

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht – Karls – Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Kacper Černy

aus Warszawa, Polska

Tag der mündlichen Prüfung:

28.07.2006

**Kinetik der CpCo –katalysierten Cyclotrimerisierung von
Phenylacetylen in überkritischen Fluiden**

Gutachter:

Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Prof. Dr. Karlheinz Schaber

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2001 bis August 2005 am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Chemisch-Physikalische Verfahren, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus sowie Herrn Dr. O. Walter angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

.....
Kacper Černý

Mojej „Starej“

Zusammenfassung

Die Bestimmung der Kinetik der (cyclopentadienyl)Cobalt- (CpCo-) katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in überkritischen Medien wie überkritischem Kohlendioxid (scCO₂) oder auch überkritischem Wasser (SCW) bildete den Schwerpunkt in vorliegender Arbeit. Die Messungen dazu wurden in einem 30 ml Fensterreaktor mit manuellem Probenahmesystem durchgeführt. Die erhaltenen Proben wurden via off-line GC analysiert. Da derzeit keine Daten zur Löslichkeit von Phenylacetylen und Triphenylbenzol in scCO₂ vorliegen, wurden die Reaktionsbedingungen (c, p, T) experimentell so bestimmt, dass im Reaktor homogene Bedingungen vorlagen, so dass repräsentative Proben aus dem Reaktor entnommen werden konnten. Die Reaktionen wurden im Temperaturbereich von 130 – 170°C unter einem CO₂-Druck von 380 bar durchgeführt mit konstanten Mengen an Phenylacetylen und unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen. Der CO-Einfluß auf die Umsätze wurde durch ein Experiment mit einem CO-Vordruck von 10 bar in scCO₂ untersucht.

Die erhaltenen Messdaten wurden im Rahmen eines gemeinsamen kinetischen Modells auf der Basis des Reaktionsmechanismus ausgewertet. Die Stoffstromanalysen zeigten, in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, dass eine Katalysatorumwandlung in eine weniger aktive Form ([CpCo(cyclobutadien)]) und eine katalytisch inaktive Form ([CpCo(cyclopentadienon)]) stattfand. Mit Hilfe des Modells wurden die Zeitkonstanten von $2.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (130°C), $1.11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (150°C), $3.74 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (170°C) und eine Aktivierungsenergie von $96.8 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$ berechnet.

Analoge Messungen wurden in SCW durchgeführt. Die Reaktion verlief bei 400°C und 400 bar so schnell, dass nach 1 min Reaktionszeit kein Phenylacetylen mehr nachgewiesen werden konnte. Basierend auf den erhaltenen Daten von Messungen in scCO₂, sollte die Zeitkonstante bei 400°C etwa 300 s^{-1} betragen.

Abstract

The aim of this work was focused on the determination of the kinetics of the (cyclopentadienyl)cobalt- (CpCo-) catalysed cyclotrimerisation of phenylacetylene in supercritical fluids such as supercritical carbon dioxide (scCO₂) or supercritical water (SCW). The measurements were performed in 30 ml view cell autoclave equipped with a manual sampling system. The samples were analysed via off-line GC. With respect to the fact that actually there are no solubility data available for phenylacetylene and triphenylbenzene in scCO₂, the reaction conditions (c, p, T) were tuned experimentally so that in the reactor homogenous conditions were obtained and representative samples could be taken. The kinetics measurements in scCO₂ were carried out at 130°C, 150°C and 170°C under 380 bar with constant amounts of phenylacetylene and different catalyst concentrations. The influence of carbon monoxide on the turnover number of the reaction was examined by performing an experiment with a CO-pressure of 10 bar in sc CO₂ in order to explain its role in the cyclotrimerisation mechanism.

The data obtained were analysed within one common kinetic model on the basis of the reaction mechanism. The flow analyses in the mathematic model showed in agreement with the experimental data that during the catalysis the catalyst is transformed in a less active form ([CpCo(cyclobutadiene)]) and [CpCo(cyclopentadienone)] as catalytically inactive form. On the basis of the kinetic model the reaction constants were calculated to $2.86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (130°C), $1.11 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (150°C), and $3.74 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (170°C), respectively. The activation energy was determined to $96.8 \pm 1.4 \text{ kJ/mol}$.

The measurements in SCW were performed analogously. However the reaction proceeded at 400°C and under 400 bar pressure so fast, that even after a reaction time of 1 min no phenylacetylene could be detected any more. Extrapolated data obtained from reactions in scCO₂ suppose the reaction constant in SCW to be 300 s^{-1} .

Liste der verwendeten Abkürzungen

A_i	Area eines Stoffes i
Ac	Acyl, CH_3CO
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl, C_5H_5
$\text{CpCo}(\text{CO})_2$	η^5 -Cyclopentadienyldicarbonylcobalt(I)
DGME	Diethylenglykoldimethylether
DK	relative Dielektrizitätskonstante (ϵ_r)
DME	1,2-Dimethoxyethan
E_a	Aktivierungsenergie, kJ/mol
FID	Flame Ion Detector
GC	Gas Chromatographie
GC-MS	Gas Chromatographie, gekoppelt mit einem Massenspektrometer als Detektor
h	Stunden
HHDW	Heißes Hochdruckwasser
PE, PhCCH	Phenylacetylen
PFR	Plug Flow Reactor
SCW	überkritisches Wasser
SCWO	Oxidation in überkritischem Wasser
scCO ₂	überkritisches Kohlenstoffdioxid
S/K	Substrat zu Katalysator Verhältnis, mol/mol
TPB	Triphenylbenzole (gemeint als beide Cyclotrimerisierungsprodukte)
1,2,4-TPB	1,2,4-Triphenylbenzol
1,3,5-TPB	1,3,5-Triphenylbenzol
V_{abs_i}	absoluter Anteil des Produkts i im Reaktionsgemisch (Produktverteilung des Produkts i), in %
WGSR	Wassergas Shift Reaktion
$\Delta_R G^\circ$	Freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H^\circ$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R S^\circ$	Reaktionsentropie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Überkritische Fluide und ihre Eigenschaften	3
2.1. Physikalische Eigenschaften des Wassers	3
2.2. Physikalische Eigenschaften des Kohlendioxids	8
3. Kenntnisstand	10
3.1. Einsatz des heißen Hochdruckwassers und SCWs als Reaktionsmedium	10
3.1.1. Hydrolyse	10
3.1.2. Isomerisierung	12
3.1.3. Dehydratisierung von Alkoholen	12
3.1.4. Hydratisierung von Phenylacetylen	13
3.1.5. Kondensationen	14
3.1.6. Umlagerungen	15
3.1.7. Decarboxylierungsreaktionen	16
3.1.8. Diels – Alder Reaktion	17
3.1.9. Partielle Oxidationen	18
3.1.10. Cyclotrimerisierung von Acetylenen in SCW	18
3.1.11. Hydroformylierung von Alkenen in SCW	19
3.1.12. Heck Reaktion	20
3.2. Einsatz von scCO ₂ als Reaktionsmedium	20
3.2.1. Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO ₂	21
3.2.2. Kinetik als Werkzeug für eine Prozessentwicklung	21
3.2.2.1. Kinetik der Verseifung von Ethylacetat in SCW	22
3.2.2.2. Kinetik der Hydrolyse von Acetonitril in SCW	23
3.3. Die Thermodynamik der Cyclotrimerisierung	25
3.4. Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Acetylenen	26
3.4.1. Heterogene Katalysatoren	26
3.4.2. Metallorganische Katalysatoren	26
4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	28
4.1. Versuche im Batch Reaktor	28
4.2. Versuche im Fensterreaktor	33
4.2.1. Pneumatisches Probenahmesystem	35
4.2.1.1. Die Probenahme	35
4.2.1.2. Test des Probenahmesystems	36
4.2.1.3. Auswertung der Ergebnisse	36
4.2.2. Manuelles Probenahmesystem	38

4.2.3. Probenahme	38
4.3. Kinetikmessungen in scCO ₂	39
4.3.1. Generelle Voraussetzungen	39
4.3.2. Reaktorvorbereitung und Messung	40
4.3.3. Reaktionsparameter	41
4.3.4. Einfluss der Temperatur	41
4.4. Verlauf der Cyclotrimerisierung in Bezug auf die erhaltenen kinetischen Daten	47
4.5. SCW Versuche im Fensterreaktor	49
5. Mechanistische Betrachtungen in der CpCo katalysierten Cyclotrimerisierung	53
5.1. Kinetische Angaben zur Cyclotrimerisierung in Bezug auf den Mechanismus	54
5.2. Einfluss des CO-Vordruckes auf die Cyclotrimerisierung	60
5.2.1. Voraussetzungen	60
5.3. Modellierung der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO ₂	63
5.3.1. Der Reaktionsmechanismus mit Stoffstromanalyse	63
5.3.2. Produktkonzentrationsprofile nach Modellberechnungen	67
5.3.3. Ermittlung der Reaktionsraten, Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien	70
5.3.4. Reaktionsordnung bezüglich des Phenylacetylen	71
5.3.5. Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators	74
5.3.6. Die Reaktionsordnungen beim Versuch mit CO	76
5.3.7. Berechnung der globalen Aktivierungsenergie	78
5.4. Ähnlichkeiten der Cyclotrimerisierung mit Cocyclotrimerisierung im Hinblick auf die Reaktionskinetik	79
6. Zusammenfassung und Ausblick	82
7. Anhang I - Experimenteller Teil	87
8. Anhang II – Chromatographische Analysen	94
9. Anhang III – Matlab Auswertung zu Stoffstromanalyse, Reaktionsraten, Zeitkonstanten und Aktivierungsenergie	103
10. Literatur	128
11. Dank	132

1. Einleitung und Problemstellung

Die erste durch metallorganische Verbindungen katalysierte Cyclotrimerisierung von Acetylenen wurde von *Reppe* und *Schweckendiek* [1] beschrieben. Auch Metallcarbonyle sind geeignete Katalysatoren [2]. *Wakatsuki* und *Yamazaki* [3,4] beschrieben erstmals die durch CpCoL_2 - katalysierte Cyclotrimerisierung von Acetylenen. Dieser Katalysatortyp erwies sich ebenfalls als aktiv in der Cocyclotrimerisierung von Acetylenen mit Nitrilen [5].

Die Durchführung einer CpCo- katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in überkritischem Wasser (SCW) wurde in [6] beschrieben (Abb.1), die Zwischen- und Endprodukte erwiesen sich als stabil in SCW und wurden von *Borwieck* [7] isoliert und beschrieben.

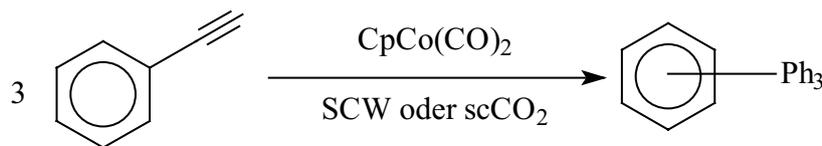


Abb. 1: CpCo - katalysierte Cyclotrimerisierung des Phenylacetylens

SCW sollte aufgrund der in ihm herrschenden Bedingungen ($T > 374 \text{ }^\circ\text{C}$) nach dem Arrhenius-Ansatz die Möglichkeit zu einer drastischen Reaktionsbeschleunigung bieten, besonders im Falle für eine Reaktion, die ansonsten relativ langsam verläuft wie z. B. auch die Cyclotrimerisierung von Acetylenen. Somit könnten im Rahmen einer Reaktorentwicklung die Raum-Zeit-Ausbeuten theoretisch erhöht werden. Da überkritisches Wasser sich in seiner Polarität wie ein organisches Solvens verhält, verläuft die Reaktion unter Reaktionsbedingungen homogen, und organische, in Wasser schlecht lösliche Produkte könnten nach dem Abkühlen der Reaktionslösung einfach durch Phasenseparation von der wässrigen Phase abgetrennt werden.

Dementsprechend war die Bestimmung der Kinetik der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in SCW Ziel dieser Arbeit, um so den Einfluss der Reaktionsbedingungen in SCW auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer Übergangsmetall-katalysierten Reaktion zu bestimmen. Da bei dieser Reaktion sowohl

die Edukte und Produkte als auch metallorganische Intermediate unter den homogenen Reaktionsbedingungen stabil sind, ist diese Reaktion für eine solche Untersuchung besonders geeignet.

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen dreht es sich nicht darum, einen alternative Syntheseweg zu substituierten TPB-Derivaten zu entwickeln, die Erfassung auswertbarer kinetischer Daten für eine Übergangsmetall-katalysierte Reaktion in überkritischen Medien wie sc CO₂ oder SCW bildete den Focus der vorliegenden Arbeit. Die durchgeführten Messungen in scCO₂, die den größeren Teil dieser Arbeit repräsentieren, dienen wegen der moderaten kritischen Konstanten von CO₂ zur Etablierung des Probenahmesystems, des Messprinzips sowie der Erstellung eines mathematischen, kinetischen Modells für die Reaktion.

2. Überkritische Fluide und ihre Eigenschaften

2.1. Physikalische Eigenschaften des Wassers

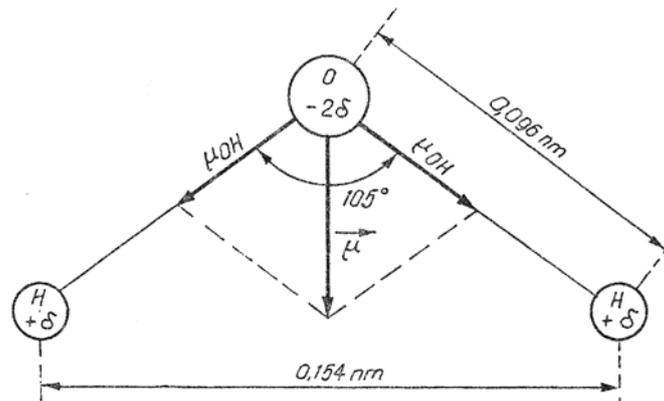


Abb. 2: Struktur des Wassermoleküls. Sein Dipolmoment ist eine geometrische Summe der Dipolmomente von zwei O-H Bindungen [9]

Das Wassermolekül besitzt aufgrund seiner gewinkelten Geometrie (Abb.2) und der Elektronegativitätsdifferenz (für Wasserstoff 2.20, für Sauerstoff 3.44 gemäß Pauling [8]) ein Dipolmoment von 1.84 D [9], [10] in der Gasphase. Dies bewirkt, dass das Wassermolekül auf der Seite der Wasserstoffatome eine positive Partialladung und auf der Seite des Sauerstoffatoms eine negative Partialladung aufweist. Wasser ist eine stark polare Substanz und ein gutes Lösungsmittel für ionische und polare Verbindungen. Seine hohe Polarität ermöglicht die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Ihre Anwesenheit ist die Ursache dafür, warum Wasser einen hohen Schmelz- und Siedepunkt besitzt. Bei 273.15 K und 1.01325 bar erstarrt Wasser zu Eis, bei 373.15 K beginnt es zu sieden. Im Vergleich dazu schmilzt das unpolare Methan (16 g/mol) bei 90.6 K, bei 111.2 K [11] beginnt es zu sieden. Die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken beobachtet man auch bei NH_3 und HF, was auch in deren Fällen dazu führt, dass für sie im Vergleich zu ihren Homologen hohe Schmelz- und Siedepunkte gefunden wurden. Die Energie der Wasserstoffbrückenbindung im flüssigen Wasser beträgt 25 kJ/mol [8]. Auch in der Gasphase ist die Wasserstoffbindung nachzuweisen, da das Wasser eine Abweichung

von der Trouton'schen Regel* aufweist. Der Grund dafür ist eine Assoziation, welche einer enormen Verdampfungsenthalpie (40.6 kJ/mol) und folglich der Verdampfungsentropie ($108.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) entspricht.

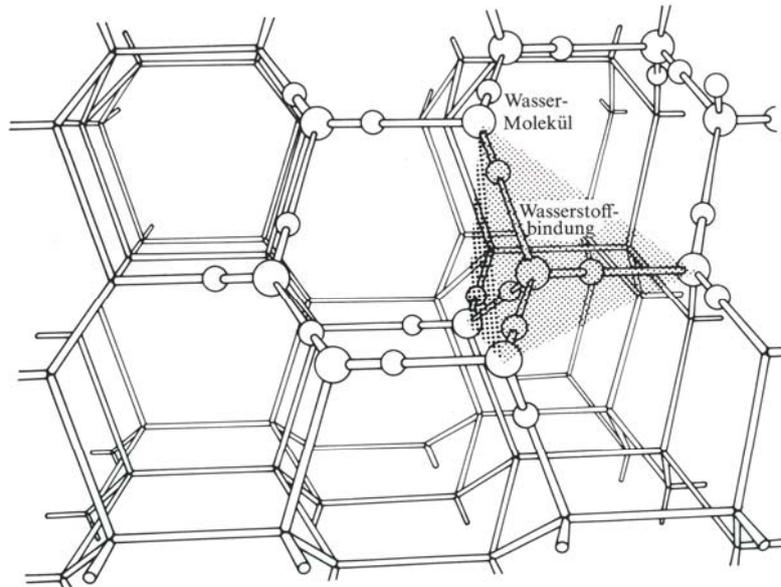


Abb. 3: Struktur des Eises. Die Wasserstoffbrücken erschaffen eine ausgedehnte Eisstruktur, welche für Abnahme seiner Dichte verantwortlich sind [8]

Im Eis verursachen die Wasserstoffbrücken einen größeren Raumbedarf als im flüssigen Wasser (Abb.3). Die Folge ist, dass die Eisdichte bei 273.15 K 916.8 kg/m^3 beträgt im Vergleich zu der des flüssigen Wassers von 999.8 kg/m^3 [12] unter den Bedingungen am Tripelpunkt (bei 273.15 K, 0.00611 bar), an dem Eis, flüssiges Wasser und Wasserdampf nebeneinander existieren (Abb. 4).

* Verdampfungsentropie des Wassers bricht eine Trouton'sche Regel, welche für nichtassoziierende Flüssigkeiten experimentell bestimmt wurde: $\Delta_{\text{vap}}S^\circ = 10.3 R = 86 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

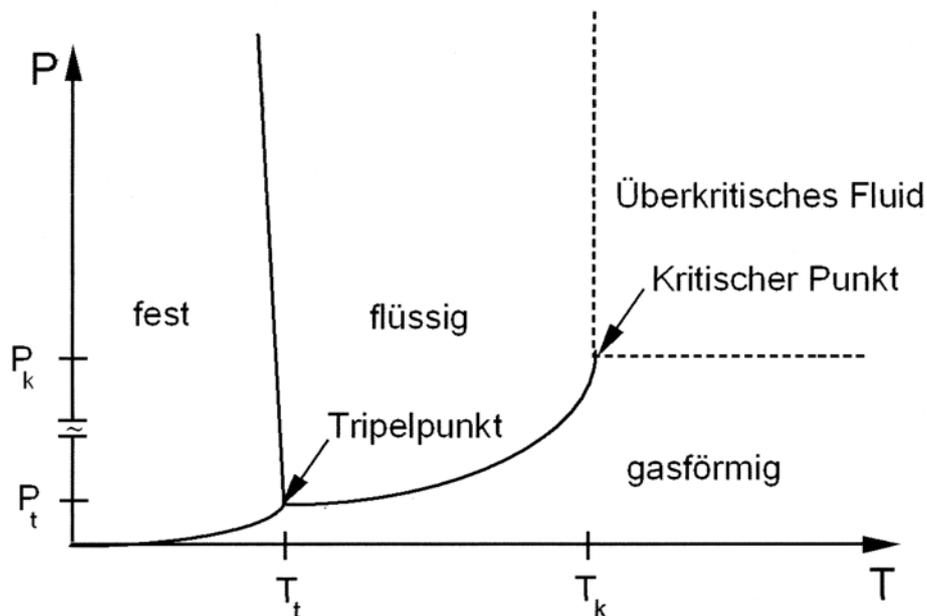


Abb. 4: Das Phasendiagramm von Wasser

Vom Tripelpunkt ausgehend nimmt mit steigender Temperatur die Wasserdichte zunächst zu, da die Wassermoleküle in der Flüssigkeit dichter gepackt sind als in Eis. Neben freien Wassermolekülen gibt es im Temperaturbereich vom Tripelpunkt bis 277.15 K noch kleine aus bis zu 100 Molekülen aufgebaute Cluster [13]. Bei 277.15 K erreicht die Wasserdichte ein Maximum von 1000 kg/m^3 (Dichteanomalie). Eine weitere Temperaturzunahme führt wegen thermisch molekularer Bewegung zum weiteren Aufbrechen von Wasserstoffbrücken und kontinuierlicher Dichteabnahme. Am Siedepunkt beträgt die Dichte des flüssigen Wassers 958.4 kg/m^3 , am kritischen Punkt (221 bar, 647.15 K) 322 kg/m^3 .

* Laut NIST Angaben beträgt molare kritische Wasserdichte 17.9 mol/l .

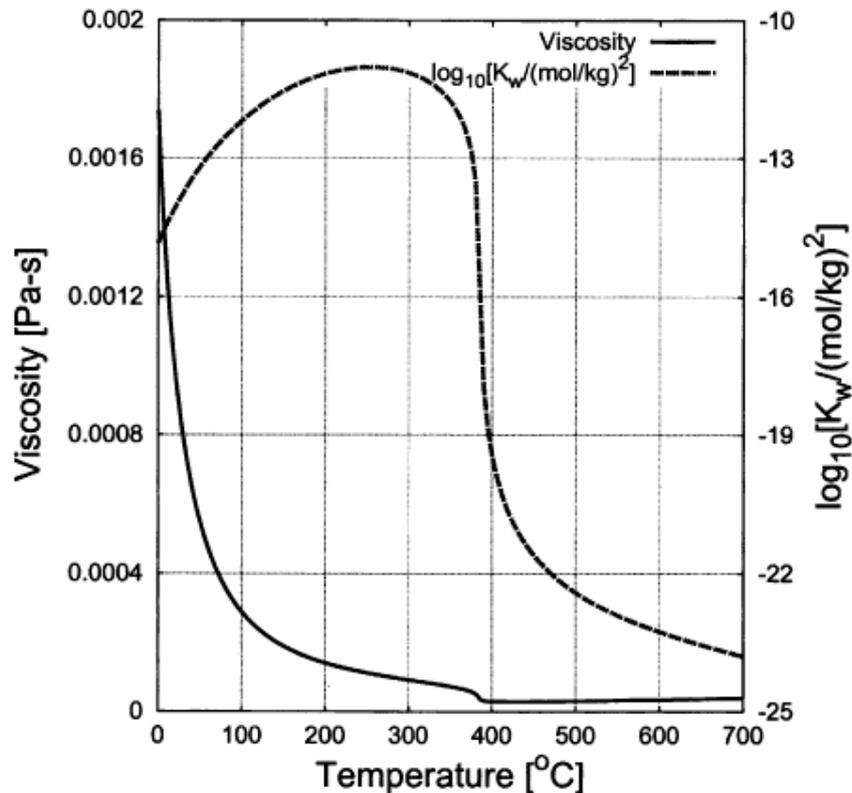


Abb. 5: Viskosität, Ionenprodukt als Funktionen der Temperatur, bei konstanten Druck 250 bar [14]

Mit steigenden Temperaturen und Drücken unter isobaren Bedingungen bei z. B. 250 bar nimmt das Ionenprodukt zuerst zu, bei 520 K erreicht es ein Maximum ($\log K_w = -11$). Das erklärt die Tatsache, dass heißes Hochdruckwasser in diesem Bereich säure- oder basenkatalysierte Reaktionen (Kapitel 3) beschleunigt, da die Konzentration jeweils von H_3O^+ und OH^- steigt. Am kritischen Punkt erreicht der Logarithmus des Ionenprodukts den Wert von -16, danach nimmt es mit steigenden Temperaturen kontinuierlich ab (Abb. 5).

Wird der kritische Punkt überschritten ($p > 220$ bar, $T > 647.15$ K, $\rho_{krit.} = 322$ kg/m⁻³), so befindet sich das Wasser in überkritischem Zustand. Mit steigenden Drücken wird die Dichte flüssigkeitsähnlich (100 kg/m⁻³ $< \rho$), aber die Viskosität ähnelt typischen Werten für Gase. Steigende Temperaturen erniedrigen die Dichte, und das Fluid wird gasähnlich. Temperatur- und Druckanstieg wirken somit gegenteilig zueinander. Aufgrund der niedrigen Viskosität ergeben sich bei hoher Temperatur auch hohe

Diffusionskoeffizienten. Das eröffnet unter Umständen die Möglichkeit, Reaktionen schneller und mit hohen Raumzeitausbeuten durchführen zu können.

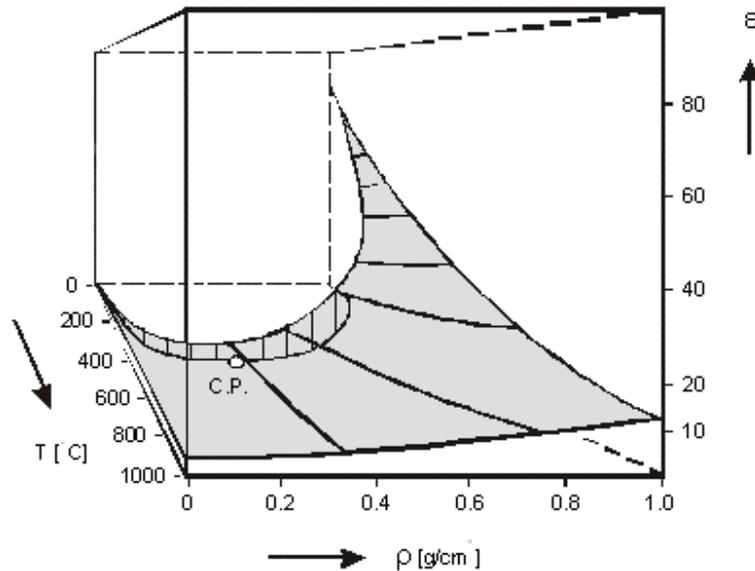


Abb. 6: Der DK-Wert als Funktion der Dichte und der Temperatur [15]

Über den kritischen Punkt hinaus ändern sich mit steigender Temperatur auch andere physikalische Parameter wie die Dielektrizitätskonstante (DK-Wert) oder die Wärmekapazität. Vom chemischen Gesichtspunkt zu den wichtigsten zählt hierbei der DK-Wert, weil er wichtige Informationen zur Polarität des Wassers und damit zur Löslichkeit von Stoffen im Wasser liefert. Abb.6 zeigt den Verlauf des DK-Wertes in Abhängigkeit von der Dichte und der Temperatur. Der DK-Wert von Wasser beträgt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 81 [8]. Erhöht man die Temperatur auf 400°C und den Druck auf 250 bar, so wird der DK – Wert erniedrigt, und er liegt bei 2.7, was in der Polarität einem Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol entspricht. Bei konstanter Temperatur lässt sich der DK – Wert begrenzt modifizieren, die Wirkung des Druckes ist jedoch schwächer als die der Temperatur. Bei 400°C und 500 bar liegt der DK – Wert bei 12.5 [16], dies entspricht einem schwach polaren Lösungsmittel.

2.2. Physikalische Eigenschaften des Kohlendioxids

Das CO₂-Molekül ist linear gebaut und entspricht dem ABA-Typ. Es ist polarisierbar, da Kohlenstoff (2.55) und Sauerstoff (3.44) unterschiedliche Elektronegativitäten aufweisen. Wegen seiner Geometrie besitzt es kein Dipolmoment, aber es verhält sich wie ein Quadrupol [17], was Auflösungsvorgänge unterstützt [17].

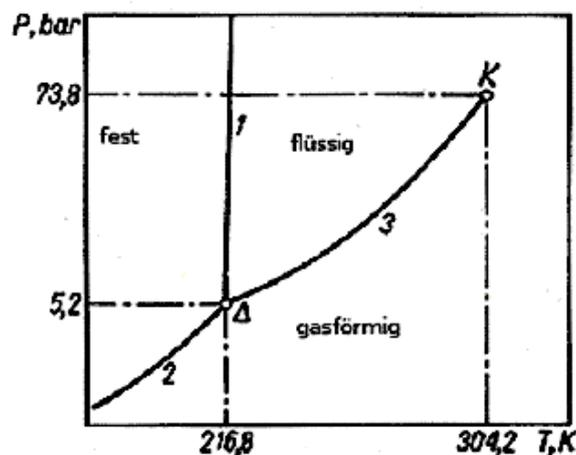


Abb. 7: Das Phasendiagramm von CO₂

Abb. 7 zeigt das Phasendiagramm von CO₂. Kurven 1,2 und 3 zeigen die Schmelz – Sublimations- und Dampfdruckkurven, welche entsprechend die Gleichgewichte zwischen den Phasen repräsentieren. Die Kurven treffen sich am Tripelpunkt (5.18 bar, 216.58 K [11]). Da bei Atmosphärendruck CO₂ nicht in seinem flüssigen Zustand vorliegen kann, entspannt sich komprimiertes CO₂ bei Atmosphärendruck in die Umgebung, kühlt sich dabei ab und bildet Trockeneis oder geht in die Gasphase über. Die Dampfdruckkurve endet am kritischen Punkt (304.18 K, 73.8 bar, $\rho_c = 468 \text{ kg/m}^3$) [18], darüber hinaus erstreckt sich der überkritische Bereich.

Überkritisches Kohlenstoffdioxid ist ein unpolares Medium ($DK < 2$ [19]) und kann wie ein organisches Lösungsmittel wirken. Es verhält sich ähnlich wie Dioxan [20] und löst sowohl polare [21] als auch nichtpolare [22], [23] Substanzen, jedoch mit unterschiedlicher Fähigkeit [24]. Daher ist scCO₂ ein ideales Lösungsmittel zur

Extraktion [25] von Naturstoffen (Vitamine, Öle, Koffein, Hopfen) aber auch zur Durchführung von chemischen Synthesen [26], [27], [28].

3. Kenntnisstand

3.1. Einsatz des heißen Hochdruckwassers und SCWs als Reaktionsmedium

Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium trifft auf ein hohes Interesse seitens der Forscher. Wegen der Eigenschaften des heißen Hochdruckwassers (HHDWs) bzw. SCWs sind alle Reaktionen denkbar, die in der organischen Chemie säure- bzw. basenkatalysiert ablaufen. Daher wurden zahlreiche Reaktionen wie Hydrolysen, Additionen, Decarboxylierungen, De- und Hydratisierungen, Kondensationen, Isomerisierungen, Umlagerungen und partielle oder Totaloxidationen in SCW studiert. Auch Katalysen unter Einsatz von metallorganischen Verbindungen als Präkatalysatoren lassen sich in überkritischem Wasser realisieren, z. B. die Cyclotrimerisierung von Acetylenen oder die Heck-Reaktion. Für die meisten Beispiele ist Voraussetzung, dass die Umsätze unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden, um die destruktive Sauerstoffwirkung unter den Bedingungen zu verhindern. Eine Ausnahme bilden die SCWO-Prozesse (Supercritical Water Oxidation) [29], [30], [31]. Es handelt sich dabei um einen maximalen Schadstoffabbau durch Totaloxidation in SCW. Die dabei entstehenden Oxidationsprodukte (CO_2 , H_2O) stellen keine Gefahr mehr für die Umwelt dar. Der Prozess kann industriell im kontinuierlichen Betrieb [31] realisiert werden.

3.1.1. Hydrolyse

An et al. [32] berichteten über die Hydrolysereaktionen in heißem Hochdruckwasser. Als Substrate wurden Ester, Nitrile und Amide eingesetzt. Kein zusätzlicher Basen- oder Säurekatalysator ist erforderlich, um hohe Umsätze zu erzielen. Aromatische, ungesättigte Ester können in heißem Hochdruckwasser über 50% umgesetzt werden (Abb. 8). Der Umsatzgrad von gesättigten und aliphatischen Ester liegt über 80%. Benzimidazol wird unter diesen Umständen in Phenylamid und Benzoesäure umgewandelt. Die Umsatzgrade liegen über 80% (Abb. 9)

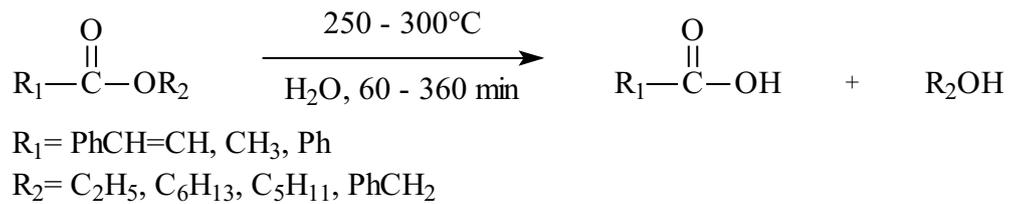


Abb. 8: Hydrolyse von Estern

Aliphatische Nitrile sind weniger reaktiv, die Umsätze liegen unter 60%.

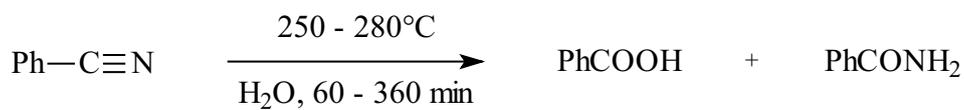


Abb. 9: Hydrolyse von Nitrilen

Überkritisches Wasser ist auch ein geeignetes Medium zur Hydrolyse von Ethern. *Penninger et al.* [33] berichten über die erfolgreiche Hydrolyse von Diphenylether (DPE, Abb. 10).

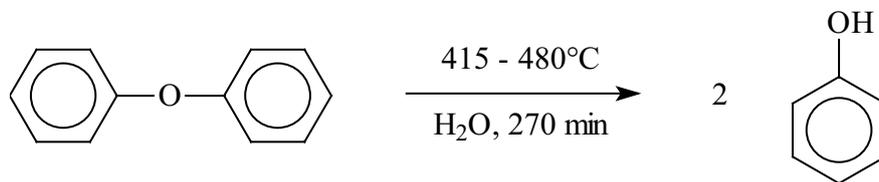


Abb. 10: Hydrolyse von Diphenylether (DPE)

Die DPE-Reaktivität ist bei dieser Reaktion von dWasserdichte abhängig. Mit steigenden Wasserdichten nimmt der Umsatzgrad zu. Bei einer Dichte von 450 kg/m^3 wurde ein maximaler Umsatzgrad von 50% erhalten. Aliphatische Ether sind deutlich reaktiver, und können schon in unterkritischem Wasser hydrolytisch gespalten werden.

3.1.2. Isomerisierung

Auch Isomerisierungsreaktionen lassen sich in heißem Hochdruckwasser durchführen. *An et al.* [32] berichtete über die Umwandlung von Carvon in Carvacrol (Abb. 11).

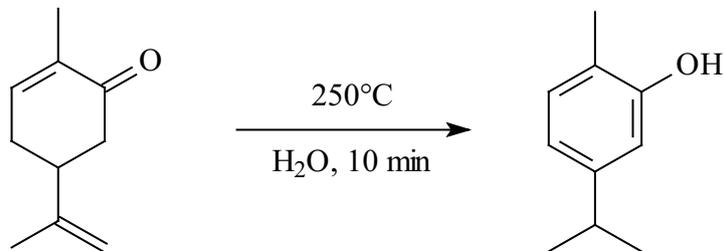


Abb. 11: Isomerisierung von Carvon

Der Umsatzgrad liegt bei 95 %. Allerdings wird bei niedrigen Temperaturen eine Wasseraddition an eine Doppelbindung favorisiert (Abb.12).

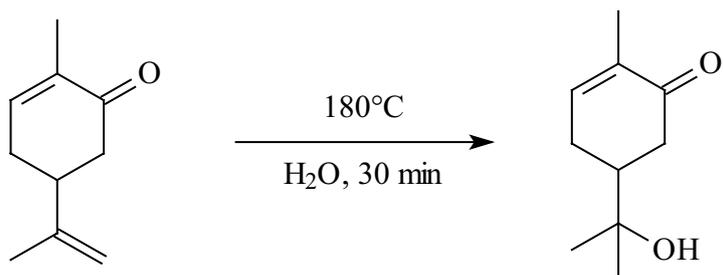


Abb. 12: Wasseraddition an Carvon

3.1.3. Dehydratisierung von Alkoholen

Antal et al. [34] und *Ramayya et al.* [35] berichteten über die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethen bei 385°C und 345 bar. Die Reaktion in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator (0.01 M) erfolgte jedoch nur in Selektivitäten bis zu 50 % bei geringen Ethanolkonzentrationen (0.5 mol/dm³), da sich sonst vermehrt Diethylether bildete (Abb.13).

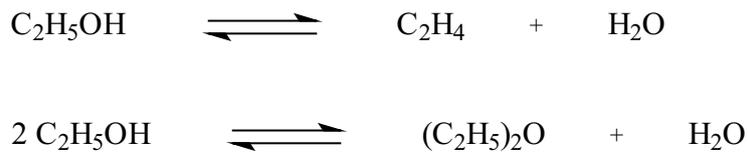


Abb. 13: Dehydratisierung von Ethanol

Vogel *et al.* [36] berichtete über die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF. Die Dehydratisierung von Glycerin führte zur Bildung von Acrolein (Abb.14).

