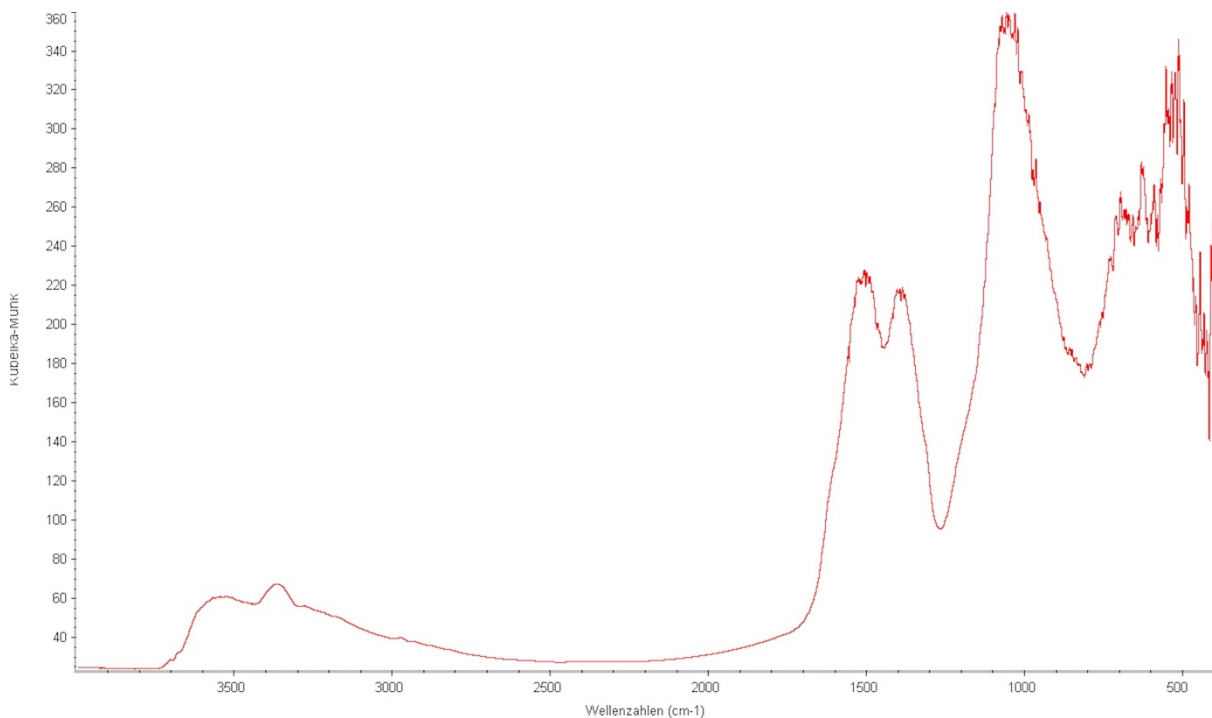


Abbildung 59: Spektrum von Ammoniak auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Das breite flache Signal bei 3350 cm^{-1} wird durch die NH-Valenzschwingungen erzeugt. Es wird vermutet, dass das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an den Katalysator bindet, so sind die drei gebundenen Wasserstoffatome frei so dass weiterhin die NH-Valenzschwingungen zwischen 3550 und 3330 cm^{-1} beobachtet werden [28].

Die charakteristischen NH_3 -Rotationsschwingungen, die zwischen 3550 und 3150 cm^{-1} , 1850 und 1350 cm^{-1} , sowie 1300 und 650 cm^{-1} auftreten (Abbildung 60), können nur in der Gasphase gemessen werden. Die Messung von Ammoniak auf dem Katalysator wurde unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, was bedeutet, dass jeglicher Ammoniak in der Gasphase vor der Messung entfernt wurde. Dies erklärt warum im obigen Spektrum keine Rotationsschwingungen beobachtet werden.

Rotationsspektren von gasförmigem Ammoniak sind in Abbildung 60 gezeigt.

