

Heterogenkatalytische Dehydrierung

Katalytische Dehydrierung von Isopentan mit Iridiumkatalysatoren**

Helmut G. Alt* und Ingrid K. Böhmer

Professor Wolfgang A. Herrmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Die katalytische Dehydrierung von Alkanen zu Alkenen und Wasserstoff unter milden Reaktionsbedingungen^[1] hat ein enormes industrielles Anwendungspotential, weil Olefine wichtige Ausgangsmaterialien für großtechnische Prozesse wie die Polymerisierung, Dimerisierung und Oligomerisierung von Olefinen, die Hydroformylierung oder die Metathese darstellen. Auf der Suche nach einem Verfahren zur Herstellung von Olefinen aus Alkanen, für das kein Cracker notwendig ist, haben sich Iridiumkomplexe bislang als die leistungsfähigsten Katalysatoren erwiesen.^[2–5] In der Literatur wurde ein Iridiumkatalysator mit einem Pinzettenliganden als bester Kandidat beschrieben.^[6] Dieser Komplex hat aber den Nachteil, dass der Reaktionsmischung ein „Opferolefin“ zugegeben werden muss, um den bei der Reaktion entstehenden Wasserstoff aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Dadurch wird das Verfahren unwirtschaftlich. Katalysatoren, die ein solches „Opferolefin“ nicht benötigen, sind selten^[7,8] und zeigen unter den Bedingungen einer homogenen Katalyse in Lösung nur geringe Aktivitäten.

Wir haben herausgefunden, dass eine Reihe von Iridiumkomplexen mit phosphorhaltigen Additiven auf Kieselgel als Trägermaterial in einem Festbettreaktor Alkane aktivieren kann, wobei die entsprechenden Alkene und Wasserstoff mit hoher Selektivität und Aktivität gebildet werden. Als Modellverbindung wählten wir Isopentan, ein Raffinerieprodukt mit einer hohen Octanzahl von 92, das aber aufgrund seines niedrigen Siedepunkts von 28 °C nicht dem Benzin zugegeben werden darf.

Beim Test von vier verschiedenen Iridiumkomplexen fanden wir eine deutliche Abhängigkeit der Aktivität von der Zahl der Phosphanliganden (Abbildung 1). Die Aktivität von H_2IrCl_6 bei der Aktivierung von Isopentan konnte in einer ähnlichen Größenordnung gesteigert werden, wenn PPh_3 zur Reaktionsmischung gegeben wurde. Außerdem nahm die Aktivität überproportional zu, wenn die Temperatur auf über 350 °C erhöht wurde (Abbildung 2). Dieses Verhalten spricht dafür, dass oberhalb 350 °C eine neue, aktivere katalytische Spezies gebildet wird.

In einem weiteren Experiment wurde der phosphanfreie Komplex Bis(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-tetrafluoroborat auf Kieselgel eingesetzt. Außerdem wurden Katalysatoren mit Ir/P-Verhältnissen von 1:4 und 1:8 hergestellt. Alternativ

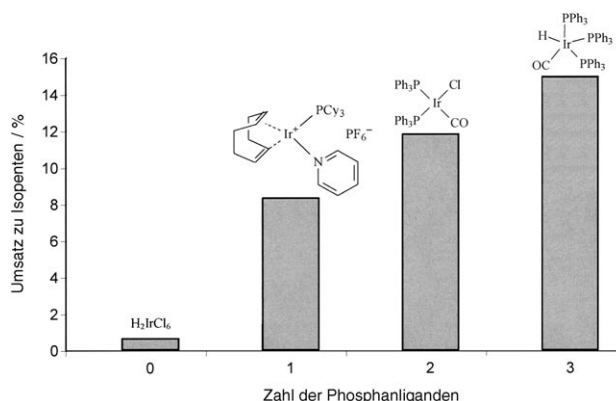


Abbildung 1. Zusammenhang zwischen der Zahl an Phosphanliganden und der Aktivität von Katalysatoren in der Dehydrierung von Isopentan bei 400 °C.