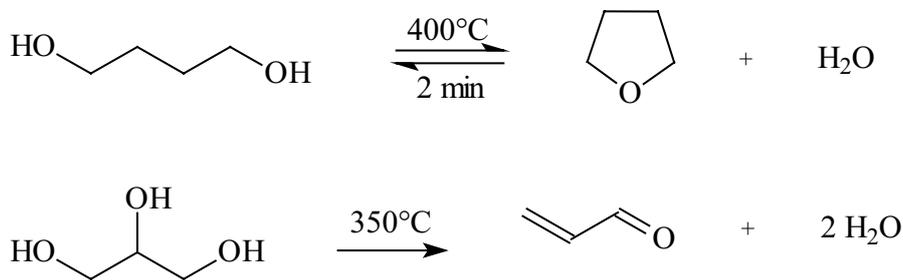
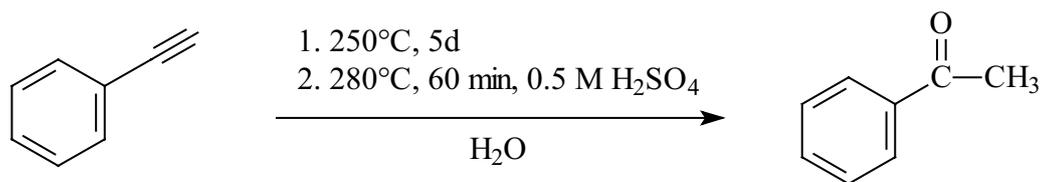


Abb. 14: Dehydratisierung von mehrwertigen Alkoholen

3.1.4. Hydratisierung von Phenylacetylen

In heißem Hochdruckwasser können jedoch auch Hydratisierungsreaktionen durchgeführt werden. An *et al.* [32] und Katritzky *et al.* [37] berichteten über die Reaktivität von Phenylacetylen in heißem Wasser. Die Wasseraddition kann sowohl in Schwefelsäurelösung (0.5 M) als auch in purem Wasser durchgeführt werden. Als Hauptprodukt (Selektivität 50%) erhält man Acetophenon. Im Gegensatz zur Hydratisierung von Alkenen ist die Hydratisierung von Alkinen durch die anschließende Tautomerisierung des intermediär gebildeten Enols zum Keton irreversibel (Abb. 15).



1. Katrizky et al.
2. An et al.

Abb. 15: Hydratisierung von Phenylacetylen

3.1.5. Kondensationen

Aldol - Kondensationen lassen sich auch in heißem Wasser durchführen. Allerdings ist ein Zusatz von Basen erforderlich, um hohe Ausbeuten erzielen zu können. *An et al.* [32] berichteten über die Kondensation von Hexan-2,5-dion zu 3-Methylcyclopent-2-enon (Abb. 16).

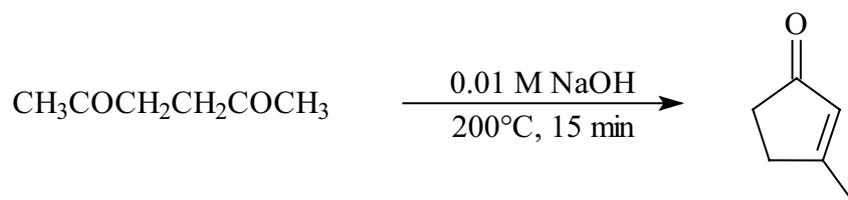


Abb. 16: Kondensation in heißem Hochdruckwasser

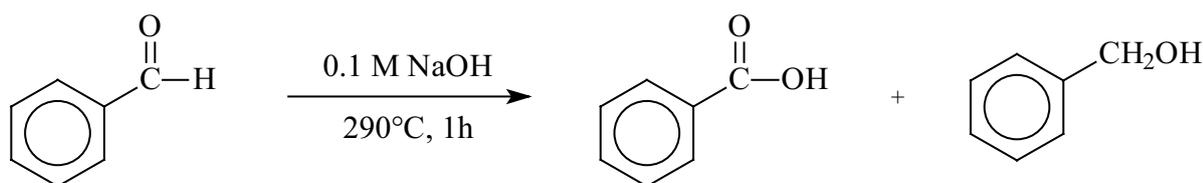


Abb. 17: Canizzaro Reaktion

Auch die Canizzaro – Disproportionierung von Benzaldehyd (Abb. 17) kann in HHDW durchgeführt werden, allerdings erfordert sie noch höhere Temperaturen und Basenkonzentrationen als die Aldolkondensation.

3.1.6. Umlagerungen

Entsprechend den hohen Temperaturen, die Eliminierungsreaktionen begünstigen, sind in HHDW auch Umlagerungsreaktionen durchführbar, die über intermediär aus Alkoholen gebildete Carbokationen verlaufen. Entsprechend konnten in heißem Hochdruckwasser bzw. SCW die Pinakol-Umlagerung (Abb. 18), die ortho – Claisen – Umlagerung (Abb. 20) und die Wagner – Meerwein-Umlagerung (Abb. 19) durchgeführt werden [38, 39].

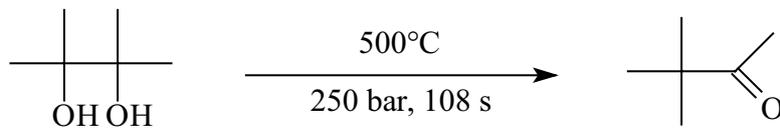


Abb. 18: Pinakol Umlagerung

Die Umwandlungen von Cyclohexanol wurden von *Crittendon* und *Parsons* [40] untersucht. Unter Zusatz von Lewis – Säuren wie SnCl_2 , wird das intermediäre Carbokation über die Wagner – Meerwein Umlagerung isomerisiert. Als Hauptprodukt wird 1 – Methylcyclopenten gebildet (Abb. 19).

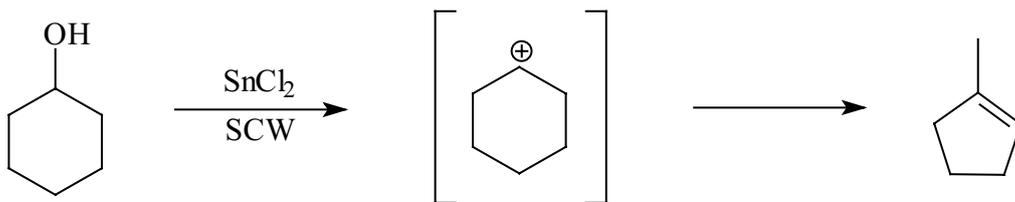


Abb. 19: Wagner - Meerwein -Umlagerung

Strauss et. al [41] berichteten über die Ortho – Claisen - Umlagerung von Allyl – Phenylether. Die Reaktion kann in unterkritischem Wasser ohne Katalysatorzusatz durchgeführt werden. Die Ausbeute liegt bei 84%.

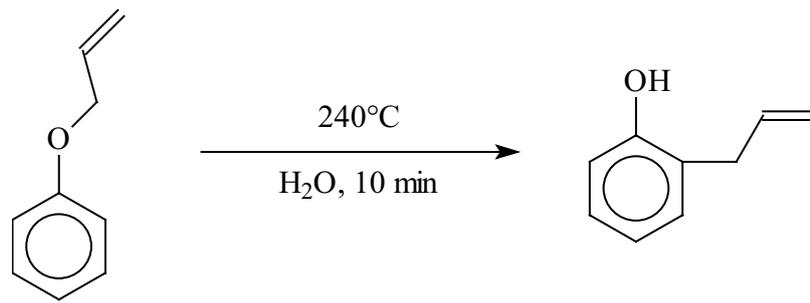


Abb. 20: Ortho Claisen -Umlagerung

Die Autoren berichteten auch über Rupe (Abb.21) und Meyer – Schuster – Umlagerung (Abb. 22).

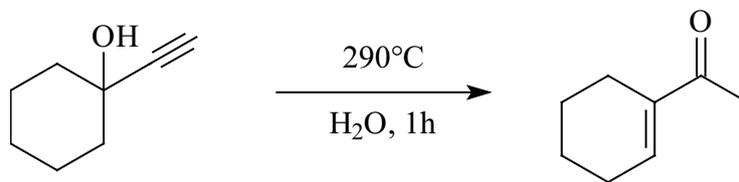


Abb. 21: Rupe -Umlagerung

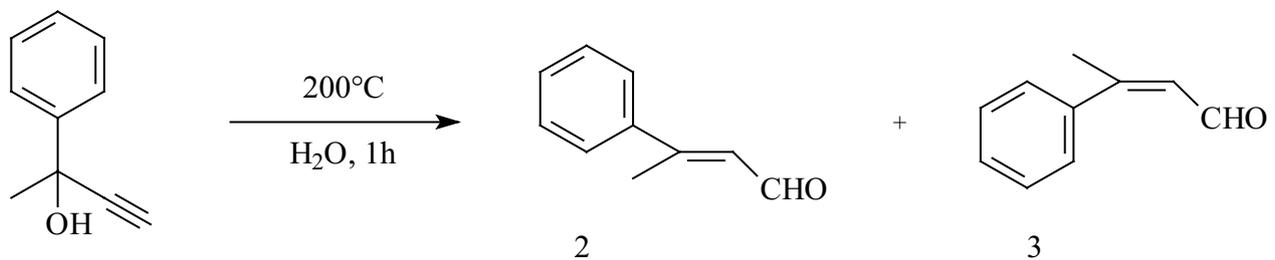


Abb. 22: Meyer - Schuster Umlagerung

3.1.7. Decarboxylierungsreaktionen

Aliphatische Carbonsäuren sind relativ stabil in SCW. So wurde von *Vogel* et al. [42] festgestellt, dass Essigsäure als Verseifungsprodukt von Ethylacetat unter 450°C stabil ist. *Katritzky* et al. [43] berichteten, dass Benzoesäure bei 250°C mehrere Tage in Wasser stabil bleibt, und es wurden nur Spuren von Benzol nachgewiesen. Bei

substituierten Pyridinderivaten [44] erfolgt die Decarboxylierung besonders einfach. Bei 250°C wird Pyridin-3-Carbonsäure innerhalb von 5 Tagen in bis zu 52% zu Pyridin umgesetzt. In 1 M H₃PO₄ Lösung ist der Umsatz unter gleichen Bedingungen vollständig (Abb. 23).

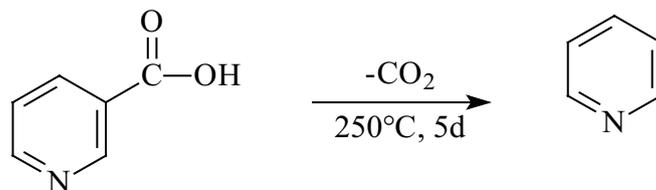


Abb. 23: Decarboxylierung von Pyridin – 3 – Carbonsäure

3.1.8. Isotopenaustausch in C-H aciden Verbindungen [45]

C-H-acide Verbindungen wie z.B. Ketone können ihre α - Protonen in D₂O gegen Deuteriumatome austauschen. Der Austausch ist unter relativ milden Bedingungen nahezu vollständig.

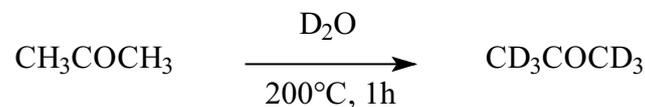


Abb. 24: Wasserstoff - Deuterium Austausch in Aceton

3.1.8. Diels – Alder Reaktion

Korzenski und Kolis [46] berichten über Diels – Alder Reaktionen in SCW. Die Umsätze unter diesen Bedingungen sind in vielen Fällen nahezu quantitativ, bei Reaktionszeiten kürzer als 1h. So erfolgt z. B. die Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäureethylester innerhalb von 30 min bei 375°C mit einem Umsatz von 80%.

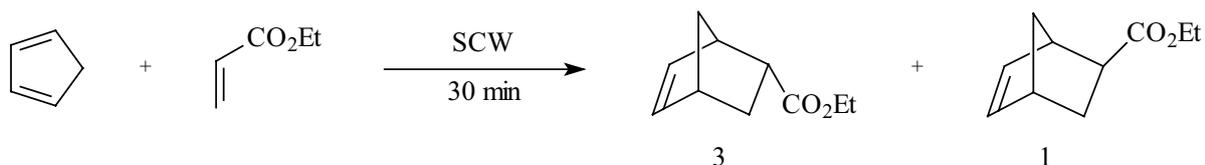


Abb. 25: Diels – Alder- Reaktion

3.1.9. Partielle Oxidationen

Auch durch MnBr₂ oder CuCl katalysierte Seitenkettenoxidationen von aromatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich in heißem Hochdruckwasser durchführen [47]. Als Produkte entstehen Aldehyde und Carbonsäuren bei einer Reaktionsdauer von 25-60 min. Die Ausbeuten betragen ca. 60 % für die entstehenden Säuren und etwa 30% für Aldehyde.

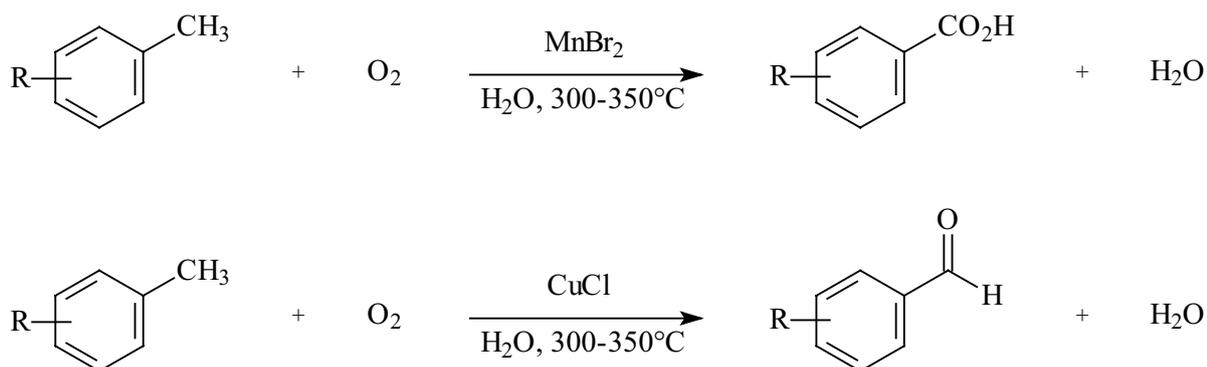


Abb. 26: Partielle Oxidationen von substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffen

3.1.10. Cyclotrimerisierung von Acetylenen in SCW

Jerome und *Parsons* [6] berichteten über den ersten erfolgreichen Einsatz von metallorganischen Katalysatoren in SCW (Abb.27). Es handelte sich um die CpCo(CO)₂-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen oder Butylacetylen (Kat/Acetylen 1:30) unter Ausbildung von 1,2,4- und 1,3,5- substituierten Benzolen. Der Katalysator erwies sich unter SCW-Bedingungen als aktiv und stabil. Die Reaktion konnte innerhalb 2 h mit einem Umsatz von 95% durchgeführt werden.

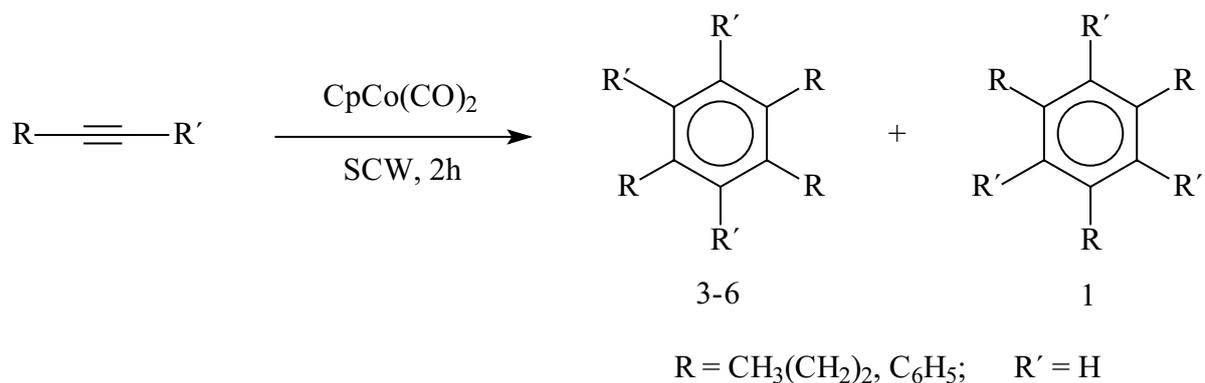


Abb. 27: Cyclotrimerisierung von Acetylenen in SCW

Den Autoren gelang auch eine Cocyclotrimerisierung von Butylacetylen mit Acetonitril. Mit einer Ausbeute von 15% wurden dabei zwei Pyridinisolomere erhalten.

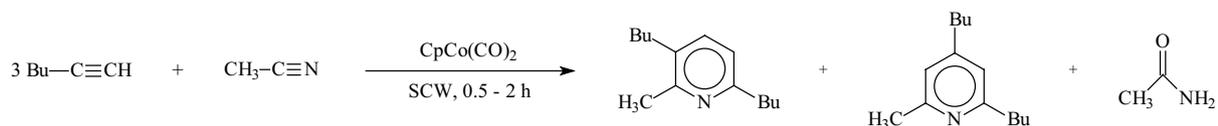


Abb. 28: Alkin - Nitril Cocyclotrimerisierung in SCW

3.1.11. Hydroformylierung von Alkenen in SCW

Überkritisches Wasser eignet sich auch als Medium zur Durchführung von Hydroformylierungsreaktionen. Es genügt, wenn in SCW nur Alken, Kohlenmonoxid im Überschuss und Katalysator vorhanden sind, da durch die WGS (Wassergas – Shift – Reaktion) der erforderliche Wasserstoff zur Hydroformylierung in situ erzeugt wird. [48]

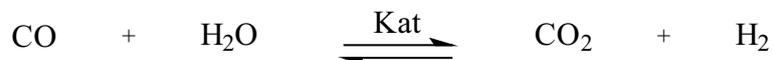


Abb. 29: Wasser Gas Shift Reaktion (WGS)

Der Katalysator katalysiert dabei nicht nur WGS, sondern auch die Hydroformylierung. Allerdings zersetzt sich der Katalysator auch unter den Reaktionsbedingungen.

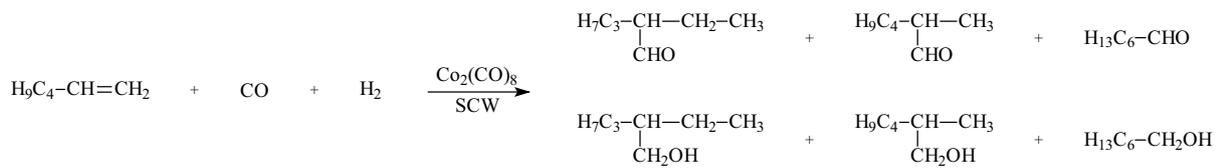


Abb. 30: Hydroformylierung von Hex-1-en in SCW [73]

3.1.12. Heck Reaktion

Reardon *et al.* [49] berichtete über die Durchführung der Heck-Reaktion unter überkritischen Bedingungen in und für Wasser. Die Reaktion verläuft $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ -katalysiert in basischer Umgebung, um entstehendes HX zu binden. Aus Iodbenzol und Styrol erhält man Trans – Stilben in einer Aubeute von 15% (Abb.31).

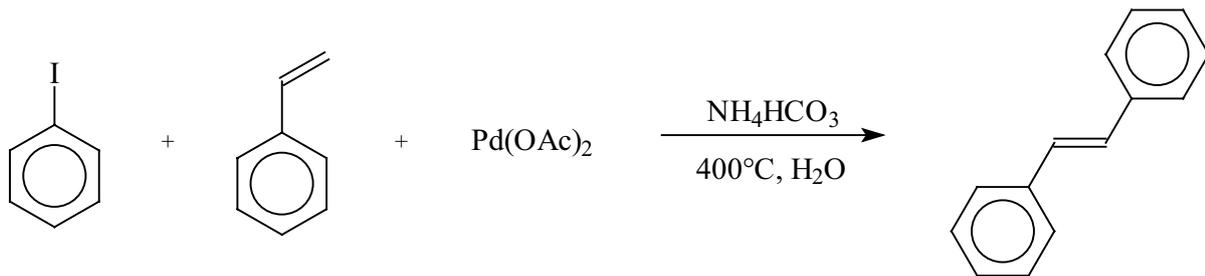


Abb. 31: Heck- Reaktion

3.2. Einsatz von scCO₂ als Reaktionsmedium

Überkritisches Kohlendioxid trifft wegen seiner Unbrennbarkeit und Nichttoxizität auf hohes Interesse der Forscher und daher wird sein Potential als Reaktionsmedium für eine Vielzahl von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen untersucht [26]. Überkritisches CO₂ kann organische Stoffe lösen [27]. Seine milden kritischen Bedingungen machen es zu einem geeigneten Extraktionsmittel [25] für temperaturempfindliche Naturstoffe oder zur Durchführung von organischen Synthesen, bei denen eine thermische Belastung nachteilig wäre (z. B. Enzym-katalysierte Reaktionen) [50]. Es wurden auch Reaktionen untersucht, welche unter hohen Temperaturen durchgeführt werden können wie z. B. die Cyclotrimerisierung von

Acetylenen oder die Heck-Reaktion. Es sind auch Reaktionen in Kohlendioxid bekannt, in denen es als Medium und Substrat zugleich fungiert.

Überkritisches CO₂ wurde als Reaktionsmedium für Polymerisationen [51, 52, 53] eingesetzt, da es gute Wärmetransporteigenschaften besitzt, welche zur Wärmeabfuhr geeignet sind. Insgesamt stellt sich CO₂ als hervorragendes Lösungsmittel zur allgemeinen technisch-chemischen Anwendung dar.

3.2.1. Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO₂

Jerome und *Parsons* [6] bewiesen, dass die Katalyse unter Einsatz eines metallorganischen Katalysators in superkritischem Wasser möglich ist. *Montila et al.* [54] führten die Cyclotrimerisierung von monsubstituierten Acetylenen in überkritischem CO₂ durch. Als Katalysator wurde CpCo(CO)₂ eingesetzt im Verhältnis Kat/Acetylen 1:30. Der Umsatz betrug 70%.

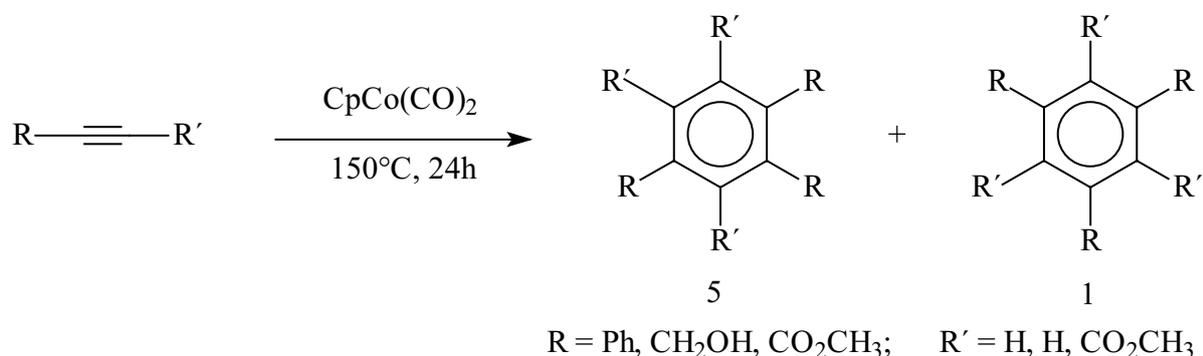


Abb. 32: Cyclotrimerisierung von Acetylen in scCO₂

3.2.2. Kinetik als Werkzeug für eine Prozessentwicklung

Chemische Reaktionen werden nach dem Arrhenius - Ansatz beschleunigt. Aufgrund der extremen Bedingungen des heißen Hochdruckwassers bzw. SCWs ist die Bestimmung einer Kinetik für Umsetzungen in diesen Medien bis heute eine technische Herausforderung. Dementsprechend gibt es relativ wenigen Untersuchungen, welche dieses Thema berührt haben.

3.2.2.1. Kinetik der Verseifung von Ethylacetat in SCW

Vogel et al [42] untersuchten eine Verseifung von Ethylacetat in einem PFR-Reaktor. Die Reaktion wurde bei 250 - 450°C und 230 - 300 bar mit Verweilzeiten von 5-230 s durchgeführt. Anhand der chemischen Betrachtungen wurde folgender Mechanismus (Abb. 33) mit folgenden Annahmen vorgeschlagen:

Annahmen:

Die Konzentration des Wassers ist konstant und nur von T und p abhängig

Bilanz: $[AcOH] = [AcOEt]_o - [AcOEt]$

Elektroneutralität: $[AcO^-] = [H^+]$

$[H^+] = (K_A [AcOH])^{1/2}$

$[AcOEtH^+] = K_2 [AcOEt][H^+]$

Daraus ergibt sich:

$$-\frac{d[AcOEt]}{dt} = k_3 K_2 [H_2O]^2 [AcOEt] \sqrt{K_A} \sqrt{[AcOEt]_o - [AcOEt]}$$

Die Auflösung nach $[AcOEt]$ ergibt:

$$[AcOEt] = [AcOEt]_o \left[1 - \tanh \left\{ \frac{a \sqrt{[AcOEt]_o t}}{2} \right\}^2 \right] \quad \text{mit } a = k_3 K_2 [H_2O]^2 \sqrt{K_A}$$

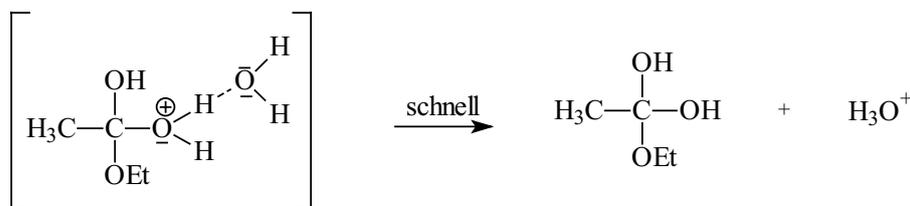
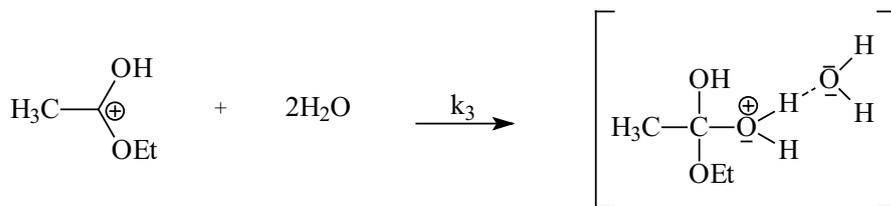
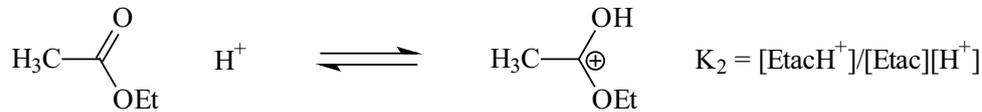


Abb. 33: Mechanistische Betrachtungen der Esterhydrolyse in unterkritischem Wasser

Der langsamste Schritt in der Reaktion ist der nukleophile Angriff eines Wassermoleküls an das Carbokation. Damit ist er reaktionsbestimmend. Es wurden zwei verschiedene Aktivierungsenergien gefunden: 110 kJ/mol für den unterkritischen Bereich und 651 kJ/mol bei 250 bar für den überkritischen Bereich. Diese große Änderung der Aktivierungsenergie deutet auf einen Wechsel [55] des Mechanismus unter den verschiedenen Bedingungen hin.

3.2.2.2. Kinetik der Hydrolyse von Acetonitril in SCW

Vogel et al [55] untersuchte die Hydrolysekinetik von Acetonitril im Temperaturbereich von 300-450°C und im Druckbereich von 230 bis 320 bar. Die Umsetzung erfolgt in zwei

Stufen: zuerst wird das Acetonitril zu Acetamid hydrolysiert, welches anschließend in einer Folgereaktion mit Wasser zu Ammoniumacetat und Essigsäure umgesetzt wird

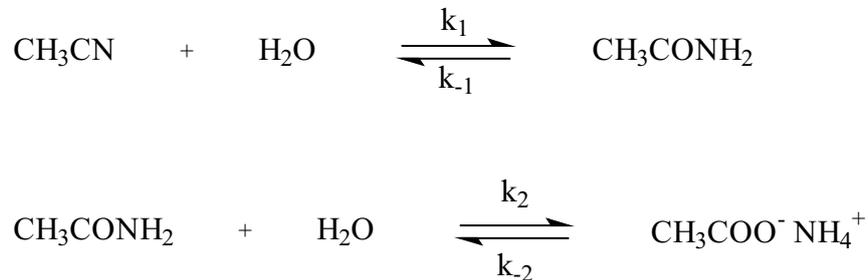


Abb. 34: Schema zur Hydrolyse des Acetonitrils

Die Autoren ermittelten folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Acetonitril (Tabelle 1). Dabei wurden alle Reaktionsschritte als pseudoerster Ordnung betrachtet.

Tabelle 1: Geschwindlichkeitskonstanten bei 400°C und 250 bar und Aktivierungsenergie bei Hydrolyse von Acetonitril

Geschwindigkeitskonstante	$k_i, [\text{s}^{-1}]$
k_1	$4.5 \cdot 10^{-3}$
k_{-1}	$6.0 \cdot 10^{-3}$
k_2	$1.3 \cdot 10^{-2}$
k_{-2}	$1.0 \cdot 10^{-8}$
E_a^*	92

*Der Wert für Acetamid ist 47 kJ/mol

3.3. Die Thermodynamik der Cyclotrimerisierung

Die Cyclotrimerisierung lässt sich wie folgt darstellen:

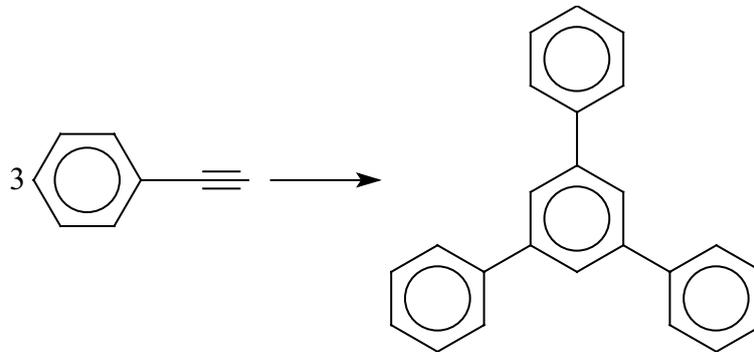


Abb. 35: Schematische Darstellung der Cyclotrimerisierung zu 1,3,5-TPB

Die Cyclotrimerisierung ist eine stark exotherme Reaktion im untersuchten Temperaturbereich, da die Reaktionsenthalpie ($\Delta_R H^\circ$) stark negative Werte annimmt. Auch die Reaktionsentropie ($\Delta_R S^\circ$) nimmt immer negative Werte an, da die Cyclotrimerisierung eine Reaktion von drei Molekülen Phenylacetylen ist, welche zur Entstehung eines Moleküls TPB führt. In der Arbeit von *Lebedev et al.* [56] wurden die Wärmekapazitäten von Phenylacetylen und 1,3,5-TPB im Temperaturbereich bis 480 K unter 1 atm bestimmt. Daraus errechnen sich die Reaktionsparameter der Cyclotrimerisierung für Temperaturen $0 \leq T \leq 480\text{K}$ mit $\Delta_R G^\circ$ von -577 kJ/mol (0K) bis -465 kJ/mol (480K) [57]. Nach der Inkrementenmethode kann für die Cyclotrimerisierung die $\Delta_R G^\circ$ berechnet werden [57]. Man erhält für 1,3,5-TPB Werte im Bereich von -568 kJ/mol (298.15) bis -482 kJ/mol (673 K). Die Werte für das 1,2,4-TPB sind quasi identisch, d.h. unter allen realen Reaktionsbedingungen verläuft die Reaktion quantitativ laut der Thermodynamik (Tab. 2).

Tabelle 2: Abschätzung zur thermodynamischen Größen der Reaktion, nach van Krevelen und Chermin [57]

Produkt	Temperatur, K	298,15	350	400	450	500	550	600	650	673
1,3,5-TPB	$\Delta_R G^\circ$ [kJ/mol]	-568	-555	-543	-531	-519	-507	-495	-489	-482
1,2,4-TPB	$\Delta_R G^\circ$ [kJ/mol]	-569	-557	-546	-535	-524	-513	-502	-484	-478

3.4. Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Acetylenen

3.4.1. Heterogene Katalysatoren

Die Cyclotrimerisierung von Acetylenen zählt zu den ältesten, bekannten Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen. Sie wurde von *Berthelot* [58] erstmals beschrieben. Die Reaktionen [59] wurden thermisch oder katalytisch [60] durchgeführt. Als heterogene Katalysatoren fungierten dabei: Kupfer, Nickel, Platin, Eisen [61, 62]. Die Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von Raumtemperatur bis 250°C, bei höheren Temperaturen wurden überwiegend Kohlenstoff, Wasserstoff, Teer und Polymerisationsprodukte gebildet.

3.4.2. Metallorganische Katalysatoren

Erste metallorganische Katalysatoren der Co- und Cyclotrimerisierung von Acetylen in Lösung wurden von *Reppe* und *Schweckendiek* [1] beschrieben. Als Katalysator wurde $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2]$ eingesetzt. Die Cyclotrimerisierung von Acetylen wurde bei 60-70°C (15 atm Überdruck) mit Ausbeuten von 88% zu Benzol und 12% zu Styrol durchgeführt. Mit demselben Katalysator wurde die Cocyclotrimerisierung von Propargylalkohol (nahezu quantitativ) durchgeführt. *Hübel* und *Hoogzand* [63] beschrieben, dass Metallcarbonyle von Eisen, Cobalt, Mangan, Molybdän, Wolfram (z.B. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2\text{Hg}$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$) beim Erhitzen mit Diphenylacetylen dessen Cyclotrimerisierung katalysierten. Die Umsätze erfolgten ohne Lösungsmittel bei 150-280°C mit Ausbeuten bis 75 %. Die Reaktion zündete dabei und war nach wenigen Sekunden beendet. Weiteres Erhitzen konnte die Ausbeuten nicht mehr steigern. Sie untersuchten auch eine Cocyclotrimerisierung von verschiedenen Acetylderivaten. *Lutz* [64] berichtete über die von $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ - (Ziegler-Katalysatoren) katalysierte Cyclotrimerisierung von 1-Butin. Die Reaktion verlief bei 30°C in Pentan und

föhrt zur Entstehung 1,2,4- und 1,3,5-Triethylbenzol mit Ausbeuten von 17 und 35%. *Wakatsuki* und *Yamazaki* [3, 4] beschrieben eine CpCoL_2 katalysierte Cocyclotrimerisierung von Acetylenen mit zu ihnen isoelektronischen Nitrilen unter Bildung von Pyridinderivaten. Eine Optimierung dieser Synthesemethode wurde von *Bönnemann* [65, 66, 5] in der Cocyclotrimerisierung von Propionitril mit Propin im kontinuierlichen Reaktor untersucht. Der maximale Umsatz (65%) ließ sich mit Cyclooctadien-Indenyl-Cobalt als Katalysator bei 127°C erzielen. Als Produkte entstanden: 4,6-Dimethyl-2-Ethylpyridin, 3,6-Dimethyl-2-Ethylpyridin (im Verhältnis 1.48), 2,4,6-Trimethylpyridin und 2,3,6-Trimethylpyridin (im Verhältnis 2.64). Die CpCo-katalysierten Pyridinsynthesen lassen sich auch unter scCO_2 - und SCW- Bedingungen [6] durchführen, obwohl dabei eingesetzte Nitrile in SCW teilweise hydrolysieren [41, 36]. In Cyclotrimerisierungen wurde auch $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$ eingesetzt, das regioselektive Synthesen ermöglicht [67, 68, 69]. Die Synthesen lassen sich mit Ausbeuten von über 50% durchführen, allerdings sind dazu relativ große Mengen (2% mol) an $[(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}]$ notwendig.

4. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1. Versuche im Batch Reaktor

Jerome und Parsons hatten die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in SCW erstmals beschrieben. Borwieck hat mit seinen Untersuchungen wesentlich zur Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion in heißem Hochdruckwasser beigetragen und nachgewiesen, dass nicht nur der Präkatalysator sondern auch metallorganische Intermediate unter den Bedingungen des SCWs stabil waren.

Damit waren die Grundvoraussetzungen geschaffen, um kinetische Studien an dieser Reaktion unter extremen Bedingungen durchzuführen, was Gegenstand dieser Arbeit war. Dazu wurden zunächst Versuche in einem Batchautoklaven vorgenommen.

Die Versuche wurden in einem 5 ml - Batch-Reaktor (Abb.36) mit jeweils 4 ml entgastem Wasser und 0.25 ml Phenylacetylen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Katalysator (S/K 30) durchgeführt. Die Reaktionen erfolgten bei 100, 200, 300 und 400°C und dauerten jeweils 2h. Nachdem die Reaktionsphase beendet war, wurde der Reaktor abgekühlt und der Reaktorinhalt dreimal mit 3 ml Dichlormethan extrahiert. Nach der Phasentrennung im Scheidetrichter wurde die organische Phase in einen 10 ml Messkolben überführt und anschließend wurden 0.25 ml Hexadekan als externer Standard hinzugefügt. Der Messkolben wurde dann bis zur Eichmarke mit Dichlormethan befüllt und via GC/GC-MS analysiert.