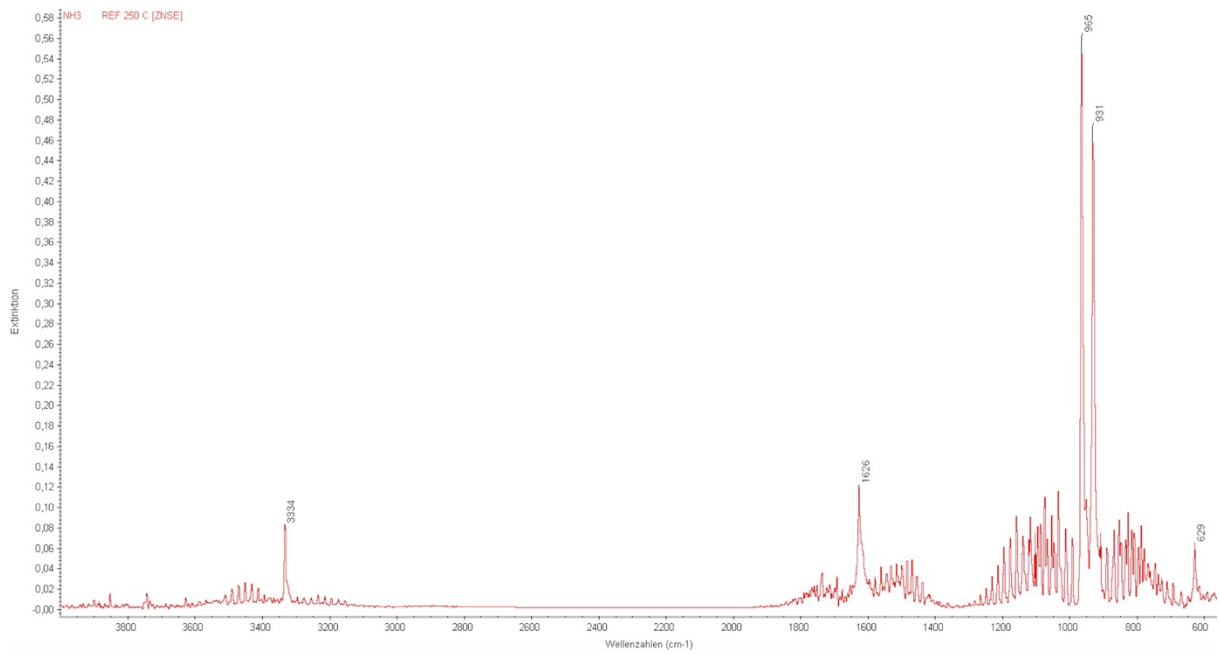


Abbildung 60: Spektrum von Ammoniak, gasförmig bei 25°C

5.1.5 Monoethylamin

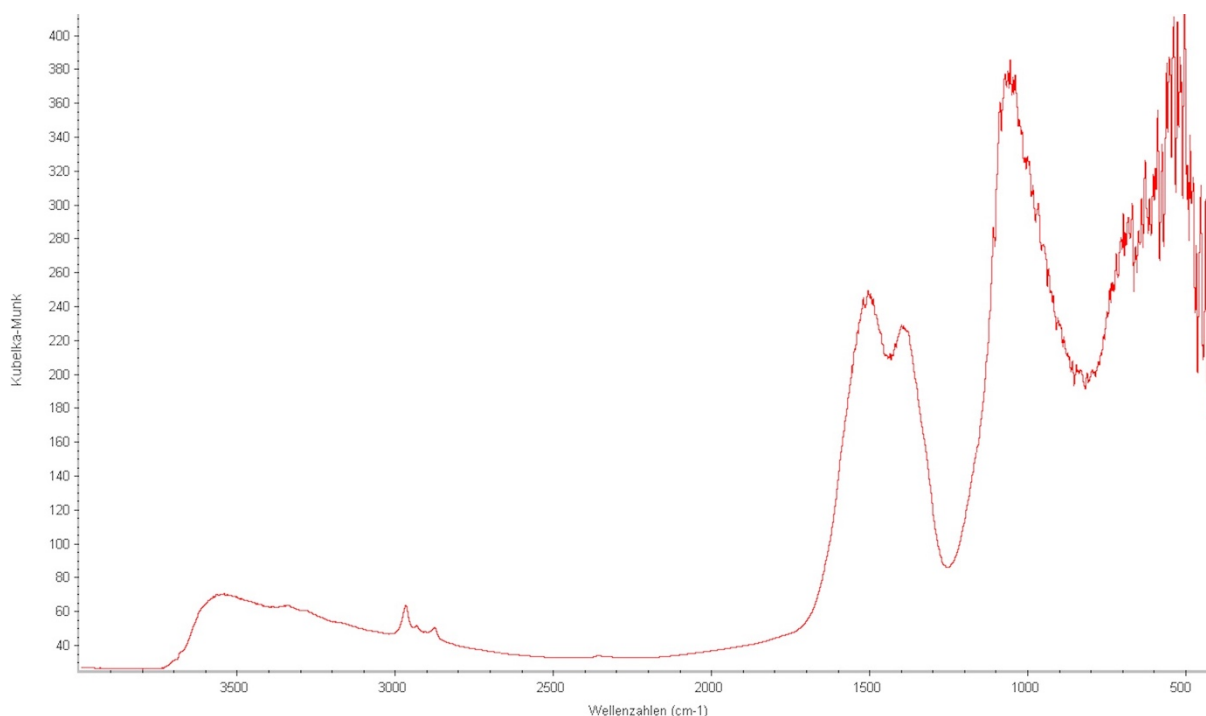


Abbildung 61: Spektrum von Monoethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Das breite Signal bei 3550 cm^{-1} ist vermutlich durch OH-Valenzschwingungen [27] von auf dem Katalysator adsorbierten Wasser zurückzuführen.

Bei den zwei Signalen, welche bei 3371 und 3296 cm^{-1} beobachtet werden, handelt es sich vermutlich um NH-Valenzschwingungen, welche üblicherweise zwischen 3550 und 3330 cm^{-1} auftreten [28]. Diese sind auch zu erwarten, da im Monoethylamin zwei Wasserstoffatome an den Stickstoff gebunden sind.

Die drei Signale bei 2970 , 2938 und 2878 cm^{-1} sind auf symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen zurückzuführen, welche zwischen 2975 und 2840 cm^{-1} auftreten [31]. Die Ursache dafür sind die CH_3 - und CH_2 -Gruppen der am Stickstoff gebundenen Ethylgruppe des Monoethylamins.

Die Signale im Fingerprintbereich, die im Spektrum des Monoethylamins gut zu erkennen sind (siehe Abbildung 62), werden durch das Katalysatorspektrum überlagert und können deshalb nicht bei der DRIFT Messung beobachtet werden. Bei der Aufnahme des reinen Monoethylamins erkennt man, dass zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} im Vergleich zum DRIFT Spektrum keine drei, sondern lediglich zwei Signale auftreten. Mögliche Ursache für diese

Beobachtung könnten CH-Valenzschwingungen sein, die aufgrund von Wechselwirkungen zwischen Monoethylamin und dem Katalysator entstehen. CH-Valenzschwingungen treten charakteristisch zwischen 2890 und 2880 cm^{-1} auf [31], was gut mit dem zweiten beobachteten Signal bei 2938 cm^{-1} übereinstimmt, der normalerweise nicht auftaucht. Ein Signal für die NH-Valenzschwingungen um 3500 cm^{-1} taucht hier nicht auf, was aber eigentlich sollte.

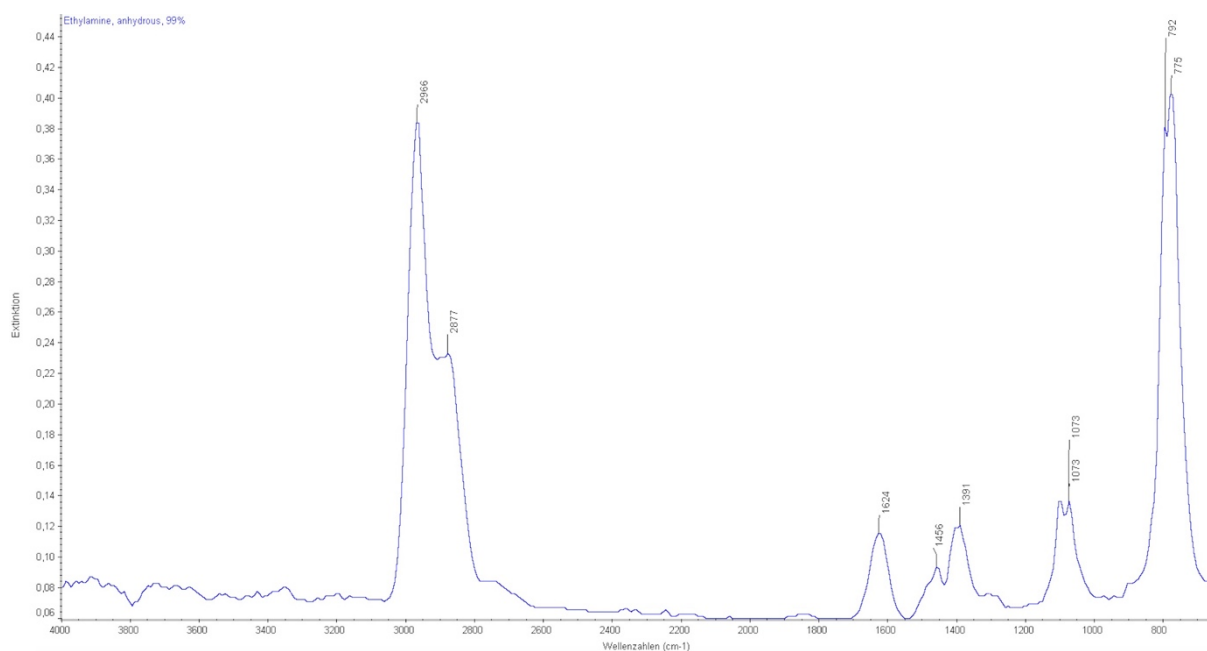


Abbildung 62: Spektrum von Monoethylamin bei 25°C

Aufgrund dieser Beobachtungen wird vermutet, dass die Bindung von Aminen an den Katalysator über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stattfindet, da sowohl symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen, als auch NH-Valenzschwingungen im Spektrum erkennbar sind. Durch Wechselwirkungen mit den Kohlenstoffatomen und dem Katalysator, kann die Bindung zusätzlich verstärkt werden, was das Verschwinden des Signals im Bereich $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ erst bei 300°C erklären würde.

