

Dehydrierung des Äthylalkohols bei Gegenwart von Kupfer-Mischsalzkontakten ¹⁾

Von WOLFGANG LANGENBECK und VLASTIMIL RUŽIČKA

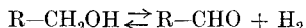
Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wird die Dehydrierung des Äthylalkohols mit Hilfe von Kupferkontakten beschrieben, die durch Zersetzung von Mischkristallen und Komplexsalzen der Formiate und Oxalate verschiedener Metalle hergestellt wurden. Die Kontakte waren schon bei 250–300° sehr wirksam.

Wie früher gezeigt wurde¹⁾²⁾, entstehen bei der thermischen Zersetzung von Mischkristallen des Nickelformiats und Nickeloxalats mit den entsprechenden Salzen des Magnesiums im Wasserstoffstrom hochaktive Nickelkontakte. Die starke Wirksamkeit solcher Mischkatalysatoren beruht darauf, daß die Ionen des edlen und unedlen Metalles im atomaren, nicht im kolloiden Maßstabe gemischt sind. Bei der Zersetzung werden die Nickelionen als Nickelatome abgeschieden, und das Salz oder Oxyd des unedlen Metalles behindert sehr wirksam ihre Diffusion. So können nur äußerst kleine Nickelkriställchen entstehen.

Wir haben nun ähnliche Versuche mit Kupferkontakten angestellt. Es ist bekannt, daß primäre Alkohole bei höheren Temperaturen in Gegenwart von fein verteiltem Kupfer zu Aldehyden dehydriert werden³⁾. Es stellt sich das Gleichgewicht



ein, das sich mit steigender Temperatur nach rechts verschiebt. Eine zweckmäßige Laboratoriumsapparatur ist entwickelt worden³⁾ (Abb. 1), so daß es keine Mühe macht, sich an dieser Reaktion einen Überblick über die Aktivitäten der Kontakte zu verschaffen.

¹⁾ 4. Mitteilung über Mischsalzkontakte. 3. Mitt., W. LANGENBECK, H. DREYER u. D. NEHRING, Naturwiss. **14**, 332 (1954).

²⁾ W. LANGENBECK u. A. GILLER, Z. anorg. allg. Chem. **272**, 64 (1953).

³⁾ Literatur vgl. HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage (1954), Band VII, Teil 1, S. 160.

Der Acetaldehyd wurde in zwei Fällen aufgefangen, die mit Kohlensäureschnee und Aceton gekühlt waren, der Aldehydgehalt der Kondensate nach RIPPER⁴⁾ jodometrisch und der entstandene Wasserstoff volumetrisch bestimmt.