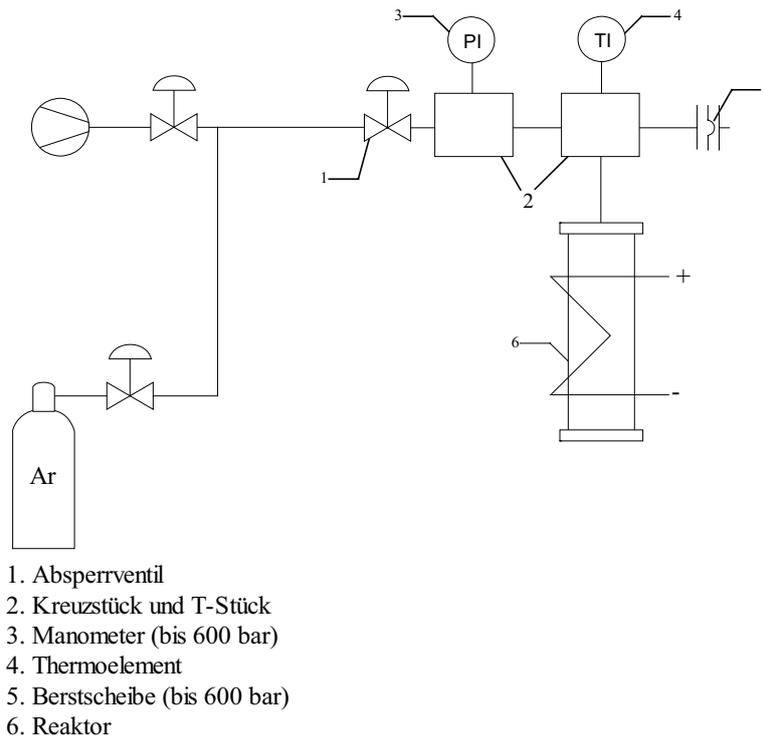


Abb. 36: Schematischer Aufbau des Batchreaktors zur Durchführung von Screening Experimenten

Der Aufbau des Reaktors bewirkt ein Reaktionsvolumen von 5 ml, während das Totvolumen ca. 3 ml groß ist, es resultiert ein Gesamtvolumen von 8 ml. Das Totvolumen bedingt sich durch Rohrverbindungen und Innenvolumina von Verbindungsstücken. Der Volumenanteil des Totvolumens bezüglich auf das Gesamtvolumen ist relativ groß und beträgt $(3\text{ml}/8\text{ml} * 100\%)$ 37%. Daher ist zu erwarten, dass der Reaktorinhalt mit steigenden Versuchstemperaturen und Versuchsdrücken in die Hohlräume gelangen wird; es kann zur Abreicherung von flüchtigen Bestandteilen kommen. In der Analyse wurden die extrahierten Cyclotrimerisierungsprodukte gegen eine konstante (0.25 ml) Hexadekanmenge referenziert. Damit ist feststellbar ob die Summe aller referenzierten Stoffe konstant bleibt.

$$Summe = \sum_i \left(\frac{Area_i}{Area_{Hexadekan}} \right)$$

Formel 1: Definition der Referenz gegen Hexadekan

Tabelle 3: Ergebnisse der Versuche im Miniaturklav. Prozentuale Werte gelten für relative Produktverteilung.

T.°C	p. bar	PhCCH /Hexadekan	1.2.4-TPB /Hexadekan	1.3.5-TPB /Hexadekan	Summe bez. auf Hexadekan	PhCCH/Summe *100%	1.2.4-TPB/Summe *100%	1.3.5-TPB/Hexadekan *100%
		FID-Area	FID-Area	FID-Area		FID-Area	FID-Area	FID-Area
100	-	1.5349	0.1172	0.0404	1.69	91%	7%	2%
200	15	1.1625	0.2439	0.0933	1.50	78%	16%	6%
300	90	1.0805	0.2478	0.1011	1.43	76%	17%	7%
400	330	0.6736	0.4239	0.1458	1.24	54%	34%	12%

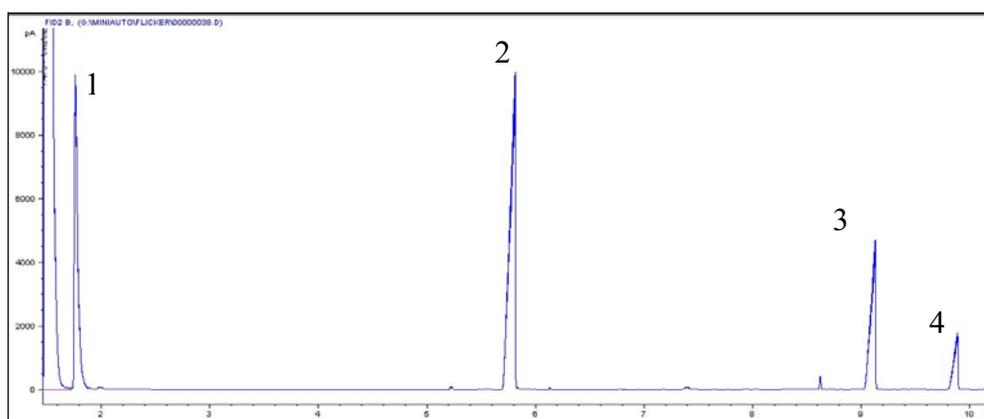


Abb. 37: Beispiel eines GC Spektrums. 1 – PhCCH; 2 – Hexadekan; 3 – 1,2,4,-TPB; 4 – 1,3,5,-TPB

(Versuch bei 400°C. S/K 30 mol/mol. 2h)

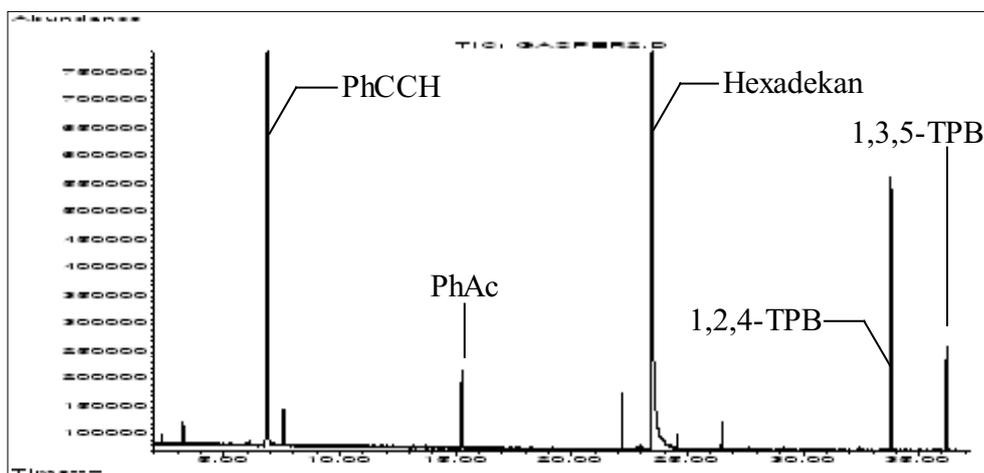


Abb. 38: Beispiel eines GC-MS Spektrums (200°C. 2h)

Tabelle 4: Siede- und Schmelzpunkte der Cyclotrimerisierungsprodukte (nach NIST)

Verbindung	Schmelzpunkt, °C/1 atm.	Siedepunkt, °C/1 atm.
Phenylacetylen	-44.8	143
1,2,4-TPB	97	(keine Angaben)
1,3,5-TPB	173	460

In den GC-Analysen (Abb. 37 und 38) werden praktisch nur nicht umgesetztes Edukt und die Cyclotrimerisierungsprodukte nachgewiesen, was heißt, dass die Cyclotrimerisierung selektiv abgelaufen ist.

Die Summe aller Integrale bezogen auf das Hexadekansignal (Tab. 3) als externer Standard ist fallend über die Versuchstemperatur. Daraus folgt, dass eine Abreicherung flüchtiger Bestandteile stattgefunden haben musste. Das kann damit erklärt werden, dass der flüchtigste Stoff (Phenylacetylen, Siedepunkt 143°C/1 atm, Tab. 4) den Reaktionsbereich verließ und an den kalten Stellen im Totvolumen kondensierte. Die Folge ist, dass Phenylacetylen unter SCW Bedingungen (400°C) nicht vollständig abreagieren konnte, etwa 54% blieben nicht umgesetzt. Um diese Tatsache zu berücksichtigen wurde das Experiment bei 100°C als Bezugstemperatur angenommen, weil die Flüchtigkeit des Phenylacetylens unter diesen Bedingungen relativ gering ist. Es ergab sich als Basis für eine entsprechend korrigierte Auswertung:

$$V_{abs_i} = \frac{\frac{Area_i}{Area_{Hexadekan}}}{\left(\sum_i \frac{Area_i}{Area_{Hexadekan}} \right)_{100^\circ C}} \cdot 100\%$$

Formel 2: Definition der absoluten Referenz gegen Hexadekan bei konstanter Temperatur

$$V_{abs_PhCCH} = [\min_PhCCH]$$

V_{abs_i} entspricht dabei einem Anteilbruch in der Produktverteilung. Im Idealfall und unter der Annahme, dass nur Phenylacetylen, 1,3,5- und 1,2,4-TPB in signifikanten Anteil vorhanden sind, ist gültig:

$$V_{abs_PhCCH} + V_{abs_1,2,4-TPB} + V_{abs_1,3,5-TPB} = 100\%$$

Daraus ergibt sich, dass der maximale PhCCH - Anteil bestimmt wurde als die theoretischen möglichen 100% abzüglich des prozentualen Anteils der Produkte, oder:

$$100\% - V_{abs_1,2,4-TPB} - V_{abs_1,3,5-TPB} = [\max_PhCCH]$$

Da es mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Ablagerung des Phenylacetylen im Totvolumenbereich kam, ist das gefundene V_{abs_PhCCH} kleiner als $[\max_PhCCH]$, welches eine obere Grenze des Phenylacetylenanteils im Gemisch darstellt.

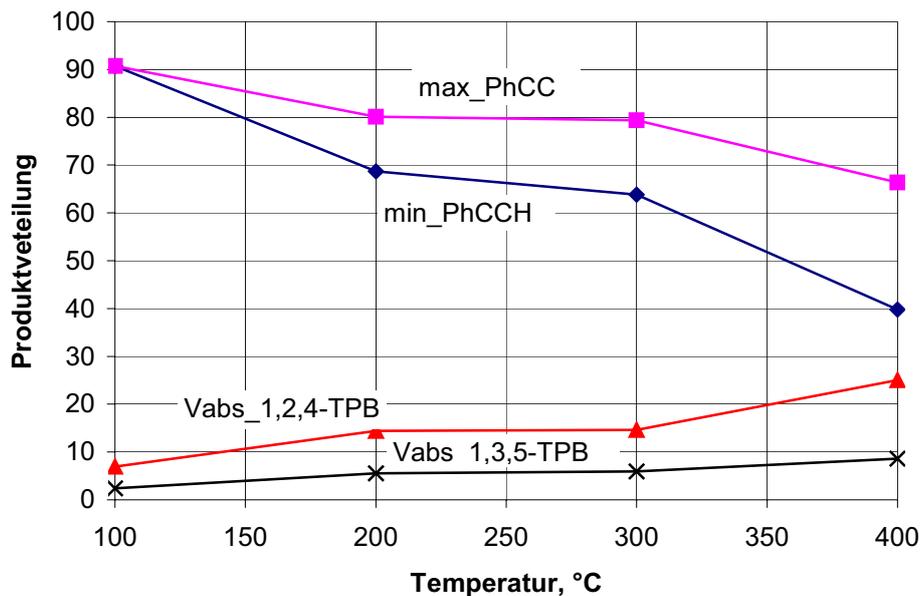


Abb. 39: Absolute Edukt- und Produktverteilung der CpCp-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen im Batchautoklaven bei verschiedenen Temperaturen.

Man erkennt, dass mit steigender Temperatur ein erhöhter Umsatz an Phenylacetylen zu den isomeren TPB-Derivaten erfolgte (Abb. 39).

Tabelle 5: Absolute Produktverteilung referenziert gegen Hexadekan

T, °C	p, bar	PhCCH/ Hexadekan	1,2,4-TPB/ Hexadekan	1,3,5-TPB/ Hexadekan	Bezugssumme	[min_PhCCH]	[max_PhCCH]	Vabs_1,2,4- TPB	Vabs_1,3,5- TPB
100	-	1.5349	0.1172	0.0404	1.69	91	91	7	2
200	15	1.1625	0.2439	0.0933		69	80	14	6
300	90	1.0805	0.2478	0.1011		64	79	15	6
400	330	0.6736	0.4239	0.1458		40	66	25	9

Der Anteil der Cyclotrimerisierungsprodukte (beide TPB Isomere) nahm mit steigender Versuchstemperatur zu. Bei 300°C in unterkritischem Wasser lag ihr Anteil um 21% (absolute Produktverteilung). In SCW erreichte er 34% (absolute Produktverteilung, Tab. 5). Er steigt also um 60%, wenn die Versuchstemperatur von 300 auf 400°C stieg. Die Umsätze für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung nahmen im SCW-Bereich zu, obwohl ein Teil des Phenylacetylen der Reaktion nicht mehr zur Verfügung stand. Aus den Screening - Experimenten im Miniautoklaven ließ sich zwar erkennen, dass eine Temperaturerhöhung günstige Auswirkungen bei der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen hatte, auswertbare Ergebnisse im Hinblick auf eine Kinetik ließen sich jedoch nicht erhalten. Um Aussagen über die Kinetik machen zu können, waren deshalb Experimente in einer anderen Apparatur nötig.

4.2. Versuche im Fensterreaktor

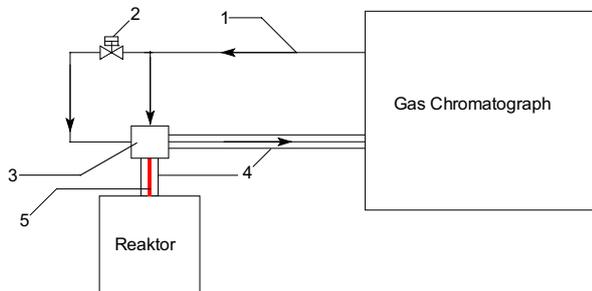
Zur Durchführung der kinetischen Messungen ist das Wissen über das Phasenverhalten im Reaktor unter Reaktionsbedingungen erforderlich. Nur beim Vorliegen einer homogenen Mischung im Reaktor ist eine Probe für den Reaktorinhalt repräsentativ. Daher wurde für die Durchführung der kinetischen Messungen ein Fensterautoklav eingesetzt, der rein visuell die Kontrolle des Phasenverhaltens im Reaktor unter Reaktionsbedingungen ermöglichte.

Prinzipiell gibt es mehrere Methoden, kinetische Daten zu bestimmen. Durch in-line Analytik kann der Verlauf der Reaktion spektroskopisch verfolgt werden. Alternativ können aus dem Reaktor Proben entnommen und analysiert werden. Dabei kann einmal das Probenvolumen so klein sein, dass die durch die Probenahme bedingten Veränderungen der Zusammensetzung des Reaktorinhalts klein im Vergleich zur Messungenauigkeit sind. Zum anderen besteht die Möglichkeit, das Reaktorvolumen um den Volumenteil zu verringern, den die Probe umfasst. So ändern sich die im Reaktor

vorliegenden Konzentrationen während der Probenahme nicht. Aufgrund der sehr anspruchsvollen Reaktionsbedingungen (p , T , wässriges Medium) in heißem Hochdruckwasser wurde keine in-line Analytik installiert.

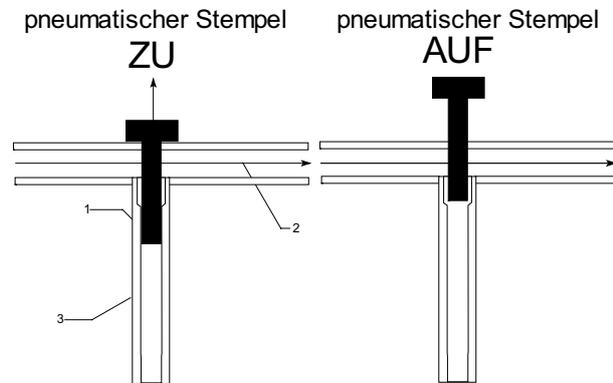
Die Probenahme kleiner Probenvolumina, die dann über eine beheizte Kapillare direkt via GC analysiert werden konnten, erschien für die zu untersuchenden Aspekte ideal. Der Reaktor (30 ml SITEC-Reaktor) wurde dazu mit einem pneumatischen Probenahmesystem ausgestattet.

4.2.1. Pneumatisches Probenahmesystem



1. Zuleitung mit Trägergas
2. Sicherheitsventil (7 bar)
3. Probenehmer mit eigener Beheizung bis 390°C
4. Zuleitung und Kapillare mit Beheizung bis 430°C
5. Kapillare zum Reaktorinneren

Abb. 40: Schematische Darstellung der Anlage mit Probenahmesystem GC-online



1. Titannadel
2. Trägergas
3. Kapillare zum Reaktorinneren

Abb. 41: Schematische Darstellung des Probenahmeprinzips

Die Proben aus dem Reaktor wurden über ein pneumatisches Modul entnommen (Abb. 40, 41). Das Probenahmemodul bestand aus einem Probenehmer und einer Kapillare. Es wurde beheizt ($T > 390^\circ\text{C}$), damit sich keine Stoffablagerungen im Probenahmesystem bilden konnten. Eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0.13 mm verband den Reaktor mit dem Probenehmer. Am Ende der Kapillare, im Probenehmer, saß eine feine Titannadel. Sie verschloss die Kapillare und sorgte dafür, dass der Druck im Reaktorinneren unter dem Gegendruck von Pressluft (6 bar) konstant blieb. Um den Niederschlag in der Kapillare zu verhindern, wurde sie mit einer Heizschnur umgewickelt und auf Zuleitungstemperatur (430°C) aufgeheizt.

4.2.1.1. Die Probenahme

Eine Stoppuhr löste bei der Steueranlage (Abb. 40, hier nicht dargestellt) einen Impuls aus, der zum elektro-magnetischen Ventil weitergeleitet wurde. Es folgte für ein

Zeitintervall eine Druckabsenkung der Pressluft (Vordruck). Durch den Druckabfall öffnete sich die Kapillare (Abb. 41) zum Reaktorinneren und der Reaktorinhalt strömte heraus und wurde durch das Trägergas mitgerissen. Gleichzeitig wurde das GC Programm gestartet. Die Öffnungszeit betrug je nach Einstellung zwischen 0.01 bis 0.15 s. Danach wurde die Kapillare durch Druckerhöhung wieder verschlossen und die Probe wurde mit dem Trägergasstrom in den GC überführt.

4.2.1.2. Test des Probenahmesystems

Mit Hilfe einer Stammlösung (Anhang II) wurde die Zelle mit in Toluol gelösten 1,3,5-TPB und Hexadekan als internem Standard in jeweils gleichen Mengen befüllt. Dabei wurden die Betriebstemperaturen von Zuleitungen und Probenehmer so gewählt, dass sie den Betrieb während der Reaktionsbedingungen simulieren konnten. Damit sollte geprüft werden, ob das Probenahmesystem repräsentative Ergebnisse liefern konnte, bevor das Probenahmesystem unter realen Bedingungen eingesetzt wurde.

4.2.1.3. Auswertung der Ergebnisse

Die Tests wurden bei verschiedenen Einstellungen durchgeführt (Tab. 6). Je nach Einstellung und Vorgehensweise sollte sich das pneumatische Probenahmesystem bewähren. Als Referenz wurde die gleiche Stammlösung manuell GC- analytisch untersucht.

Tabelle 6: Einstellungen und Vorgehensweise zum Test des pneumatischen Probenahmesystems

Serie	T Reaktor, °C	T Zuleitung, °C	Öffnungszeit, s	Anmerkung
manuell	-	-	-	Ansatz wurde direkt in den GC eingespritzt
I	40	300	0.09	Probenehmer mit Glaswolle
II	200	410	0.09	Probenehmer mit Glaswolle
III	200	430	0.09	Probenehmer mit Glaswolle
IV	200	430	0.09	Probenehmer ohne Glaswolle

Um die Wärmeverluste im Probenehmer zu verringern, wurde er zuerst mit Hilfe der Glaswolle isoliert und in diesem Zustand wurden die Messreihen I, II, III durchgeführt. Die Messreihe IV wurde ohne Glaswolle durchgeführt.

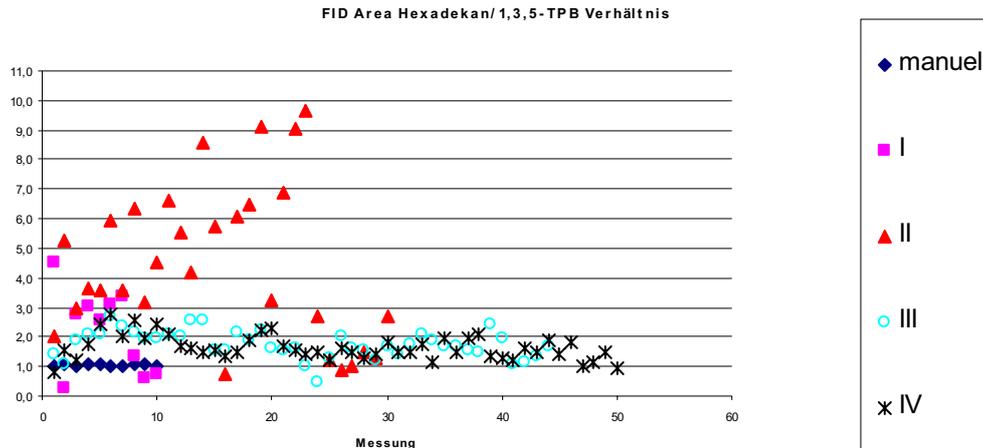


Abb. 42: Flächenverhältnisse von Hexadekan zu 1,3,5-TPB erhalten mit dem pneumatischem Probenahmesystem bei verschiedenen (Tab. 6) Einstellungen. Der Sollwert betrug 1.

Serie I stellt die manuell mit GC untersuchte Zusammensetzung der Stammlösung dar (Abb. 42). Das Verhältnis FID-Hexadekan/FID-1,3,5-TPB liegt nahezu bei 1. Die Serien II, III, und IV sind die Ergebnisse, welche mit Hilfe des pneumatischen Probenahmesystems erhalten wurden. Die Ergebnisse weichen stellenweise um mehr als den Faktor 10 voneinander ab. Auch die kleineren Schwankungen in Serie III betragen immer noch 100 %. Daraus folgt, dass das pneumatische Probenahmesystem zur Analyse von Hexadekan/TPB-Gemischen nicht geeignet ist, weil die Zusammensetzung der Gemische durch die Analytik nicht wiedergegeben wird.

Die Ursache für diesen Effekt liegt sehr wahrscheinlich in dem hohen Siedepunktsunterschied der zu analysierenden Verbindungen. In der Kapillare, die in den Reaktor reicht und die das Probenvolumen transportiert, können sich durch leichte Temperaturgradienten verursacht schon Stofftrennungen ergeben, die letztendlich dazu führen, dass die genommene Probe in ihrer Zusammensetzung nicht repräsentativ für den Reaktorinhalt ist.

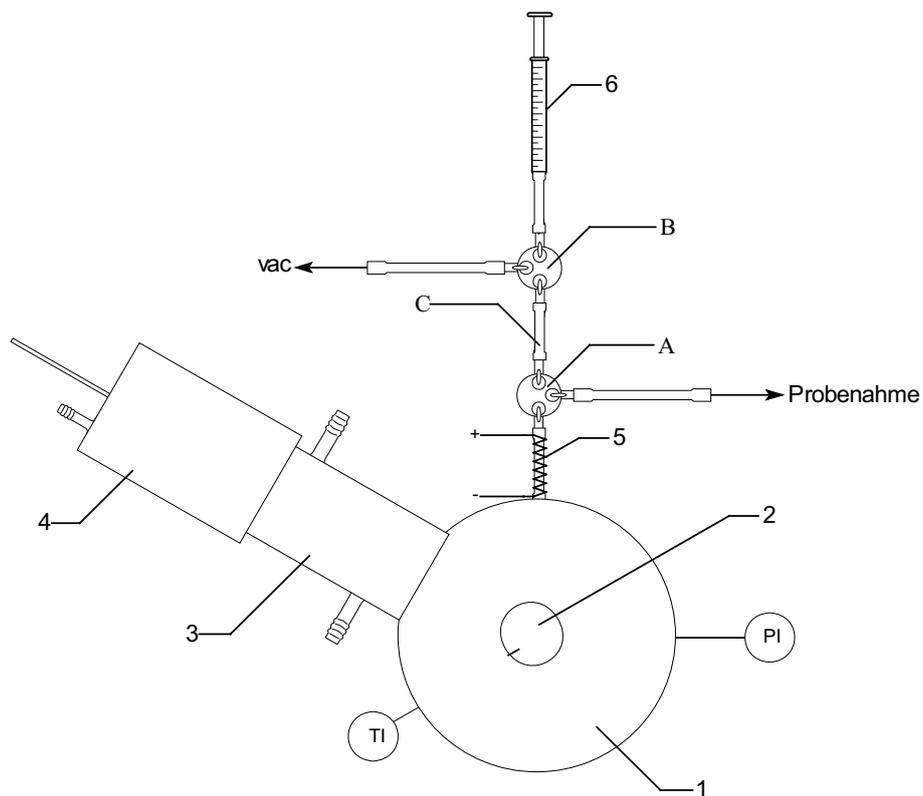
Es ergibt sich, dass das pneumatische Probenahmesystem zur Analyse der bei den in dieser Arbeit erhaltenen TPB-Gemischen nicht geeignet ist.

4.2.2. Manuelles Probenahmesystem

Eine Alternative zum pneumatischen Probenahmesystem ist ein System, bei dem die Proben manuell aus dem Reaktor entnommen werden (Abb. 43). Um den Reaktionsdruck konstant zu halten, wurde an den Reaktor ein Druckausgleichmodul angeschlossen, das zusätzlich noch zum Kühlen mit einem Kühlmantel ausgestattet war.

4.2.3. Probenahme

Das Probenahmevervolumen C wurde zuerst evakuiert (über Ventil B), dann wurde Ventil B geschlossen. Ventil A wurde zum Reaktor hin geöffnet, so dass sich der Abschnitt zwischen Ventilen A und B mit Reaktorinhalt befüllte. Ventil A wird auf Probenahmeausgang umgestellt und der Inhalt nach Eluieren verworfen. Nach erneutem Evakuieren des Probenahmevervolumens wurde Ventil A wieder auf Reaktorinhalt umgestellt, so dass sich das Probenahmevervolumen C wiederum mit Reaktorinhalt befüllte. Anschließend wurde Ventil A wieder auf Probenahmeausgang umgestellt und die Probe wurde in einen tiefgekühlten Schlenk (-196°C) aufgefangen. Die Messzeit nach Reaktionsbeginn wurde abgelesen. Das Probenahmevervolumen C wurde nun mit Lösungsmittel durchgespült. Etwa 1 ml Lösungsmittel waren dazu nötig. Nachdem die Probenahme abgeschlossen wurde, wurde der Weg mit Lösungsmittel (Toluol, Dioxan) nachgespült. Lösungsmittelreste wurde durch Schließen von Ventil A und Öffnen von Ventil B zum Vakuum entfernt. Die Probe wurde via GC – FID analysiert. Diese Arbeitsvorgehensweise wurde für alle Messpunkte wiederholt.



- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Reaktor mit Sichtfenster | A: Dreiwegeventil |
| 2. Saphirfenster | B: Dreiwegeventil |
| 3. Kühlmantel | C: Probenahmenvolumen (ca. 0.5 ml) |
| 4. Ausgleichvolumenstempel | |
| 5. Heizung | |
| 6. Lösungsmittel zur Extraktion | |

Abb. 43: Schematische Darstellung des manuellen Probenhmesystems beim Fensterreaktor

4.3. Kinetikmessungen in $scCO_2$

4.3.1. Generelle Voraussetzungen

Nach dem erfolgten Umbau der Apparatur auf ein manuelles Probenahmesystem ergab sich die Notwendigkeit, dieses System auch unter realen Bedingungen zu testen. Um den Reaktor und das gesamte System nicht gleich den doch harten Bedingungen des

heißen Hochdruckwassers auszusetzen, wurde zunächst eine Messreihe in überkritischem Kohlenstoffdioxid durchgeführt.

Phenylacetylen ist gegenüber CO_2 inaktiv. Montila et al. [54] haben keine Produkte einer hypothetischen Reaktion von Phenylacetylen mit CO_2 gefunden, welche auf eine Bindung hindeuten könnten. Reines Phenylacetylen ist in heißem Hochdruckwasser reaktiv und wird innerhalb weniger Tage vollständig umgesetzt [37], ein Zusatz an Schwefelsäure [32] beschleunigt den Prozess auf Stunden. Die Hauptprodukte bestehen aus Acetophenon und Phenylnaphtalin. Bei CpCo-katalysierten Umsätzen in SCW [6] wird Phenylacetylen hauptsächlich in TPB umgewandelt, d.h., die katalytische Umsetzung von Phenylacetylen zu TPB ist im Vergleich zur Hydratation der Dreifachbindung in SCW schnell.

Für die Durchführung von kinetischen Messungen in dem hier verwendeten Reaktor mit einer off-line-GC-Analytik ist es notwendig, dass im Reaktor unter den Reaktionsbedingungen zu jeder Zeit homogene Bedingungen herrschen, damit eine repräsentative Probenahme gewährleistet ist. Da keine experimentellen Daten zur Löslichkeit von TPB oder Phenylacetylen in sc CO_2 derzeit vorliegen, ergab sich die Notwendigkeit mit verdünnten Lösungen zu arbeiten, wobei die Homogenität des Systems visuell überprüft wurde. So wurde experimentell bestimmt, dass in den Reaktor bei 150°C und 200 bar 0.2 ml bzw. bei 380 bar 0.5 ml Phenylacetylen eindosiert werden können. Nachdem die Rahmenbedingungen zur Durchführung der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in sc CO_2 bestimmt wurden, konnte mit den entsprechenden Experimenten begonnen werden.

4.3.2. Reaktorvorbereitung und Messung

Der Reaktor wurde zuerst mehrmals mit Argon durchgespült und evakuiert und anschließend mit einem CO_2 -Vordruck befüllt. Danach wurde er langsam auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Am Ende der Erwärmungsphase wurde noch CO_2 zu- oder abgeführt, so dass man den gewünschten Druck erhielt. Ein Ausgleichstempel erlaubte eine isobare Probenahme. Nachdem das System Reaktionsbedingungen erreicht hatte (p, T), wurde eine bestimmte (je nach Versuch) KatalysatorsstammLösung in Phenylacetylen (mit bekannten Substrat zu Katalysator Verhältnis S/K) via

Spritzkolbenpumpe zugeführt. Danach wurde die Zuleitung mit CO₂ durchgespült, um in den Zuleitungen verbliebenes Phenylacetylen noch in den Reaktor zu überführen. Dieser Moment definiert den Startpunkt der Katalyse.

4.3.3. Reaktionsparameter

Im Rahmen der Untersuchungen in überkritischem CO₂ zur Kinetik der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen wurden folgende Parameter variiert, um später zu aussagekräftigen kinetischen Parametern zu gelangen:

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen für Versuche in scCO₂

Versuch	T, °C	p, bar	S/K, mol/mol
T1	90	380	30
T2	200	380	30
T3	250	380	30
T6	130	380	10
T5	150	380	10
T7	170	380	10
T8	130	380	100
T9	150	380	100
T10	170	380	100

S/K: Substrat zu Katalysator-Verhältnis

4.3.4. Einfluss der Temperatur

Bei einer Temperatur von 90°C, einem Reaktordruck von 380 bar und einem Substrat zu Katalysator-Verhältnis (S/K) von 30 wurde auch nach 100 min Reaktionszeit nur ein Umsatz detektiert, der im Bereich von einigen Prozent lag (Abb. 44, 45), so dass bei dieser Temperatur nur schwierig auswertbare Daten erhalten werden konnten. Eine Temperaturerhöhung auf 200°C oder 250°C bewirkte schon bei den ersten Messungen

eine erhebliche Umsatzsteigerung, die jedoch im weiteren Verlauf nicht weiter anstieg. Vollständige Umsätze konnten nicht erhalten werden. Aber bei diesen Temperaturen war der Reaktionsverlauf zu Beginn schon so schnell, dass eine kinetische Auswertung der Daten sich ebenso als schwierig erwies. Auffallend ist jedoch bei allen untersuchten Temperaturen, dass die Umsätze der Reaktion im Verlaufe der Zeit immer geringer werden, so dass sich letztendlich kaum noch Konzentrationsänderungen ergeben (Abb. 44, 45).

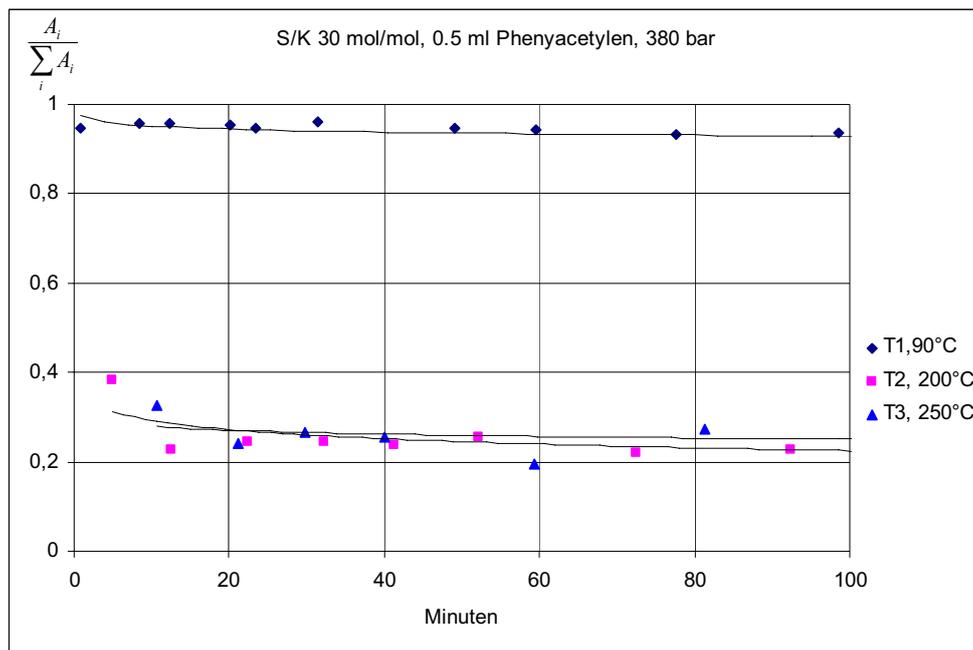


Abb. 44: Temperatureinfluss auf den Phenylacetylenanteil im Reaktionsgemisch. Die Profile werden hier als relative Produktverteilungen dargestellt, die sich aus Flächen (A_i) errechnen.

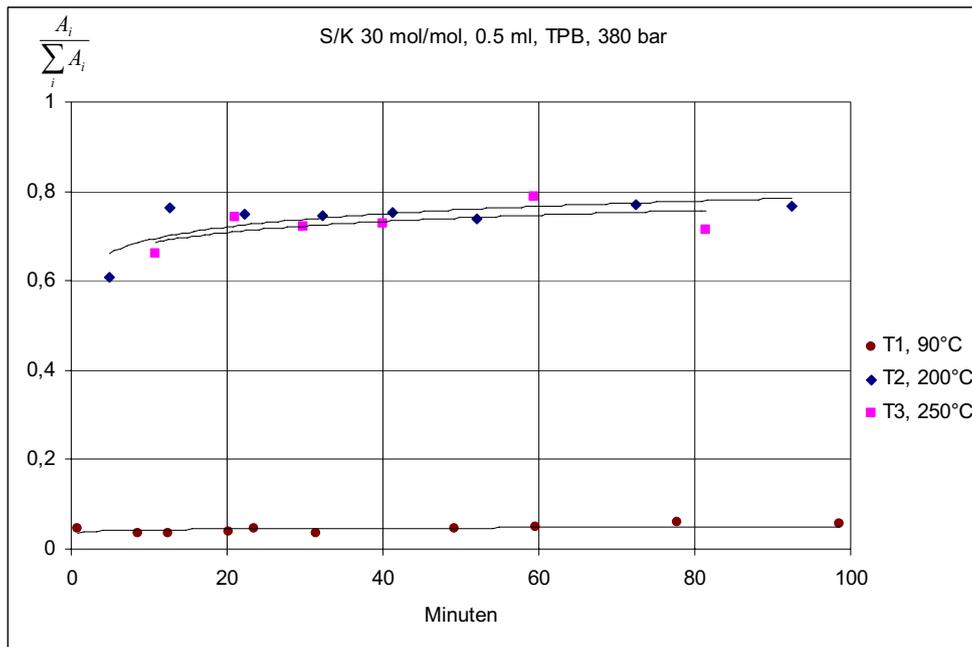


Abb. 45: Temperatureinfluss auf den TPB-Anteil im Reaktionsgemisch

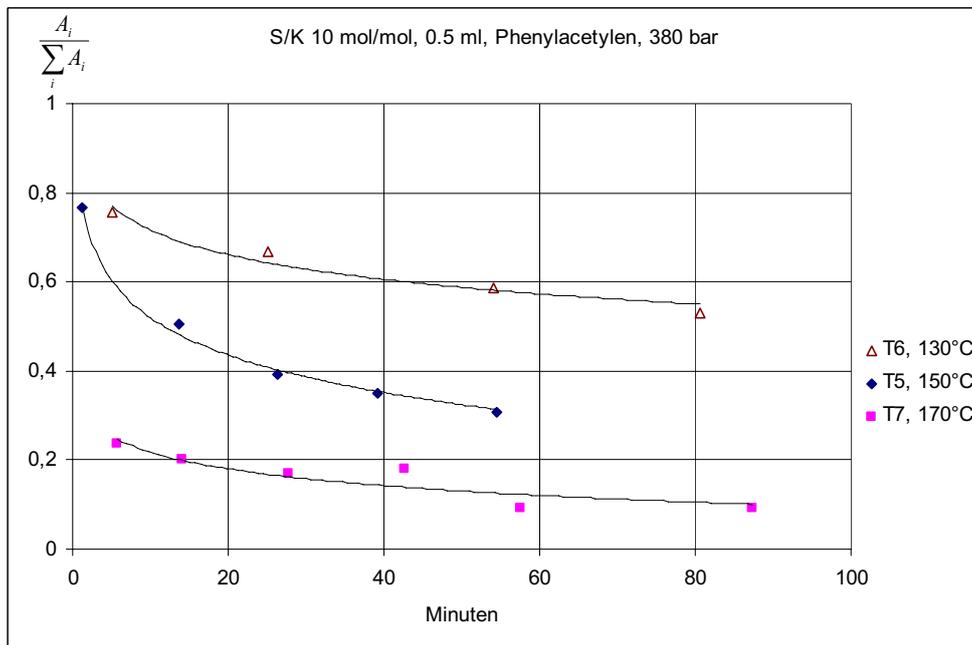


Abb. 46: Temperatureinfluss auf den Phenylacetylenanteil im Reaktionsgemisch

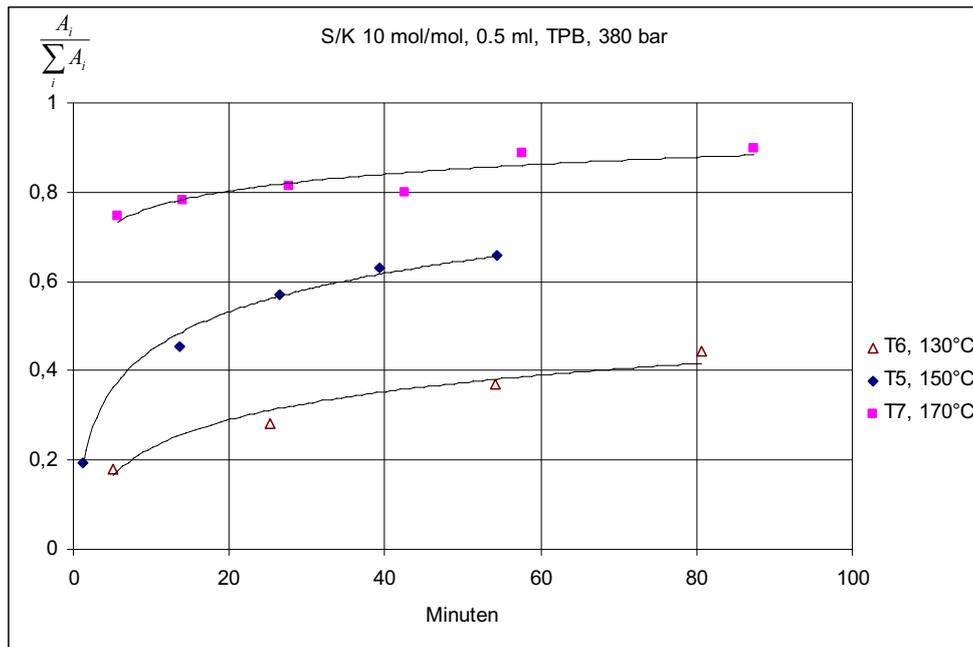


Abb. 47: Temperatureinfluss auf den TPB-Anteil im Reaktionsgemisch

Im Temperaturbereich von 130 bis 170°C und bei S/K 10 mol/mol ließen sich Konzentrations – Zeit – Profile erstellen (Abb. 46 - 47). Sie zeigten einen Übergang vom flachen Verlauf für Phenylacetylen oder TPB bei 130°C, über einen mittleren bei 150°C, bis zu einem steilen Gefälle bei 170°C. Die Kurven zeigten auch, dass die Reaktionen anfangs schnell verliefen, dass dann aber nach einer gewissen Zeit die Umsätze immer geringer wurden, so dass letztendlich auch bei längeren Zeiten keine vollständigen Umsätze zu den TPB beobachtet wurden, ähnlich wie auch bei 200°C oder 250°C. Diese Plateaubildung spiegelte sich auch in den Versuchen wider, die mit einem geringeren Substrat zu Katalysator Verhältnis (S/K) durchgeführt wurden, auch dort wurde kein vollständiger Umsatz beobachtet (Abb. 48-50).

