

Heterogenkatalysierte Verfahren zur Acylierung von aromatischen und olefinischen Doppelbindungen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der Rheinisch-
Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hans Schuster
aus Mediasch, Rumänien

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Wolfgang F. Hölderich
Universitätsprofessor Dr. Carsten Bolm

Tag der mündlichen Prüfung: 04.04.2005

Berichte aus der Chemie

Hans Schuster

**Heterogenkatalysierte Verfahren zur Acylierung von
aromatischen und olefinischen Doppelbindungen**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag
Aachen 2006

Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2005

Copyright Shaker Verlag 2006

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN-10: 3-8322-5215-0

ISBN-13: 978-3-8322-5215-1

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Oktober 2000 und Mai 2004 am Lehrstuhl für Technische Chemie und Heterogene Katalyse im Institut für Brennstoffchemie und physikalisch-chemische Verfahrenstechnik der RWTH-Aachen angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wolfgang F. Hölderich für die interessante Themenstellung, für seine stete Diskussionsbereitschaft und freundliche Hilfe sowie für die Bereitstellung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen.

Herrn Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Carsten Bolm danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Der DFG danke ich für die Finanzierung von Teilen dieser Arbeit im Rahem des SFB 442 „Umweltverträgliche Tribosysteme“. In diesem Zusammenhang möchte ich mich bei meinen Projektpartnern Dr. L. A. Rios und Dr. P. P. Weckes für die angenehme und äußerst erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken; danke Paddy, gracias Luis.

Der Firma Fuchs danke ich für die anregenden fachlichen Diskussionen.

Für die Durchführung zahlreicher analytischen Messungen gilt mein besonderer Dank Fr. Dr. Hausmann, Hr. M. Gilliam, Fr. J. Queck, Fr. E. Biener und Hr. K. Vaeßen.

Für das stressfreie Arbeitsklima im Labor danke ich meinen Laborkollegen Dr. E. Fromentin, Dr. M. H. Valkenberg, Dr. A. Miranda, Dipl. Ing. E. Bartel, Dipl. Ing. B. Cook und Dipl. Ing. D. Mousko.

Den Herrn Dipl. Ing. A. Sbresny und Dipl. Ing. G. Wirtz danke ich für Ihre Hilfe bei der Lösung von meist „nicht trivialen“ Computerproblemen.

Zum Dank verpflichtet bin ich weiterhin allen Institutsangehörigen, die durch ihre engagierte Mitarbeit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere meinen Freunden und Kollegen Monika Wissler, Isabell Russo, Wilm Eikelberg, M. Drope, A. Crosman, F. Kollmer und J. Niederer.

Fr. Cand. Chem. I. Walzel, Hr. Cand. Chem. B. Rußbüldt und Hr. Cand. Ing. D. Egbuniwe danke ich für ihre tatkräftige und interessierte Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung.

Meinen Eltern

1	<u>Einleitung und Aufgabenstellung</u>	1
2	<u>Allgemeiner Teil</u>	3
2.1	Heterogene Katalysatoren	3
2.1.1	Zeolithe	3
2.1.1.1	Synthese und postsynthetische Modifikation von Zeolithen	4
2.1.1.2	Industrielle Anwendung von Zeolithen	6
2.1.2	Saure Ionenaustauscherharze	7
2.1.2.1	Amberlyst	7
2.1.2.2	Nafion	8
2.1.2.3	Nafion Silica Nanocomposite	9
2.1.3	Tonerden	10
2.2	Acylierung von Methoxynaphthalin	12
2.2.1	Friedel – Crafts Acylierung	12
2.2.2	(S) - Naproxen	12
2.2.3	Heterogene Acylierung von 2-Methoxynaphthalin	14
2.3	Native Öle	16
2.3.1	Pflanzenöle in der organischen Synthese	18
2.3.1.1	Reaktionen an der gesättigten Kohlenwasserstoffkette	18
2.3.1.2	Reaktionen an der Doppelbindung	19
2.3.1.3	Oxidative Spaltung	19
2.3.1.4	Isomerisierung	20
2.3.1.5	Metathese	21
2.3.1.6	Diels-Alder und en-Reaktionen	21
2.3.1.7	Carboxylierung und Radikaladditionen	22
2.3.1.8	Addition von Carbonsäuren	22
2.3.2	Oxidation von Pflanzenölen	23
2.3.2.1	Natürliche Oxidation	23
2.3.3	Epoxidierung von Pflanzenölen	23
2.3.3.1	Epoxidierungsmethoden	23
2.3.4	Folgereaktionen von epoxidierten Pflanzenölen	25
2.3.4.1	Additionen an epoxidierten Pflanzenölen	26
2.4	Einsatz von nachwachsenden Ölen als Schmierstoffe	26
2.4.1	Evaluierung von biologisch schnell abbaubaren Schmierstoffen	28
2.4.1.1	Beurteilung der Umweltverträglichkeit	28