5.1.6 Diethylamin

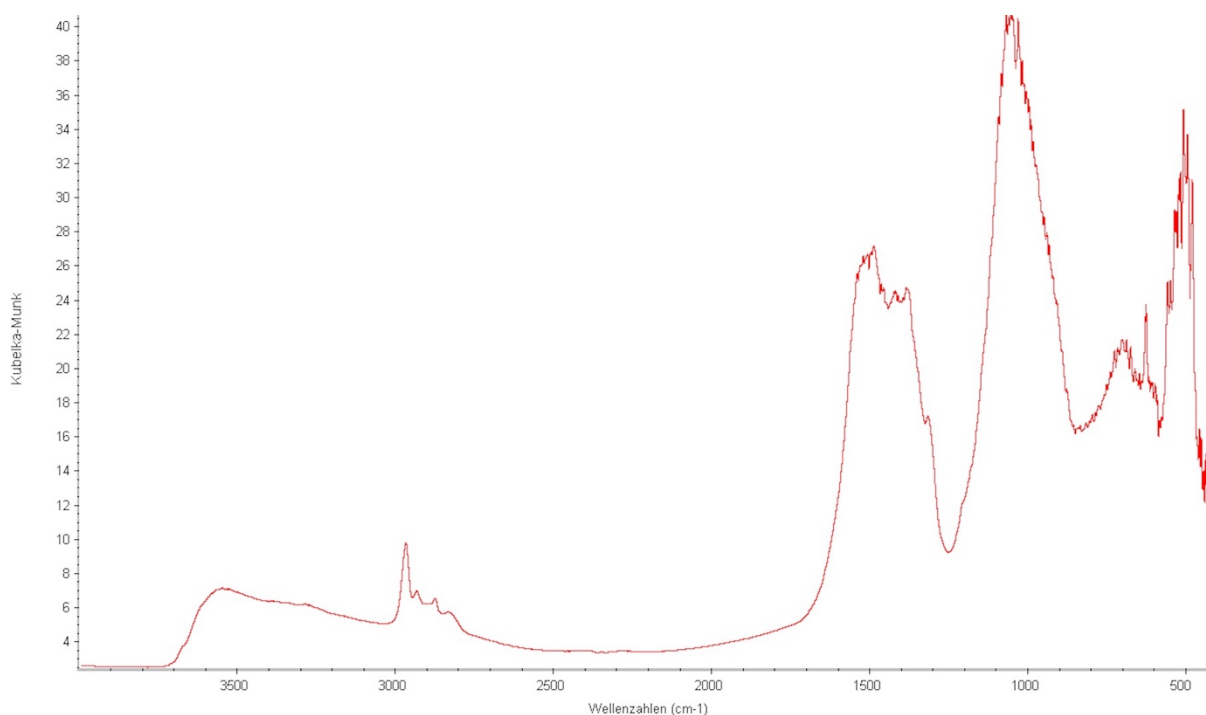


Abbildung 63: Spektrum von Diethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Bei 3550 cm⁻¹ handelt es sich wieder um das breite Signal, verursacht durch die OH-Valenzschwingungen [27], die auf die Feuchtigkeit im Katalysator zurückzuführen sind.

Bei den zwei Signalen bei 3371 und 3296 cm⁻¹ handelt es sich um NH-Valenzschwingungen [28]. Die Signale sind beim Diethylamin vermutlich schwächer als beim Spektrum des Monomethylamins ausgeprägt, da ein weiteres Wasserstoffatom anstelle einer Ethylgruppe an den Stickstoff gebunden ist, der Substitutionsgrad also niedriger ist.

Im Bereich zwischen 3000 und 2800 cm⁻¹ ist neben den drei Signalen bei 2969, 2935 und 2877 cm⁻¹ noch ein viertes Signal bei 2835 cm⁻¹ aufgetaucht, zudem ist das erste bei 2969 cm⁻¹ nun deutlich größer, als bei Monoethylamin. Die vier Signale stimmen mit denen aus der unteren Aufnahme von reinem Diethylamin ziemlich genau überein. Dabei handelt es sich wieder um symmetrische und asymmetrische CH₂- bzw. CH₃-Valenzschwingungen [31]. Das Erscheinen eines vierten Signals und der Größenzuwachs des ersten Signals sind mit aller Wahrscheinlichkeit auf die zusätzliche Ethylgruppe im Diethylamin zurückzuführen. Diese zusätzliche Gruppe bewirkt andere bzw. mehrere Wechselwirkungen zwischen Diethylamin und Katalysator, wodurch auch CH-Schwingungen auftreten können [31]. Diese Schwingungen werden als Ursache für das beobachtete vierte Signal bei 2835 cm⁻¹ vermutet. Das Vorhandensein von zusätzlich einer CH₃- und CH₂-Gruppe im Molekül wird als Grund für die Intensitätszunahme des ersten Signals angenommen.

Der Vergleich mit Abbildung 64 von reinem Diethylamin zeigt, dass die Signale im Fingerprintbereich vom Katalysatorspektrum überdeckt werden.

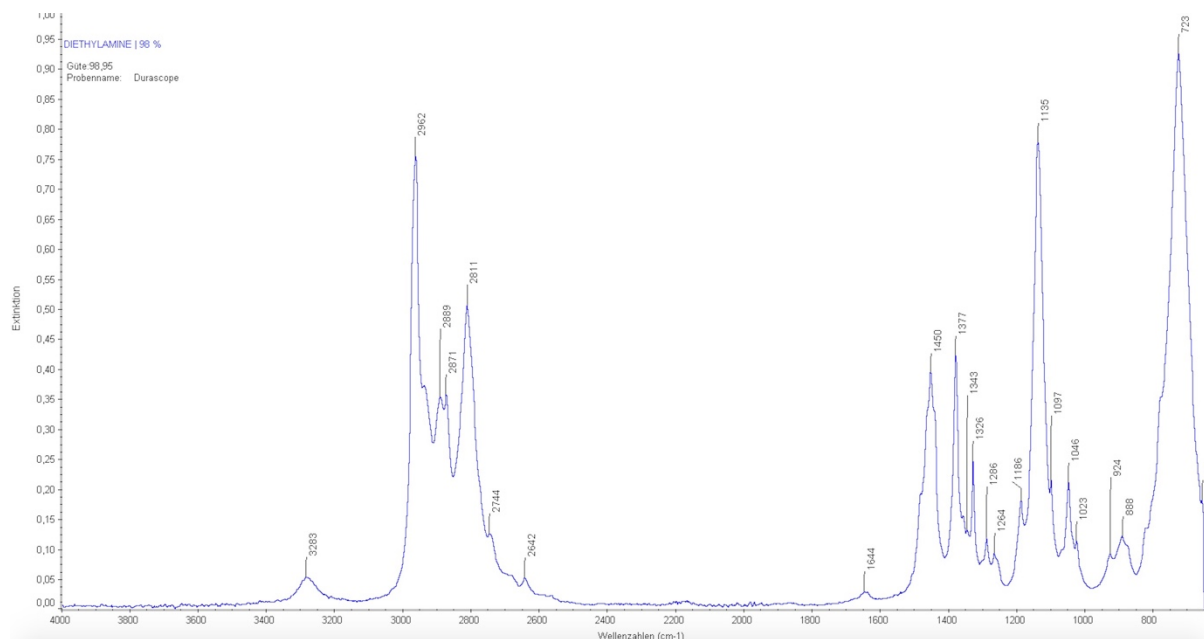


Abbildung 64: Spektrum von Diethylamin bei 25°C

Die Bindung an den Katalysator ist wie bei Monoethylamin zu erklären. Es sind sowohl symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen, als auch NH -Valenzschwingungen zu sehen.