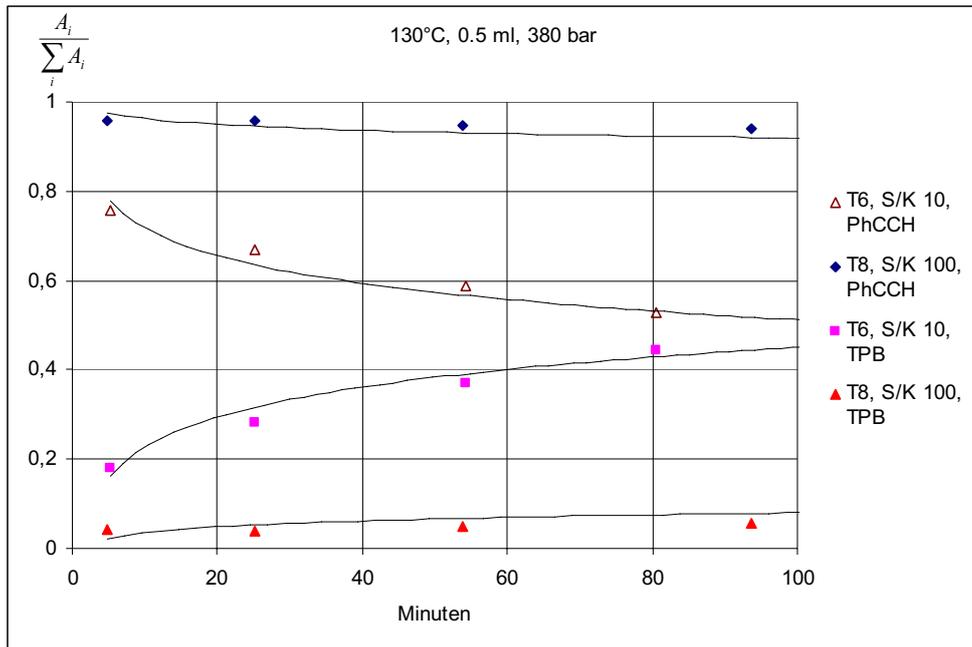


Abb. 48: Einfluss von S/K auf die auf den Produktanteil bei konstanter Temperatur

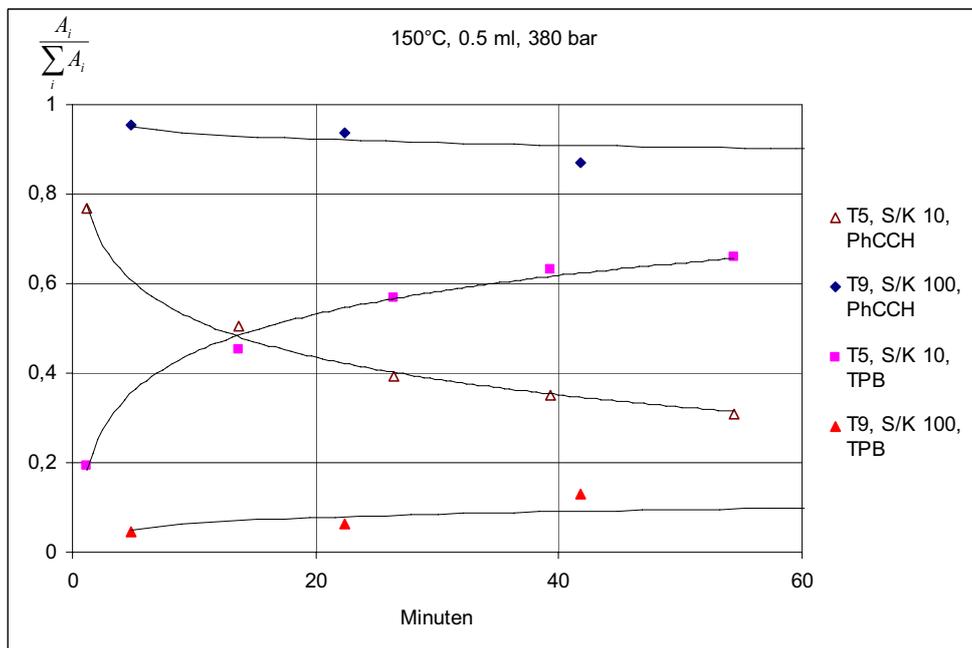


Abb. 49: Einfluss von S/K auf den Produktanteil bei konstanter Temperatur

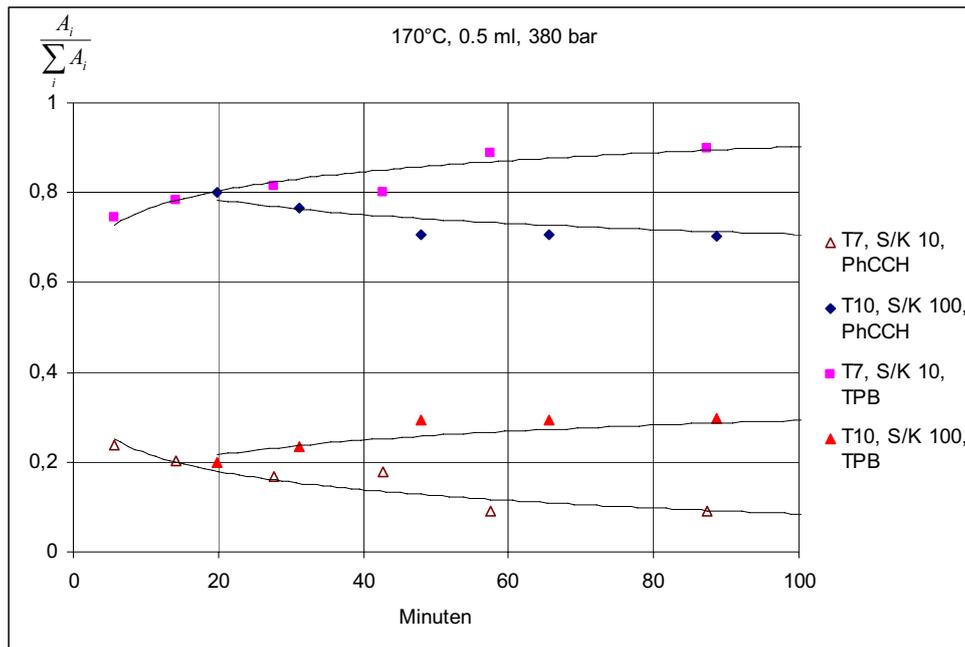


Abb. 50: Einfluss von S/K auf den Produktanteil bei konstanter Temperatur

Kleine S/K-Verhältnisse (relativ hohe $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ -Mengen im Vergleich zu Phenylacetylen) bewirkten deutlich höhere Umsätze in kürzerer Zeit als bei einem größeren Substrat zu Katalysator-Verhältnis.

Aus den Abbildungen 46 –50 lässt sich jedoch gut erkennen, dass die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO_2 anfangs bei den durchgeführten Reaktionen relativ schnell verläuft. Wenn jedoch schon ein bestimmter Umsatz erzielt ist, verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, und auch bei längeren Reaktionszeiten erhöht sich der weitere Umsatz kaum, als würden die Reaktionen quasi zum Erliegen kommen. So erkennt man beispielsweise in Abb. 50 für das Experiment, welches bei 170°C, 380 bar und einem S/K-Verhältnis von 10 durchgeführt wurde, dass ungefähr nach 10 min Reaktionsdauer ein Umsatz von etwa 80 % stattgefunden haben muss. Dahingegen wird auch nach 90 min Reaktionsdauer nur ein Umsatz von etwa 90 % festgestellt, wo bei gleichbleibender Reaktionsgeschwindigkeit der Umsatz nach 20 min jedoch schon etwa 96 % hätte betragen müssen. Dieser Befund zieht sich durch alle Experimente und ist ein Hinweis darauf, dass während der Reaktion Mechanismen einsetzen, die zu einer Verlangsamung der Reaktion führen, was z. B. eine langsame,

unkontrollierte Zersetzung des Katalysators auch in überkritischem Kohlendioxid sein könnte.

4.4. Verlauf der Cyclotrimerisierung in Bezug auf die erhaltenen kinetischen Daten

Fast in allen dargestellten Profilen lässt sich ganz am Anfang einer Messung ein starker Umsatz von Substrat beobachten. Anschließend sinken die Reaktionsgeschwindigkeit und die Umsätze. Dies könnte auch damit erklärt werden, dass ein Teil des Katalysators in einem Depot (z.B. $[\text{CpCo}(\text{cyclobutadien})]$) gebunden wird. Diese Annahmen werden zur Modellierung (Kapitel 5) angenommen.

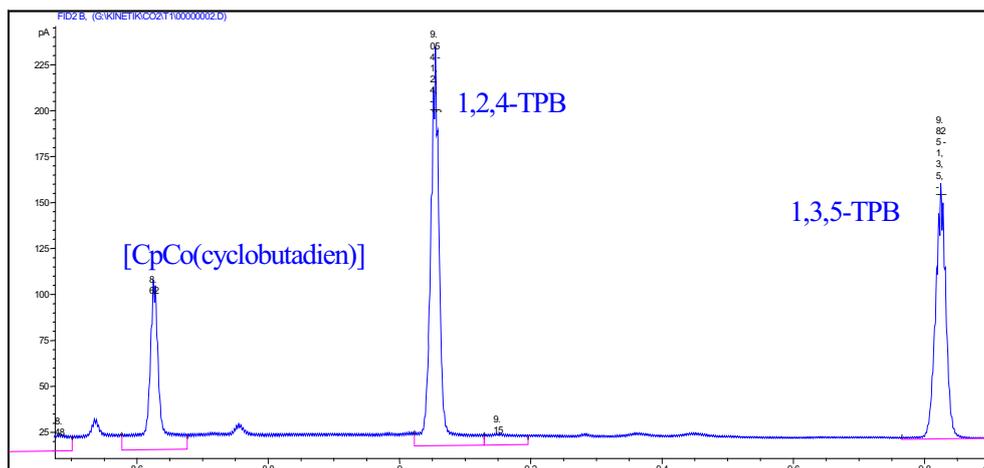


Abb. 51: $[\text{CpCo}(\text{cyclobutadien})]$ (bezeichnet später als G) ist bereits nach 1 min nachweisbar bei einer Retentionszeit von 8.62 min. Versuch T1 bei 90°C

Wie schnell $[\text{CpCo}(\text{cyclobutadien})]$ entsteht, ist unklar, jedoch zeigten schon Messungen nach 1 min Reaktionszeit bei 90°C , dass es schon im Reaktionsgemisch vorhanden war (Abb.51). Dabei waren auch 1,2,4- und 1,3,5-TPB vorhanden, und ihre Anteile in der Produktverteilung waren vergleichbar. Dies ändert sich aber bei höheren Temperaturen. Abb. 52 zeigt, dass bei 200°C $[\text{CpCo}(\text{cyclobutadien})]$ fast abgebaut wurde, und zugleich der Anteil von 1,2,4-TPB zunahm.

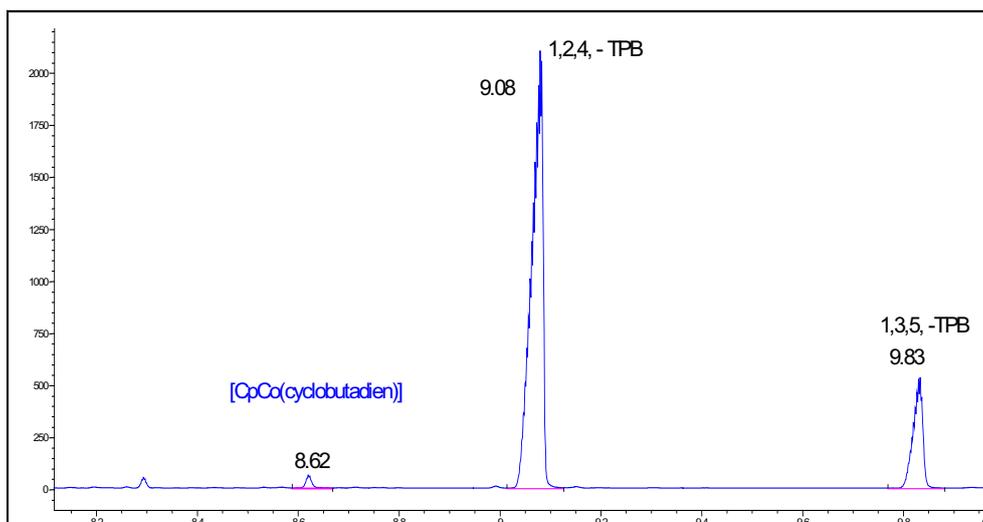


Abb. 52: [CpCo(Cyclobutadien)] wurde bereits nach 1 Minute abgebaut. Versuch T2 bei 200°C, S/K 30 mol/mol

Ein Teil des Katalysators wird in [CpCo(cyclobutadien)] umgewandelt und steht für die Reaktion bei niedrigen Temperaturen nicht zur Verfügung. Die Entstehung von 1,2,4- und 1,3,5-TPB lässt sich daher via Verbindung [CpCobaltacyclopentadien] (**F**) und [η^2 -(Acetylen)CpCobaltacyclopentadien] (**K**) betrachten (Abb. 53, 57).

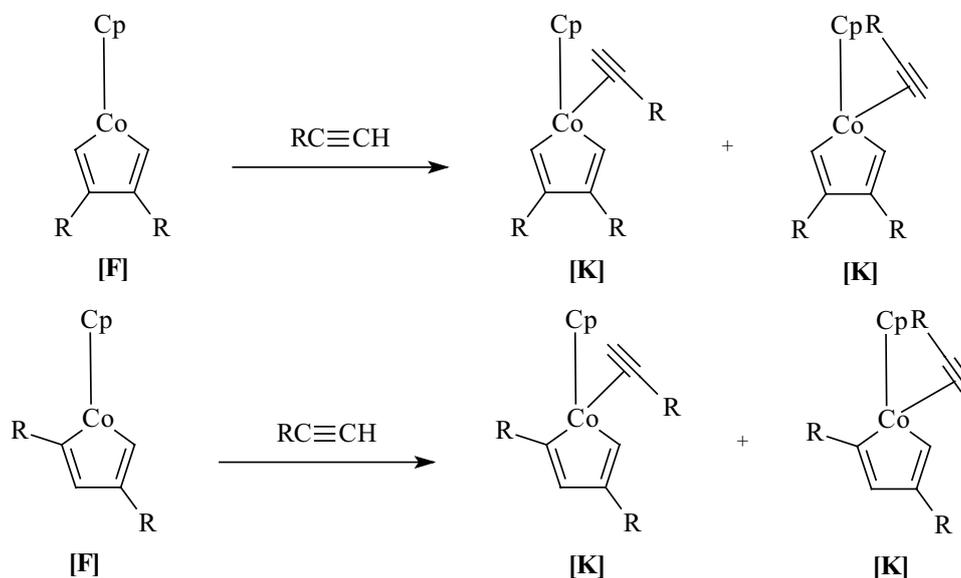


Abb. 53: Theoretische Betrachtungen in der Addition von substituierten Acetylenen an den Komplex F

Wenn die Substituenten eng bei einander stehen, kommt es zu einer sterischen Hinderung. Sofern die Reaktionstemperaturen niedrig sind (z. B. 90°C), können kinetische Faktoren die Bildung des sterisch weniger gehinderten Isomers **F** favorisieren, welches aus einer Kopf-Schwanz-Verknüpfung resultiert (Abb. 54 unten links). Seine Reaktion mit Acetylenen ergibt zwei mögliche TPB-Derivate (Abb.54).

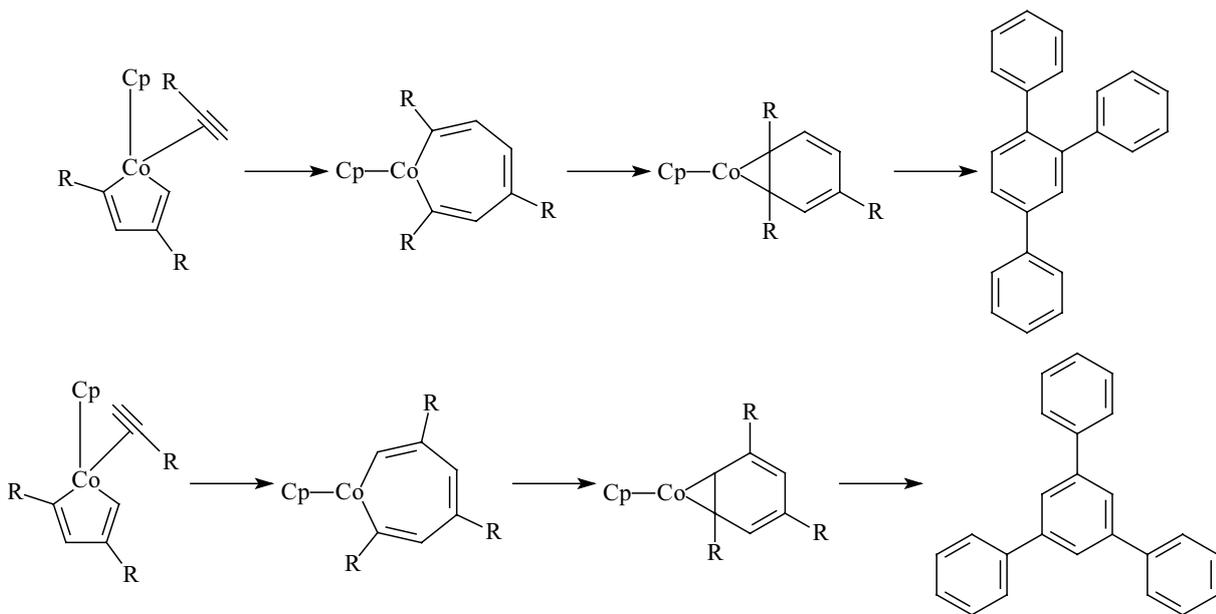


Abb. 54: Umwandlung von trans-Isomer in TPB Isomere

Dies kann erklären, weshalb 1,2,4- und 1,3,5-TPB bei 90°C in vergleichbaren Anteilen in der Produktverteilung vorhanden waren (Abb. 51), weil bei dieser Temperatur sterische Effekte die Produktverteilung beeinflussen. Bei höheren Temperaturen (über 90°C) können sterische Hinderungen überwunden und deshalb das statistisch bevorzugte 1,2,4-TPB vermehrt gebildet werden. Dazu kommt es auch zum Abbau von [CpCo(cyclobutadien)] (bei 200 und 250°C), da die Verbindung unter diesen Umständen als Präkatalysator fungieren kann.

4.5. SCW Versuche im Fensterreaktor

Nachdem die Probenahme erfolgreich getestet worden war und Ergebnisse zur Kinetik der Cp-Co-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO₂ vorlagen, wurden Experimente in heißem Hochdruckwasser durchgeführt, um zu untersuchen, inwieweit die Temperaturerhöhung einen weiteren, beschleunigenden Einfluss auf die

Reaktionsgeschwindigkeit hat. Da Wasser bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt und die Bauweise des Reaktors einen Vordruck erfordert, wurde das Wasser mit Hilfe einer Spindelpresse in den Reaktor zugeführt. Dazu wurde der Reaktor mit Wasser beladen und mit 50 bar Wasserdruck beaufschlagt. In diesem Zustand wurde er vorsichtig erwärmt, während der Erwärmung wurde der Druck durch die Spindelpresse geregelt. So wurde der Reaktor langsam auf die erforderlichen Reaktionsbedingungen von etwa 400 °C bei 400 bar eingestellt. Die Reaktionen wurden nach Erreichen der Reaktionsbedingungen durch Zugabe des Substrats, welches den Präkatalysator gelöst enthielt, gestartet. Die Probenahme erfolgte analog zu den Versuchen in sc CO₂, nur wurde das Probenahmenvolumen mit DME oder 1,4-Dioxan eluiert. Man erhielt so einphasige Proben, weil DME oder 1,4-Dioxan in diesem Bereich sowohl Wasser als auch organische Stoffe zu lösen vermögen, welche dann direkt via GC analysiert wurde.

Alle Proben, die aus dem Reaktor entnommen wurden, zeigten, unabhängig zu welcher Zeit sie gezogen wurden, dass kein Phenylacetylen mehr in den GC-FID- oder GC-MS-Analysen nachgewiesen wurde (Abb. 55-56). Es wurden die isomeren TPB nachgewiesen, Phenylnaphtalin als Dimerisierungsprodukt des Phenylacetylen, Ethylbenzol als dessen Hydrierungsprodukt, und DME oder Dioxan als Extraktionsmittel bzw. deren Folgeprodukte (Abb. 56). Dabei blieb die relative Zusammensetzung der Proben praktisch unverändert. In allen Messungen zeigten sich Signale von 1,2,4- und 1,3,5-TPB, deren Summe bei 90% lag. Sie war praktisch unabhängig von den S/K-Verhältnissen, den Reaktionsbedingungen und der Messzeit. Das Signalverhältnis von 1,2,4-TPB zu 1,3,5-TPB lag nahe bei 3:1, entsprechend der statistischen Verteilung der TPB untereinander (Tab. 8). Als Schlussfolgerung ergab sich, dass die Umsetzungen in SCW so schnell abliefen, dass die Erfassung kinetischer Daten unter diesen Bedingungen mit der hier angewandten off-line-GC-Analytik nicht mehr möglich war.

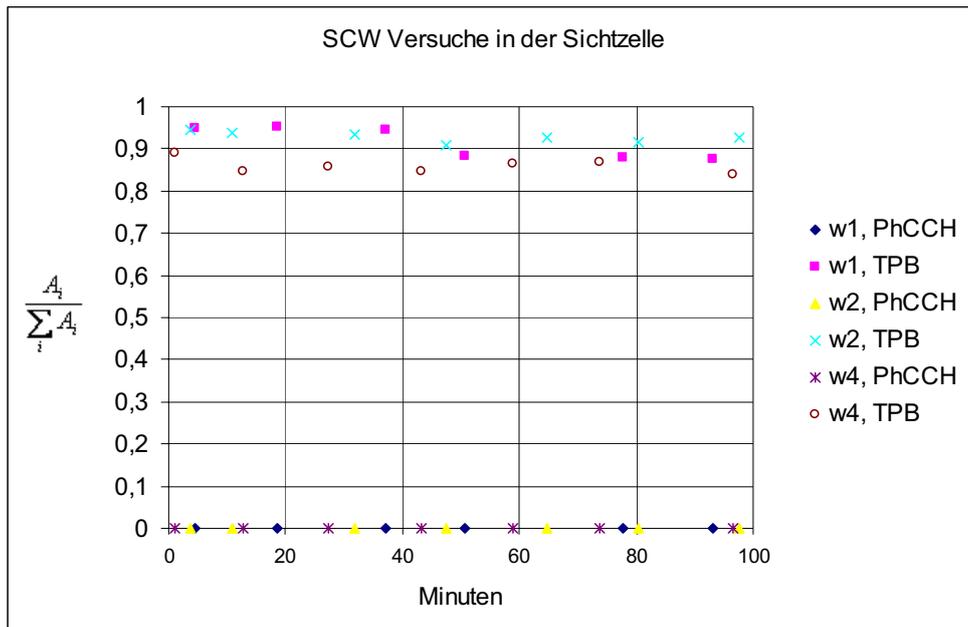


Abb. 55: Versuche in SCW. 0.5 ml Phenylacetylen w1: 400°C. 400 bar. S/K 30 mol/mol; w2: 400°C. 450 bar. S/K 30 mol/mol; w4: 390°C. 400 bar. S/K 50 mol/mol.

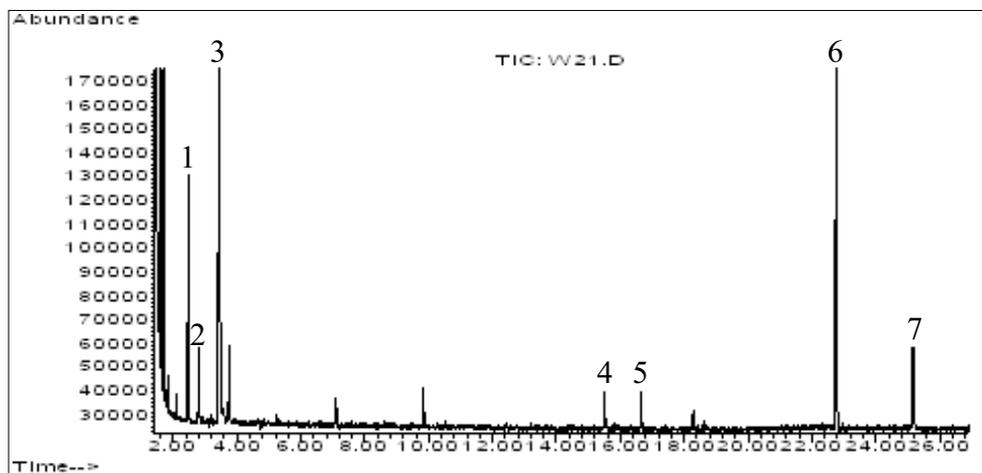


Abb. 56: Beispiel eines GC-MS Spektrums (w2. Probe 1). Es wurden folgende Verbindungen identifiziert: 1. Ethylbenzol. 2. Oxetan. 3. DME. 4. 1-Phenyl-naphthalin. 5. 2-Phenyl-naphthalin. 6. 1,2,4-TPB. 7. 1,3,5-TPB

Entsprechend wurden die Ergebnisse als Brüche in der relativen Produktverteilung dargestellt und bezogen sich auf die Endanalyse (Tab. 8). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in heißem

Hochdruckwasser durch die hohen Temperaturen unter diesen Bedingungen (> 380°C) doch stark beschleunigt werden.

Tabelle 8: Relative Produktverteilung in der Cyclotrimerisierung in SCW aus der Endanalyse..

Versuch	Temperatur.°C	S/K	p, bar	V PhCCH, %	V 1,2,4-TPB %	V 1,3,5-TPB %
W1	400	30	400	0	67	22
W2	400	30	450	0	70	22
W4	390	50	400	0	65	24

5. Mechanistische Betrachtungen in der CpCo katalysierten Cyclotrimerisierung

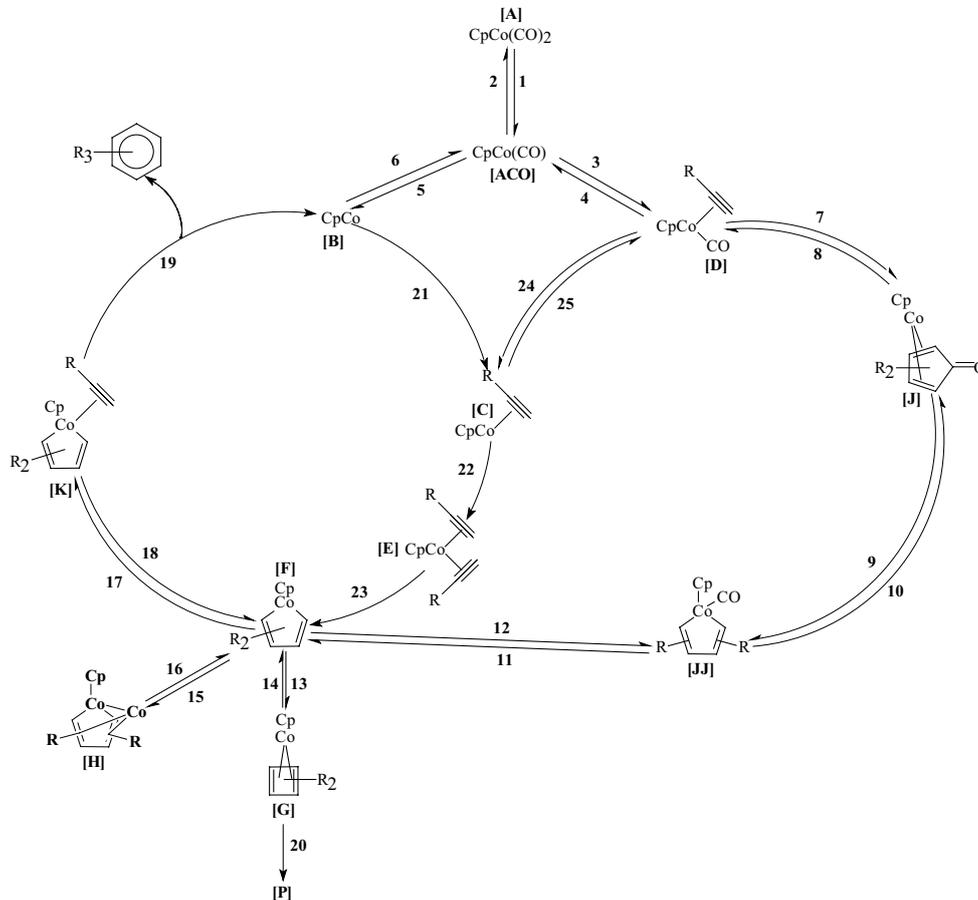


Abb. 57: Detaillierte Darstellung des Cyclotrimerisierungsmechanismus. Alle Reaktionen und Stoffe für die Modellierung sind entsprechend durch die Nummer und Buchstaben bezeichnet.

Die erhaltenen Resultate aus den Versuchen in $scCO_2$ sollten das chemische Wissen über die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung ergänzen. Daher werden sie später genauer im Hinblick auf den Mechanismus beschrieben. Der Mechanismus der Cyclotrimerisierung von Acetylenen wurde anhand der chemischen Befunde von Vollhardt [70, 71], Wakatsuki und Yamazaki [3, 4] sowie Bönnemann [5] vorgeschlagen (Abb 57).

$CpCo(CO)_2$ (**A**) spaltet zuerst CO ab und bildet eine 16-VE-Spezies $CpCo(CO)$, welche infolge einer weiteren CO-Abspaltung eine katalytisch aktive Spezies **B** ausbilden kann. Eine Alternative dazu ist die Reaktion der 16-VE-Spezies mit Acetylen, welche zu einem Komplex **D** führt. Die CpCo-Spezies **B** koordiniert ein Acetylenmolekül und bildet

Komplex **C**, welcher auch als Produkt einer CO Abspaltung vom Komplex **D** ist. Die Koordination eines zweiten Acetylenmoleküls führt zur Entstehung von Komplex **E**, aus dem sich durch oxidative Kopplung Verbindung **F** bildet. Sie steht im Gleichgewicht [72] mit **G**, welche in den hier beschriebenen SCF-Versuchen (CO₂, Wasser) auch als Endprodukt nachgewiesen wurde. Durch Koordination eines weiteren Moleküls Acetylen an **F** entsteht Komplex **K**, welcher nach Insertion und reduktiver Eliminierung ein Benzolderivat bildet und die katalytisch aktive CpCo-Spezies **B** regeneriert. An das Intermediat **D** kann ein Acetylenmolekül koordinieren, und es kann sich Cyclopentadienon-cyclopentadienylcobalt **J** bilden, welches in den SCF-Versuchen [54, 73, 7] auch nachgewiesen wurde. Es weist keine katalytische Wirkung in der Alkin-Cyclotrimerisierung auf, so geht ein Teil des Katalysators verloren und begründet, warum die Katalysator- und Substratkonzentrationen in den Synthesen relativ hoch zueinander sind (z. B. 1:30), was nicht den typischen katalytischen Ansätzen entspricht (z.B. 1:1000).

Dass identische auch metallorganische Produkte in Versuchen in überkritischen Fluiden nachgewiesen wurden, kann als Hinweis gewertet werden, dass der Mechanismus unverändert bleibt, auch wenn das Solvens von einem organischen Lösungsmittel zu scCO₂ [54] oder auch heißem Hochdruckwasser geändert wird [73, 7]. Somit können die hier vorgestellten Messungen in SCF in die Reaktionskinetik einbezogen werden.

5.1. Kinetische Angaben zur Cyclotrimerisierung in Bezug auf den Mechanismus

Vom Komplex **A** löst sich ein Ligand und macht eine Koordinationsstelle frei:

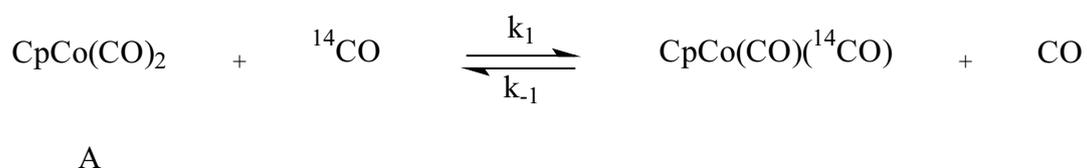


Abb. 58: Isotopen-Austausch für CpCo(CO)₂

Basolo und Wojcicki [74] untersuchten den ^{14}CO Austausch mit in Toluol gelösten in $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Die Aktivierungsenergie beträgt 16 kcal/mol (Tab.9)

Tabelle 9: Kinetik des CO Austausches von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in Toluol nach Wojcicki und Basolo

Konzentration (mmol/l)		$(\text{CO})_{\text{total}}$	Temperatur (°C)	$k_{\text{scheinbar}}$ ($\text{s}^{-1} \times 10^5$)	k_{real} ($\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^4$)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$	$(\text{CO})_{\text{gelöst}}$				
25.5	7.6	2.7	0	130	220
25.5	7.8	2.7	-12	35	57
25.5	8.5	3.0	-33.4	2.3	4.1
25.5	2.1	0.62	-33.4	2.0	4.9

$(\text{CO})_{\text{gelöst}}$ – gelöstes CO in Toluol, $(\text{CO})_{\text{total}}$ – das gesamte CO System im System

Diese Isotopen-Austausch-Reaktion entspricht dem ersten, reversiblen Schritt im Cyclotrimerisierungsmechanismus (Abb. 57). Seine Existenz wurde von Wasserman et al. [75] bestätigt. Die Messungen bei der Photolyse von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in Argon - Verdünnung zeigten eine schnelle Reaktion ($k = 7.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$). Gemessene k-Werte lassen daher vermuten, dass der erste Reaktionsschritt sehr schnell erfolgen muss (Abb. 58). Im Mechanismus (Abb. 57) reagiert CpCoCO entweder mit einem Acetylenmolekül oder spaltet CO ab, was zur Bildung der Intermediate **D** bzw. **B** führt. Es ist unbekannt, wie schnell diese Elementarschritte für die Reaktion mit Phenylacetylen erfolgen. Es wurde kein Komplex von $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{Phenylacetylen})$ isoliert, es gibt aber strukturanaloge Komplexe, die die Existenz von Komplexen des Typs $[(\eta^2\text{-Acetylen})(\text{CO})\text{CpCo}(\text{I})]$ belegen: $\text{CpCo}(\text{CO})((\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{C}_2)$ [76], $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)(\text{Ph}_2\text{C}_2)$ [77]. Im Zyklus kann das Intermediat **C**, an welches lediglich ein Acetylenmolekül an ein CpCo-Fragment koordiniert ist, durch Koordination eines Acetylenmolekül an **B** oder durch CO-Abspaltung aus **D** gebildet werden. Für die erste Variante liegen keine kinetischen Daten vor. Als Analogon zu der zweiten Variante kann die Bestimmung der Kinetik der Ligandaustauschreaktion (Abb.59) an $[\text{CpCo}(\text{Acetylen})(\text{PPh}_3)]$ von Wakatsuki et al. [78] herangezogen werden.

