
Bericht an die Max – Buchner – Forschungsstiftung

Forschungsprojekt 2592:

EINSATZ VON AU-KATALYSATOREN BEI DER OXIDATION VON GLYCEROL UND GLUKOSE IN DER G/L/L/S-MEHRPHASEN-KATALYSE

1) Aufgabenstellung / Motivation

Die durch Gold katalysierte Flüssigphasen – Oxidation von Alkoholen ist ein aktuelles Forschungsgebiet. Glycerin fällt in großen Mengen als Koppelprodukt bei der Gewinnung von Biodiesel an. Da ein entsprechender Markt für Glycerin nicht vorhanden ist, sind Beiträge zur katalytischen Oxidation dieses Polyols von besonderer Bedeutung. Die katalytische Oxidation von Glycerol mit Sauerstoff in G / L / S – Systemen gelingt an Gold-^[1,2], Pt-^[3] oder Pd – Katalysatoren^[3].

Das Thema des vorliegenden Berichts ist die Oxidation von Glycerin in G / L / L / S – Systemen. Hier liegt der Katalysator mit hydrophober Oberfläche in einer unpolaren organischen Phase vor, während die polaren Edukte bzw. Produkte in wässriger Phase vorliegen und durch Diffusion zum Katalysator transportiert werden. Potentielle Vorteile einer derartigen Reaktionsführung werden im Folgenden erläutert.

Die Flüssigphasenoxidation polarer Alkohole mit Sauerstoff an Edelmetallkatalysatoren wird im Allgemeinen in wässriger Lösung durchgeführt^[1-3]. Die Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser (298 K / 0,1 MPa: $x_{O_2,H_2O} = 2,28 \cdot 10^{-5}$ ^[4]) ist im Vergleich zur Sauerstofflöslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln (298 K / 0,1 MPa: $x_{O_2,Toluol} = 0,96 \cdot 10^{-3}$ ^[5]) relativ gering. Somit wäre bei Durchführung der Reaktion in unpolaren organischen Lösungsmitteln eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten.

Die größte Herausforderung bei der Edelmetall – katalysierten Oxidation von Glycerin liegt in der Erhöhung der Selektivitäten zu den primären Oxidationsprodukten (im Besonderen zum Dihydroxyaceton durch Oxidation der sekundären OH-Gruppe). Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Transport der Edukte zum Katalysator bestimmt, so sind, im Vergleich zu den etablierten G / L / S – Systemen, Änderungen der Selektivitäten im komplexen Reaktionsnetzwerk der Glycerinoxidation zu erwarten.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der beschriebenen polyphasigen Reaktionsführung ist reaktionstechnischer Natur. Die Abtrennung eines heterogenen Katalysators aus einem Reaktionsgemisch erfolgt im Allgemeinen durch Filtration. Diese könnte bei Anwendung eines G / L / L / S – Systems durch eine Dekantation ersetzt werden. Kombiniert mit einer Rückführung der Katalysatorphase ergäben sich so Möglichkeiten zur Zeit – und Energieeinsparung.

Es hat bereits erste Versuche gegeben, heterogen katalysierte Reaktionen, analog der etablierten wässrigen Mehrphasenkatalyse mit homogenen Katalysatoren (G / L / L – Systeme), in polyphasigen Medien durchzuführen ^[6].

Als Katalysatoren sollten in der vorliegenden Arbeit Au / C – Katalysatoren sowie Au / TiO₂ – Katalysatoren, die nach Gruber ^[7] durch Silylierung hydrophobiert wurden, eingesetzt werden (s.Abb. 1).