5.1.7 Triethylamin

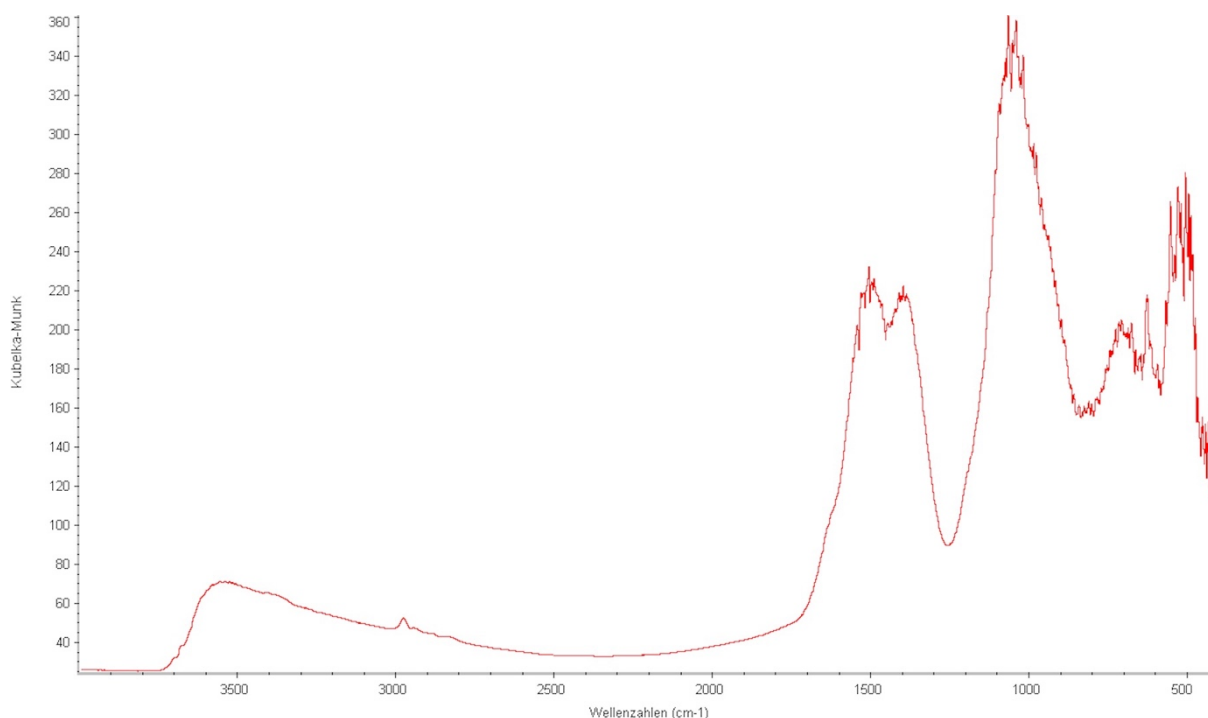


Abbildung 65: Spektrum von Triethylamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Bei 3550 cm^{-1} handelt es sich wie beim Mono- und Diethylamin um das breite Signal, verursacht durch die OH-Valenzschwingungen, die auf die Feuchtigkeit im Katalysator zurückzuführen sind.

Die zwei Signale bei 3371 und 3296 cm^{-1} , die repräsentativ für die NH-Valenzschwingungen [28] stehen, sind hier nicht mehr zu beobachten. Das kann dadurch erklärt werden, dass im Triethylamin alle Wasserstoffatom durch eine Ethylgruppe substituiert sind und somit das Auftreten von NH-Valenzschwingungen unmöglich wird.

Die vier Signale bei 2978 , 2942 , 2886 und 2838 cm^{-1} sind auch hier sowohl auf symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen, als auch auf CH-Schwingungen [31] zurückzuführen. Durch die weitere Ethylgruppe entstehen zusätzliche Wechselwirkungen zum Katalysator, was das Auftreten von vier Signalen erklärbar macht. Zwischen den vier Signalen ist eine kleine Erhebung zu sehen, was auf die zusätzlichen Wechselwirkungen hindeutet. Es könnte sich dabei aber auch um einfaches Rauschen handeln. Wahrscheinlicher sind aber die zusätzlichen Wechselwirkungen. Beim Vergleich mit einer Aufnahme von reinem Triethylamin (Abbildung 66) fällt auf, dass die Signale dort deutlich stärker ausgeprägt sind. Die Signale bei der Aufnahme mit Katalysator fallen aufgrund von Messbedingungen kleiner aus.

Die Signale im Fingerprintbereich werden auch hier wieder vom Katalysatorspektrum überdeckt, was ein Vergleich mit Abbildung 66 zeigt.

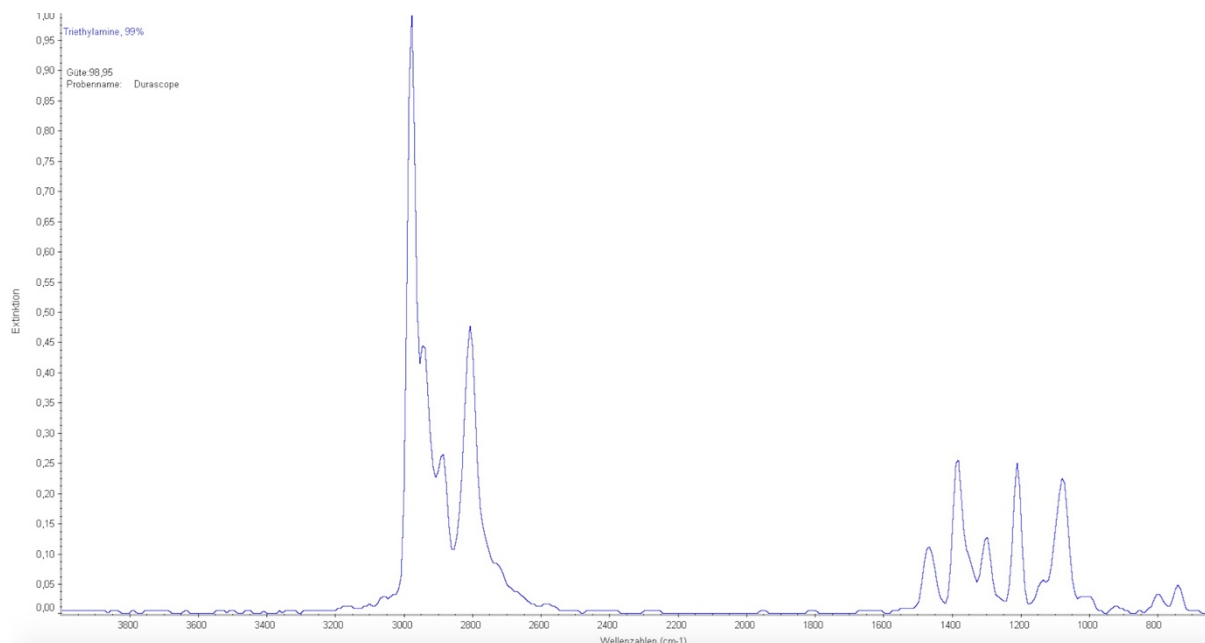


Abbildung 66: Spektrum von Triethylamin bei 25°C

Bei Triethylamin wird aufgrund der Ergebnisse der DRIFT Messungen und den Vergleichen mit den Referenzspektren vermutet, dass die Bindung analog zum Mono- und Diethylamin über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs stattzufinden. Belege dafür sind die auftauchenden symmetrischen und asymmetrischen CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen. NH -Valenzschwingungen sind nicht mehr zu sehen, da kein freies Wasserstoffatom mehr am Stickstoff gebunden ist.