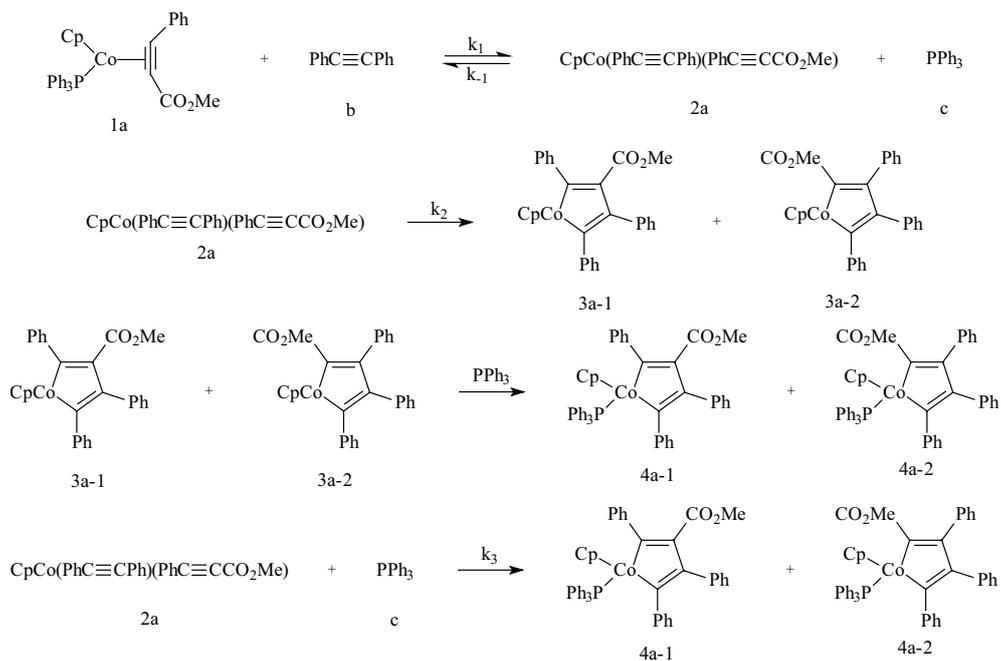


Abb. 59: Schematische Darstellung des Reaktionsschrittes von D bis F (siehe dazu Abb.).

Die dabei entstehenden Intermediate **2a** und **3a** (beide Isomere, Abb. 59) liegen in sehr geringen Konzentrationen im Vergleich mit Konzentration von **1a** vor. Es wird angenommen, dass ein stationärer Zustand vorliegt, d.h. $d(\mathbf{2a})/dt$ und $d(\mathbf{3a})/dt \approx 0$. Nach einer bestimmten Zeit betragen die gemessenen Konzentrationen der jeweiligen Stoffe entsprechend:

$$a(t) = a_o - z \quad b(t) = b_o - z$$

mit:

a_o und b_o als Anfangswerte von Konzentrationen

$$z = (4a)$$

$$d(4a)/dt = dz/dt = \frac{k_1(k_2 + k_3c_o)}{k_2 + k_3c_o + k_{-1}c_o} (a_o - z)(b_o - z)$$

Die Integration liefert dementsprechend:

$$\frac{1}{(b_o - a_o)} \ln \frac{a_o(b_o - z)}{b_o(a_o - z)} = Kt \quad \text{mit} \quad K = \frac{k_1(k_2 + k_3c_o)}{(k_2 + k_3c_o + k_{-1}c_o)}$$

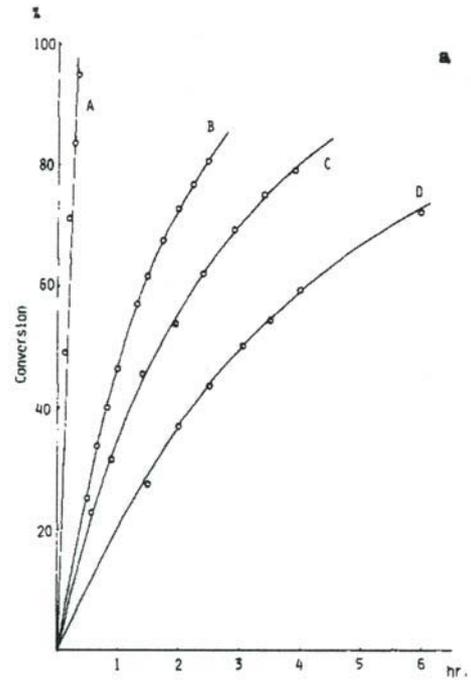
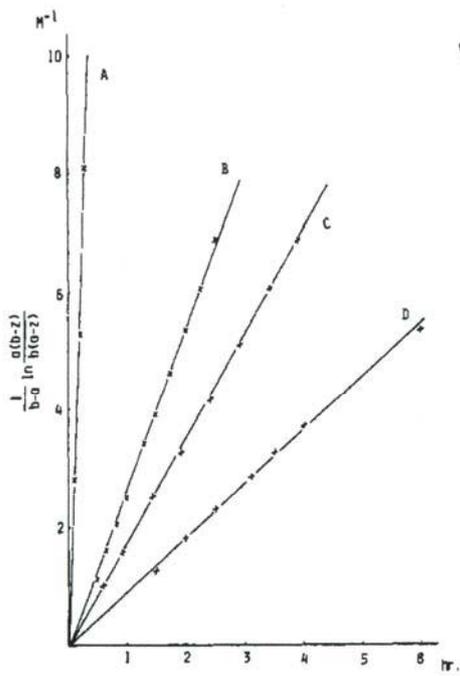


Abb. 60 und 61: Einfluss der Konzentration an PPh_3 auf die Reaktionsgeschwindigkeit und Konversion (Wakatsuki et al. [78]). Die Kurven A, B, C und D stellen unterschiedlichen Konzentrationen an PPh_3 (siehe Tab. 10)

Die Autoren haben folgende Zeitkonstanten bestimmt:

Tabelle 10: Kinetische Messdaten nach Wakatsuki et al.

K	Konz. PPh ₃ . M	Kurve
8.5×10^{-4}	0	A
7.5×10^{-4}	0.8×10^{-1}	B
4.8×10^{-4}	1.3×10^{-1}	C
2.5×10^{-4}	2.6×10^{-1}	D
$k_1 \cdot \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{-1}/k_2 \cdot \text{M}^{-1}$	$k_3/k_2 \cdot \text{M}^{-1}$
8.85×10^{-4}	1.3×10^2	1.0×10^{-1}

Temperatur: 27°C, K: Bildungskonstante für 4a-1 und 4a-2 (Abb. 60-61)

Bei steigenden Konzentrationen an PPh₃ wird mehr Zeit gebraucht (Tab. 10), um den gleichen Umsatzgrad zu den Produkten zu erzielen. Wegen des PPh₃-Überschusses wird das Gleichgewicht im ersten Schritt zwischen **1a** und **2a** in Richtung von **1a** verschoben, es wird weniger aktive Spezies (**2a** und **3b**) gebildet. Die Folge ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von **3a** und **4a** auch sinkt. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass Liganden, welche aus dem ursprünglichen metallorganischen Komplex stammen, weitere Folgereaktionen beeinflussen und sogar verlangsamen können. Aus den Untersuchungen geht weiterhin hervor, dass die im ersten Schritt erfolgte Ligandaustauschreaktion der schnellste der ablaufenden Elementarschritte ist; es handelt sich um ein vorgelagertes Gleichgewicht.

McAlister et al [79] untersuchte die globale Kinetik der CpCo(PPh₃)₂-katalysierten Cyclotrimerisierung von Dimethylacetylen zu Hexamethylbenzol bei 120°C.

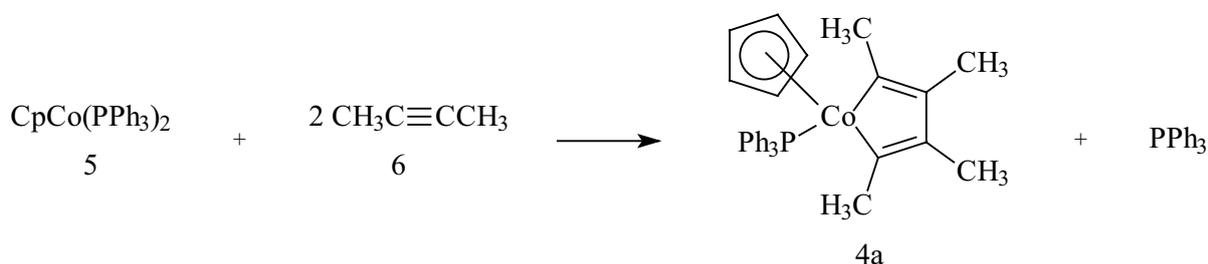


Abb. 62 Reaktion von CpCo(PPh₃)₂ mit Dimethylacetylen [79]

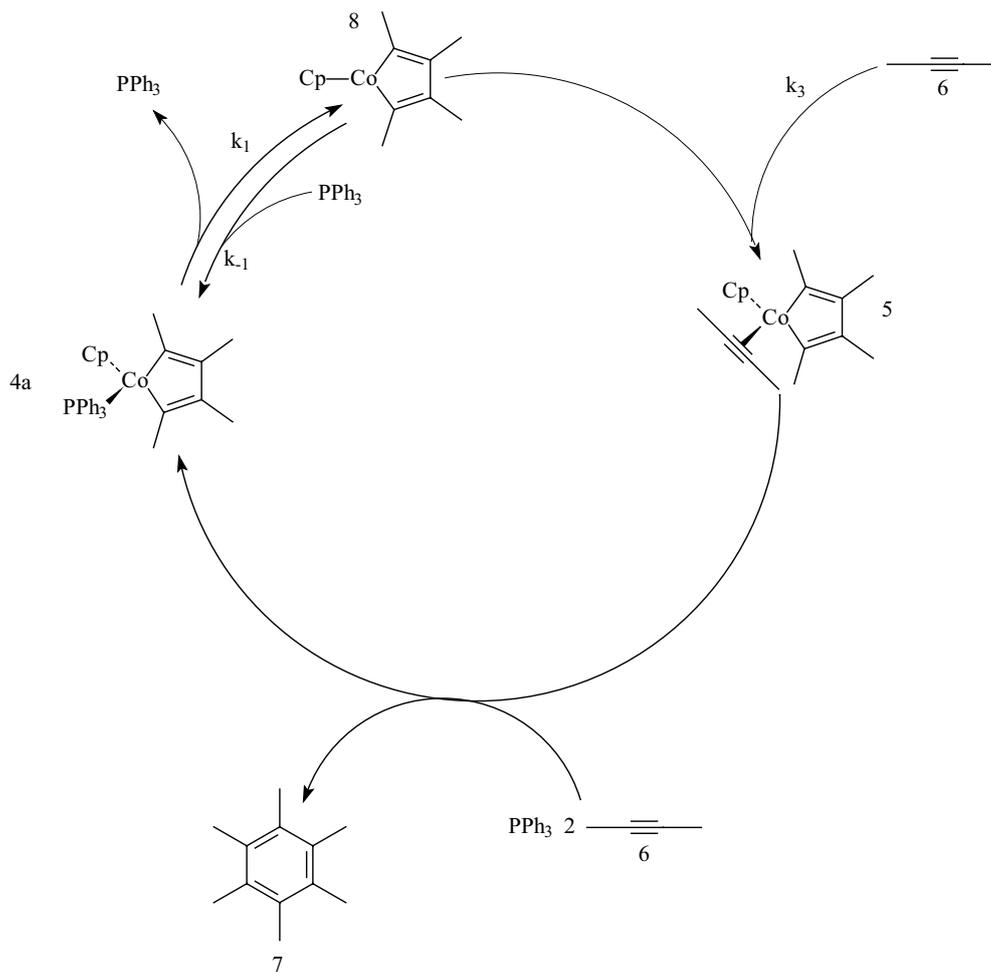


Abb. 63: Schematische Darstellung des Mechanismus der Cyclotrimerisierung nach [79]

Experimentell wurde gefunden, dass die Produktbildung von Hexamethylbenzol (7, Abb. 63) beschrieben werden kann durch:

$$\frac{d[7]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [4a][6]}{k_{-1}[PPh_3] + k_3[6]}$$

Bei hohen Konzentrationen an PPh_3 (also $k_{-1}[PPh_3] \gg k_3[6]$) lässt sich obige Gleichung vereinfachen. Daraus ergibt sich eine Reaktion pseudoerster Ordnung:

$$Rate = \frac{d[7]}{dt} = k_{eff} \frac{[4a][6]}{[PPh_3]} \quad \text{mit } k_{eff} = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} = 4.5 \times 10^{-5} s^{-1}$$

Ein Überschuss an Ligand (PPh_3) beeinträchtigt also die Entstehung des Folgeprodukts. Im umgekehrten Falle ($k_{-1}[PPh_3] \ll k_3[6]$) wird eine Reaktion 0. Ordnung gemessen.

Im Cyclotrimerisierungszyklus (Abb. 57) wurde Verbindung **G** [CpCo(cyclobutadien)] im Seitenpfad dargestellt. *Vollhardt* et al. [72,80] hatten die Kinetik einer Isomerisierung von [CpCo(cyclobutadien)]-Derivaten bestimmt. Es ergab sich eine Zeitkonstante für die Isomerisierung von $2.226 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

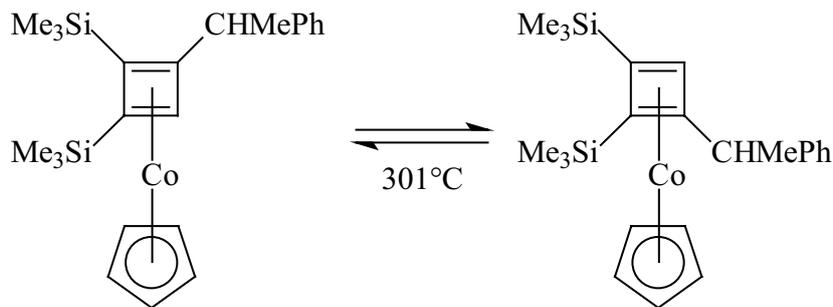


Abb. 64: Isomerisierung von Cyclobutadiencyclopentadienyl Cobalt

Die mechanistische Betrachtung geht dabei davon aus, dass die Isomerisierung über eine CpCobaltacyclopentadienstruktur verläuft, die identisch mit Intermediat **F** im Katalysezyklus ist. Dabei ist die Isomerisierungsgeschwindigkeit kleiner als die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten für CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen.

5.2. Einfluss des CO-Vordruckes auf die Cyclotrimerisierung

5.2.1. Voraussetzungen

Gemäß dem dargestellten Cyclotrimerisierungsmechanismus (Abb.57) ist es offensichtlich, dass CO auf den Reaktionsverlauf einen Einfluss haben muss. CpCo(CO)₂ dient als Ausgangskomplex zum Generieren von aktiver Spezies (CpCo bzw. [CpCo(Acetylen)]), welche dann katalytisch aktiv sind, und ihre Bildung ist mit einer gleichzeitigen Freisetzung von CO verbunden. Da die Abspaltung von CO aus Metallcarbonylen in CO-Gegenwart eine reversible Reaktion ist, sollte man daher erwarten, dass eine Rückbildung von CpCo(CO)₂ durch einen erhöhten CO Vordruck begünstigt wird. Es wird in CO-Gegenwart weniger katalytisch aktive Spezies gebildet, welche für einen Reaktionsfortschritt notwendig ist.

Um einen möglichen CO-Einfluss experimentell nachzuweisen, wurde in dem Versuch T16 der Reaktor zuerst mit CO befüllt, so dass dessen Vordruck 10 bar betrug. Danach wurde der Autoklav mit CO₂ bis 100 bar befüllt und auf 150°C hochgefahren. Bei 150°C wurde soviel CO₂ nachgefüllt, so dass der Gesamtdruck 380 bar betrug, und die Reaktion wurde durch Zugabe des Substrats mit dem Präkatalysator gestartet. Die Probenahme erfolgte analog zu den anderen Experimenten in scCO₂. Die Ergebnisse aus dem Versuch (T16) werden im Vergleich mit einem Versuch diskutiert, der unter ähnlichen Reaktionsbedingungen aber ohne Zudosierung von CO durchgeführt wurde (T5, Abb. 65).

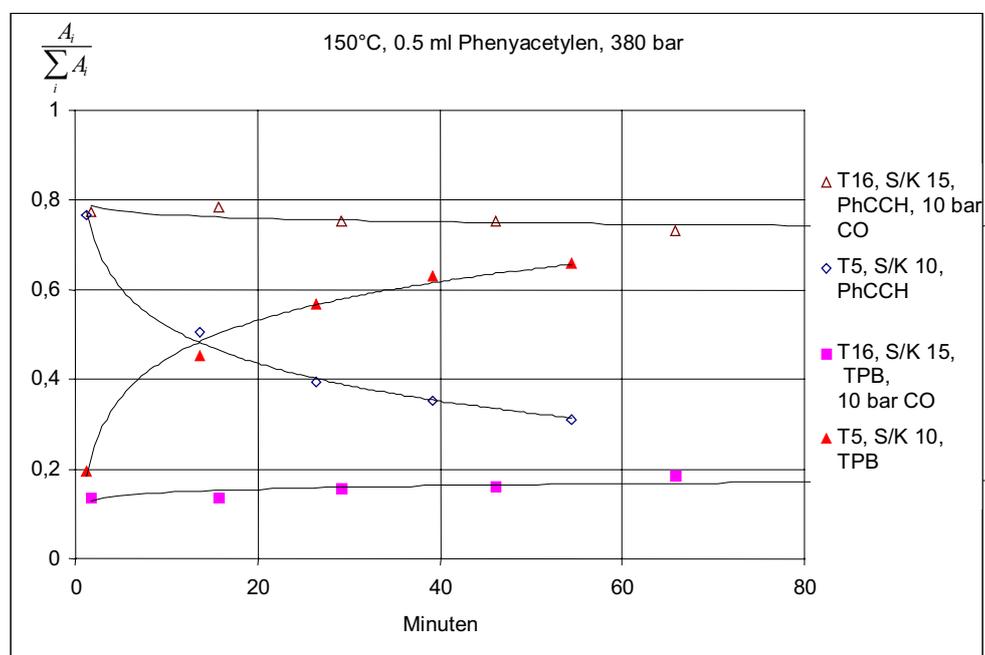


Abb. 65: Einfluss des CO-Vordruckes auf die Reaktion.

Bei gleicher Temperatur (150°C) und gleichem Druck (380 bar) erkennt man, dass die Reaktion, die in Abwesenheit von CO durchgeführt (mit S/K 10 mol/mol) wurde, durch die Anwesenheit von CO nach einer Anfangsperiode, in der der CO-Einfluss nicht zu sehen zu sein scheint, deutlich verlangsamt wird. So ist die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für beide Fälle etwa gleich groß, während sich dann im Fall der Reaktion in Abwesenheit von CO nach etwa 15 min etwa 50 % des Phenylacetylen in TPB umgewandelt haben; die nachfolgenden Umsätze sinken dann

ab, es tritt langsam die Plateaubildung auf. Im Falle der Reaktion in Gegenwart von CO kommt die Reaktion nach anfänglich beobachteten hohen Umsätzen praktisch zum Erliegen; man beobachtet auch nach 60 min nur etwa Umsätze von 25 %, wo nach 5 min Reaktionszeit dieser schon bei etwa 20 % gelegen hatte.

Die bei allen Versuchen beobachtete Plateaubildung setzt deutlich früher und verstärkt ein. Entsprechend der Anwesenheit von CO im Reaktionsgemisch wurde unter den Reaktionsprodukten neben Phenylacetylen (Abb. 67) auch $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (Abb. 66) via GC-MS nachgewiesen, was ein Beleg dafür ist, dass der Präkatalysator durch CO stabilisiert wird.

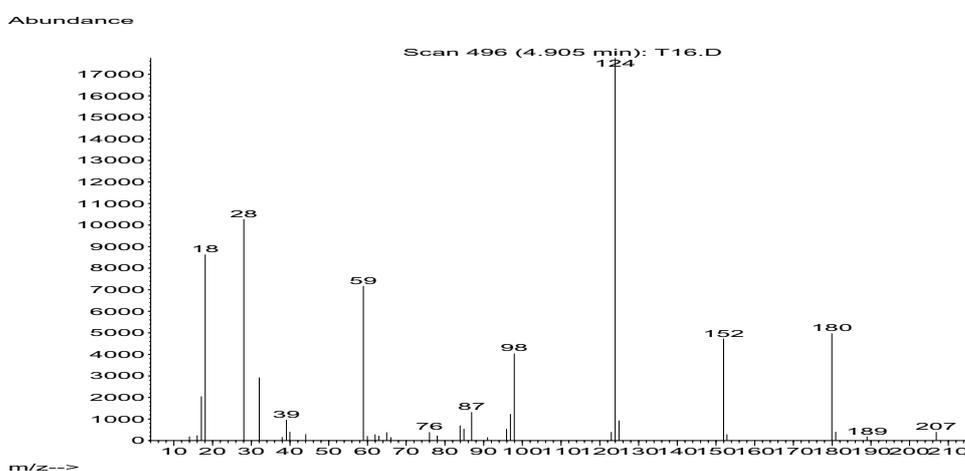


Abb. 66: MS-Spektrum von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Aus dem GC-MS des Versuchs T16, Massenspektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von 4.91 min.

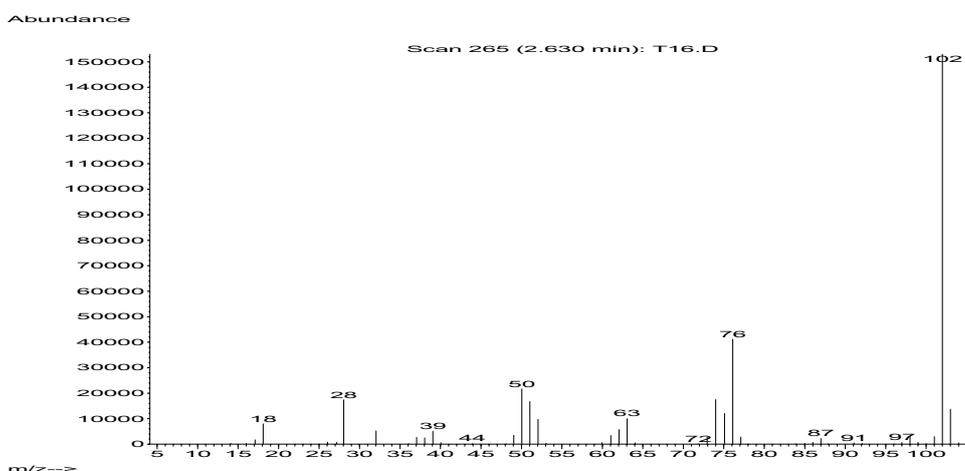


Abb. 67 MS-Spektrum von Phenylacetylen. Aus dem GC-MS des Versuchs T16, Massenspektrum des Peaks bei einer Retentionszeit von 2.53 min.

5.3. Modellierung der Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in scCO₂

Die Ergebnisse wurden im Rahmen eines gemeinsamen Modells betrachtet und mit Hilfe des *Matlab* - Programms auf der Basis eines Netzwerks von Differentialgleichungen ausgewertet. Zur Beschreibung wurden die folgenden Experimente einbezogen und der Mechanismus wie schon beschrieben berücksichtigt:

Tabelle 11: Versuche und ihre Rahmenbedingungen, die zur Kinetikbestimmung einbezogen wurden

Versuch	S/K	p, bar	T, °C	PhCCH			CO	
				Menge, ml	mmol	c, mol/dm ³	p,bar	c, mol/dm ³
T1	30	380	90	0.5	4.90	0.163		
T5	10	380	150	0.5	4.90	0.163		
T6	10	380	130	0.5	4.90	0.163		
T7	10	380	170	0.5	4.90	0.163		
T8	100	380	130	0.5	4.90	0.163		
T9	100	380	150	0.5	4.90	0.163		
T10	100	380	170	0.5	4.90	0.163		
T16	15	380	150	0.5	4.90	0.163	10	0.284

Die Menge an Phenylacetylen betrug jeweils 0.5 ml, was bei 30 ml Reaktorvolumen einer Konzentration von 0.163 mol/l entspricht. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 90-170°C, S/K Verhältnissen von 10:1 bis 100:1 mol/mol und bei konstantem Druck durchgeführt. Ein Versuch wurde mit CO Vordruck durchgeführt.

5.3.1. Der Reaktionsmechanismus mit Stoffstromanalyse

Die Stoffstromanalyse basiert auf einem mathematischen Modell, das für die Bedingungen aller Reaktionen (Tab.11) optimiert wurde. Das Modell basiert auf den vorgeschlagenen Mechanismus nach Borwieck unter folgenden Annahmen:

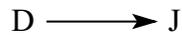
- Es gibt ein im Vergleich zu allen anderen Reaktionen sehr schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht



- Es gibt eine Depotbildung für den Katalysator in eine weniger aktive Form



- Es gibt eine quasi irreversible Reaktion, bei der der Katalysator in eine inaktive Form überführt wird



Im Rahmen des Modells spielt es aber keine Rolle, wo diese Reaktion genau ist. Es kann sich genauso gut um die Bildung des Clusters **H** handeln.

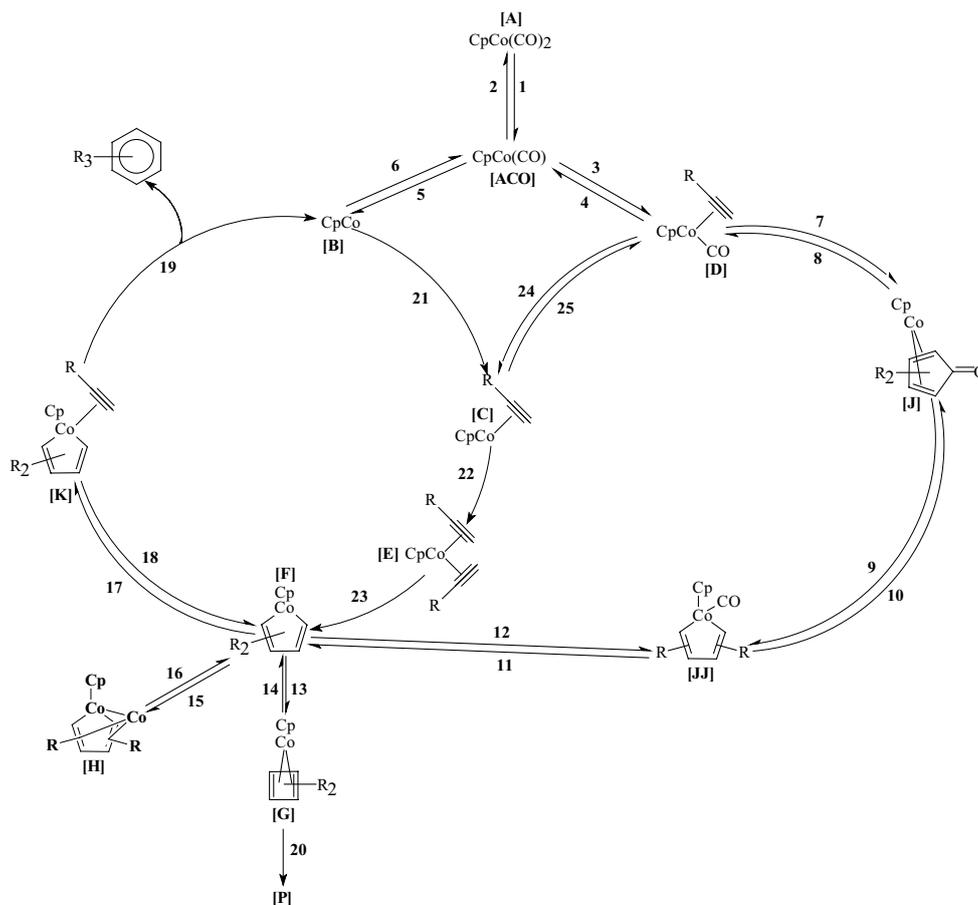


Abb. 68: Der Mechanismus nach Borwiecek mit allen einbezogenen Annahmen

Das Reaktionsnetz beginnt von einer Spaltung **A** welche zur Bildung von **ACO** und Freisetzung von CO führt. Diese Produkte stehen im schnell vorgelagerten Gleichgewicht, da die Rück- und Bildung von Metallcarbonylen eine reversible Reaktion ist. Auch die Rück- und Bildung von **D** und **B** kann man sich als reversible Reaktionen vorstellen [78]. Bei allen Reaktionen woran CO und Phenylacetylen beteiligt sind (Reaktionen: 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18), wurde Reversibilität explizit angenommen mit Ausnahme der Bildung der TPB-Derivate, die irreversibel ist. Die Bildung des CpCobaltacyclopentadiens **F** durch oxidative Kopplung zweier Acetyleneinheiten in der Koordinationssphäre eines CpCo-Fragments wurde ebenfalls als irreversibel betrachtet und damit insgesamt die Bildung von **F**. Bei den Reaktionen 13 und 14 handelt sich um ein Gleichgewicht, dessen Existenz nachgewiesen wurde [72, 80].

Gemäß dem Modell lassen sich die Konzentrationszeitprofile für Phenylacetylen und für TPB darstellen als:

$$\frac{d[PE]}{dt} = -k_3[PE][ACO] + k_4[D] - k_7[PE][D] + k_8[J] - k_{17}[PE][F] + k_{18}[K] - k_{21}[B][PE] - k_{22}[C][PE]$$

$$\frac{d[TPB]}{dt} = k_{19}[K]$$

PE: Phenylacetylen, Bezeichnungen und k-Werte entsprechend Abb. 68.

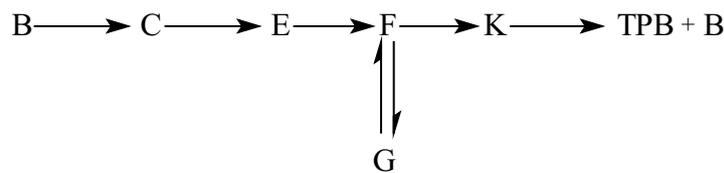
Diese beiden Differentialgleichungen sind Bestandteil des Reaktionsnetzwerks und beschreiben nur im Zusammenwirken mit allen anderen Reaktionen des Netzwerks die Konzentrationszeitprofile. Die Differentialgleichungen für die Konzentrationszeitprofile für alle Intermediate des Modells sind im Anhang III enthalten.

Tabelle 12: Stoffstromanalyse für alle Reaktionsschritte im Mechanismus anhand des Versuchs T6. Kleine Zahlen (nahezu 0) bedeuten geringe Stoffströme für einen Reaktionsschritt, große Zahlen bestimmen den Reaktionsverlauf im Mechanismus.

Reaktionsnummer im Mechanismusschema (siehe Abb. 68)	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.0155094	$4.831 \cdot 10^{-9}$	$8.409 \cdot 10^{-36}$	0.03661948	0.05214296
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$6.5278 \cdot 10^{-32}$	0.00283513	$2.2696 \cdot 10^{-5}$	$5.1993 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.01262034	$2.4433 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.0225144	0	0.02251455	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.07469239	0.03511081	0.03511046	$4.246 \cdot 10^{-11}$	0.03958219

Eine Ermittlung der absoluten Werte für Zeitkonstanten von allen Zwischenprodukten in den Reaktionskaskaden ist schwierig, oftmals unmöglich, denn nur die Produkte und Substrate sind von der experimentellen Ebene zugänglich. Daher basieren die Betrachtungen für das Modell auf den chemischen Befunden, und die Berechnungen für den Mechanismus werden mit Hilfe von Programmen durchgeführt. Auch in diesem Falle begrenzt man sich auf die Berechnung von integrierten Stoffströmen (Tab.12). Es ist nicht nur wichtig, wie schnell ein Reaktionsschritt ist sondern wie wahrscheinlich er ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der Zeit ist, erhält man durch die Integration über die Zeit die Gesamtmenge, die sich über einen Reaktionspfad umgesetzt hat. Die Werte sollten nur als relativ zueinander betrachtet werden.

Man erkennt anhand des Modells zwei voneinander abhängige Zyklen:
den Katalysezyklus:



und den Präkatalysatorzyklus:



Die Umwandlung von **B** durch Anlagerung von Phenylacetylen zu **C** ist Teil von beiden Zyklen. Im Beispiel des Versuchs T6 (Tabelle 12) erkennt man, dass die aus **B** gebildete Menge **C** teilweise (~ 45%) in den Katalysatorzyklus eingeht; der etwas größere Teil (~ 55%) verbleibt insgesamt im Präkatalysatorzyklus. Ein geringer Strom (~10%) des Präkatalysatorzyklus wandelt sich dabei in die katalytisch inaktive Form **J** um. Der Hauptstrom regeneriert im Präkatalysatorstrom letztendlich das Intermediat **B**. Das aus **C** durch Anlagerung von Phenylacetylen gebildete Intermediat **E** setzt sich im Katalysatorzyklus praktisch komplett zu dem Zwischenprodukt **F** um, von dem sich etwa 1/3 in **G** umwandelt. Die anderen 2/3 verbleiben im Katalysezyklus und werden komplett zu TPB umgesetzt. Im dargestellten Beispiel (Versuch T6, 130°C) zeigt die Stoffstromanalyse, dass sowohl die Bildung von **G** als auch **J** quasi irreversibel ist: gebildetes **J** wird nur zu ungefähr 1 % wieder zurück umgewandelt, bei **G** sind es nur 2 Promille (Tabelle 12). Das ändert sich jedoch mit steigender Temperatur: so beobachtet man für das quasi irreversibel gebildete **J** auch bei erhöhter Temperatur (Versuch T7) nur eine Rückbildung im Prozentbereich, während der Wert für **G** auf etwa 50 % ansteigt (Tabelle 12, und siehe Anhang III).

5.3.2. Produktkonzentrationsprofile nach Modellberechnungen

Im Rahmen des Modells wurden die experimentellen Daten ausgewertet. Abb. 69 zeigt einen Vergleich zwischen der Modellierung und den Messwerten, wieder anhand des Beispiels des Versuchs T6. Es ist zu sehen, dass das Modell sehr gut die Messdaten wiedergibt und beweist die Gültigkeit der einbezogenen Annahmen zum Modell.

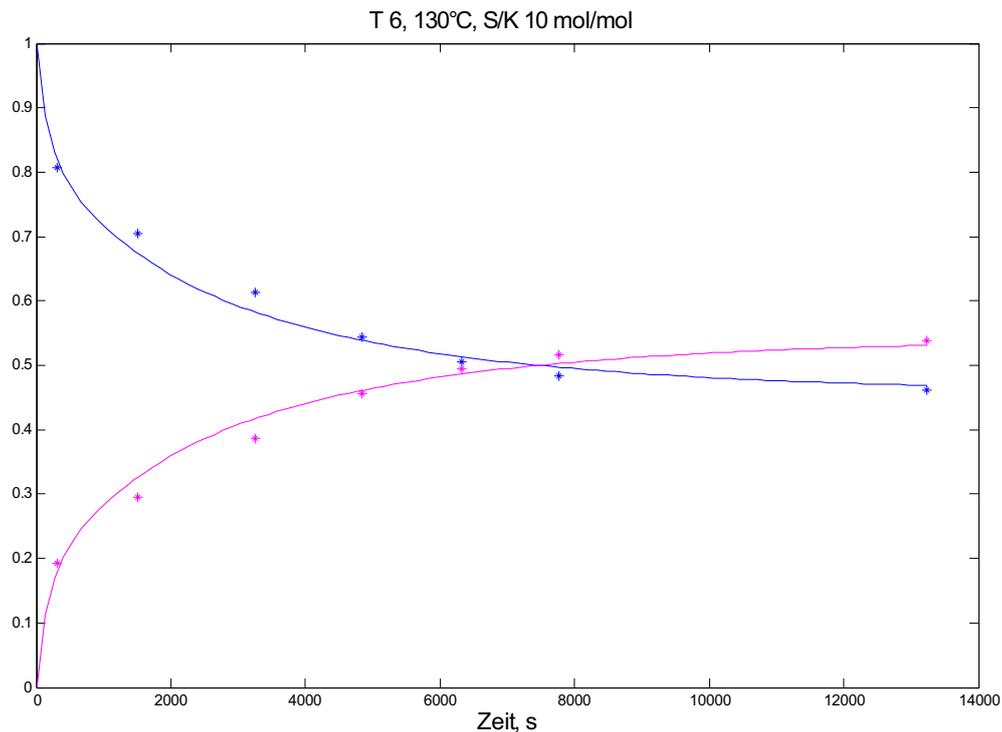


Abb. 69: Vergleich zwischen der Berechnung und den Messwerten für T6, schwarze Kreuze: Messwerte für die relative Konzentration an Phenylacetylen, graue Kreuze: Messwerte für die relative Konzentration an TPB, Kurven: mathematisches Modell

Zur Bestimmung der Kinetik wurden die Anfangskonzentrationen (Tab. 11) einbezogen. Somit erhält man die Konzentrationsverläufe aus dem Modell für alle Zwischen- und Endprodukte. In Abb. 70 ist der zeitabhängige Konzentrationsverlauf aller im Katalysezyklus auftretenden Produkte und Intermediate am Beispiel für den Versuch T6 abgebildet. Da der Bereich für die Konzentrationen sehr weit ist, wurde er in einer logarithmischen Skala dargestellt. Es sind in dieser Darstellung auch Konzentrationen erfassbar, die chemisch aufgrund ihres sehr kleinen Werts keinen Sinn mehr haben. Man erkennt, dass bestimmte Intermediate wie z. B. **E** oder **K**, welche beide Bestandteil des Katalysezyklus sind, trotz, dass ein erheblicher Anteil des Stoffstroms über sie verläuft, praktisch nicht im Reaktionsgemisch vorhanden sind.