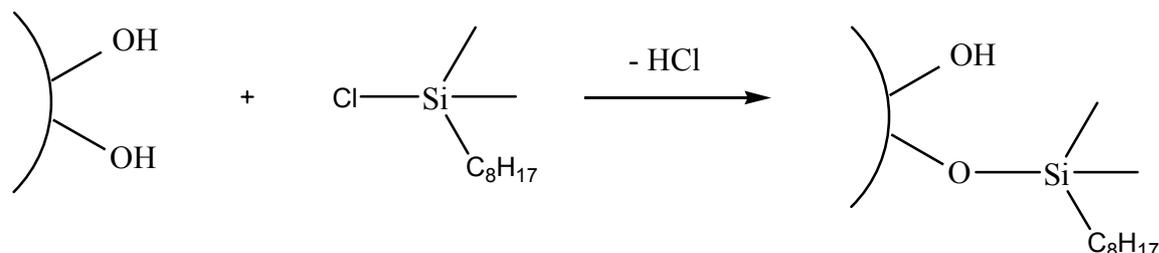


Abb. 1 Hydrophobierung oxidischer Materialien ^[7]

2) Experimentelles

2.1) Katalysatorpräparation

Alle Goldkatalysatoren wurden mit der Gold – Methode nach Grunwaldt ^[8] präpariert. Dabei betrug der theoretische Gewichtsanteil von Gold immer 1 wt %. Diese Präparationsmethode ist im Arbeitskreis bereits erfolgreich angewendet worden ^[1,9]. Im Verlauf der Untersuchungen wurden zusätzlich Pt –, bimetallische Pt-Bi – und ein kommerzieller Pd – Katalysator (Degussa E101R/W) eingesetzt. Ein monometallischer Pt – Katalysator mit einem Gewichtsanteil von 1 wt % Pt wurde wie alle Goldkatalysatoren nach Grunwaldt ^[8] synthetisiert. Der bimetallische Pt - Bi – Katalysator wurde mittels einer Fällungsmethode nach Gallezot präpariert ^[3]. Die Hydrophobierung der oxidischen Materialien erfolgte nach Gruber ^[7] mit Octadecyltrichlorsilan.

Die eingesetzten Katalysatoren zeigt folgende Tabelle.

Tabelle 1 eingesetzte Katalysatoren

Katalysator	Trägermaterial	Herkunft Träger
1%Au_NSXU	Aktivkohle SX Ultra Cat.	Norit
8%Pt3%Bi_NSXU	Aktivkohle SX Ultra Cat	Norit
1%Au_BP2000	Ruß Black Pearls 2000	Cabot
1%Au_XC72	Ruß Vulcan XC 72 R	Cabot
1%Au_TiO2_silyl.	TiO ₂ P25	Degussa
1%Pt_TiO2_silyl.	TiO ₂ P25	Degussa
5%Pd_AC	Aktivkohle	Degussa

2.2) Experimentelle Durchführung der Oxidationsversuche

Alle Oxidationsversuche wurden in einem Glasreaktor mit Doppelmantel durchgeführt, der in Semi – Batch – Fahrweise betrieben wird. Der Reaktor hat ein Gesamtvolumen von 300 ml und ist an einen Thermostaten angeschlossen, durch den die Temperatur des Heizmediums (Wasser) kontrolliert wird. Er ist weiterhin mit einem Propellerrührer und einem Rückflusskühler ausgestattet. Der Sauerstoff wird kontinuierlich durch eine Fritte zugeführt, der entsprechende Volumenstrom wird mittels eines Mass – flow – Controllers geregelt. In allen durchgeführten Versuchen betrug der Volumenstrom (Sauerstoff) 300 ml / min. Das Volumen von wässriger und organischer Phase beträgt jeweils 75 ml, der Katalysator liegt suspendiert in der organischen Phase (Toluol, Decan) vor. Zur Kontrolle des pH – Wertes der Reaktionslösung ist der Reaktor weiterhin mit einer pH – Elektrode ausgestattet, die mit einem automatischen Titriergerät der Marke „Metrohm 720 KFS Titrino verbunden ist. Der pH – Wert kann so, durch automatische Zugabe von Natronlauge (5 N), konstant gehalten werden (sonst Erniedrigung des pH – Werts durch Bildung acider Produkte). Alle Versuche wurden bei Normaldruck durchgeführt, die Versuchsdauer betrug immer 5 Stunden.

In regelmäßigen Abständen wurden Proben mit einem Volumen von 0,4 ml gezogen. Zum Start einer Reaktion wurde die Reaktionslösung vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur erwärmt. Nach Entnahme einer Einbauprobe zur Überprüfung der Anfangskonzentration wurde der Katalysator zugegeben und die Sauerstoffzufuhr geöffnet.