5.1.8 Aminierungen

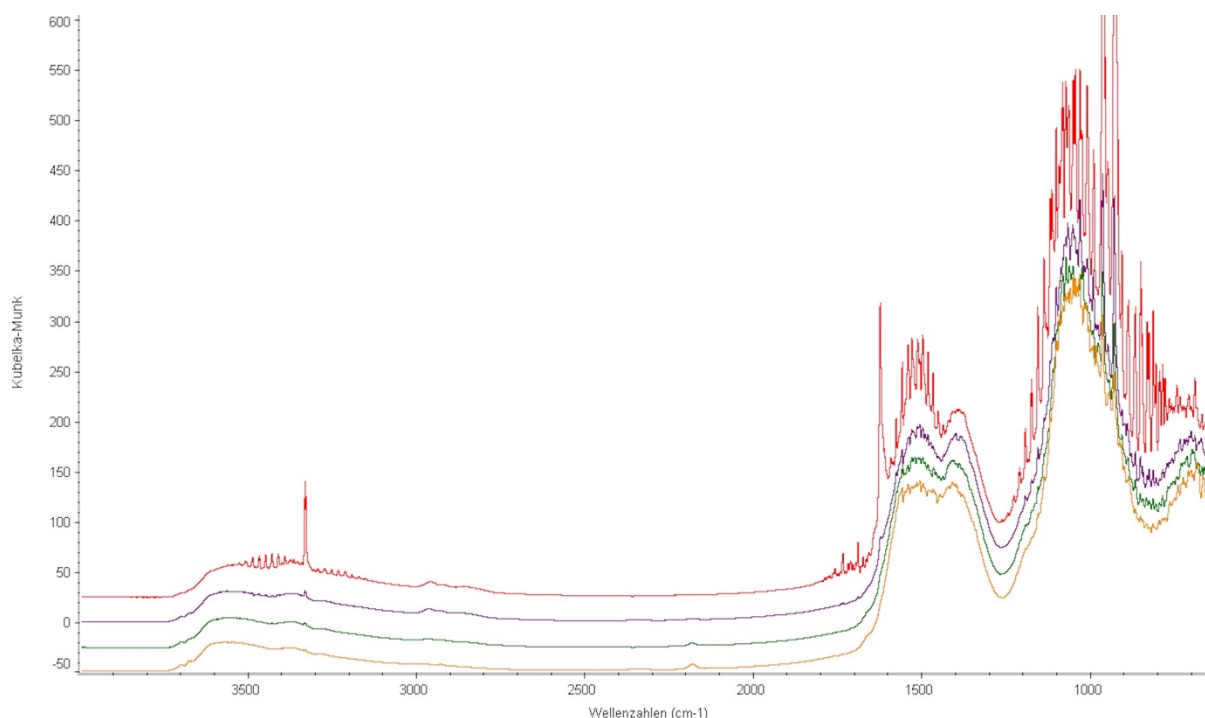


Abbildung 67: Gestaffelte Spektren der Aminierungen bei 150, 175, 200 und 225°C auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C

Die zu Beginn der Versuche beobachteten symmetrischen Signale erwiesen sich im Vergleich mit Spektren von Ammoniak in der Gasphase als Rotationsspektren. Es wird vermutet, dass sich noch gasförmiges Ammoniak in der Messzelle befand. In Folgeversuchen konnte gezeigt werden, dass diese Signale nach intensivem Spülen mit Inertgas bereits bei Raumtemperatur verschwanden. Mit steigender Temperatur wird der Ammoniak für die Reaktion verbraucht, was die Umwandlung von Rotationsschwingungen in eine gausförmige Verteilung, die gleichzeitige Vergrößerung des Signals bei 3371 cm^{-1} und die Bildung eines zweiten Signals bei 3296 cm^{-1} für die NH-Valenzschwingungen erklärt. Die auftretenden zwei Signale für die NH-Valenzschwingungen entsprechen den Signalen, welche auch bei den Messungen von Mono- und Diethylamin beobachtet wurden. Dies ist ein erstes Indiz für die Bildung von Aminen.

Zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} treten drei Signale bei 2961 , 2923 und 2862 cm^{-1} auf, bei denen es sich um symmetrische und asymmetrische CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen handelt, welche charakteristisch für Ethanol sind. Die Signale werden über die Messzeit kleiner und das Signal bei 2862 cm^{-1} verschwindet, was durch CH-Schwingungen der Ethylgruppe erklärt werden kann. Diese Beobachtung spricht ebenfalls für die Bildung von Mono-, Di- und/oder Triethylamin.

Mit steigender Temperatur wird die Intensität der symmetrischen und asymmetrischen CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen schwächer und die der NH -Valenzschwingungen nimmt zu. Hierfür spricht auch, dass bei höheren Temperaturen thermodynamisch gesehen die Bildung von Monoethylamin begünstigt wird. Die Bildung von Di- und Triethylamin ist bei niedrigeren Temperaturen begünstigt, aus diesem Grund ist bei 150 °C, im Vergleich zu 175 °C, 200 °C und 225 °C, die Intensität der symmetrischen und asymmetrischen CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen größer und die der NH -Valenzschwingungen kleiner.