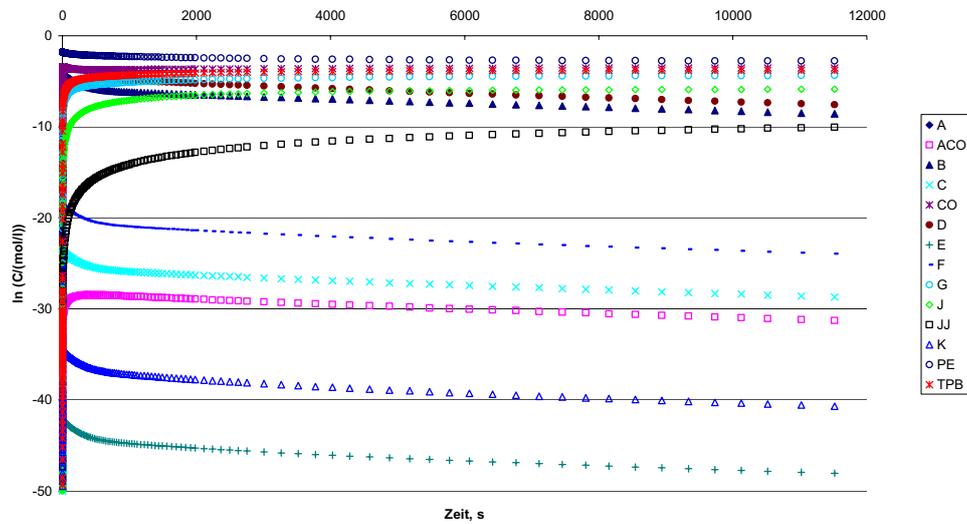


Abb. 70: Versuch T6: Konzentrationsverlauf gegen die Zeit für die im Katalysezyklus enthaltenen Spezies, Konzentration mit logarithmischer Skala

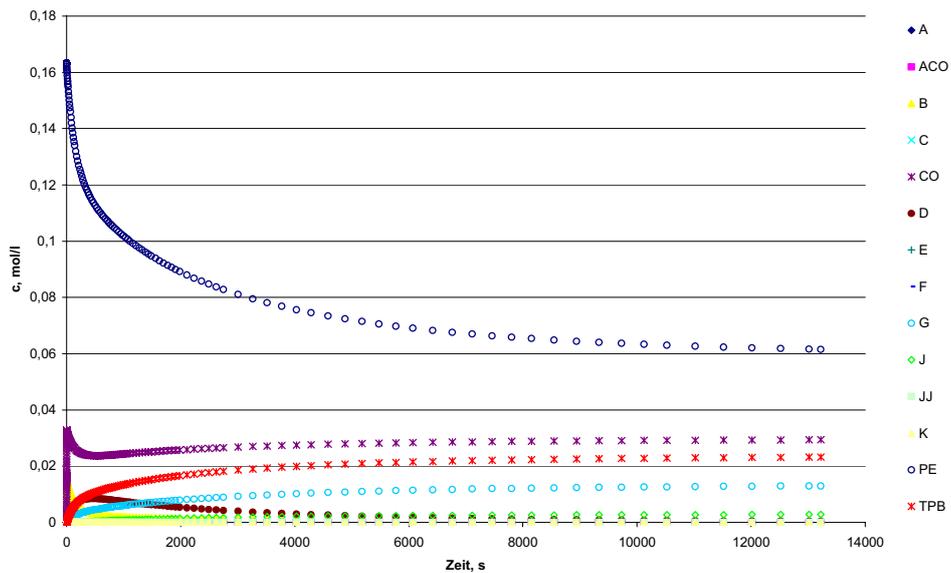


Abb. 71: Versuch T6: Konzentrationsverlauf gegen die Zeit für die im Katalysezyklus enthaltenen Spezies, Konzentration ohne logarithmischer Skala

Eine bessere Übersicht für die gemäß dem Modell im Reaktionsgemisch in realen Konzentrationen auftretenden Intermediate oder Substanzen erhält man bei normaler Skalierung (Abb. 71). Man erkennt eine Gruppe von Verbindungen, die in relativ hohen

Konzentrationen vorliegen. Dazu zählen Phenylacetylen, TPB, **G**, und **J**. Diese Verbindungen wurden auch analytisch (chromatographisch) nachgewiesen, was für die Gültigkeit des Modells spricht.

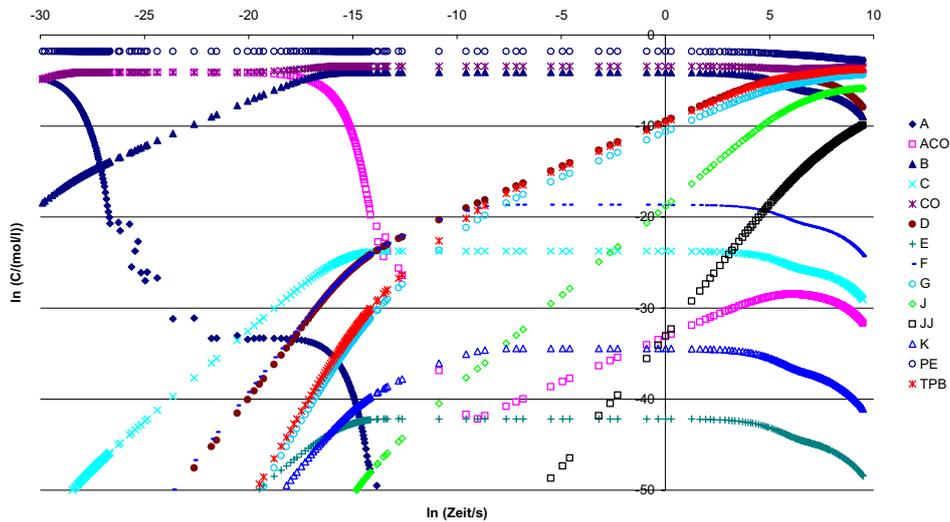


Abb. 72: Versuch T6 in doppelt logarithmischer Skalierung. Konzentration des Präkatalysators (**A**) sinkt gemäß dem mathematischen Modell nach e^{-15} s unter den Wert von e^{-50} mol/l.

Eine exakte Modellierung des Konzentrationsverlaufs für den Präkatalysator $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (**A**) ist in allen Versuchen nicht möglich (Bsp, T6: Abb. 72), weil er in dem Modell in ein extrem schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht eingebettet ist. Das Modell beruht auf einer Anpassung gegen die Messzeit und beschreibt damit viel besser die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs am Ende der Reaktion.

5.3.3. Ermittlung der Reaktionsraten, Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien

In Rahmen des gemeinsamen Reaktionsmodells wurden die Reaktionsraten berechnet. Dabei wurden die Reaktionsordnungen bezüglich Phenylacetylen und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bestimmt. Die Berechnung der Reaktionsordnung bezüglich Phenylacetylen erfolgte bei variierenden Konzentrationen an Phenylacetylen, während die Konzentration an Katalysator konstant gehalten wurde. Analog erfolgte die Berechnung der

Reaktionsordnung bezüglich auf den Katalysator. Die Ergebnisse werden bei hohen sowie kleinen S/K-Verhältnissen und allen Temperaturen getrennt betrachtet. Anschließend wird die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten ermittelt und daraus die Aktivierungsenergie berechnet.

5.3.4. Reaktionsordnung bezüglich des Phenylacetylen

Aus der allgemeinen Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Umsetzung eines Substrates folgt:

$$\frac{dc}{dt} = -kc^m x^n$$

wobei c und x die Konzentrationen für Phenylacetylen und entsprechend für den Katalysator darstellen. Bezeichnungen für m und n enthalten die Potenzen.

Nach Logarithmierung ergibt sich:

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + m \ln(c) + n \ln(x)$$

Wird die Konzentration an Katalysator konstant gehalten werden, vereinfacht sich die obige Gleichung. Es ergibt sich:

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + m \ln(c)$$

Aus der Steigung der Funktion ergibt sich die Reaktionsordnung bezüglich Phenylacetylen. Analog geht man in der Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators vor.

Tabelle 13: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 10 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln(-dc/dt)	c, mol/l	ln(c)
130°C	4.6593 · 10 ⁻⁴	-7.67148247	0.21212715	-1.55056944
	2.9215 · 10 ⁻⁴	-8.1382484	0.14685725	-1.91829422
	2.5109 · 10 ⁻⁴	-8.28969229	0.13053978	-2.03607726
150°C	1.7984 · 10 ⁻³	-6.32083566	0.21212715	-1.55056944
	9.6757 · 10 ⁻⁴	-6.94072022	0.13053978	-2.03607726
	6.60 · 10 ⁻⁴	-7.32337693	0.09790484	-2.32375933
170°C	6.0985 · 10 ⁻³	-5.09970913	0.21212715	-1.55056944
	4.1078 · 10 ⁻³	-5.49487794	0.15501599	-1.864227
	3.2823 · 10 ⁻³	-5.71921641	0.13053978	-2.03607726

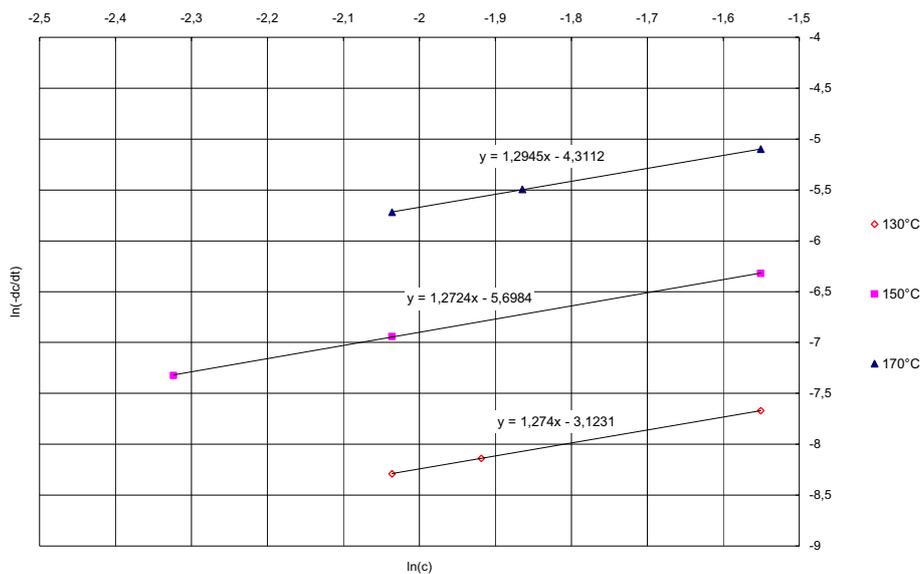


Abb. 73: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt) = f(\ln(c))$. Die Daten sind in Tab.13 enthalten

Für ein S/K-Verhältnis von 10:1 ergibt sich aus der Steigung ein Exponentialkoeffizient für Phenylacetylen von $m = 1.28 \pm 0.01$.

Tabelle 14: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	c, mol/l	ln c
130°C	-5.9940·10 ⁻⁵	-9.72217337	0.21212715	-1.55056944
	-4.2299·10 ⁻⁵	-10.0707391	0.15501599	-1.864227
	-3.4854·10 ⁻⁵	-10.2643535	0.13053978	-2.03607726
150°C	-2.406·10 ⁻⁴	-8.33221636	0.21212715	-1.55056944
	-1.701·10 ⁻⁴	-8.6786414	0.15501599	-1.864227
	-1.403·10 ⁻⁴	-8.87176093	0.13053978	-2.03607726
170°C	-8.451·10 ⁻⁴	-7.07606079	0.21212715	-1.55056944
	-5.9868·10 ⁻⁴	-7.42077835	0.15501599	-1.864227
	-4.9389·10 ⁻⁴	-7.61319046	0.13053978	-2.03607726

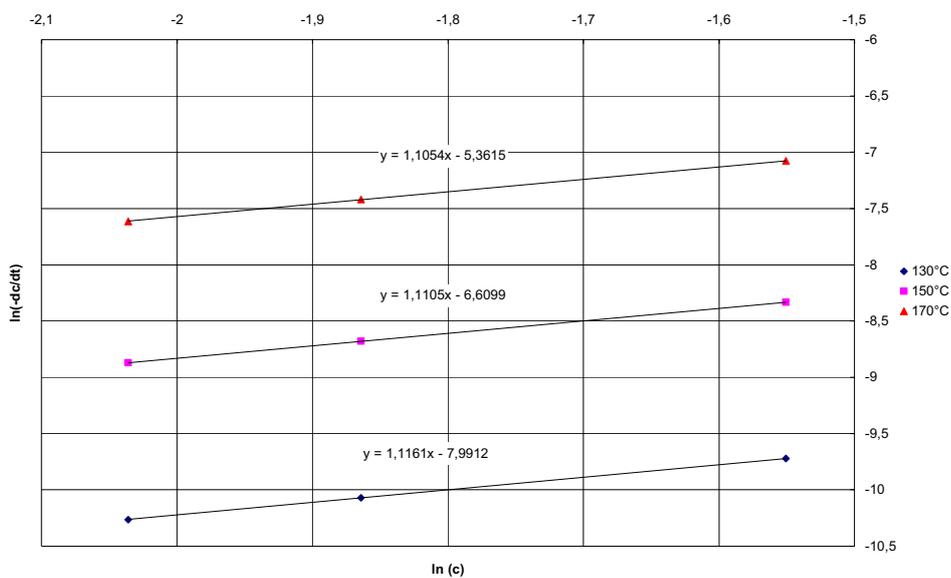


Abb. 74: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln c)$. Die Daten sind in Tab.14 enthalten

Für ein S/K-Verhältnis von 100:1 ergibt sich aus der Steigung ein Exponentialkoeffizient für Phenylacetylen von $m = 1.11 \pm 0.01$.

5.3.5. Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators

Aus der allgemein kinetischen Gleichung (Seite 39) ergibt sich bei konstanten Konzentrationen an Phenylacetylen:

$$\ln\left(-\frac{dc}{dt}\right) = \ln k + n \ln(x)$$

Tabelle 15: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	x, mol/l	ln x
150°C	-1.57 · 10 ⁻³	-6.4564671	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-1.24 · 10 ⁻³	-6.6931260	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-1.08 · 10 ⁻³	-6.8256083	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235
130°C	-4.09 · 10 ⁻⁴	-7.80173145	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-3.21 · 10 ⁻⁴	-8.04358775	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-2.80 · 10 ⁻⁴	-8.17905134	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235
170°C	-5.31 · 10 ⁻³	-5.23831376	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-4.23 · 10 ⁻³	-5.4660148	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-3.69 · 10 ⁻³	-5.60203247	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235

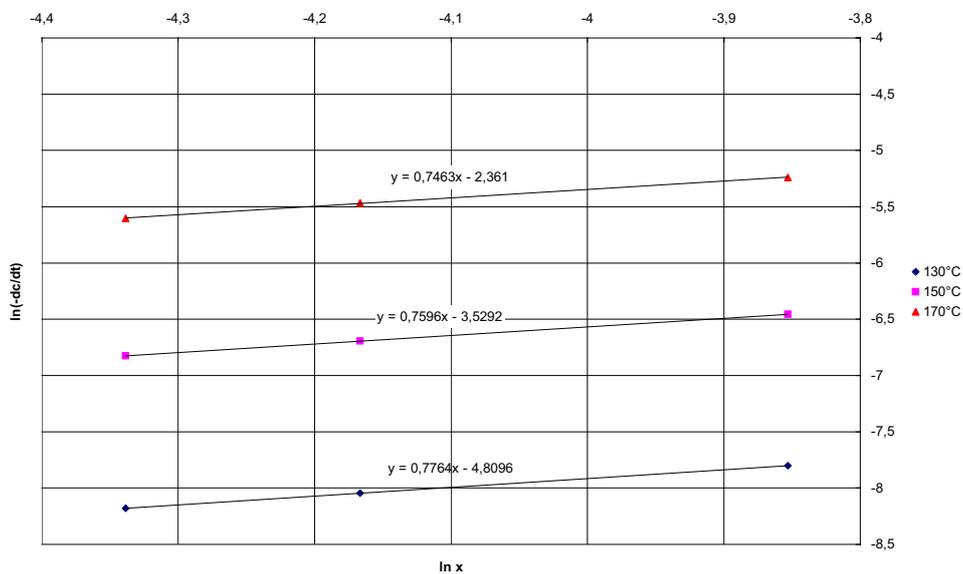


Abb. 75: Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$. Die Daten sind in Tab. 15 enthalten

Für ein S/K-Verhältnis von 10:1 ergibt sich aus der Steigung ein Exponentialkoeffizient für $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ von $n=0.76 \pm 0.015$.

Tabelle 16: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	x mol/l	ln x
130°C	5.80 · 10 ⁻⁵	-9.75499855	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	4.27 · 10 ⁻⁵	-10.0618998	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	3.75 · 10 ⁻⁵	-10.1908875	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744
150°C	2.3 · 10 ⁻⁴	-8.37742729	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	1.7143 · 10 ⁻⁴	-8.67136142	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	1.4584 · 10 ⁻⁴	-8.83297832	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744
170°C	8.0672 · 10 ⁻³	-7.12253216	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	6.0401 · 10 ⁻³	-7.41192785	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	5.1395 · 10 ⁻³	-7.5733832	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744

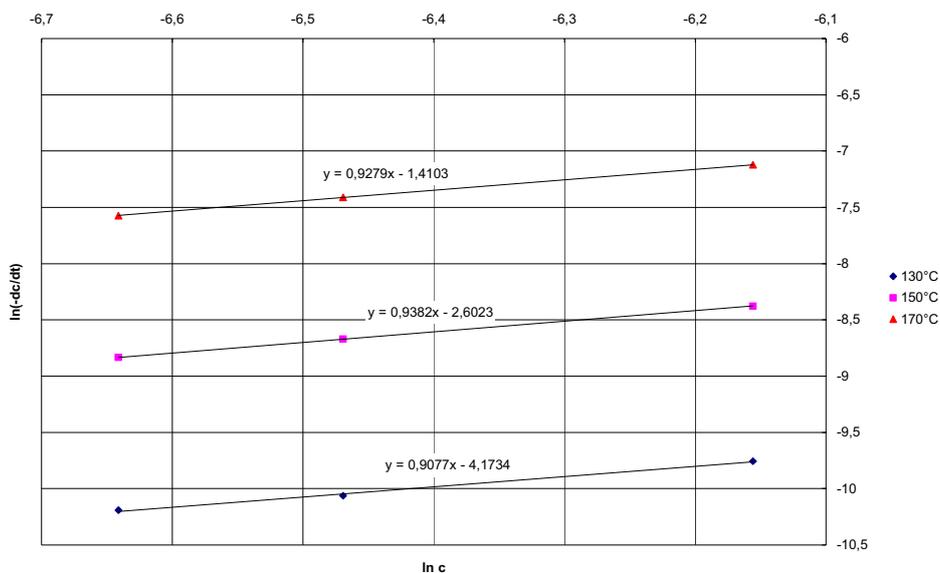


Abb. 76: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$. Die Daten sind in Tab. 16 enthalten

Für ein S/K-Verhältnis von 100:1 ergibt sich aus der Steigung ein Exponentialkoeffizient für $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ von $n = 0.92 \pm 0.02$.

5.3.6. Die Reaktionsordnungen beim Versuch mit CO

Gemäß dem Mechanismus ist CO Molekül an der Cyclotrimerisierung beteiligt, und es wurde dazu ein Experiment in Gegenwart von CO durchgeführt. Dabei wurden die Konzentrationen für Edukt sowie Produkt gemessen und im Rahmen des gemeinsamen Modells berücksichtigt.

Tabelle 17: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 15:1 mol/mol	dc/dt mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	c mol/l	ln c
150°C	-7.1969·10 ⁻⁴	-7.2366864	0.21212715	-1.55056944
	-5.0108·10 ⁻⁴	-7.59873977	0.15501599	-1.864227
	-4.1265·10 ⁻⁴	-7.79290328	0.13053978	-2.03607726

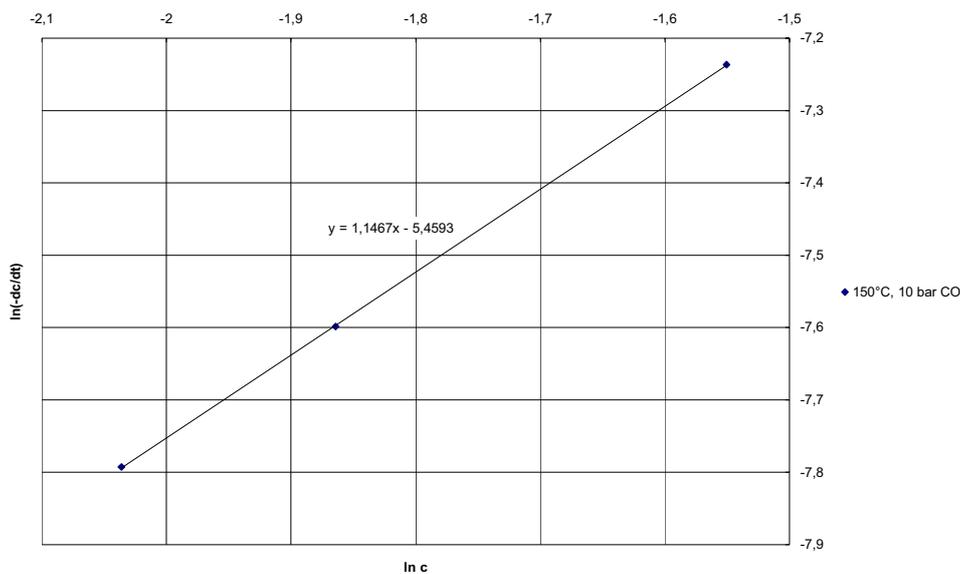


Abb. 77: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln c)$. Die Daten sind in Tab.17 enthalten

Für den Versuch mit CO ergibt sich ein Exponentialkoeffizient für Phenylacetylen von $m=1.14$.

Tabelle 18: Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 15:1 mol/mol	dc/dt	ln (-dc/dt)	x	ln x
10 bar CO	$-6.9217 \cdot 10^{-4}$	-7.27567944	$1.414 \cdot 10^{-2}$	-4.25861964
	$-5.0566 \cdot 10^{-4}$	-7.58965317	$1.033 \cdot 10^{-2}$	-4.5722772
	$-4.2634 \cdot 10^{-4}$	-7.76026918	$8.702 \cdot 10^{-3}$	-4.74412746

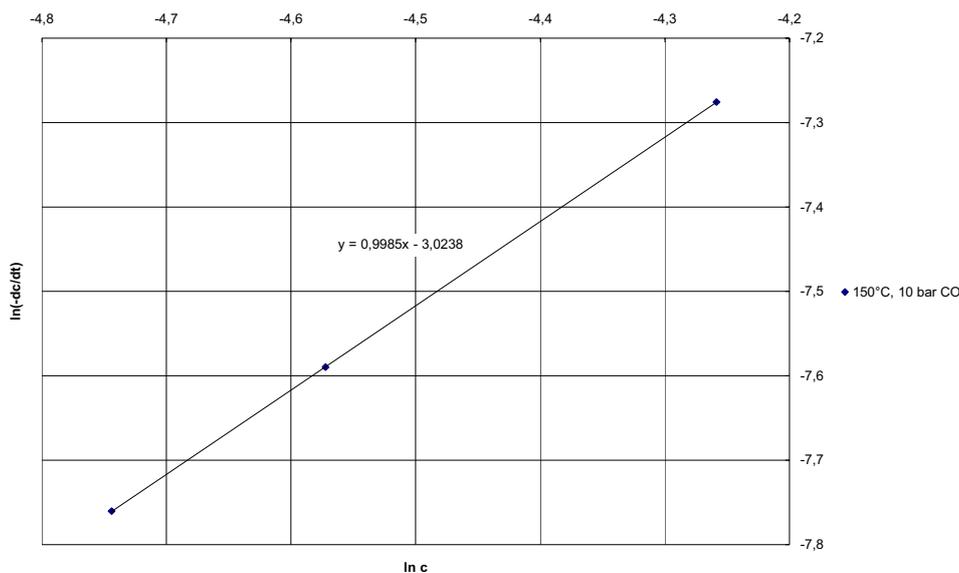


Abb. 78: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$. Die Daten sind in Tab. 18 enthalten

Für den Versuch mit CO ergibt sich ein Exponentialkoeffizient für $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ von $n=0.99$.

Tabelle 19: Reaktionsordnung bezüglich Phenylacetylen (m) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ (n) für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen

S/K mol/mol	m	n	Anmerkung
10	1.28	0.76	
100	1.11	0.92	
15	1.14	0.99	Versuch mit CO

Aus den berechneten Reaktionsordnungen bezüglich Phenylacetylen (Tab. 19) folgt seine positive Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit ($m>1$), wenn das S/K – Verhältnis klein ist (Katalysatorkonzentration ist hoch). Bei einem großem S/K – Verhältnis liegt sie praktisch bei 1. Bezüglich des Katalysators (Tab. 19) ist seine

positive Wirkung ($n < 1$) geringer, wenn er in großen Mengen vorliegt ($S/K = 10$). Die Ursache liegt dafür genau in dem kleinen S/K -Verhältnis, wenn wenig Substrat zugegen ist, ist seine Rolle wichtiger, besonders bei einer Reaktion, in der drei Moleküle Substrat zur Bildung eines Produktmoleküls benötigt werden.

5.3.7. Berechnung der globalen Aktivierungsenergie

Aus den berechneten Reaktionsraten für S/K -Verhältnis 10 und 100 mol/mol im Temperaturbereich von 130 bis 170°C erhält man die Temperaturabhängigkeit, die zur Berechnung der Aktivierungsenergie dient. Man erhält für sie einen Wert von 96.8 ± 1.4 kJ/mol, welcher in guter Übereinstimmung mit Werten (50 - 100 kJ/mol) aus Cocyclotrimerisierungsreaktionen von Acetylenen mit Nitrilen ist [83]. Dies bedeutet, dass die Messungen in $scCO_2$ und das aus ihren Ergebnissen erhaltene mathematische Modell zur Beschreibung der Kinetik für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen andere in der Literatur beschriebene Systeme sinnvoll ergänzen.

Tabelle 20: Die Reaktionsraten im Temperaturbereich von 130-170°C und Aktivierungsenergien

S/K	dc/dt	ln (-dc/dt)	T, K	1/T · 10 ⁻³	Ea, kJ/mol
1:10 mol/mol	-4.6593 · 10 ⁻⁴	-7.67148247	403	2.48139	95.4
	-1.7984 · 10 ⁻³	-6.32083566	423	2.36407	
	-6.0985 · 10 ⁻³	-5.09970913	443	2.25734	
1:100 mol/mol	-5.9940 · 10 ⁻⁵	-9.72217337	403	2.48139	98.2
	-2.4064 · 10 ⁻⁴	-8.33221636	423	2.36407	
	-8.451 · 10 ⁻⁴	-7.07606079	443	2.25734	

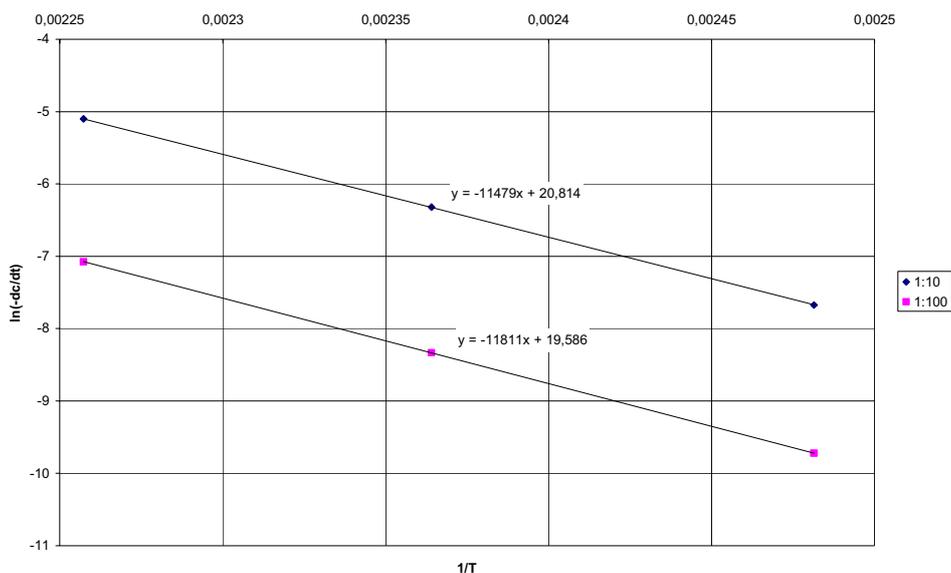


Abb. 79: Arrhenius - Diagramm

5.4. Ähnlichkeiten der Cyclotrimerisierung mit Cocyclotrimerisierung im Hinblick auf die Reaktionskinetik

Die erhaltenen Daten aus den Versuchen in CO₂ und Literaturangaben ermöglichen, die Kinetik der Cyclotrimerisierung von Acetylderivaten und Cocyclotrimerisierung von Acetylderivaten mit Nitrilen miteinander zu vergleichen (Tab.21). Die Experimente wurden in ähnlichen Temperaturbereichen durchgeführt.

Tabelle 21: Vergleich der Co und Cyclotrimerisierung. k1 - eigene Messungen (S/K 10:1); k2 - du Plessis et. al [82]; k3 – Fatland [81] ; k4 – McAlister [79].

Katalysator	CpCo(CO) ₂	CpCo(COD)	CpCo(COD)(R ₁)(R ₂)	CpCo(PPh ₃) ₂
Zeitkonstanten	k1 (s ⁻¹)	k2 (M ⁻¹ ,s ⁻¹)	k3 (M ⁻¹ s ⁻¹)	k4 (s ⁻¹)
Temperatur				
85			4.1·10 ⁻⁵	
90				
100		0.87·10 ⁻⁴		
120		2.89·10 ⁻⁴		4.5·10 ⁻⁵
130	2.86·10 ⁻³			
140		4.23·10 ⁻⁴		
150	1.11·10 ⁻²			
170	3.74·10 ⁻²			

$$M^{-1} = (\text{mol l}^{-1})^{-1}$$

Die Katalysatoren auf der CpCo-Basis erweisen sich insgesamt als ähnlich aktiv (k – Werte) sowohl in der Cyclotrimerisierung als auch in der Cocyclotrimerisierung mit Nitrilen. Die Reaktionsumgebung (organisches Lösungsmittel oder Fluid) spielt dabei keine signifikante Rolle. Auch der Kurvenverlauf für die Produktbildung in der Cocyclotrimerisierung (Abb. 81) weist eine Ähnlichkeit mit den hier erhaltenen Ergebnissen (Abb. 80) auf: bei niedrigen Temperaturen stieg der Produktanteil sehr langsam (Kurve a, Abb.80), um dann bei höheren Temperaturen zu deutlich erhöhten Umsätzen zu führen. Bei mittlerer Temperatur (Kurve b) tritt auch bei Cocyclotrimerisierung eine Plateaubildung auf, die anhand der hier vorgestellten Ergebnisse erklärbar ist.

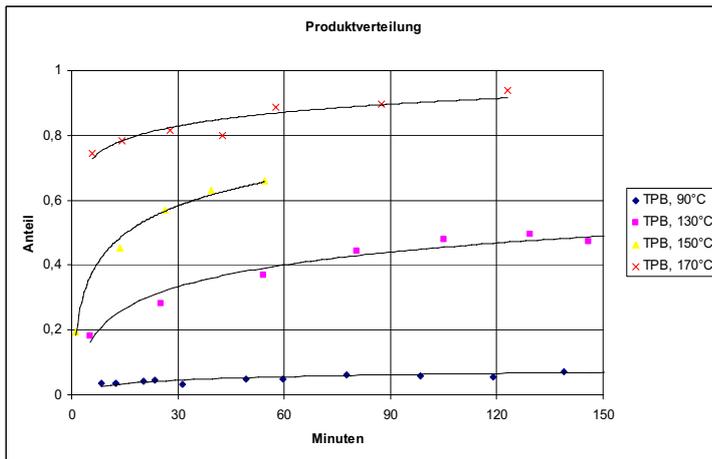


Abb. 80: Produktverteilung für die Cyclotrimerisierung zu TPB in $scCO_2$ bei: 90°C, 130°C, 150°C und 170°C

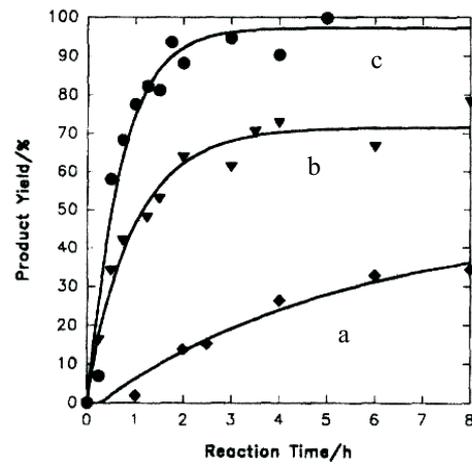


Abb. 81: Produktbildung für die Cocyclotrimerisierung zu Pyridin bei: a) 100°C, b) 120°C, c) 140°C [82]

So lässt sich die Plateaubildung damit erklären, dass ein Teil des CpCo-Katalysators zu [CpCo(cyclobutadien)] umgewandelt wird, welches dann im Gleichgewicht mit dem Intermediat CpCobaltacyclopentadien steht. Da die Umwandlungsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen relativ gering ist [72, 80], wird diese Umwandlung erst bei erhöhter Temperatur aktiv und die Umsätze steigen.

Insgesamt zeigen die hier vorgestellten Ergebnisse inklusive dem aus ihnen gewonnenen mathematischen Modell eine gute Übereinstimmung mit der Literatur und beschreiben die Kinetik der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen gut.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Bestimmung der Kinetik der CpCo – katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in überkritischen Medien wie scCO₂ oder auch SCW bildete den Schwerpunkt in vorliegender Arbeit.

Experimente im Batchautoklaven zur CpCo – katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in SCW ergaben, dass die Umsetzung von Phenylacetylen aufgrund der relativ hohen Totvolumina keine auswertbaren Ergebnissen für die Kinetik liefern konnte. Auch bei erhöhter Reaktionszeit wurden immer Teile des Phenylacetylen in nicht umgesetzter Form zurückerhalten. Zudem erlaubte die Größe und Bauweise des Batchautoklaven keine Probenahme, so dass keine off-line Analytik durchführbar war. Daher wurden die Experimente in einem Autoklaven mit integrierter Sichtzelle durchgeführt, welche mit einem pneumatischen Probenahmesystem ausgestattet war.

Das Probenahmesystem bestand anfangs aus einem beheizten Probenehmer, wobei die Proben pneumatisch durch beheizte Zuleitung on-line chromatographisch analysiert wurden. Zur Etablierung des Systems bei Betriebseinstellungen wurde eine Stammlösung von 1,3,5-TPB zusammen mit einem internen Standard in Toluol eingesetzt. Die Messungen ergaben, dass das pneumatische Probenahmesystem keine repräsentative Probenahme erlaubte.

Daher wurde der Reaktor in der Art umgebaut, dass die Proben unter isobaren Bedingungen manuell gezogen werden konnten. Die so gewonnen Proben des Reaktorinhalts wurden dann off-line gaschromatographisch analysiert.

Da die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in diesem Medium bekannt ist, wurden zunächst Messreihen in scCO₂ durchgeführt, um die Reaktionsparameter (c, p, T) im Hinblick auf die angewandte Analytik zu optimieren.

Die Messungen in scCO₂ zur Kinetik der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen wurden im Temperaturbereich von 90 bis 250°C durchgeführt. Entsprechend wurden Konzentrationszeitprofile für Phenylacetylen und die TPB erstellt. Der Reaktionsdruck wurde bei 380 bar gehalten bei konstanten Konzentrationen an Phenylacetylen mit variierenden Mengen an Katalysator. Bei niedrigen Drücken kam es zur Phasenseparation.

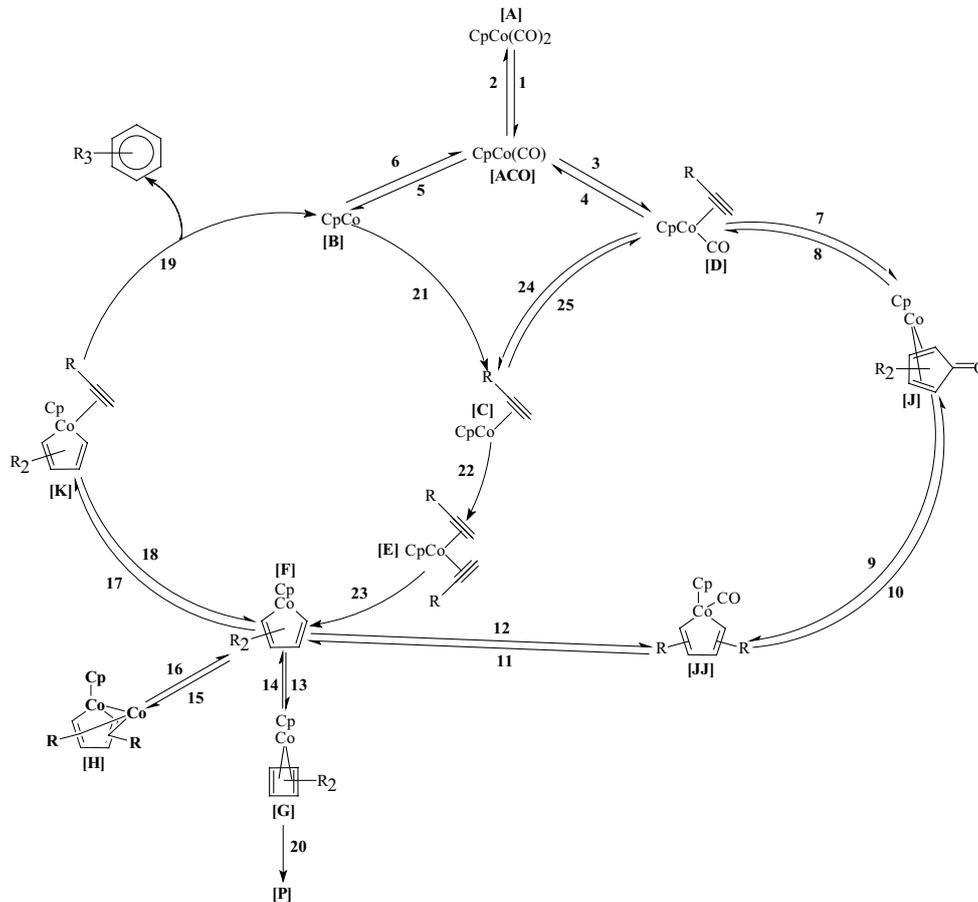


Abb. 82: Katalysezyklus für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen, die Existenz verschiedener Isomere ist vernachlässigt.