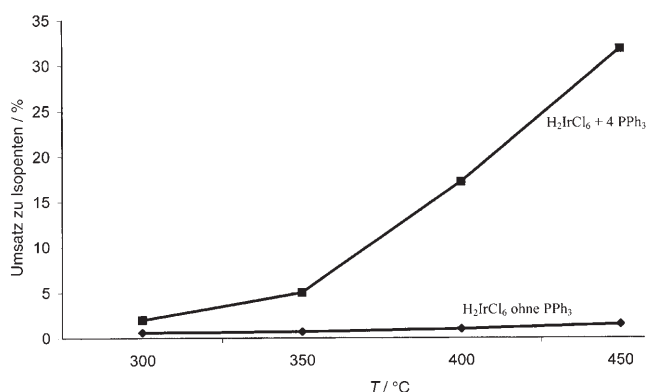
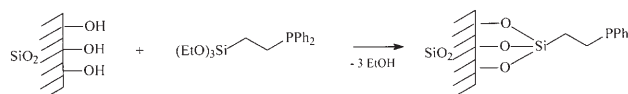


Abbildung 2. Vergleich der Aktivität von H_2IrCl_6 auf Kieselgel ohne PPh_3 und mit vier Äquivalenten PPh_3 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

zu der Zugabe von Triphenylphosphan konnte das Phosphan auch durch Funktionalisieren des Kieselgels in den Katalysator eingebaut werden (Schema 1). Alle Katalysatoren wurden zur C-H-Aktivierung eingesetzt (Abbildung 3). Der Umsatz bei 450 °C konnte von 2.3 % auf 21.9 % gesteigert werden, indem vier Äquivalente Triphenylphosphan zugegeben wurde. Ein höheres Iridium-Phosphor-Verhältnis von 1:8



Schema 1. Funktionalisierung der Kieselgeloberfläche (siehe auch Experimentelles).

[*] Prof. Dr. H. G. Alt, I. K. Böhmer
Laboratorium für Anorganische Chemie
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2044
E-Mail: helmut.alt@uni-bayreuth.de

[**] ConocoPhillips, Bartlesville (USA), hat diese Arbeit unterstützt.

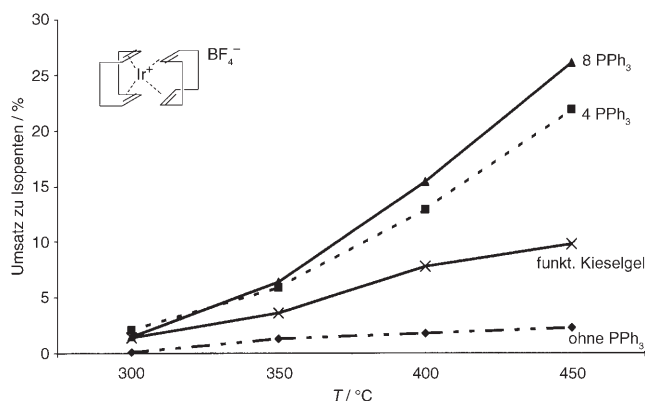


Abbildung 3. Vergleich des Umsatzes für Katalysatoren ohne Phosphan und mit verschiedenen Mengen an PPh_3 .

ergab eine weitere Verbesserung auf 26.1 %. Der Katalysator mit phosphanfunktionalisiertem Kieselgel (Ir/P 1:4) steigerte ebenfalls den Umsatz von Isopentan, aber nur um das Dreifache auf 9.8 % bei 450 °C.

Die Detektion von Reaktionsprodukten mit Phenylgruppen in den GC-Spektren lässt die Annahme zu, dass sich die metallorganischen Komplexe bei höheren Temperaturen teilweise zersetzen, wobei sie Phenylgruppen des Triphenylphosphans verlieren. Analoge Befunde sind von anderen Iridiumkatalysatoren bekannt.^[7] Um diese Beobachtung für Systeme mit Phosphanzugabe zu überprüfen, wurde der Kohlenstoff- und Phosphorgehalt von drei Katalysatoren vor und nach dem Experiment analysiert (Abbildung 4).