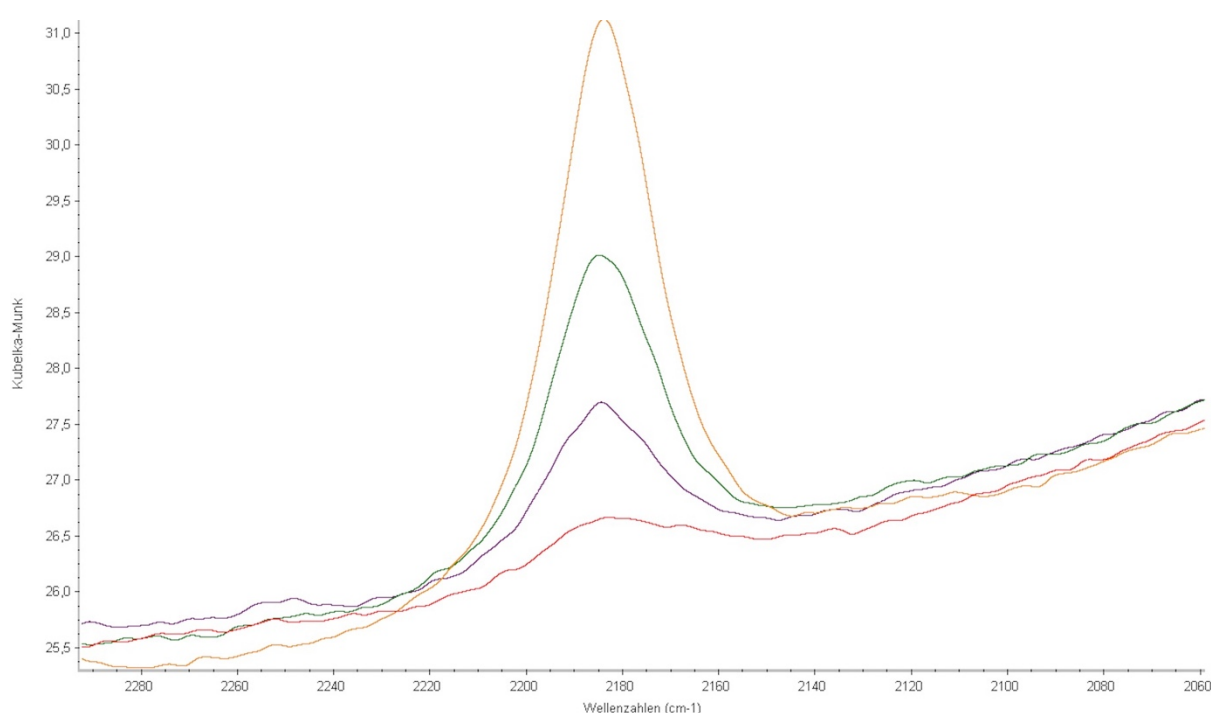


Abbildung 68: Spektren des Signals bei 2184 cm^{-1}

Das Signal bei 2184 cm^{-1} , welches mit steigender Temperatur und voranschreitender Zeit an Intensität deutlich zunimmt, ist vermutlich auf Valenzschwingungen einer Dreifachbindung zurückzuführen, was auf die Bildung von Zwischenprodukten oder Nebenprodukten schließen lässt. Dreifachbindungen von Kohlenstoff und Stickstoff tauchen charakteristisch hier auf. Aufgrund der vorhandenen Verbindungen und Reaktionen wird vermutet, dass es sich hierbei um Alkinverbindungen, die bei 2270-2035 cm^{-1} auftreten [33] handelt. Es könnte sich auch um Nitril- oder Isonitrilverbindungen handeln, da diese zwischen 2260 und 2200 cm^{-1} bzw. 2175 und 2130 cm^{-1} auftauchen [33] und somit sehr nahe bei 2184 cm^{-1} liegen.

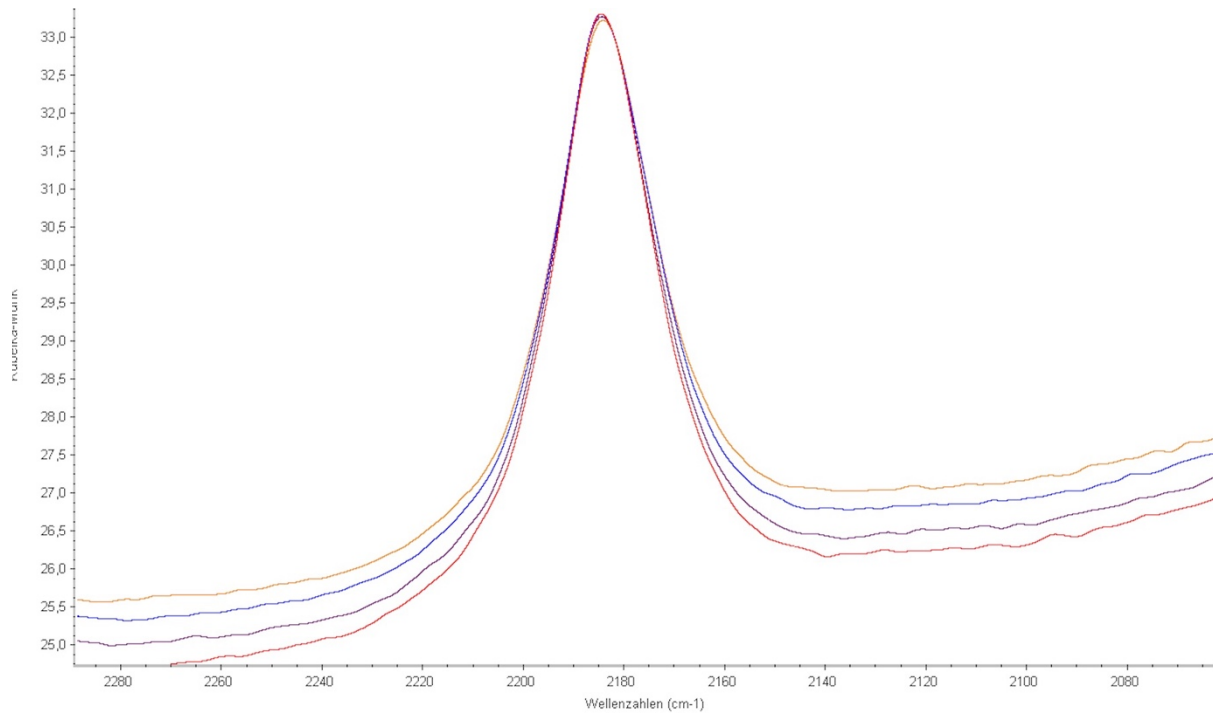


Abbildung 69: Spektren des Signals bei 2184cm⁻¹ nach Wasserstoffzugabe

Nach Zugabe von Wasserstoff wird der Signal mit voranschreitender Zeit nicht größer, was bedeutet, dass der Wasserstoff die weitere Bildung von Nebenprodukten verhindert.

Man kann nicht eindeutig sagen, ob Mono-, Di- oder Triethylamin gebildet werden, dafür ist die Unterschiede zwischen ihren Spektren und denen der Aminierung zu gering bis kaum vorhanden. Ein Grund dafür ist, dass der zur Reaktion benötigte Druck messbedingt nicht realisierbar war, da die Messzelle keine Option für Druckregulierung besitzt, sodass die Aminierung nicht unter optimalen Bedingungen, wie in Kapitel 2 beschrieben, stattfinden konnte. Das Spektrum des Nickelkatalysators mit starken Signalen vom Siliziumdioxid ist ein weiterer Grund. Die Signale des Siliziumdioxids verdecken wichtige Frequenzbereiche in welchem charakteristische Signale der von Mono-, Di- und Triethylamin auftreten. Eine eindeutige Unterscheidung oder das Erkennen ihrer Bildung unter Verwendung des geträgerten Katalysators deshalb nicht möglich macht.