Die Konzentrationszeitprofile aus den einzelnen Experimenten bildeten dann die Basis für eine mathematische Modellierung der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen. Als Modellgrundlage wurde der Mechanismus nach Borwieck angenommen, unter den Annahmen, dass es ein Katalysator-Depot in Form der Verbindung **G** (Abb. 82) und eine quasi-irreversible Umwandlung des Katalysators gibt (Bildung von **J**, Abb. 82). Zusätzlich wurde in Übereinstimmung mit der Literatur angenommen, dass es ein dem eigentlichen Katalysezyklus vorgelagertes, sehr schnelles Gleichgewicht gibt, welches aus dem Präkatalysator die eigentlich aktiven Spezies **B** oder **C** bildet.

Dabei gelingt es, mit dem Modell auch die beobachtete Plateaubildung in Konzentrationszeitprofilen zu erklären, was sich aus der Stoffstromanalyse dadurch erklärt, dass ein Teil des Katalysators in eine weniger aktive und ein anderer Teil in eine praktisch inaktive Form überführt wird. Auch im mathematischen Modell ist - in Übereinstimmung mit der Literatur [54, 80] - die weniger aktive Form in [CpCo(cyclobutadien)] (**G**, Abb. 82) lokalisiert und die praktisch inaktive Form in [CpCo(cyclopentadienon)] (**J**, Abb. 82). Die Beschreibung der experimentell erhaltenen Konzentrationszeitprofile für Phenylacetylen und die isomeren TPB-Derivate mit dem mathematischen Modell gelingt für alle Versuche (ein Beispiel siehe Abb. 83). Dabei werden die Konzentrationsänderungen für Phenylacetylen und TPB mathematisch als Differentialgleichungen beschrieben, die sich aus dem zugrunde liegenden Mechanismus ergeben und Teil des gesamten Reaktionsnetzwerks sind:

$$\frac{d[PE]}{dt} = -k_3[PE][ACO] + k_4[D] - k_7[PE][D] + k_8[J] - k_{17}[PE][F] + k_{18}[K] - k_{21}[B][PE] - k_{22}[C][PE]$$

$$\frac{d[TPB]}{dt} = k_{19}[K]$$

Die Bezeichnungen der Verbindungen gemäß dem Mechanismus (Abb. 82), mit PE: Phenylacetylen, TPB: Triphenylbenzol (beide Isomere)

Aufgrund der im Modell eingehenden Prämissen kann es den Konzentrationsverlauf für den Präkatalysator CpCo(CO)₂ (**A**) in allen Versuchen nicht beschreiben (Bsp, T6: Tab. 22), weil er in ein extrem schnelles, vorgelagertes Gleichgewicht eingebettet ist. Das Modell beruht aber auf einer Anpassung gegen die Messzeit und beschreibt damit viel besser die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs am Ende der Reaktion.

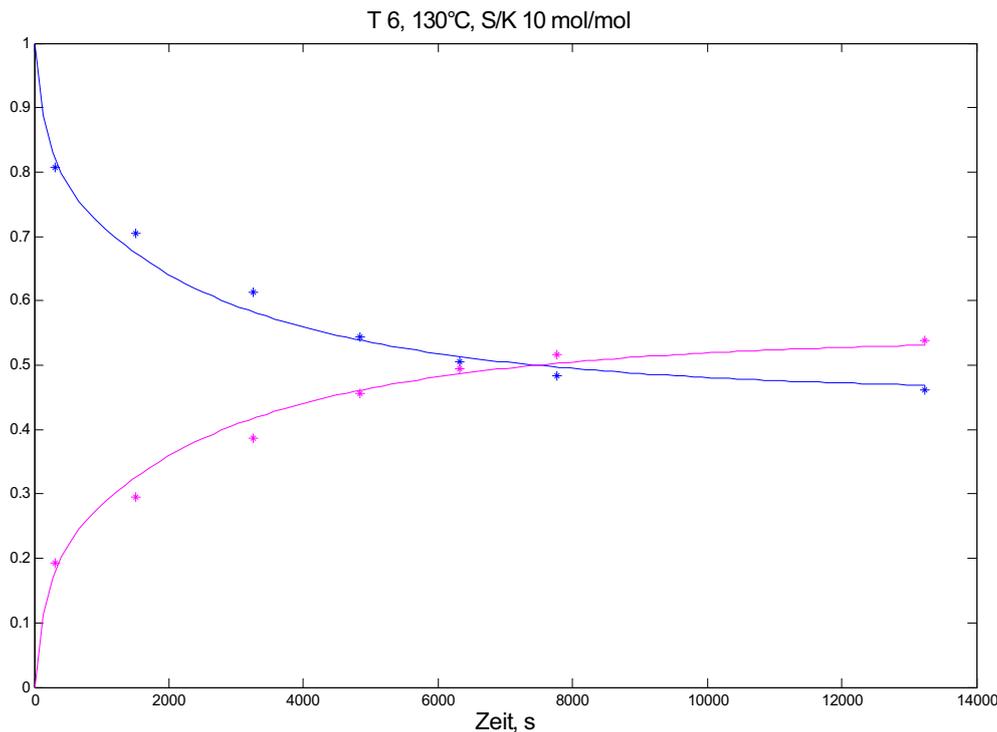


Abb. 83: Vergleich zwischen der Berechnung und den Messwerten für den Versuch T6, schwarze Kreuze: Messwerte für die relative Konzentration an Phenylacetylen, graue Kreuze: Messwerte für die relative Konzentration an TPB, Kurven: mathematisches Modell

In Rahmen der Modellierung wurden die Reaktionsordnungen bezüglich des Katalysators und Phenylacetylen berechnet. Sie ergaben, dass die Reaktionsordnung prinzipiell erster Ordnung für beide ist. Abweichungen ergaben sich nur für kleine S/K-Verhältnisse, für die aufgrund der hohen Katalysatorkonzentration die Abhängigkeit bezüglich des Katalysators absinkt und die für Phenylacetylen entsprechend ansteigt. Mit Hilfe der Modellierung wurden die Reaktionskonstanten im Temperaturbereich von 130-170°C und daraus die Aktivierungsenergie mit 96.8 ± 1.4 kJ/mol berechnet (Kap.4.10, Tab. 21). Die erhaltenen Werte ordnen sich gut in die Literatur ein, was als Zeichen gewertet werden kann, dass die Verwendung von sc CO₂ als Lösungsmittel für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen nur einen untergeordneten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auch den Mechanismus der Reaktion hat.

Nachdem sich das Autoklavensystem mit der manuellen Probenahme für die Bestimmung der Kinetik der CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen

in sc CO₂ erfolgreich bewährt hatte, wurden in Analogie Versuche durchgeführt, um die Kinetik der Reaktion in SCW zu bestimmen.

Die Reaktion verläuft jedoch unter diesen Bedingungen (400 bar, 400°C) so schnell, dass auch bei einer Probenahme nach 1 min kein Phenylacetylen mehr nachgewiesen werden kann. Das erfolgt in Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von 96.8 ± 1.4 kJ/mol, gemäß der bei 400°C die Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten von ungefähr 300 s^{-1} ablaufen sollte. Experimentell läßt sich die Geschwindigkeitskonstante nur zu mindestens 0.5 s^{-1} bestimmen, da nach 1 min die Reaktion schon beendet war, wobei es denkbar ist, dass die Reaktion auch zu einem früheren Zeitpunkt schon vollständige Umsätze gezeigt hatte.

Auf der Basis der hier vorgestellten Ergebnisse konnte für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in überkritischen Medien ein kinetisches Modell erstellt werden, welches in Übereinstimmung mit Daten, die aus organischen Lösungsmitteln vorliegen, die Reaktion sehr gut beschreibt und auch für organische Lösungsmittel Gültigkeit haben sollte. Dabei beruht das Modell auf einem Mechanismus, wie er auch für organische Lösungsmittel diskutiert wird, was als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden kann, daß bekannte mechanistische Vorstellungen durchaus auch in überkritischen Medien, auch SCW, ihre Gültigkeit behalten können.

7. Anhang I - Experimenteller Teil

Screening – Experimente zur CpCo-katalysierten Cyclotrimerisierung in SCW wurden in einem Batch – Reaktor durchgeführt. Das Reaktionsrohr mit einem Volumen von 5 ml besteht aus einem Rohr mit einem 8 mm und ist 150 mm lang. Der Reaktor ist mit einem Kreuzstück verbunden, welches die Verbindung zur Berstscheibe (600 bar) und zu einem Thermoelement herstellt (Abb. 36, Seite 29). Desweiteren ist das Kreuzstück mit einem T – Stück verbunden, an welches ein Manometer (600 bar) und ein Absperrventil angeschlossen sind. Durch diesen Aufbau ergibt sich zusätzlich zum Reaktionsvolumen von 5 ml ein Totvolumen von 3 ml, so dass für diese Apparatur ein Gesamtvolumen von 8 ml resultiert.

7.1. Substrate

Phenylacetylen (>98%, Sigma Aldrich, Merck) wird vor seinem Einsatz bei 25°C und 1 mbar destilliert. Die reine Substanz ist eine farblose Flüssigkeit mit einem starken Geruch nach Styrol. Es verfärbt sich schnell, wenn es Licht und Sauerstoff ausgesetzt ist. Der CpCo(CO)₂ - Katalysator (> 98%, Sigma Aldrich) ist eine sauerstoffempfindliche, braune (bei Verdünnung rote) Flüssigkeit. Zur Durchführung der Screening – Experimente wird CpCo(CO)₂ in Phenylacetylen in einem Molverhältnis von 1:30 gelöst. 0.25 ml von dieser Stammlösung werden jeweils in Screening – Experimenten eingesetzt.

7.2. Die Wasservorbereitung

Das entsalzte Wasser wird unter Rückflussdestillation und Argonschutzatmosphäre 48 h erhitzt. Danach wird es unter Argon in einen vorbereiteten 1000 ml Schutzgas - Kolben überführt.

7.3. Die Probenverarbeitung

Vor jedem Screening - Versuch wird der Reaktor mehrmals bei 373 K, evakuiert und mit Argon beflutet. Der abgekühlte Reaktor wird unter Argon – Gegenstrom mit 4 ml sauerstofffreiem Wasser, 0.25 ml Stammlösung (s.o) befüllt und verschlossen. Seine

Erwärmung erfolgt im Rohofen, der Reaktor wird 2 h bei Reaktionstemperatur gehalten, anschließend wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionsprodukte werden mit der Spritze abgesaugt und in einen Scheidetrichter überführt. Der Reaktor wird dreimal mit 3 ml Dichlormethan extrahiert. Nach der Phasenabtrennung wird die organische Phase in einem 10 ml Meßkolben gesammelt, und es werden 250 µl Hexadekan hinzugegeben. Der Messkolben wird bis zur Eichmarke mit Dichlormethan aufgefüllt. Zur quantitativen Analyse wird die Dichlormethanlösung via GC – MS, zur quantitativen Analyse via GC – FID analysiert (siehe Anhang II).

7.4. Ergebnisse für Screening-Experimente im Miniautoklaven

Die Produktverteilungen für die Experimente im Miniautoklaven werden im Kapitel 4.1 im Detail beschrieben.

7.5. Kinetikuntersuchungen in der Sichtzelle

7.5.1. Voraussetzungen zur kinetischen Messungen

Zur Durchführung der kinetischen Messungen ist das Wissen über das Phasenverhalten im Reaktor unter Reaktionsbedingungen erforderlich. Nur beim Vorliegen einer homogenen Mischung im Reaktor ist eine Probe für den Reaktorinhalt repräsentativ. Daher wurde für die Durchführung der kinetischen Messungen ein Fensterautoklav eingesetzt, der rein visuell die Kontrolle der des Phasenverhaltens im Reaktor und Reaktionsbedingungen ermöglicht.

7.5.2. Das Prinzip des pneumatischen Probenahmesystems

Das Prinzip und Arbeitsweise sind im Detail im Kapitel 4.2.3 beschrieben.

7.5.2.1. Test des Probenahmesystems

In einem 100 ml Messkolben wurden 2.005 g (6.54 mmol) 1,3,5-TPB und 2.003 g (8.88 mmol) Hexadekan gegeben und mit Toluol bis zum Eichmarke befüllt. Mit dieser Lösung wurde der Reaktor vollständig (25 ml) befüllt und unter 400 bar gehalten.

7.5.3. Das Manuelle Probenahmesystem

Anstelle des Probenehmers wird ein System aus zwei Dreiwegeventilen eingebaut, das die gleiche Arbeit wie ein Probenehmer leistet. Das System wird beheizt und verhindert die Ablagerungen von TPB, die Proben werden manuell entnommen. Anschließend wird es mit Lösungsmittel durchgespült, und der Extrakt dann via GC analysiert.

7.5.4. Beschreibung des Reaktors

Der Reaktor (SITEC, Schweiz, Gesamtvolumen ca. 30 ml) ist mit Saphirfenstern und einem Ausgleichsstempel ausgestattet, um einen isobaren Betrieb führen zu können. Der Ausgleichsstempel wird im Temperaturbereich von 20 - 80°C gekühlt, um Dichtigkeit zu garantieren. Der pneumatische Stempel arbeitet mit einem Flächenverhältnis von 20:1, wird so mit N₂ - Vordruck beschickt, dass am Ende der unter den Reaktionsbedingungen gewünschte Druck eingestellt werden kann (z.B. 20 bar für einen Enddruck im Reaktor von 400 bar). Temperatur und Druck werden mit Hilfe von Thermoelement und Druckaufnehmer gemessen. Die Messdaten werden via Datenlogger on – line erfasst. Im oberen Teil der Sichtzelle werden Proben durch ein 1/4“ Rohr entnommen. Das Volumen der Probenahme beträgt 0.5 ml. Da die Umsatzprodukte einen hohen Siedepunkt besitzen, wird das Rohr, welches den Reaktor mit dem ersten Ventil verbindet, zusätzlich mit einer Heizschnur (ISOPAD) bis Reaktionstemperatur beheizt. Zur Temperaturkontrolle dient ein eingebautes Ni – Cr Thermoelement. Da die Untersuchungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden müssen, wird die Sichtzelle noch zusätzlich mit Glaswolle und Alufolie isoliert. Zur Beobachtung des Reaktorinhaltes wird eine 200 W Halogenlampe benutzt. Die Heizung des Reaktors erfolgt mittels 6 eingebauter Heizpatronen mit einer Gesamtleistung von 2 kW.

7.5.5. Vorbereitung des Reaktors für ein Versuch in scCO₂

Dazu wird die Sichtzelle zunächst mehrmals evakuiert, dann mit CO₂ (MESSER, Deutschland, 99.996% CO₂) beflutet. Anschließend wird der Gasvordruck aufgebaut (60 bar bei RT) und der Reaktor wird auf die gewünschte Temperatur stufenweise erhitzt (z.B. 150°C). Nachdem die Sichtzelle eine konstante Temperatur erreicht, wird die Kolbenspritzpumpe (ISCO) angeschlossen, wird der Katalysatoransatz in den Reaktor

hinzugefügt. Zum Nachspülen der Leitungen, wird anschließend noch etwas CO₂ nachdosiert. Die Zeitmessung wird gestartet und Proben werden entnommen.

7.5.6. Die Probennahme

Das Probenahmenvolumen wird evakuiert (Ventil B) und Ventil B wird geschlossen. Ventil A wird geöffnet, so dass sich der Abschnitt zwischen Ventilen mit Reaktorsinhalt füllt. Ventil A wird auf Probenahmeausgang umgestellt und der Inhalt verworfen. Ventil A wird wieder auf Reaktorinhalt umgestellt, so dass sich das Probenahmenvolumen C wiederum mit Reaktorinhalt füllt. Anschließend wird Ventil A wieder auf Probenahmeausgang umgestellt und die Probe in einen tiefgekühlten Schlenk (-196°C) aufgefangen. Die Messzeit nach Reaktionsbeginn wird abgelesen. Das Probenahmenvolumen C wird nun mit Lösungsmittel durchgespült. Etwa 1 ml Lösungsmittel wird dazu benötigt. Nachdem die Probennahme abgeschlossen ist, wird der Weg mit Lösungsmittel (Toluol, Dioxan) nachgespült. Lösungsmittelreste werden durch Schließen von Ventil A und Öffnen von Ventil B zum Vakuum entfernt. Die Probe wird via GC – FID analysiert. Diese Arbeitsvorgehensweise wird für alle Messpunkte wiederholt.

7.5.7. Versuche in scCO₂

In der Tab. 22 sind Versuche in sc - CO₂ mit ihren experimentellen Bedingungen aufgelistet. In der Beschreibung werden: Temperatur, Druck, Menge, S/K-Verhältnis und Dauer angegeben.

Tabelle 22: Ergebnisse von der Endanalyse in scCO₂

Versuch	S/K	p, bar	T, °C	Versuchsdauer ¹ , h
T1	30	380	90	6
T2	30	380	200	3
T3	30	380	250	3
T5	10	380	150	1
T6	10	380	130	3.5
T7	10	380	170	2
T8	100	380	130	5
T9	100	380	150	4
T10	100	380	170	2.5
T12	15	200	150	3
T13	15	200	150	3
T15	15	500	150	1.5
T16	10	380 10 bar CO	150	3

7.5.8. Die Endanalyse

Nachdem der Reaktor bis auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird der restliche Druck vorsichtig abgelassen und das Innere wird kurz evakuiert. Danach wird der Reaktor mit Toluol vollständig befüllt und bei 60°C für 2h gehalten. Der Inhalt wird mit Argongegendruck aus dem Reaktor in den vorbereiteten Schlenk herausgepresst und der Analyse überführt (GC-FID und GC-MS).

¹ Der Versuchsdauer fasst die Messungszeit um. Zur Reaktorsabkühlung auf Raumtemperatur braucht man 4 -5 h

7.6. Versuche in SCW

7.6.1. Die Reaktorvorbereitung

Die Prozedur erfolgt analog wie im Falle der Versuche in scCO₂. Der Reaktor wird mehrmals bei 60°C evakuiert und mit Argon beflutet. Der vorevakuierte Reaktor wird nachher mit sauerstofffreiem Wasser durch eine Spindelpresse befüllt und mit Wasservordruck (50 bar) beaufschlagt. Dann wird der Reaktor stufenweise bis zu 400°C aufgeheizt. Dabei wird der Druck mit Hilfe der Spindelpresse im Druckbereich von 200 bis 400 bar gehalten. Vor der Substratzufuhr wird der Druck auf 380 bar eingestellt.

7.6.2. Die Probenahme

Die Prozedur erfolgt analog wie bei den Versuchen mit CO₂. Anstelle von Toluol zur Eliminierung des Probenahmeverolumens wird Dioxan verwendet, um die Homogenität der Probe zu gewährleisten.

7.6.3. Ergebnisse

In der Tabelle 23. werden Versuche in SCW dargestellt. In der Beschreibung werden Temperatur, Druck, Menge, S/K-Verhältnis und Dauer angegeben.

Tabelle 23: Versuche in SCW

Versuch	p, bar (Gesamtdruck)	T, °C	S/K, mol/mol	Menge, ml
W1	400	400	30	0.5
W2	450	400	30	0.5
W4	390	390	30	0.5

7.6.4. Die Endanalyse

Der Reaktor wird zuerst unter Gegendruck vom Ausgleichstempel auf die Raumtemperatur langsam abgekühlt. Der Inhalt ist mit Argongegendruck aus dem Reaktor herausgepresst und in einen inerten Scheidetrichter überführt. Das Reaktorinnere wird mit einer Vakuumpumpe mehrmals evakuiert und mit Argon beflutet. Anschließend wird in den evakuierten Reaktor Toluol (Lösungsmittel) hineingesaugt (etwa 15-20 ml) und zum Lösen der Überreste von abgeschiedenen Reaktionsprodukten bei 60°C für 2 h gelassen. Dann werden gelöste Stoffe in den Scheidetrichter mit Argongegendruck aus dem Reaktor herausgepresst, in welchem organische und wässrige Phasen voneinander abgetrennt werden. Die Lösung wird in einem mit Septum verschließbaren 5 ml Messkolben aufbewahrt und zur GC und GC-MS Analyse verwendet.

8. Anhang II – Chromatographische Analysen

8.1. SCW Versuche im Miniautoklaven

Gas Chromatographie

GC – Modell: Hewlett – Packard 6890

Säule: Model XTI-5 (5% Diphenyl, 95% Dimethyl); Länge 30m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm. Geeignet für Wasser - Kohlenstoffgemische

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Methode: Wasser2.D

Programm: Injektortemp. 250°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 120°C, Initialzeit 3 min, Heizrate 35°C/min, Endtemp. 300°C, Endzeit 2.5 min.

Identifizierte Substanzen:

Beispiel eines Spektrums

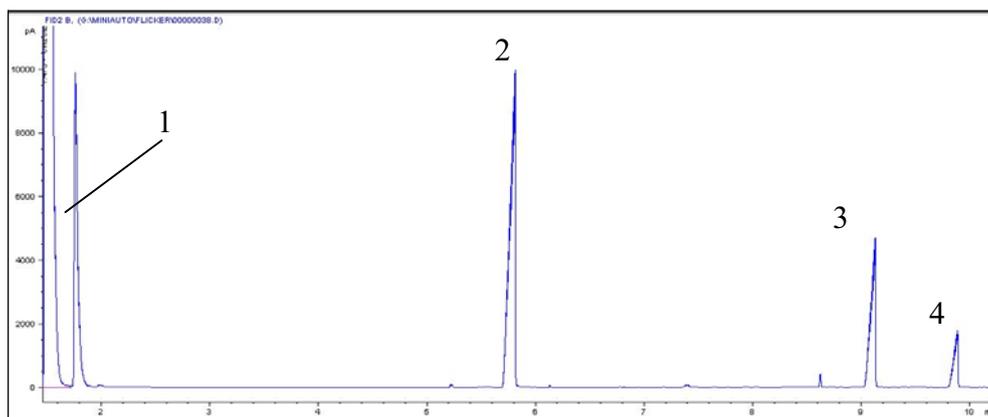


Abb. 84: Beispiel eines GC Spektrums. 1 – PhCCH; 2 – Hexadekan; 3 – 1,2,4,-TPB; 4 – 1,3,5,-TPB (Versuch bei 400°C. S/K 30 mol/mol. 2h)

Gas Chromatographie Massenspektrum

3

4

Säule: HP-5 Agilent, Länge 25 m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm.

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Programm: Injektortemp. 280°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 80°C, Initialzeit 2 min, Heizrate 10°C/min, Endtemp. 280°C, Endzeit 15 min.

Beispiel eines Spektrums

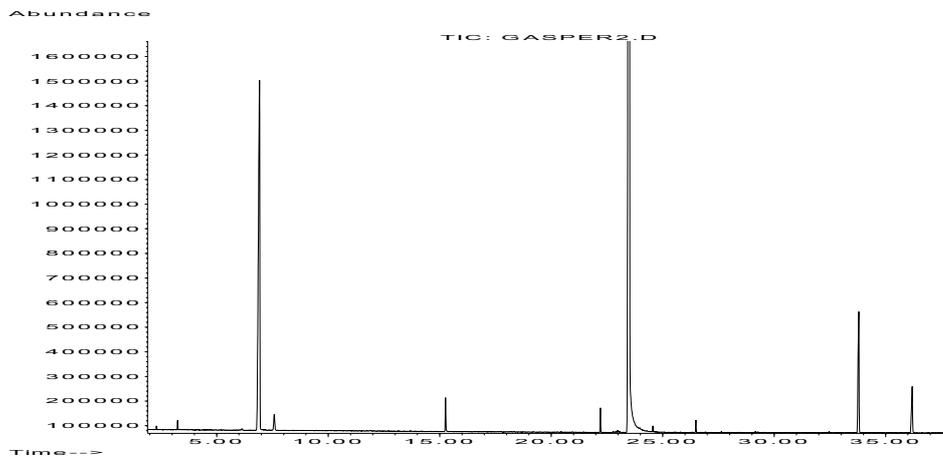


Abb. 85: Versuch bei 200°C, Dauer 2h

Identifizierte Substanzen:

Substanz	Ret. – Zeit [min]	m+z [%]
Phenylacetylen	6.92	102 (100) (M ⁺); 76 (27) (M ⁺ -C ₂ H ₂)
Acetophenon	15.24	120 (4) (M ⁺); 105 (16) (C ₆ H ₅ CO ⁺); 77 (16) (C ₆ H ₅ ⁺); 51 (5) (C ₄ H ₃ ⁺); 43 (3) (CH ₃ CO ⁺); 28 (100)(CO ⁺)
Hexadekan (Standard)	23.47	226 (1) (M ⁺); 197(1) (C ₁₄ H ₂₉ ⁺); 183 (1) (C ₁₃ H ₂₇ ⁺); 169 (1) (C ₁₂ H ₂₅ ⁺); 155 (1) (C ₁₁ H ₂₃ ⁺); 141 (1) (C ₁₀ H ₂₁ ⁺); 127 (2) (C ₉ H ₁₉ ⁺); 113 (4) (C ₈ H ₁₇ ⁺); 99 (9) (C ₇ H ₁₅ ⁺); 85 (39) (C ₆ H ₁₃ ⁺); 71 (65) (C ₅ H ₁₁ ⁺); 57 (100) (C ₄ H ₉ ⁺); 43 (70) (C ₃ H ₇ ⁺); 41 (33) (C ₃ H ₅ ⁺); 29 (15) (C ₂ H ₅ ⁺)
1,2,4 - Triphenylbenzol	33.74	306 (100) (M ⁺); 228 (35) (M ⁺ -C ₆ H ₆); 77 (7) (C ₆ H ₅ ⁺); 51 (4) (C ₄ H ₃ ⁺)
1,3,5 - Triphenylbenzol	36.19	306 (100) (M ⁺); 228 (13) (M ⁺ -C ₆ H ₆); 153 (18) (M ₂ ⁺); 77 (8) (C ₆ H ₅ ⁺)

8.2. scCO₂ Versuche in der Sichtzelle

Gas Chromatographie

GC – Modell: Hewlett – Packard 6890

Säule: Model XTI-5 (5% Diphenyl, 95% Dimethyl); Länge 30m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm. Geeignet für Wasser - Kohlenstoffgemische

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Methode: Wasser2.D

Programm: Injektortemp. 250°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 120°C, Initialzeit 3 min, Heizrate 35°C/min, Endtemp. 300°C, Endzeit 2.5 min.

Beispiel eines Spektrums:

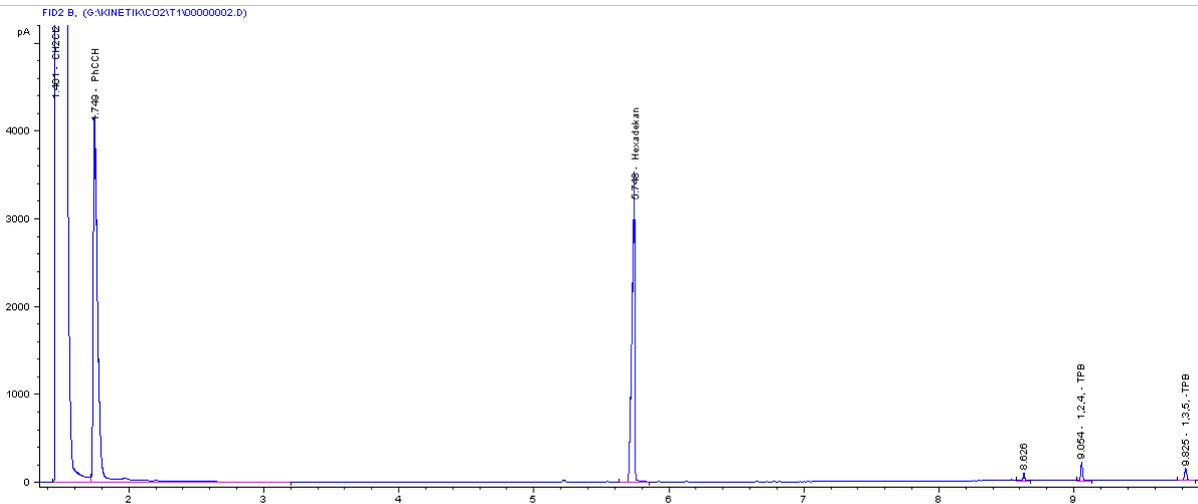
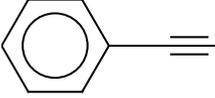
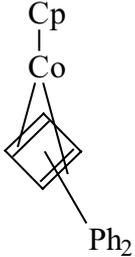
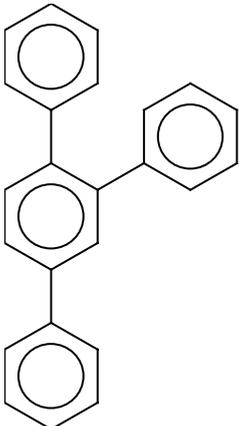
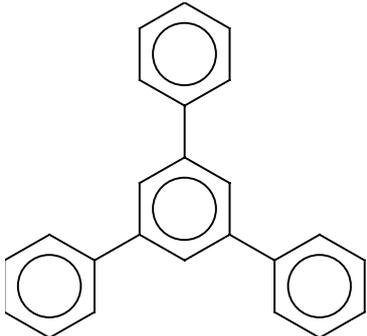


Abb. 86: Versuch T1: 90°C, 380 bar

Identifizierte Substanzen:

Substanz	Formel	Ret. Zeit min
Dichlormethan	CH_2Cl_2	1.40
Phenylacetylen		1.75
Hexadekan (Standard)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	5.75
[CpCo(cyclobutadien)(Ph) ₂]		8.62
1,2,4-Triphenylbenzol		9.05
1,3,5-Triphenylbenzol		9.82

Gas Chromatographie Massenspektrum

Säule: HP-5 Agilent, Länge 25 m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm.

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Methode: CERNYMAN.D

GC-MS Model: Hewlett Packard GCD 1800

Programm: Injektortemp. 280°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 80°C, Initialzeit 2 min, Heizrate 10°C/min, Endtemp. 280°C, Endzeit 15 min.

Beispiel eines Spektrums

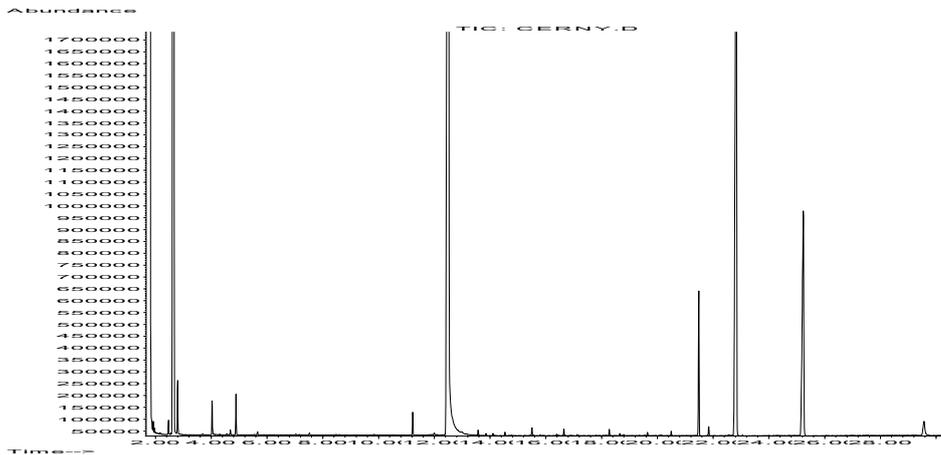


Abb. 87: Versuch T1: 90°C, S/K 30, 380 bar

Identifizierte Substanzen, Versuch T1: 90°C, S/K 30, 380 bar:

Substanz	Ret. – Zeit [min]	m+/z [%]
Toluol	1.76	92 (63) (M ⁺); 91 (C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺); 77 (1) (C ₆ H ₅ ⁺); 65 (18) (C ₅ H ₅ ⁺)
Phenylacetylen	6.92	102 (100) (M ⁺); 76 (22) (M ⁺ - C ₂ H ₂)
CpCo(CO) ₂	4.88	180 (28) (M ⁺); 152 (25) (CpCoCO ⁺); 124 (100) (CpCo ⁺); 59 (33) (Co ⁺); 28 (38) (CO ⁺)
Hexadekan	12.44	226 (3) (M ⁺); 197(1) (C ₁₄ H ₂₉ ⁺); 183 (1) (C ₁₃ H ₂₇ ⁺); 169 (1) (C ₁₂ H ₂₅ ⁺); 155 (1) (C ₁₁ H ₂₃ ⁺); 141 (2) (C ₁₀ H ₂₁ ⁺); 127 (3) (C ₉ H ₁₉ ⁺); 113 (5) (C ₈ H ₁₇ ⁺); 99 (11) (C ₇ H ₁₅ ⁺); 85 (45) (C ₆ H ₁₃ ⁺); 71 (67)

		(C ₅ H ₁₁ ⁺); 57 (100) (C ₄ H ₉ ⁺); 43 (70) (C ₃ H ₇ ⁺); 41 (38) (C ₃ H ₅ ⁺); 29 (16) (C ₂ H ₅ ⁺)
CpCo(Cyclobutadien)(Ph) ₂	21.48	328 (100) (M ⁺); 226 (34) (M ⁺ -PhCCH); 124 (68) (CpCo ⁺); 59 (13) (Co ⁺)
1,2,4 - Triphenylbenzol	22.80	306 (100) (M ⁺); 228 (13) (M ⁺ -C ₆ H ₆); 77 (3) (C ₆ H ₅ ⁺); 51 (2) (C ₄ H ₃ ⁺)
1,3,5 - Triphenylbenzol	25.22	306 (100) (M ⁺); 228 (8) (M ⁺ -C ₆ H ₆); 153 (5) (M ²⁺); 77 (2) (C ₆ H ₅ ⁺)
CpCo(Cyclopentadienon)(Ph) ₂	29.56	356 (100) (M ⁺); 328 (22) (M ⁺ -CO); 226 (M ⁺ -PhCCHCO); 124 (98) (CpCo ⁺); 102 (24)(PhCCH); 59 (39) (Co ⁺)

8.3. SCW Versuche in der Sichtzelle

Gas Chromatographie

GC – Modell: Hewlett – Packard 6890

Säule: Model XTI-5 (5% Diphenyl, 95% Dimethyl); Länge 30m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm. Geeignet für Wasser - Kohlenstoffgemische

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Methode: Wasser3.D

Programm: Injektortemp. 250°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 120°C, Initialzeit 0 min, Heizrate I 5°C/min., Heizrate II 35°C/min, Endtemp. 300°C, Endzeit 2.5 min.

Beispiel eines Spektrums

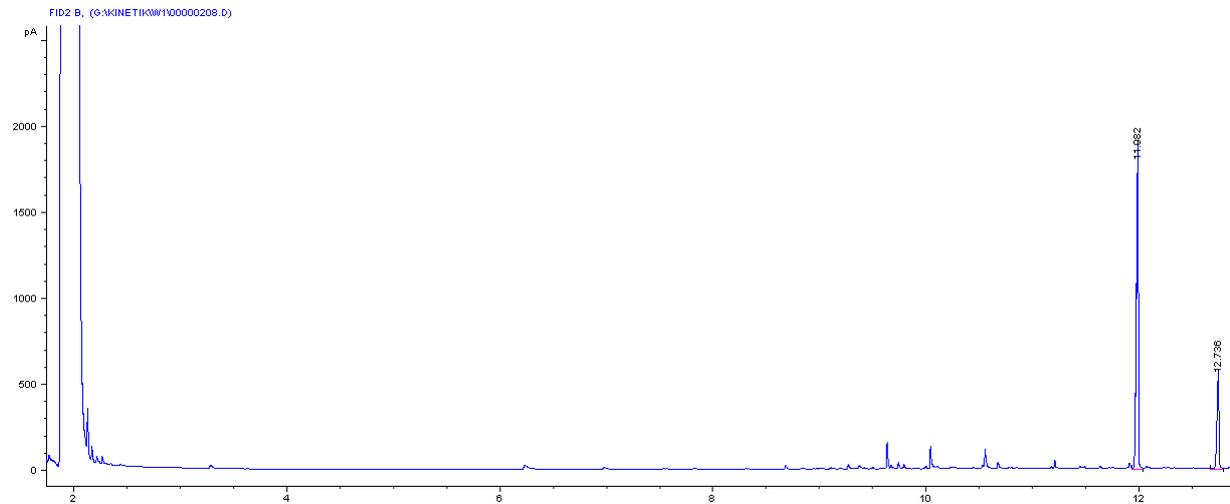
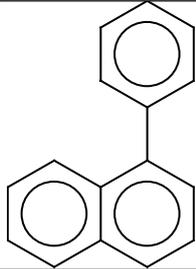
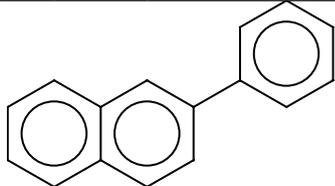
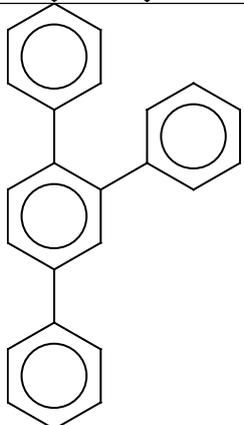
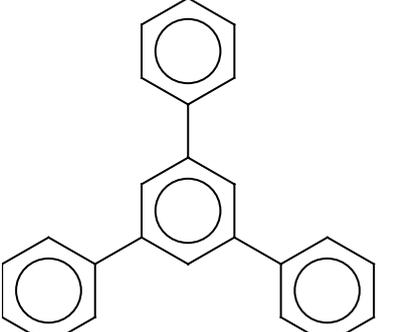


Abb. 88: Versuch w1, Probe 1; 400°C, 400 bar

Identifizierte Substanzen:

Substanz	Formel	Ret.-Zeit
Dioxan	$C_4H_8O_2$	2.0
1-Phenylnaphtalin		9.65
2-Phenylnaphtalin		10.05
1,2,4-Triphenylbenzol		11.08

1,3,5-Triphenylbenzol		12.73
-----------------------	---	-------

Gas Chromatographie Massenspektrum

Säule: HP-5 Agilent, Länge 25 m, Dicke 250 µm, Filmdicke 0.25 µm.