3) Resultate

Die durchgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 2 Versuche zur Oxidation von Glycerin in G / L / L / S - Systemen

Katalysator	LM (org.)	pH - Wert	T (°C)	C _{0, ges} (mol/l)	Rührgeschw. (rpm)
1%Au_NSXU	Toluol	12	60	1,5	500
1%Au_NSXU	Decan	12	60	1,5	1000
1%Au_BP2000	Toluol	12	60	1,5	500
1%Au_XC72	Toluol	12	60	1,5	500
1%Au_XC72	Decan	12	30	1,5	500
1%Au_XC72	Decan	12	60	0,3	500
8%Pt3%Bj_NSXU	Toluol	4	60	0,3	500
8%Pt3%Bj_NSXU	EtOAc	7	50	0,3	500
8%Pt3%Bj_NSXU	Decan	4	60	0,3	500
5%Pd_AC (Degussa E101R/W)	Toluol	7	60	0,3	500
1%Pt_TiO ₂ _silyl.	Toluol	12	60	1,5	500
1%Au_TiO ₂ _silyl.	Toluol	12	60	1,5	500

Substrat / Kat. = 2460, V_{org} / V_w = 75 ml / 75 ml = 1 : 1

Bei Verwendung von Goldkatalysatoren wurde kein Umsatz festgestellt. Nach Hutchings wird bei der Oxidation von Glycerol an Goldkatalysatoren nur das Glycerolat an den aktiven Zentren adsorbiert, die Oxidation von Glycerin an Gold

erfordert basisches Medium ^[10]. Es ist kaum anzunehmen, dass Glycerat in der organischen Phase vorliegen kann, in der der hydrophobe Katalysator verankert war. Aus diesem Grund wurden auch Pd, Pt- und die bimetallic Pt / Bi – Katalysatoren eingesetzt, an denen die Oxidation von Glycerin im Gegensatz zu Goldkatalysatoren auch im sauren Medium gelingt. Auch diese Katalysatoren waren jedoch im polyphasigen System inaktiv.

Eine weitere Voraussetzung für die Anwendung von Mehrphasensystemen für die Oxidation von Glycerin, nämlich eine stabile Verankerung des hydrophoben Katalysators in der organischen Phase, war in basischem Medium nicht gegeben. Es bildeten sich mit allen Trägermaterialien wolkig aussehende Emulsionen. Eine Trennung der Phasen durch Dekantation war ohne Neutralisation des Mediums nicht möglich. Die Stabilisierung von w/o bzw. o/w – Emulsionen durch hydrophobe Partikel bei hohen pH – Werten wurde ausführlich von Binks et al. ^[11] beschrieben.

Die Oxidation von Glucose an Goldkatalysatoren ist, wenn auch langsam, im Gegensatz zur Oxidation von Glycerin auch im neutralen Medium möglich ^[9]. Aus diesem Grund wurde auch Glucose als Substrat untersucht. Auch hier war kein Umsatz des Edukts feststellbar.

Tabelle 2 Versuche zur Oxidation von Glucose in G / L / L / S - Systemen

Katalysator	LM (org.)	pH - Wert	T (°C)	C _{0, ges} (mol/l)	Rührgeschw. (rpm)
1%Au_XC72	Toluol	7	60	1,5	500
1%Au_TiO2_silyl.	Toluol	7	60	1,5	500

Substrat / Kat. = 2460, V_{org} / V_w = 75 ml / 75 ml = 1 : 1

Die Aktivität der verwendeten Katalysatoren im wässrigen Medium wurde überprüft. Die Aktivität der Katalysatoren unter diesen Bedingungen sowie den Verlust der Aktivität bei Zugabe von Toluol illustriert die folgende Abbildung.