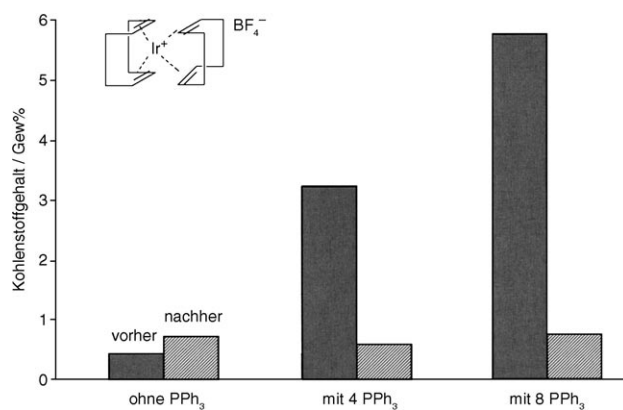


Abbildung 4. Kohlenstoffgehalt von Dehydrierkatalysatoren vor (schwarz) und nach der Reaktion (schraffiert).

Die Daten sind in vielerlei Hinsicht bemerkenswert. Zunächst zeigen sie, dass der Kohlenstoffgehalt, der vornehmlich auf Triphenylphosphan zurückgeht, im Zuge des Experiments stark abnimmt. Dies beeinträchtigt offenbar nicht die Aktivität: Dieser Verlust wird durch Thermogravimetrie (TGA) schon unterhalb von 400 °C detektiert, während der maximale Umsatz bei höheren Temperaturen stattfindet. Demnach könnte der Verlust von Phenylgruppen für die Bildung aktiverer Spezies entscheidend sein. Gänzlich phosphanfreie Katalysatorsysteme zeigten wiederum niedrigere

Umsätze. Alle untersuchten Katalysatoren behielten ihre hohen Aktivitäten über Tage hinweg bei, was darauf hinweist, dass die aus den Triphenylphosphanliganden oder Additiven abgespaltenen Phenylgruppen nicht als wasserstoffverbrauchende „Opferkomponenten“ fungieren. Darüber hinaus ist das Ausmaß der Verkokung für die aktiven Katalysatoren vernachlässigbar gering.

Wenn man den Phosphorgehalt der Katalysatoren vor und nach den Experimenten vergleicht, dann fällt eine starke Abhängigkeit zwischen Iridium und Phosphor auf. Folglich werden zwar die Phenylgruppen abgespalten, der Phosphorgehalt vor und nach der Reaktion ist aber nahezu derselbe. Nach dem Experiment mit einem Ir/P-Verhältnis von 1:8 beobachtet man einen geringfügigen Phosphorverlust, der auf eine unzureichende Wechselwirkung des Phosphors mit dem Metall zurückgeführt werden kann.

Um weiteren Einblick zu gewinnen, wurde die Dehydrierung von Isopentan in einem Festbettreaktor bei 150, 250, 350, 450 und 550 °C mit jeweils fünf Stunden Reaktionsdauer ausgeführt. Nach den Reaktionen wurden der Kohlenstoff- und der Phosphorgehalt des Katalysators bestimmt. Eine geringe Menge PPh_3 ging bei Raumtemperatur verloren. Es ist bemerkenswert, dass das P/Ir-Verhältnis auf einen Wert von 3:1 sinkt, der dann oberhalb von 250 °C konstant bleibt. Bei dieser Temperatur findet ein drastischer Verlust von Phenylgruppen statt, der an einem abfallenden C/P-Gewichtsverhältnis erkennbar ist. Dieser Wert sinkt unter 18, was intakten PPh_3 -Gruppen entsprechen würde. Der Kohlenstoffgehalt darf nicht als Absolutwert angenommen werden, weil im Katalysator vorhandenes cod in den ersten Proben zu Werten über 18 führt. Die Verkokung beginnt oberhalb von 500 °C. Das thermodynamische Gleichgewicht der Dehydrierung von Isopentan kann mithilfe von Computersoftware (Aspen oder HSC) berechnet werden. Abbildung 5 zeigt zwei Kurven, die zwar nicht identisch verlaufen,