2.4.1.2	Biologische Abbaubarkeit und Ökotoxizität	29
2.4.1.3	Alterungsstabilität von Schmierfluiden	29
2.4.2	Physikalische Eigenschaften und chemische Kennzahlen nativer Öle	30
2.4.3	Tribometer	32
3	Ergebnisse und Diskussion	34
3.1	Heterogen katalysierte Acylierung von Methoxynaphthalin	34
3.1.1	Reaktionsverlauf	34
3.1.2	Nafion Silica Composite in der H-Form	36
3.1.2.1	Einfluss von Oberfläche und Struktur der Nafion Silica Composite auf die Acylierung von 2 - Methoxynaphthalin	36
3.1.2.2	Einfluss von Nafiongehalt und Azidität der Composite – Materialien auf ihre katalytische Aktivität	40
3.1.3	Acylierung von 2-Methoxynaphthalin mit Acetylchlorid in Gegenwart von Nafion Silica Composites	46
3.1.4	Rezyclisierung des Katalysators	48
3.1.5	Metallionen getauschte Nafion / Silica Composite Katalysatoren in der Acylierung von 2-Methoxynaphthalin mit Essigsäureanhydrid	49
3.1.5.1	Herstellung und Charakterisierung der ionengetauschten Composite - Materialien	49
3.1.5.2	Katalytische Ergebnisse der ionengetauschte Nafion / Silica Composite	51
3.1.6	Leaching und Deaktivierung der Composite - Materialien	53
3.1.7	Schlussfolgerungen zum Einsatz von Nafion / Silica Composites in der Acylierung von 2-Methoxynaphthalin	55
3.2	Zeolithe in der Acylierung von 2-Methoxynaphthalin	56
3.2.1	Der Zeolith H-BEA in der Acylierung von 2 - Methoxynaphthalin	57
3.2.1.1	Physikalische Eigenschaften des Zeolithen H-BEA	57
3.2.1.2	Azide Eigenschaften	58
3.2.1.3	Katalytische Aktivität des Zeolithen HBEA	60
3.2.2	Ionengetauschte Zeolithe in der Acylierung von Methoxynaphthalin	61
3.2.2.1	Physikalische Eigenschaften	61
3.2.2.2	Azide Zentren	63
3.2.2.3	Katalytische Ergebnisse	68
3.2.2.4	Langzeitverhalten und Deaktivierung der zeolithischen Katalysatoren	70
3.2.2.5	Rezyklisierung der Katalysatoren	73