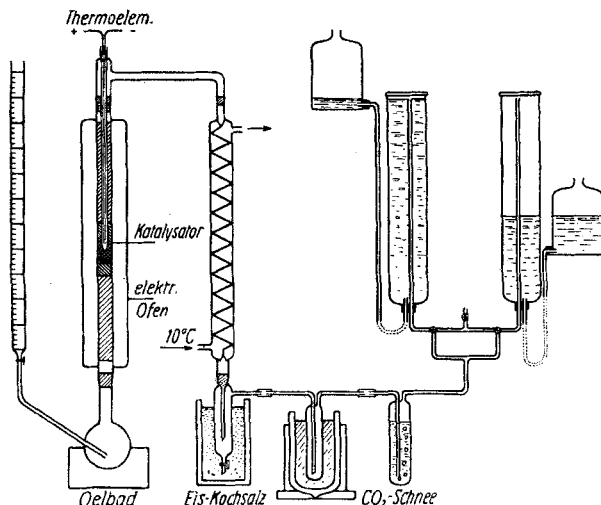


Abb. 1. Apparatur für die Dehydrierung

Die Mischsalze wurden entweder als feuchte Pasten in Röllchen aus Messingdrahtnetz von 1 cm Länge und 4 mm Durchmesser eingefüllt, oder es wurden Trägerstoffe (Tonscherben, Kieselgel oder Asbest) mit den konzentrierten Lösungen getränkt. Das elektrisch beheizte Katalysatorrohr aus schwer schmelzbarem Glas hatte einen inneren Durchmesser von 1,6 cm und wurde auf eine Länge von 15 cm mit dem Mischsalz beschiekt. Das feuchte Mischsalz ließ man zunächst bei 160–170° im Wasserstoffstrom trocknen, zersetzte dann bei höheren Temperaturen und begann mit der Dehydrierung in der Dampfphase. Der optimale Durchsatz lag zwischen 0,5 und 0,9 cem Substrat (96proz. Äthanol, flüssig abgemessen) pro Minute.

1. Kupferkontakt aus Kupfer-barium-formiat

Das stöchiometrische Doppelsalz $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{Ba}(\text{HCOO})_2$ kristallisiert beim Eindampfen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade oberhalb 40° ohne Kristallwasser⁵⁾. Tabelle 1 enthält die Ausbeuten an Acetaldehyd und Essigsäure in Prozent des verbrauchten Äthanol. Daneben bildeten sich noch geringe Mengen Essigsäure-äthylester, sie lagen unter 3%, da die gefundenen Wasserstoffmengen etwa mit den aus Acetaldehyd- und Essigsäure-Ausbeuten berechneten übereinstimmten.

⁴⁾ M. RIPPER, Mh. Chem. **21**, 1079 (1900).

⁵⁾ W. LOSSEN u. G. VOSS, Liebigs Ann. Chem. **266**, 46 (1891).

Tabelle 1

Dehydrierung von Äthylalkohol mit Kontakten aus Kupfer-barium-formiat

Zersetzungs- temperatur und -dauer	Träger- substanz	Reaktions- temperatur	Acetaldehyd %	Essigsäure %
220—230° 10 Stunden	ohne Träger	250°	12	0,1
		275°	26	0,35
		300°	37	1,8
		325°	44	2,7
220—230° 10 Stunden	Tonscherben	250°	12	0,13
		275°	27	0,4
		300°	39	0,7
		325°	42	0,9
220—230° 10 Stunden	Kieselgel	250°	12	0,1
		275°	18	0,15
		300°	26	0,2
220—230° 10 Stunden	Asbest	250°	14	0,28
		275°	30	0,58
		300°	40	1,0

Kupfer-barium-formiat enthielt nach zweistündiger Zersetzung bei 250° neben metallischem Kupfer noch den größten Teil des Bariumformiates unverändert. Nach der Extraktion mit heißem Wasser ließen sich viel Barium- und Formationen nachweisen. Kontakte, die oberhalb 300° zersetzt worden waren, hinterließen beim Lösen in verdünnter Salpetersäure einen Rückstand von Kohlenstoff⁶⁾. Sie waren viel weniger aktiv als Katalysatoren, die bei 220—230° hergestellt wurden. Durch Oxydation im Luftstrom bei 350—400° und anschließende Reduktion im Wasserstoffstrom bei 220—230° wurden sie aber sehr aktiv. Der abgeschiedene Kohlenstoff scheint also die Wirksamkeit herabzusetzen, er wird bei der Luftoxydation verbrannt.

2. Kupferkontakte aus Kupfer-magnesiumformiat und Kupfer-calciumformiat

Lösungen von Kupferformiat und Magnesium- bzw. Calciumformiat im molaren Verhältnis 1:2 wurden auf dem Wasserbade eingedampft und ohne Träger (s. o.) 12 Stunden bei 200—210° und dann 3 Stunden bei 280—300° im Wasserstoffstrom zersetzt. Die Ausbeuten an Acetaldehyd und Essigsäure zeigt Tabelle 2.

⁶⁾ Vgl. K. A. HOFMANN u. K. SCHUMPELT, Ber. dtsh. chem. Ges. **49**, 303 (1916); V. KOHLSCHÜTTER, Helv. chim. Acta **17**, 1094 (1934).