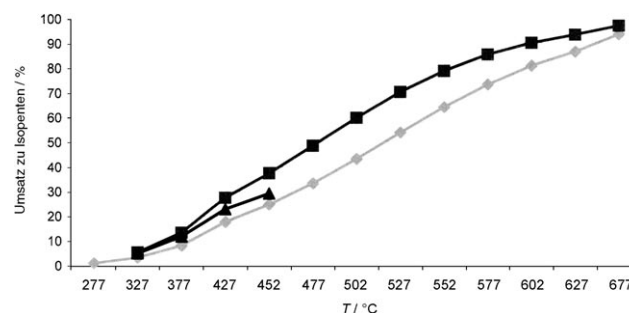


Abbildung 5. Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts der Dehydrierung von Isopentan bei verschiedenen Temperaturen (hellgrau: Aspen, grau: HSC Chemistry, schwarz: experimentelle Ergebnisse).

die experimentellen Ergebnisse stimmen allerdings ausgezeichnet mit den Vorhersagen überein (29.9 % Ausbeute bei 450 °C).

Die katalytisch aktive Spezies ist vermutlich ein Iridiumphosphid, eine Iridium-Phosphor-Käfigverbindung oder ein Nanocluster. Diese Schlüsse beruhen auf Vergleichsmessungen von aktiven und weniger aktiven Katalysatoren vor und nach der Dehydrierung. Katalysatoren mit geringer Reaktivität zeigten größere Iridiummetall-Konglomerate, die während der Reaktion gebildet wurden und offenbar nicht mehr in der Lage sind, C-H-Bindungen zu aktivieren. Da die Dehydrierung eine endotherme Gleichgewichtsreaktion darstellt, ist es vorteilhaft, die Reaktion kontinuierlich in einem Festbettreaktor bei hohen Temperaturen auszuführen und die Produkte abzutrennen. Dieselben Reaktionen lieferten im geschlossenen System viel geringere Ausbeuten.

Experimentelles

Zur Synthese der Katalysatoren wurden verschiedene Metallkomplexe mithilfe der „incipient wetness“-Methode auf Kieselgelträgern aufgebracht. Diese Imprägniermethode maximiert die Verteilung an der Trägeroberfläche. Zunächst muss die Flüssigkeitsmenge bestimmt werden, die vom Träger absorbiert werden kann. So wurde zu einem Gramm Kieselgel (Davicat SI 1102) gerade so viel Toluol tropfenweise zugegeben, bis die Flüssigkeit um die Partikel herum sichtbar war. Die erforderliche Menge an Lösungsmittel kann anhand der Gewichts Differenz berechnet werden. Dann wurde die Metallverbindung – H_2IrCl_6 , $[(\text{cod})_2\text{Ir}]^+\text{BF}_4^-$, $[(\text{cod})(\text{PCy}_3)\text{Ir}(\text{Py})]^+\text{PF}_6^-$, $[(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})]$ oder $[(\text{PPh}_3)_3\text{Ir}(\text{H})(\text{CO})]$ – genau in der Menge eines geeigneten Lösungsmittels (THF, Toluol, Dichlormethan, Wasser) gelöst, die nötig war, um die Poren des Trägermaterials auszufüllen. Die Lösung wurde tropfenweise zum Trägermaterial gegeben und dieses mit einem Stickstoffstrom, in der Wärme und/oder im Hochvakuum getrocknet.