3.2.2.6	Schlussfolgerungen zum Einsatz von ionengetauschten Zeolithen in der Acylierung von 2 – Methoxynaphthalin	75
3.3	Herstellung von Hydroxyestern auf Basis von epoxidiertem Ölsäuremethylester	76
3.3.1	Reaktionsverlauf	77
3.3.2	Vorversuche zur Oxiranringöffnung mit Säuren	78
3.3.2.1	Umsetzung von epoxidiertem Ölsäuremethylester mit Ameisensäure	78
3.3.2.2	Umsatz von epoxidiertem Ölsäuremethylester mit Essigsäure	79
3.3.2.3	Umsatz von epoxidiertem Ölsäuremethylester mit Pivalinsäure	79
3.3.2.4	Umsatz von epoxidiertem Ölsäuremethylester mit Isobuttersäure	80
3.3.2.5	Umsatz von epoxidiertem Ölsäuremethylester mit Benzoesäure	81
3.3.3	Schlussfolgerungen der Vorversuche zur Herstellung von Hydroxyestern	82
3.3.4	Einsatz von heterogenen Katalysatoren in der Herstellung von Hydroxyestern	83
3.3.4.1	Einsatz von Nafion Silica Composite Katalysatoren in der Herstellung von Hydroxyestern	83
3.3.4.2	Einsatz von Amberlite- und Amberlyst15- Katalysatoren in der Herstellung von Hydroxyestern	85
3.3.4.3	Einsatz von Y-Zeolithen als Katalysatoren in der Herstellung von Hydroxyestern	86
3.3.4.4	Einsatz der Tonerden K10 und KSF0 als Katalysatoren in der Herstellung von Hydroxyestern	88
3.3.5	Einfluss der Struktur der eingesetzten Säuren auf die Herstellung der Hydroxyester	90
3.3.6	Schlussfolgerungen zur heterogen katalysierten Oxiranringöffnung von eOME mit Säuren	91
3.3.7	Eigenschaften der Hydroxyester als Schmierfluide	93
3.3.7.1	Oxidationsstabilität der synthetisierten Hydroxyester	94
3.3.7.2	Viskosität und Viskositätsindices der Hydroxyester	95
3.3.8	Schlussfolgerungen	97
3.3.9	Scale up und Produktion von Schmierfluiden in einer Technikumsanlage	98
4	Zusammenfassung und Ausblick	101
5	Experimenteller Teil	105
5.1	Chemikalien und Gase	105

5.2 Analytik	106
5.2.1 Gaschromatographie	106
5.2.2 Massenspektrometrie (GC-MS)	109
5.2.3 ICP – AES Elementaranalyse	109
5.2.4 Thermogravimetrie	109
5.2.5 MAS Spektroskopie	110
5.2.6 Untersuchung der sauren Zentren mittels Pyridin-Adsorption und FT-IR	111
5.3 Eingesetzte Katalysatoren	111
5.3.1 Ionentauscher	111
5.3.2 Ionengetauschte Nafion Silica Composites	112
5.3.3 Ionengetauschte Zeolithe	112
5.3.3.1 Austausch mit $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	112
5.3.3.2 Austausch mit FeCl_3	112
5.3.3.3 Austausch mit AgNO_3	113
5.3.4 Reaktionen in der diskontinuierlichen Flüssigphase (Batch), zur Acylierung von 2 - Methoxynaphthalin	114
5.3.5 AVV: 1-Acetyl-2-Methoxynaphthalin	114
5.3.6 Reaktionen in der diskontinuierlichen Flüssigphase (Batch), zur Herstellung von Hydroxyestern auf Basis von epoxidiertem Ölsäuremethylester	115
5.3.6.1 Reaktionen im Parallelsynthesemaßstab	115
5.3.6.2 Reaktionen im Labormaßstab	115
5.3.6.3 Reaktionen im bench-scale Maßstab	115
5.3.7 AVV: 9(10)-Hydroxy-10(9)-Formyloxystearinsäuremethylester	116
5.3.8 AVV: 9(10)-Hydroxy-10(9)-Acetoxystearinsäuremethylester	117
5.3.9 AVV: 9(10)-Hydroxy-10(9)-Isobutyroxystearinsäuremethylester	118
5.3.10 AVV: 9(10)-Hydroxy-10(9)-Pivaloxystearinsäuremethylester	119
5.3.11 AVV 9(10)-Hydroxy-10(9)-Benzoxystearinsäuremethylester	120
6 Literatur	121

AA	Essigsäureanhydrid
1,2ACMN	1-Acyl-2-Methoxynaphthalin
1,7ACMN	1-Acyl-7-Methoxynaphthalin
2,6ACMN	2-Acyl-7-Methoxynaphthalin
A	Ausbeute
Abb.	Abbildung
AM	Amberlyst
BET	S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller
DVB	Divinylbenzol
FTIR	(Fourier Transform Infrared)-Spektroskopie
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektroskopie
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
MAS NMR	Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance
MTBE	Methyl-tert-butylether
NB	Nitrobenzol
NR	Nafion resin
RT	Raumtemperatur
S	Selektivität
SI	Sulfolan
SAC	Nafion-Silica-Nanocomposite
Tab.	Tabelle
T	Toluol