Tabelle 2

Dehydrierung von Äthylalkohol mit Kontakten aus Kupfer-magnesium-formiat und Kupfer-calcium-formiat

Katalysator aus	Reaktions- temperatur	Acetaldehyd %	Essigsäure %
Cu—Mg-formiat	250°	21,9	0,2
	275°	36,5	2,7
	300°	41,2	6,3
Cu—Ca-formiat	250°	25,9	1,5
	275°	34,3	2,2
	300°	54,9	6,7

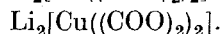
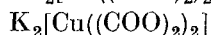
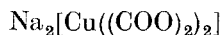
Das beste Ergebnis wurde mit dem Cu—Ca-Mischkontakt erzielt. Vielleicht bilden sich hier echte Mischkristalle, da Kupfer und Calcium fast den gleichen Ionenradius besitzen (0,96 bzw. 0,99 Å).

3. Kupferkontakte aus Mischoxalaten und komplexen Oxalaten

10proz. Lösungen der Nitrate von Kupfer und Calcium im Molverhältnis 1:2 wurden bei 70° mit einem geringen Überschuß von 25proz. wäßriger Oxalsäure gefällt. Das Mischoxalat wurde mit heißem Wasser nitratfrei gewaschen. Es enthielt nach der Analyse 27 Molprozent Kupferoxalat und 73 Molprozent Calciumoxalat.

Entsprechend wurde ein Kupfer-barium-oxalat hergestellt, nur dienten als Ausgangsmaterial die Formiate der beiden Metalle. Die Fällung enthielt 34 Molprozent Kupfer- und 66 Molprozent Barium-oxalat. Untersuchungen über die Homogenität und den Kristallzustand der beiden Mischsalze sollen erst später veröffentlicht werden. Das Kupfer-calcium-oxalat könnte wegen der ähnlichen Ionenradien aus Mischkristallen bestehen.

Ferner wurden noch die folgenden, bereits bekannten⁷⁾ komplexen Kupferoxalate hergestellt:



Alle Oxalate wurden bei 280—300° im Wasserstoffstrom zersetzt. Messungen Tabelle 3.

Die Versuche zeigen, daß alle beschriebenen Mischsalzkontakte fast gleich gut für die Dehydrierung des Äthanols geeignet sind. Die Kontakte aus den Oxalaten sind stabiler als die aus Formiaten, vielleicht

⁷⁾ H. RILEY, J. chem. Soc. [London] 1929, 1308.

Tabelle 3

Dehydrierung von Äthylalkohol mit Kontakten aus Mischoxalaten
und komplexen Oxalaten

Katalysator aus	Reaktions- temperatur	Acetaldehyd %	Essigsäure %
Cu—Ca-oxalat	250°	21,5	0,46
	275°	33,4	1,00
	300°	42,9	2,15
Cu—Ba-oxalat	250°	19,0	0,7
	275°	29,3	1,9
	300°	42,2	3,3
Na-dioxalato-cuprat	250°	24,2	0,77
	275°	34,0	3,00
	300°	47,6	5,2
K-dioxalato-cuprat	250°	12,7	0,6
	275°	25,0	1,25
	300°	38,2	1,9
Li-dioxalato-cuprat	250°	22,5	2,05
	275°	34,8	4,2
	300°	46,3	6,46

weil sich bei der Zersetzung der Oxalate kein Kohlenstoff abscheidet. Die Frage, wie weit bei unseren Versuchen das Dehydrierungsgleichgewicht erreicht ist⁸⁾, soll erst in einer späteren Veröffentlichung behandelt werden.

⁸⁾ Nach einer vorläufigen thermodynamischen Berechnung von W. PRITZKOW scheint dies bei 300° der Fall zu sein.

Rostock, Institut für Katalysatorforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1954.