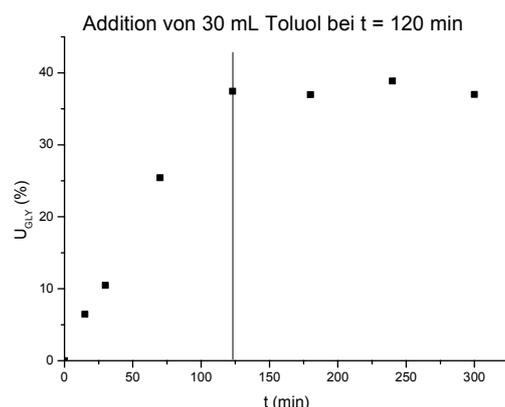


Abb.2 Oxidation von Glycerin im rein wässrigen Medium an 8%Pt-3%Bi_NSXU, S / Kat. = 2460, pH = 7

4) Interpretation

Wie oben gezeigt, wurde in keinem der durchgeführten Versuche im polyphasigen System Umsätze von Glycerin oder Glucose erreicht. Die einfachste und plausibelste Erklärung hierfür liegt in der Stofftransporthemmung, die bei der Umsetzung von

diesen stark polaren Substraten in organischen Lösungsmitteln wie Decan oder Toluol auftritt. Ist ein heterogener Katalysator in der organischen Phase verankert, so muss das Substrat sowohl durch eine L / L und eine L / S – Phasengrenze transportiert werden.

Weiterhin existieren in der Literatur unseres Wissens nach keine Berichte über die Aktivität von Goldkatalysatoren für die Alkoholoxidation in unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln.

Bereits im Jahr 1960 haben Heyns et al. berichtet, dass Pt – Katalysatoren Aktivität in der Oxidation von Alkoholen in Hexan und Toluol zeigen ^[12]. Sobald sich jedoch bei steigenden Umsätzen eine zweite, wässrige Phase bildete (Wasser bildet sich als Koppelprodukt ^[13]), beobachtete Heyns eine schnelle Deaktivierung des Katalysators. Den Deaktivierungsvorgang beschrieb Heyns als ein „Verkleben“ des Katalysators. Rückschlüsse auf einen möglichen Desaktivierungsmechanismus können hieraus an dieser Stelle nicht getroffen werden. Die beobachtete Konsistenz der eingesetzten Katalysatoren wird durch Heyns aber so treffend beschrieben.

Im Fall von Pt – und Pd – Katalysatoren ist weiterhin eine Desaktivierung durch „Over-Oxidation“ denkbar, da die Sauerstoffkonzentration in der organischen Phase deutlich höher war als in wässrigem Medium, in dem die Versuchsbedingungen zuvor optimiert wurden.

Für das Forschungsprojekt wurde kein Antrag für eine fortführende Förderung durch die MBFSt gestellt, da der betreffende Mitarbeiter inzwischen in die Industrie gewechselt ist.

5) Literatur

- [1] S. Demirel – Gülen, M. Lucas, P. Claus *Catal. Today*, **2005**, 102-103, 166.
- [2] F. Porta, L. Prati *J. Catal.* **2004**, 224, 397.
- [3] R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot *Appl. Cat. A: General*, **1995**, 127, 165.
- [4] Perry's Chemical Handbook, McGraw – Hill, New York, 1999, pp 2.
- [5] K. Fischer, M. Wilken *J. of Chemical Thermodynamics* **2001**, 33, 1285.
- [6] H. Nur, S. Ikeda; B. Ohtani *J. Catal.* **2001**, 204, 402.
- [7] M. Gruber, M. Wagner, R. Heidenreich, J. Krauter, N. Coskun, K. Köhler *Catal. Letters*, **2004**, 94, 177.
- [8] J. D. Grunwaldt, C. Kiener, C. Wögerbauer, A. Baiker *J. Catal.* **1999**, 181, 223.
- [9] Y. Önal, S. Schimpf, P. Claus *J. Catal.* **2004**, 223, 122.
- [10] S. Carretin, P. Mc Morn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. J. Hutchings *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1329.
- [11] B. P. Binks, S. O. Lumsdon *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 2959.
- [12] K. Heyns, L. Blazejewicz *Tetrahedron*, **1960**, 9, 67.
- [13] T. Mallat, A. Baiker *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3037.