5.1.9 Ethanolamin

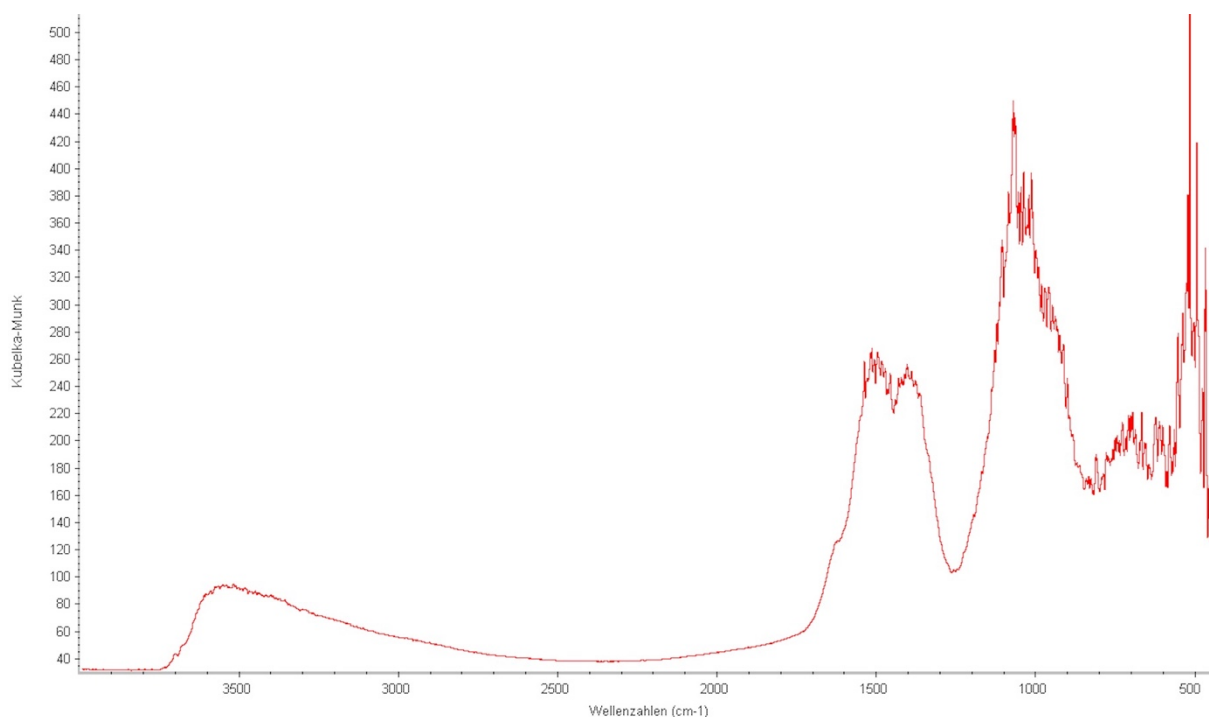


Abbildung 70: Spektrum von Ethanolamin auf dem siliziumgeträgerten Nickelkatalysator bei 25°C und unter Stickstoffatmosphäre

Ethanolamin sollte als Vergleich dienen, um herauszufinden, ob die Bindung an den Katalysator über die OH-Gruppe oder den Stickstoff stattfindet. Bei dem Signal, der bei 2350 cm^{-1} zu finden ist, handelt es sich um atmosphärisches Kohlenstoffdioxid [26], welches wie zuvor beschrieben im Strahlengang gemessen wurde.

Ein Vergleich mit einer Aufnahme von reinem Ethanolamin (Abbildung 71) lässt erwarten, dass symmetrische und asymmetrische CH₂- bzw. CH₃-Valenzschwingungen im Bereich $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ auftauchen sollten, was aber nicht der Fall ist. Alle weiteren Signale werden wiederum vom Katalysatorspektrum überdeckt.

Das Fehlen der charakteristischen Signale im Bereich $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ lässt darauf schließen, dass das Ethanolamin keinerlei Wechselwirkungen mit dem Katalysator eingeht.

Über die Bindung über die OH-Gruppe an den Katalysator kann keine Aussage gemacht werden.

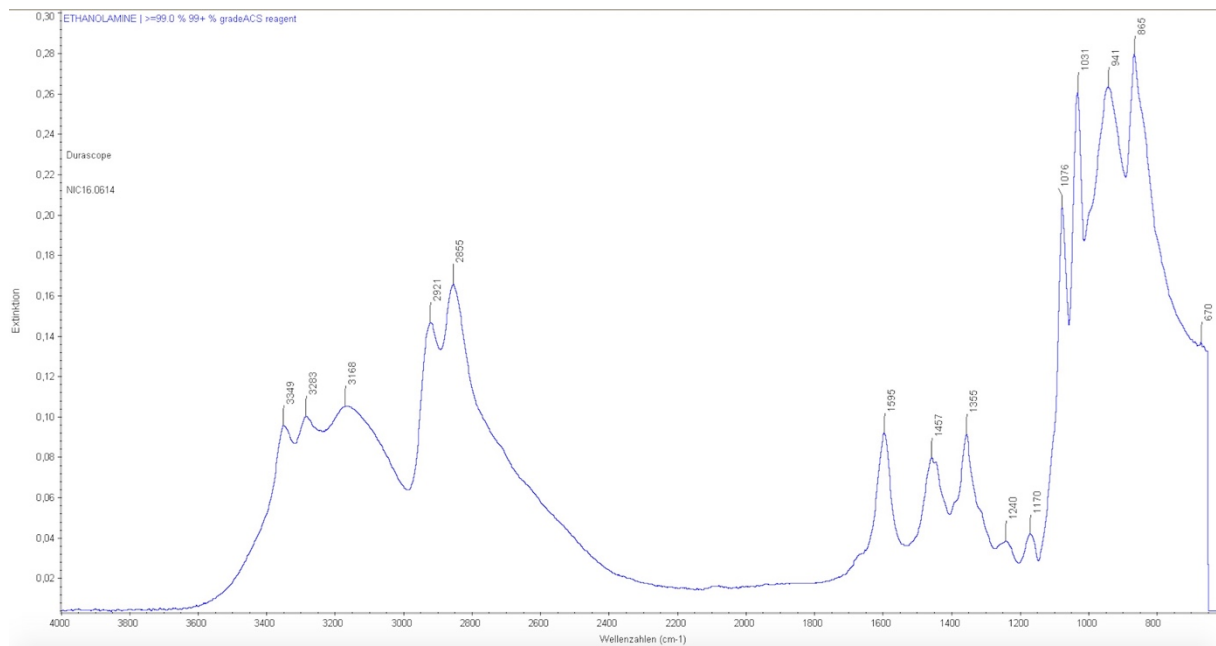


Abbildung 71: Spektrum von Ethanolamin bei 25°C

6. Zusammenfassung und Fazit

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aminierung von Ethanol mit Ammoniak in der Gasphase untersucht.

Da Wasser die Aufnahme bzw. Durchführung von IR-Spektroskopischen Messungen stark beeinträchtigt wurde ein Katalysator gewählt der in getrockneter Form und nicht wie beispielsweise Raney-Nickel in wässriger Suspension vorliegt. Für die Reaktion standen ein kommerzieller siliziumgeträgerter Nickelkatalysator, ein aktivkohlegeträgerter und ein siliziumdioxidgeträgerter Palladiumkatalysator zur Auswahl. Kommerzielle deshalb, um ein definiertes System zu generieren. Aus Zeitgründen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur einer der Katalysatoren für erste Messungen verwendet um die Methode zu etablieren und erste Ergebnisse zu generieren. Die Entscheidung fiel auf den Nickelkatalysator, da Nickel, laut Baiker und Richarz [17], besserer Ergebnisse für die Aminierung erzielt, als Palladium. Wie sich herausgestellt hat, besitzt die Siliziumdioxidbasis des Nickelkatalysators ein sehr umfangreiches Spektrum mit großen und breiten Signalen. Dadurch wurden viele, für die Auswertung wichtige, Signale der einzelnen Stoffe überdeckt. Das Katalysatorspektrum verdeckt den Bereich um 3500 cm^{-1} , der benötigt wird, um herauszufinden, ob der Ethanol über die OH-Gruppe oder ein Kohlenstoffatom bindet. In diesem Bereich treten OH-Valenzschwingungen auf, die, falls vorhanden, den Mechanismus nach Baiker [5] bestätigen würden, bei dem der Ethanol durch den Kohlenstoff am Katalysator bindet. Würde der Ethanol durch die OH-Gruppe binden, wäre das eine Bestätigung für den Mechanismus nach Jones [6].