Der Metallgehalt auf dem Träger betrug 0,3–1,0 Gew.-%. Bei den Versuchen mit Triphenylphosphan-Zugabe wurden vier oder acht Äquivalente Triphenylphosphan in *n*-Pentan gelöst und nach der „incipient wetness“-Methode zum Katalysator gegeben. In Versuchen mit $[(\text{cod})_2\text{Ir}]^+\text{BF}_4^-$ wurde als weiteres Trägermaterial ein mit Phosphangruppen funktionalisiertes Kieselgel eingesetzt. Die Kieselgeloberfläche wurde dazu durch Bindung difunktioneller Reagentien an die Hydroxygruppen modifiziert (Schema 1):^[9–12] Eine Lösung von 2-(Diphenylphosphanyl)ethyltriethoxysilan (188 mg) in Pentan (7,2 g) wurde tropfenweise zu Kieselgel (6,0 g) gegeben. Das imprägnierte Kieselgel wurde in einer Stickstoffatmosphäre 3 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von $[(\text{cod})_2\text{Ir}]^+\text{BF}_4^-$ nach der „incipient wetness“-Methode zugegeben.

Alle Katalysatoren wurden ohne zusätzliche Aktivierungsschritte und ohne Zugabe eines „Opferolefins“ in einem Festbettreaktor bei der Dehydrierung von Isopentan getestet. Die Katalysatoren wurden

vor und nach den C-H-Aktivierungsexperimenten durch Verbrennungsanalyse (ConocoPhillips Inc., Bartlesville, USA) bezüglich ihres Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Phosphorgehalts analysiert.

Bei den C-H-Aktivierungsexperimenten wurde eine Katalysatorprobe (5 g) im Edelstahlreaktor platziert und mit abwechselnden Schichten von Glaswolle und Glasperlen fixiert. Der gepackte Reaktor wurde lotrecht in das Heizsystem installiert. Nach dem Spülen des Leitungssystems mit Stickstoff wurde auf 300 °C erhitzt. Dann wurde Isopentan mithilfe einer Dosierpumpe von unten nach oben durch das Katalysatorbett gepumpt (WHSV 1,9). Der Druck betrug 0,1 bar. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 300 und 450 °C eingestellt und mit einem Thermoelement im Katalysatorbett bestimmt. Die Produkte wurden in einer eisgekühlten Vorlage gesammelt. Es wurden stündlich Proben gezogen und mithilfe von GC analysiert. Abhängig von der Temperatur entstanden Isomerenmische aus 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-1-buten und 3-Methyl-1-buten. Zur Aktivitätsberechnung wurde die Summe aller drei Isomere herangezogen. Die Katalysatoraktivität bei der Dehydrierung wurde als Umsatz von Isopentan zu Isopenten in Prozent angegeben.

Eingegangen am 19. Oktober 2007

Online veröffentlicht am 27. Februar 2008

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Dehydrierungen · Heterogene Katalyse · Iridium · Isopentan

- [1] T. Graening, *Nachr. Chem.* **2007**, 55, 836.
- [2] „Activation of Unreactive Bonds and Organic Synthesis“: S. Murai, *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Springer, Berlin, **1999**, zit. Lit.
- [3] R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J.-M. Quirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7738.
- [4] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3929.
- [5] W.-W. Xu, G. P. Rosini, M. Gupta, C. M. Jensen, W. C. Kaska, K. Krogh-Jespersen, A. S. Goldman, *Chem. Commun.* **1997**, 2273.
- [6] I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1804.
- [7] T. Aoki, R. H. Crabtree, *Organometallics* **1993**, 12, 294.
- [8] F. Liu, A. Goldman, *Chem. Commun.* **1999**, 655.
- [9] N. J. Meehan, A. J. Sandee, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, M. Poliakoff, *Chem. Commun.* **2000**, 1497.
- [10] H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **2000**, 19, 622.
- [11] Y. Wang, T. J. Su, R. Green, Y. Tang, D. Styrkas, T. N. Danks, R. Bolton, J. R. Lu, *Chem. Commun.* **2000**, 587.
- [12] C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 44.