Für die Analyse wurde eine temperaturvariable aber nicht druckstabile DRIFTS-Zelle verwendet. Ihr Vorteil liegt darin, diffuse Reflexionen, die durch raue Oberflächen entstehen, zu messen, was die Messung der Reaktion direkt in der Zelle auf dem Katalysator ermöglicht. Durch die Möglichkeit, die Temperatur zu regeln, kann außerdem der optimale Temperaturbereich der Aminierung von $140\text{--}225^\circ\text{C}$ [8] eingestellt werden. Es sind nur Messungen unter Normdruck möglich weshalb keine hohen Drücke, wie sie typischerweise für die Reaktion verwendet werden, realisiert werden können. Die zu untersuchende Reaktion kann deshalb nicht nachgewiesen werden, da kaum Anzeichen für Amine in den Spektren zu finden sind, was bedeutet, dass so gut wie keine gebildet werden. Gut möglich ist auch, dass überhaupt keine Amine entstanden sind, weil ein Großteil der Signale, wie schon erwähnt, durch das Katalysatorspektrum verdeckt werden.

Die von Baiker [19] beschriebene Unterdrückung von Nebenprodukten kann im Versuch gezeigt werden.

Ob die Adsorption bzw. Desorption von Ethanol am Katalysator über die OH-Gruppe oder den Kohlenstoff stattfindet, kann in den Versuchen nicht abschließend geklärt werden, da der Bereich in der OH-Valenzschwingungen auftreten vom Katalysatorspektrum verdeckt wird. In den Messungen zeigten sich hingegen starke Indize, dass die Bindung von Ammoniak und den Aminen Mono-, Di- und Triethylamin, über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs erfolgt. Dafür spricht zum einen das Auftreten von symmetrischen und asymmetrischen CH_2 - bzw. CH_3 -Valenzschwingungen, als auch von NH-Valenzschwingungen. Wie zu erwarten treten letztere nicht bei Triethylamin auf, was die Vermutung der NH-Valenzschwingungen beim Mono- und Diethylamin unterstützt.

Ethanolamin scheint nicht an den Katalysator zu binden. Hierfür ergeben sich aus den Versuchen keine plausible Erklärung

Abschließend kann gesagt werden, dass sich die DRIFTS-Zelle zur Überprüfung der Mechanismen im Prinzip als gutes Messinstrument eignet. Zur Abschließenden Bewertung ist es allerdings notwendig weitere Messungen mit anderen Katalysatorsystemen durchzuführen um die störenden Einflüsse des Trägers auszuschließen. Durch die fehlende Druckregulation war die Aminierung kaum bis gar nicht möglich, weshalb für weitere Aminierungsuntersuchungen eine DRIFTS-Zelle mit Druckregulation verwendet werden muss.

Literaturverzeichnis

- [1] S. C. Inc., „Strem,“ 2016. [Online]. Available: <http://www.strem.com/catalog/v/28-1900/>. [Zugriff am 25.01.2016].
- [2] P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Roszbacher und H. Höke, Amines, Aliphatic (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [3] K. P. C. Vollhardt und N. E. Schore, Organische Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [4] E. J. Schwoegler und H. Adkins, „Preparation of certain Amines,“ *J. Am. Chem. Soc.*, 1939.
- [5] A. Baiker, W. Caprez und W. Holstein, „Catalytic Amination of Aliphatic Alcohols in the Gas and Liquid Phases,“ *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983.
- [6] J. Jones, A. Sharraf, S. Jackson, L. Gladden und G. Webb, „A multinuclear Approach to the Study of Reaction Mechanism in Heterogeneous Catalysis,“ *Synthesis and Application of Isotopically Labelled Compounds 1994*, Bd. 5, pp. 751-759, 1995.
- [7] H. Cheng, J. Mitchell und K. Hayes, „First-Principles Studies on Heterogeneous Catalysis of Amination: Mechanisms and Support Effects,“ *NATO Science Series, II: Mathematics, Physics and Chemistry*, pp. 385-403, 2002.
- [8] H. Hart, Organic Chemistry - A Short Course, Boston, Massachusetts: Houghton Mifflin Company, 1983.
- [9] P. Sabatier und A. Mailhe, Comptes Rendus, s.l., 1909.
- [10] M. A. Popov, *Institute of General Chemistry of USSR Academy of Science*, Moscow, 1952.
- [11] P. G. W. A. Kompio, „Hydroaminierung von Alkoholen mit Ammoniak in der Flüssigphase,“ Diplomarbeit, Oldenburg, 2006.
- [12] A. K. Rausch, „Heterogen-katalysierte Hydroaminierung von Ethanol,“ Diplomarbeit, Oldenburg, 2003.
- [13] S. Späth, „Herstellung von Aminen aus Alkoholen mittels heterogener Katalysatoren,“ Masterarbeit, Pfinztal, 2016.
- [14] G. Sewell, C. O'Connor und E. van Steen, „Reductive amination of ethanol with silica-supported cobalt and nickel catalysts,“ *Appl. Catal. A: General*, Nr. 125, pp. 99-112, 1995.
- [15] T. Mallat und A. Baiker, Handbook of Heterogeneous Catalysts, Bd. 5, G. Ertl, W. Knözinger und J. Weitkamp, Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH, 1997, pp. 2334-2338.
- [16] D. Roundhill, „Catalyzed Condensation Reactions of Ammonia or Amines with Alcohols,“ *Chem. Rev.*, Nr. 92, pp. 2-22, 1992.
- [17] A. Baiker und W. Richarz, „Activity, Selectivity, Decay and Long-Term Behaviour of Amination Catalysts,“ *Helv. Chim. Acta.*, Nr. 61, pp. 1169-1174, 1978.
- [18] J. Hagen, Technische Katalyse; Eine Einführung, Weinheim: VCH, 1996.
- [19] A. Baiker, „The Role of Hydrogen in the Catalytic Amination of Alcohols and the Disproportionation,“ *Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam*, pp. 283-290, 1988.
- [20] W. Gottwald und W. G., IR-Spektroskopie für Anwender, Weinheim: Wiley-VCH, 1997, pp. 37-49.
- [21] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1995, pp. 33-39.

- [22] P. Kubelka und F. Munk, „Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche,“ *Zeitschrift für technische Physik*, Bd. 12, pp. 593-601, 1931.
- [23] W. I. S. GmbH, „Chemgapedia,“ John Wiley & Sons Inc., 2016. [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/>. [Zugriff am 10 03 2016].
- [24] S. C. Inc., „Strem,“ 2016. [Online]. Available: http://www.strem.com/catalog/v/46-1951/51/palladium_7440-05-3. [Zugriff am 25 01 2016].
- [25] S. C. Inc., „Strem,“ 2016. [Online]. Available: http://www.strem.com/catalog/v/46-1902/51/palladium_7440-05-3. [Zugriff am 25 01 2016].
- [26] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, pp. 9, 10.
- [27] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 95.
- [28] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, pp. 107-109.
- [29] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 96.
- [30] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 278.
- [31] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 51.
- [32] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, p. 94.
- [33] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies - Tables and Charts*, United Kingdom: John Wiley & Sons, LTD, 2001, pp. 82-85.
- [34] H. Günzler und H. Heise, *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*, Weinheim: VCH, 1996, pp. 73-94.