Gase: Wasserstoff 6.0, synthetische Luft 20% Sauerstoff 80% Stickstoff, Trägergas: Helium 6.0

Hersteller: Messer, Deutschland

Methode: CERNYMAN.D

GC-MS Model: Hewlett Packard GCD 1800

Programm: Injektortemp. 280°C, Detektortemp. 280°C, Initialtemp. 80°C, Initialzeit 2 min, Heizrate 10°C/min, Endtemp. 280°C, Endzeit 15 min.

Beispiel eines Spektrums

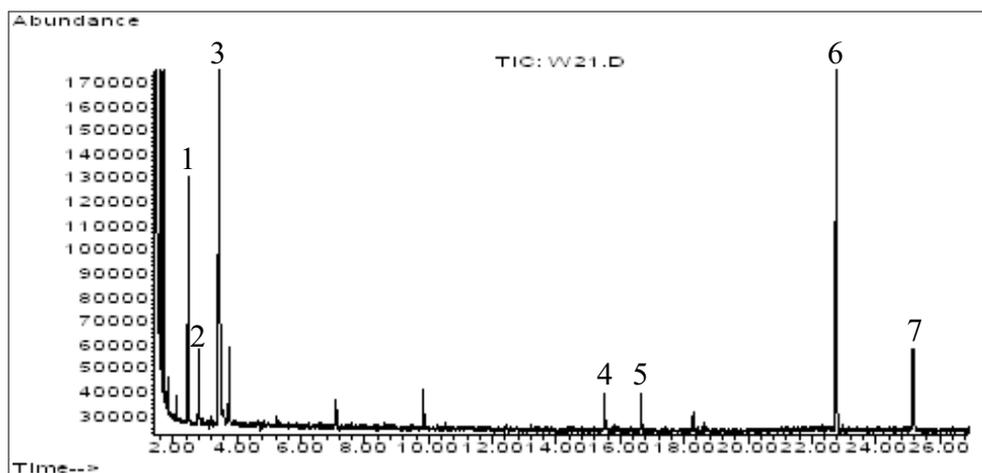


Abb. 89: Beispiel eines GC-MS Spektrums (w2. probe 1). Es wurden folgende Verbindungen identifiziert: 1. Ethylbenzol. 2. Oxetan. 3. 1,1-Oxy – bis (2-methoxy)ethan. 4. 1-Phenyl-naphthalin. 5. 2-Phenyl-naphthalin. 6. 1,2,4-TPB. 7. 1,3,5-TPB

Versuch w2, Probe 1: 90°C, S/K 30, 380 bar

Substanz	Ret. – Zeit [min]	m+/z [%]
1,4 - Dioxan	1.43	88 (51) (M^+); (58) ($C_3H_6O^+$); 28 (100) ($C_2H_4^+$)
Ethylbenzol	2.46	106 (33) (M^+); 91 (100) ($C_6H_5CH_2^+$); 77 (7) (C_6H_6); 77 (8) ($C_6H_5^+$)
Oxetan	2.78	58 (17) (M^+); 32 (23) ($C_2H_6^+$); 28 (100) ($C_2H_4^+$)
1,1-Oxy-bis(2-methoxy)ethan	3.44	89 (20) (M^+); 59 ($C_3H_7O^+$); 29 (28) ($C_2H_5^+$)
1-Phenylnaphtalin	15.50	204 (100) (M^+); 101 (33) (?); 76 (6) ($C_6H_4^{2+}$);
2-Phenylnaphtalin	16.65	204 (100) (M^+); 101 (11) (?); 76 (5) ($C_6H_4^{2+}$);
1,2,4 - Triphenylbenzol	22.75	306 (100) (M^+); 228 (13) ($M^+ - C_6H_6$); 77 (3) ($C_6H_5^+$); 51 (1) ($C_4H_3^+$)
1,3,5 - Triphenylbenzol	25.15	306 (100) (M^+); 228 (1) ($M^+ - C_6H_6$); 153 (1) (M^{2+}); 77 (9) ($C_6H_5^+$)

9. Anhang III

9.1. Matlab Auswertung zu Stoffstromanalyse, Reaktionsraten, Zeitkonstanten und Aktivierungsenergie

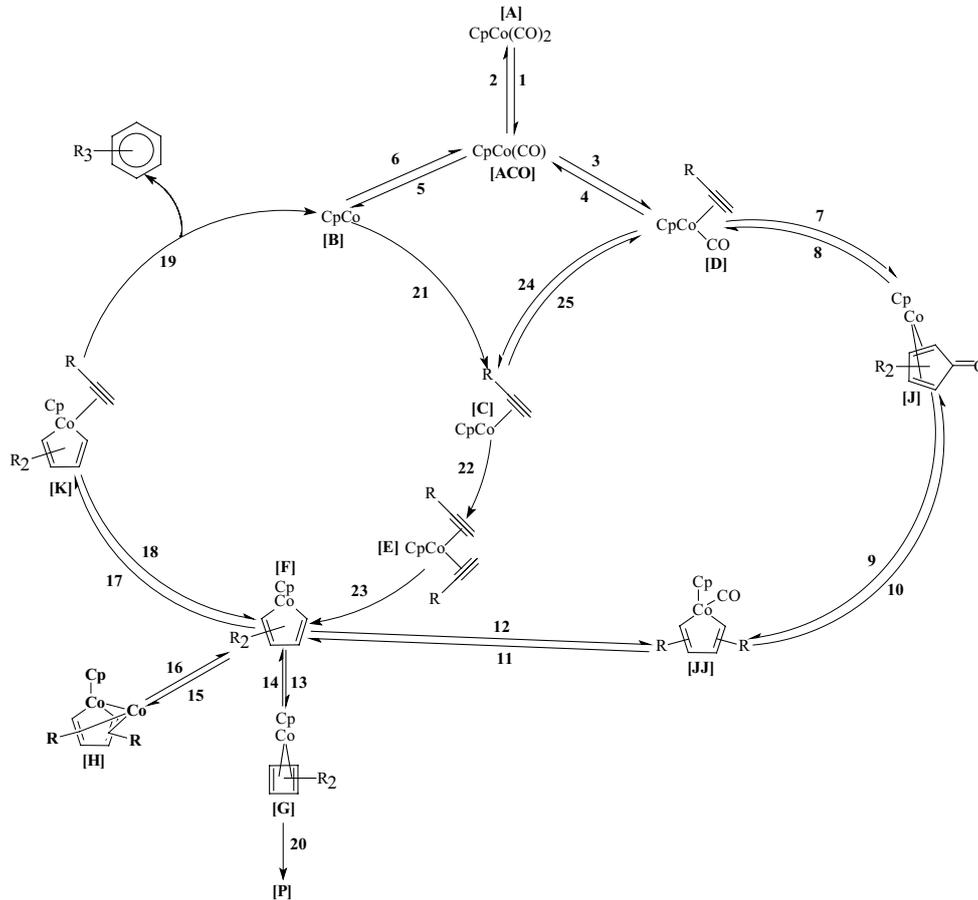


Abb. 90: Das Modell

Kinetische Ansätze für das mathematische Modell

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[ACO][CO]$$

$$\frac{d[ACO]}{dt} = k_1[A] - k_2[ACO][CO] - k_3[ACO][PE] + k_4[D] - k_5[ACO] + k_6[B][CO]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{19}[K] + k_5[ACO] - k_6[B][CO] - k_{21}[B][PE]$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_{21}[B][PE] + k_{24}[D] - k_{22}[C][PE] - k_{25}[C][CO]$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = k_1[A] - k_2[CO][ACO] + k_5[ACO] - k_6[B][CO] + k_{11}[JJ] - k_{12}[F][CO] + k_{24}[D] - k_{12}[F][CO]$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_{25}[C][CO] + k_3[ACO][PE] + k_8[J] - k_{24}[D] - k_7[D][PE] - k_4[D]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_{22}[C][PE] - k_{23}[E]$$

$$\frac{d[F]}{dt} = k_{23}[E] + k_{11}[JJ] + k_{14}[G] + k_{16}[H] + k_{18}[K] - k_{12}[F][CO] - k_{13}[F] - k_{15}[F] - k_{17}[F][PE]$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_{13}[F] - k_{14}[G] - k_{20}[G]$$

$$\frac{d[H]}{dt} = k_{15}[F] - k_{16}[H]$$

$$\frac{d[J]}{dt} = k_7[D][PE] + k_{10}[JJ] - k_8[J] - k_9[J]$$

$$\frac{d[JJ]}{dt} = k_9[J] + k_{12}[F][CO] - k_{10}[JJ] - k_{11}[JJ]$$

$$\frac{d[K]}{dt} = k_{17}[F][PE] - k_{18}[K] - k_{19}[K]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{20}[G]$$

$$\frac{d[PE]}{dt} = -k_3[PE][ACO] + k_4[D] - k_7[PE][D] + k_8[J] - k_{17}[PE][F] + k_{18}[K] - k_{21}[B][PE] - k_{22}[C][PE]$$

mit PE: Phenylacetylen

$$\frac{d[TPB]}{dt} = k_{19}[K]$$

9.2. Einbezogene Daten zur Berechnung mit dem Modell

Versuche und ihre Rahmenbedingungen, die zur Kinetikbestimmung einbezogen wurden

Versuch	S/K	p, bar	T, °C	PhCCH			CO	
				Menge, ml	mmol	c, mol/dm ³	p,bar	c, mol/dm ³
T1	30	380	90	0.5	4.90	0.163		
T5	10	380	150	0.5	4.90	0.163		
T6	10	380	130	0.5	4.90	0.163		
T7	10	380	170	0.5	4.90	0.163		
T8	100	380	130	0.5	4.90	0.163		
T9	100	380	150	0.5	4.90	0.163		
T10	100	380	170	0.5	4.90	0.163		
T16	15	380	150	0.5	4.90	0.163	10	0.284

Daten aus der Stoffstromanalyse berechnet nach dem Modell

Versuch T1 bei 90°C, S/K 30 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.00517323	$1.3256 \cdot 10^{-10}$	$3.1215 \cdot 10^{-40}$	0.00030861	0.00548949
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$6.3216 \cdot 10^{-37}$	0.00025422	$1.8167 \cdot 10^{-7}$	$4.4344 \cdot 10^{-8}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.00399409	$4.0197 \cdot 10^{-9}$	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.00411473	0	0.00411472	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.00953974	0.00810879	0.00810881	$3.5325 \cdot 10^{-13}$	0.00143091

Versuch T5 bei 150°C, S/K 10 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.01550947	$8.5376 \cdot 10^{-9}$	$3.9496 \cdot 10^{-34}$	0.06703301	0.08253295
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$3.9698 \cdot 10^{-30}$	0.00198747	$1.0926 \cdot 10^{-5}$	$6.542 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.01283787	0.0001812	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.02939907	0	0.02939896	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.11156594	0.04205561	0.04205562	$7.8156 \cdot 10^{-11}$	0.06951026

Versuch T6 bei 130°C, S/K 10 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.01550947	$4.831 \cdot 10^{-9}$	$8.409 \cdot 10^{-36}$	0.03661948	0.05214296
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$6.5278 \cdot 10^{-32}$	0.00283513	$2.2696 \cdot 10^{-5}$	$5.1993 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.01262034	$2.4433 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.0225144	0	0.02251455	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.07469239	0.03511081	0.03511046	$4.246 \cdot 10^{-11}$	0.03958219

Versuch T7 bei 170°C, S/K 10 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.01550949	$2.6412 \cdot 10^{-8}$	$1.4807 \cdot 10^{-32}$	0.20250779	0.21799435
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$7.2849 \cdot 10^{-28}$	0.00160623	$4.656 \cdot 10^{-5}$	0.00066812	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.02432254	0.01167645	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.04123007	0	0.04122997	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.25797234	0.05387609	0.05387606	$2.373 \cdot 10^{-10}$	0.20409605

Versuch T8 bei 130°C, S/K 100 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.0015482	$1.834 \cdot 10^{-11}$	$4.6431 \cdot 10^{-37}$	0.0004253	0.00197131
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$3.79 \cdot 10^{-34}$	$5.6783 \cdot 10^{-5}$	$6.479 \cdot 10^{-7}$	$1.4843 \cdot 10^{-6}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.00151379	$4.2295 \cdot 10^{-6}$	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.00408252	0	0.00408251	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.00606563	0.00559212	0.00559206	$4.9314 \cdot 10^{-13}$	0.00047349

Versuch T9 bei 150°C, S/K 100 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.0015482	$2.4697 \cdot 10^{-11}$	$1.9528 \cdot 10^{-35}$	0.00081404	0.00235761
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$1.7991 \cdot 10^{-32}$	$4.7689 \cdot 10^{-5}$	$1.3907 \cdot 10^{-6}$	$8.3273 \cdot 10^{-6}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.00165792	0.00013281	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.00652002	0	0.00652	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.00889663	0.00804521	0.00804511	$9.4911 \cdot 10^{-13}$	0.00085141

Versuch T10 bei 170°C, S/K 100 mol/mol

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.0015482	$5.4813 \cdot 10^{-11}$	$8.5287 \cdot 10^{-34}$	0.00290491	0.00444615
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$1.261 \cdot 10^{-30}$	$7.2111 \cdot 10^{-5}$	$2.385 \cdot 10^{-6}$	$3.4225 \cdot 10^{-5}$	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.00376417	0.0022714	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.01836692	0	0.01836693	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.02282699	0.01986004	0.01985969	$3.404 \cdot 10^{-12}$	0.00296687

Versuch T16 bei 150°C, S/K 15 mol/mol, 10 bar CO

Reaktionsnummer im Mechanismusschema	1	2	3	4	5
Stoffstrom, mol/l	0.0103328	$1.8316 \cdot 10^{-7}$	$1.0898 \cdot 10^{-33}$	0.14711002	0.15743641
Reaktionsnummer	6	7	8	9	10
Stoffstrom, mol/l	$3.8019 \cdot 10^{-29}$	0.00759516	0.00014289	0.0008556	0
Reaktionsnummer	11	12	13	14	15
Stoffstrom, mol/l	0	0	0.00301128	0.00014842	0
Reaktionsnummer	16	17	18	19	20
Stoffstrom, mol/l	0	0.01029466	0	0.01029466	0
Reaktionsnummer	21	22	23	24	25
Stoffstrom, mol/l	0.16776175	0.01315753	0.01315752	$1.7152 \cdot 10^{-10}$	0.15460421

9.3. Reaktionsraten nach Modell für die Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen in $scCO_2$

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 10 mol/mol	$dc/dt, \text{mol l}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\ln(-dc/dt)$	$c, \text{mol/l}$	$\ln(c)$
130°C	$-4.6593 \cdot 10^{-4}$	-7.67148247	0.21212715	-1.55056944
	$-2.9215 \cdot 10^{-4}$	-8.1382484	0.14685725	-1.91829422
	$-2.5109 \cdot 10^{-4}$	-8.28969229	0.13053978	-2.03607726
150°C	$-1.7984 \cdot 10^{-3}$	-6.32083566	0.21212715	-1.55056944
	$-9.6757 \cdot 10^{-4}$	-6.94072022	0.13053978	-2.03607726
	$-6.60 \cdot 10^{-4}$	-7.32337693	0.09790484	-2.32375933
170°C	$-6.0985 \cdot 10^{-3}$	-5.09970913	0.21212715	-1.55056944
	$-4.1078 \cdot 10^{-3}$	-5.49487794	0.15501599	-1.864227
	$-3.2823 \cdot 10^{-3}$	-5.71921641	0.13053978	-2.03607726

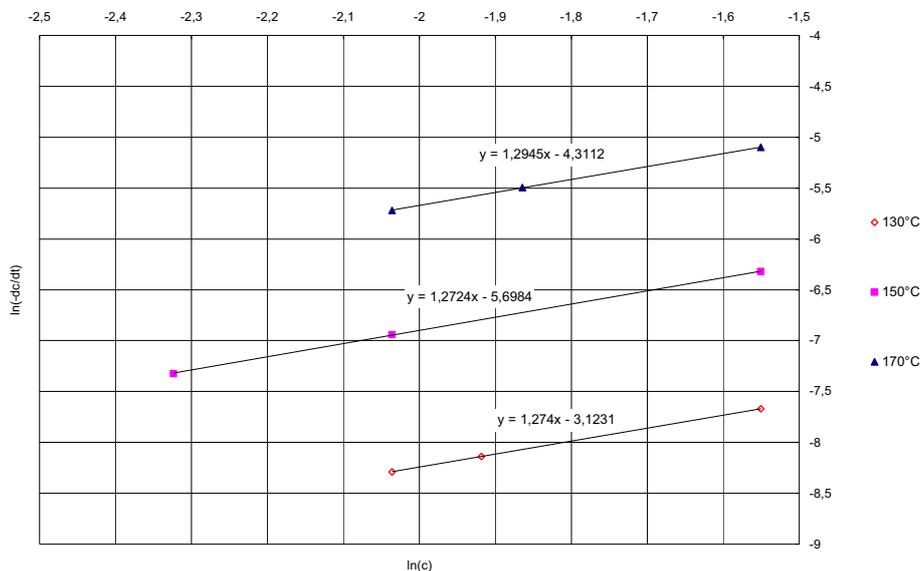


Abb. 91: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt) = f(\ln c)$.

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	c, mol/l	ln c
130°C	-5.9940·10 ⁻⁵	-9.72217337	0.21212715	-1.55056944
	-4.2299·10 ⁻⁵	-10.0707391	0.15501599	-1.864227
	-3.4854·10 ⁻⁵	-10.2643535	0.13053978	-2.03607726
150°C	-2.406·10 ⁻⁴	-8.33221636	0.21212715	-1.55056944
	-1.701·10 ⁻⁴	-8.6786414	0.15501599	-1.864227
	-1.403·10 ⁻⁴	-8.87176093	0.13053978	-2.03607726
170°C	-8.451·10 ⁻⁴	-7.07606079	0.21212715	-1.55056944
	-5.9868·10 ⁻⁴	-7.42077835	0.15501599	-1.864227
	-4.9389·10 ⁻⁴	-7.61319046	0.13053978	-2.03607726

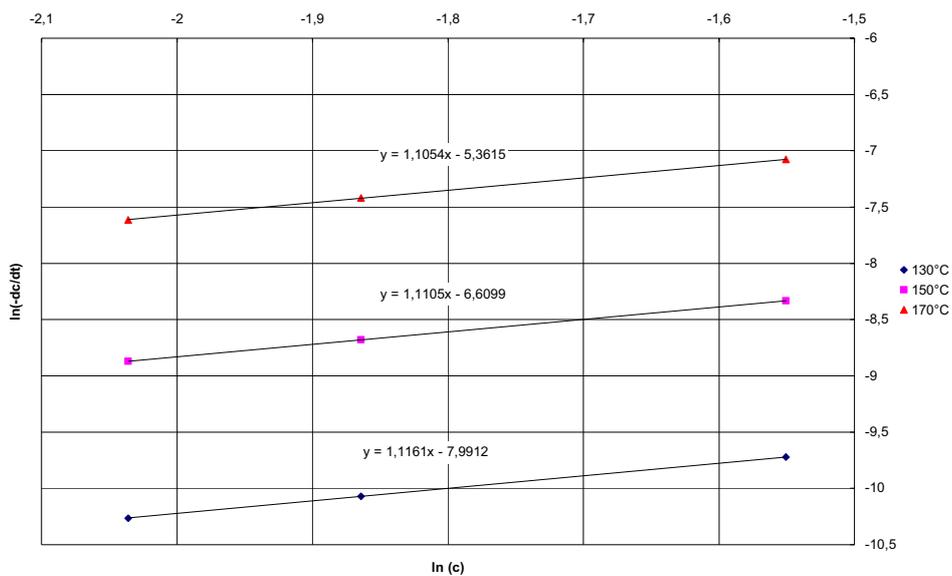


Abb. 92: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln c)$.

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	x, mol/l	ln x
150°C	-1.57 · 10 ⁻³	-6.4564671	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-1.24 · 10 ⁻³	-6.6931260	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-1.08 · 10 ⁻³	-6.8256083	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235
130°C	-4.09 · 10 ⁻⁴	-7.80173145	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-3.21 · 10 ⁻⁴	-8.04358775	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-2.80 · 10 ⁻⁴	-8.17905134	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235
170°C	-5.31 · 10 ⁻³	-5.23831376	2.12127 · 10 ⁻²	-3.85315453
	-4.23 · 10 ⁻³	-5.4660148	1.55016 · 10 ⁻²	-4.16681209
	-3.69 · 10 ⁻³	-5.60203247	1.30540 · 10 ⁻²	-4.33866235

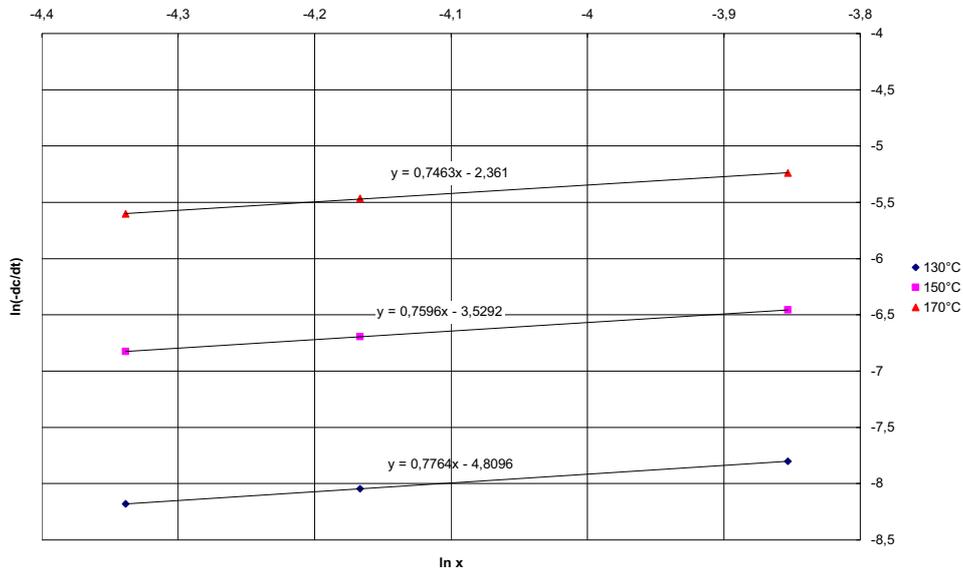


Abb. 93: Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 100:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	x mol/l	ln x
130°C	-5.80 · 10 ⁻⁵	-9.75499855	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	-4.27 · 10 ⁻⁵	-10.0618998	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	-3.75 · 10 ⁻⁵	-10.1908875	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744
150°C	-2.3 · 10 ⁻⁴	-8.37742729	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	-1.7143 · 10 ⁻⁴	-8.67136142	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	-1.4584 · 10 ⁻⁴	-8.83297832	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744
170°C	-8.0672 · 10 ⁻³	-7.12253216	2.12 · 10 ⁻³	-6.15573963
	-6.0401 · 10 ⁻³	-7.41192785	1.55 · 10 ⁻³	-6.46939718
	-5.1395 · 10 ⁻³	-7.5733832	1.31 · 10 ⁻³	-6.64124744

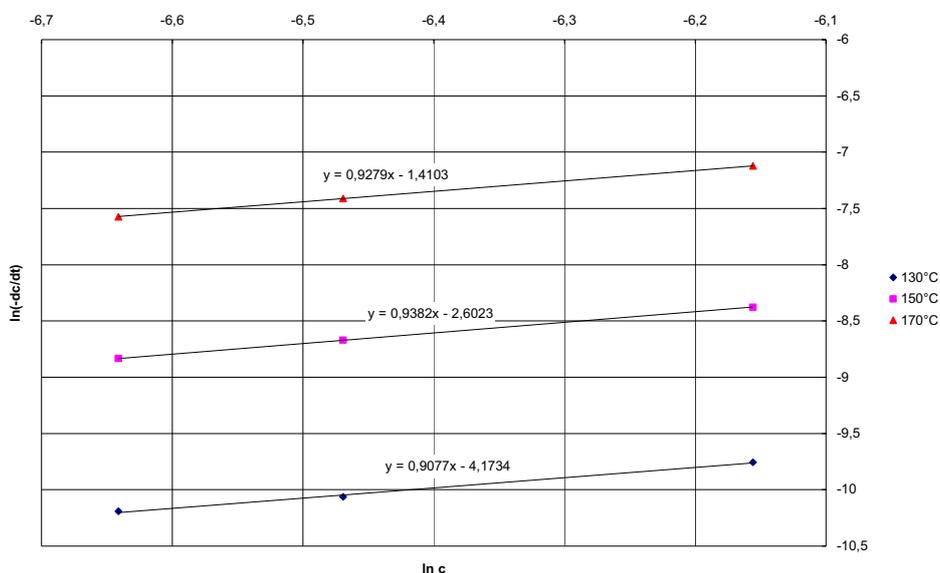


Abb. 94: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$.

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Phenylacetylen

S/K 15:1 mol/mol	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	c mol/l	ln c
150°C	-7.1969 · 10 ⁻⁴	-7.2366864	0.21212715	-1.55056944
	-5.0108 · 10 ⁻⁴	-7.59873977	0.15501599	-1.864227
	-4.1265 · 10 ⁻⁴	-7.79290328	0.13053978	-2.03607726

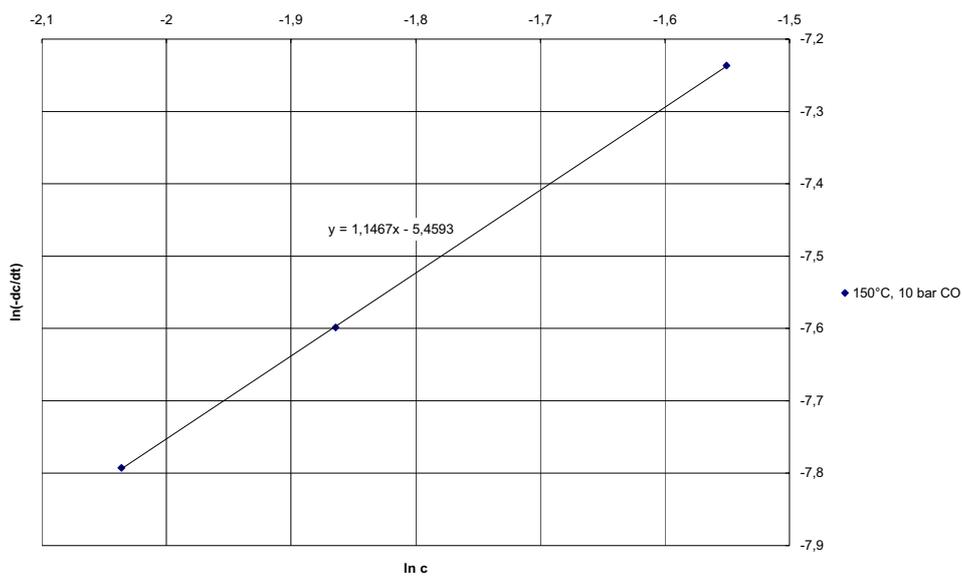


Abb. 95: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln c)$

Die Reaktionsraten in der Abhängigkeit von den Konzentrationen an Katalysator

S/K 15:1 mol/mol	$dc/dt, \text{ mol l}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\ln(-dc/dt)$	x	$\ln x$
10 bar CO	$-6.9217 \cdot 10^{-4}$	-7.27567944	$1.414 \cdot 10^{-2}$	-4.25861964
	$-5.0566 \cdot 10^{-4}$	-7.58965317	$1.033 \cdot 10^{-2}$	-4.5722772
	$-4.2634 \cdot 10^{-4}$	-7.76026918	$8.702 \cdot 10^{-3}$	-4.74412746

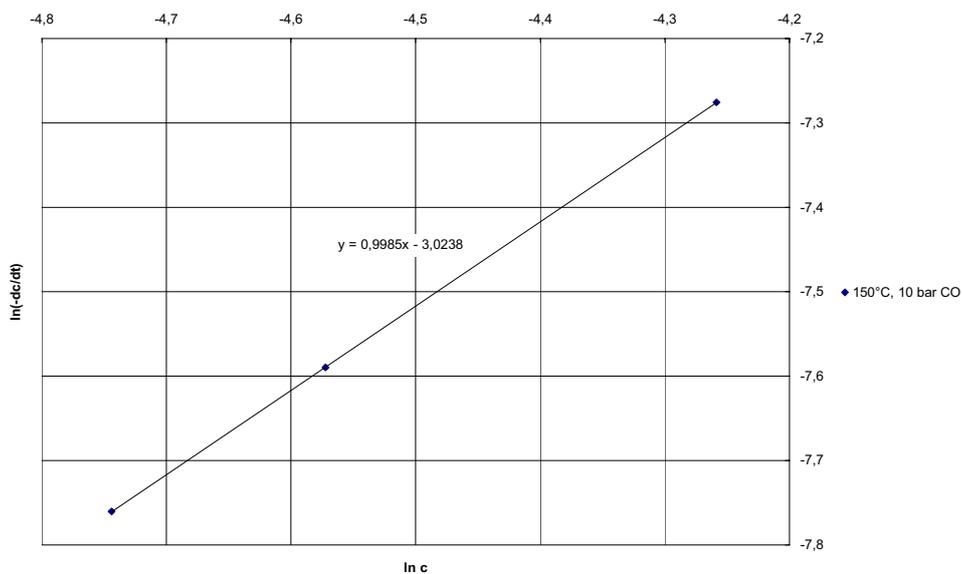


Abb. 96: Graphische Darstellung von $\ln(-dc/dt)=f(\ln x)$

Reaktionsordnung bezüglich Phenylacetylen (m) und CpCo(CO)₂ (n) für die CpCo-katalysierte Cyclotrimerisierung von Phenylacetylen

S/K mol/mol	m	n	Anmerkung
10	1.28	0.76	
100	1.11	0.92	
15	1.14	0.99	Versuch mit CO

Die Reaktionsraten im Temperaturbereich von 130-170°C und Aktivierungsenergien

S/K	dc/dt, mol l ⁻¹ s ⁻¹	ln (-dc/dt)	T, K	1/T · 10 ⁻³	Ea, kJ/mol
1:10 mol/mol	-4.6593 · 10 ⁻⁴	-7.67148247	403	2.48139	95.4
	-1.7984 · 10 ⁻³	-6.32083566	423	2.36407	
	-6.0985 · 10 ⁻³	-5.09970913	443	2.25734	
1:100 mol/mol	-5.9940 · 10 ⁻⁵	-9.72217337	403	2.48139	98.2
	-2.4064 · 10 ⁻⁴	-8.33221636	423	2.36407	
	-8.451 · 10 ⁻⁴	-7.07606079	443	2.25734	

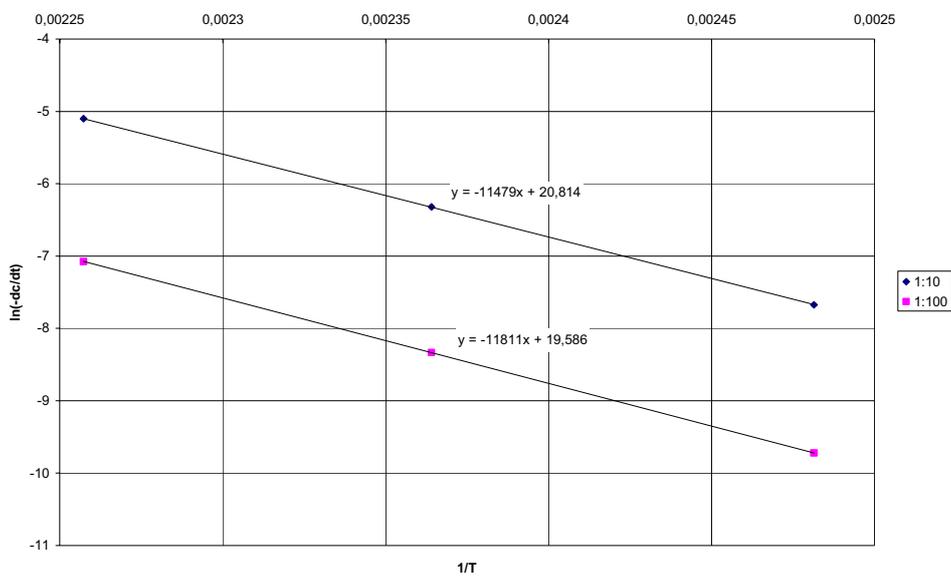


Abb. 97: Arrhenius - Diagramm

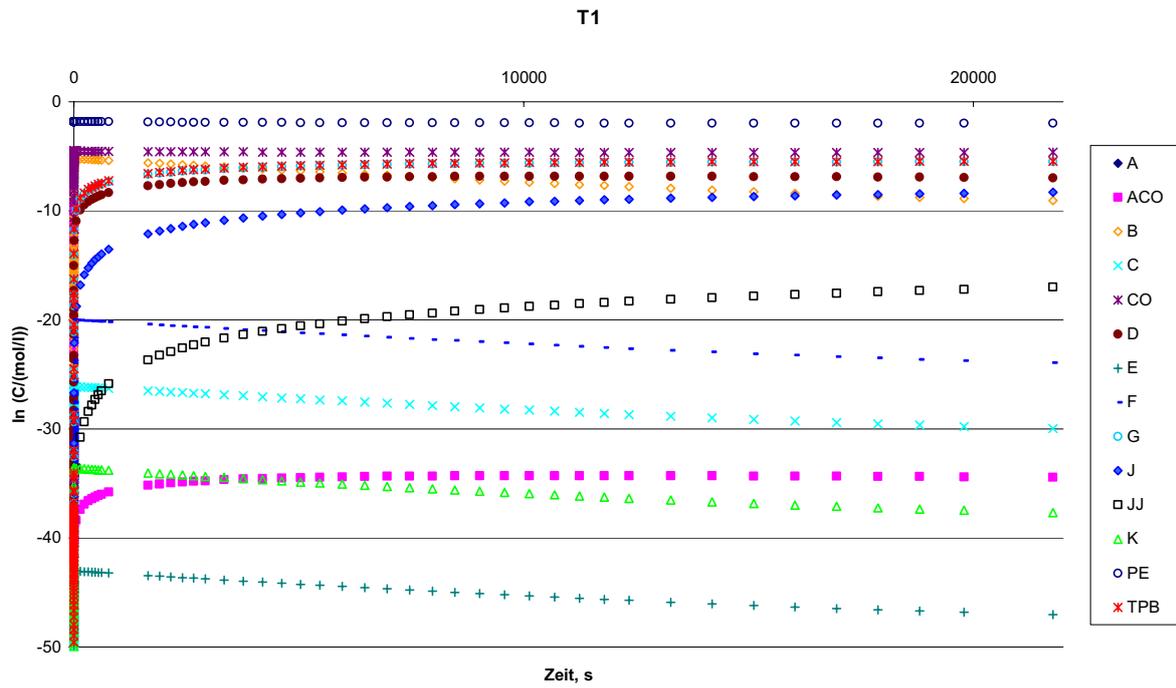


Abb. 98: Konzentrationsverläufe bei T1

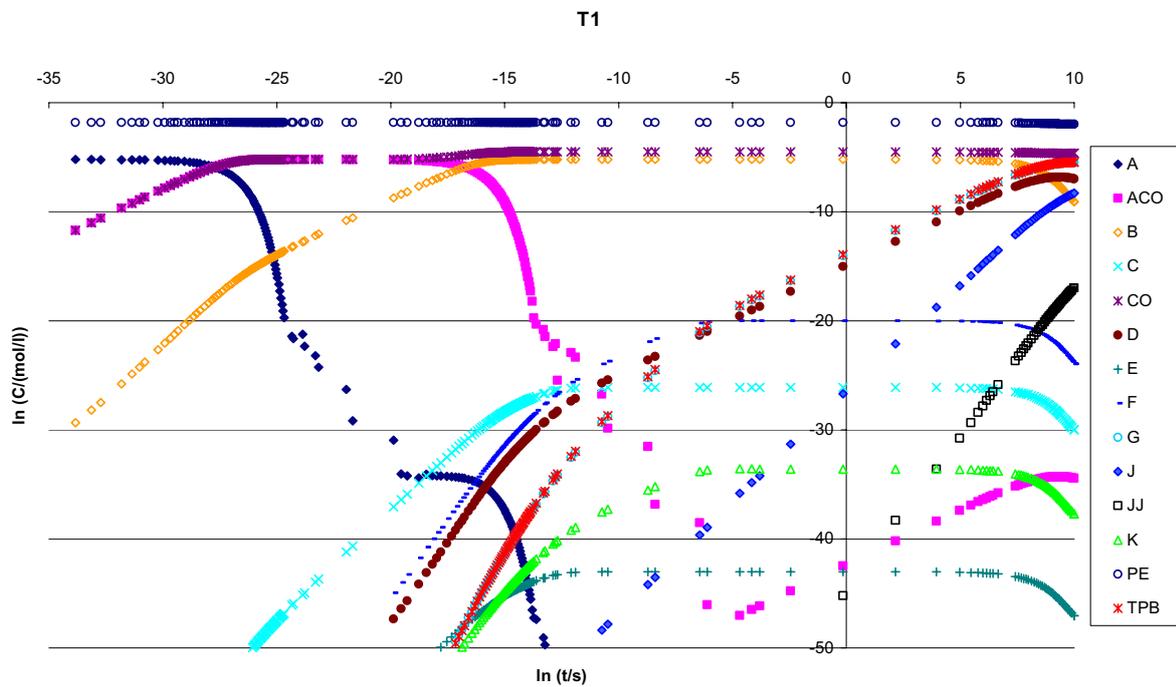


Abb. 99: Konzentrationsverläufe bei T1

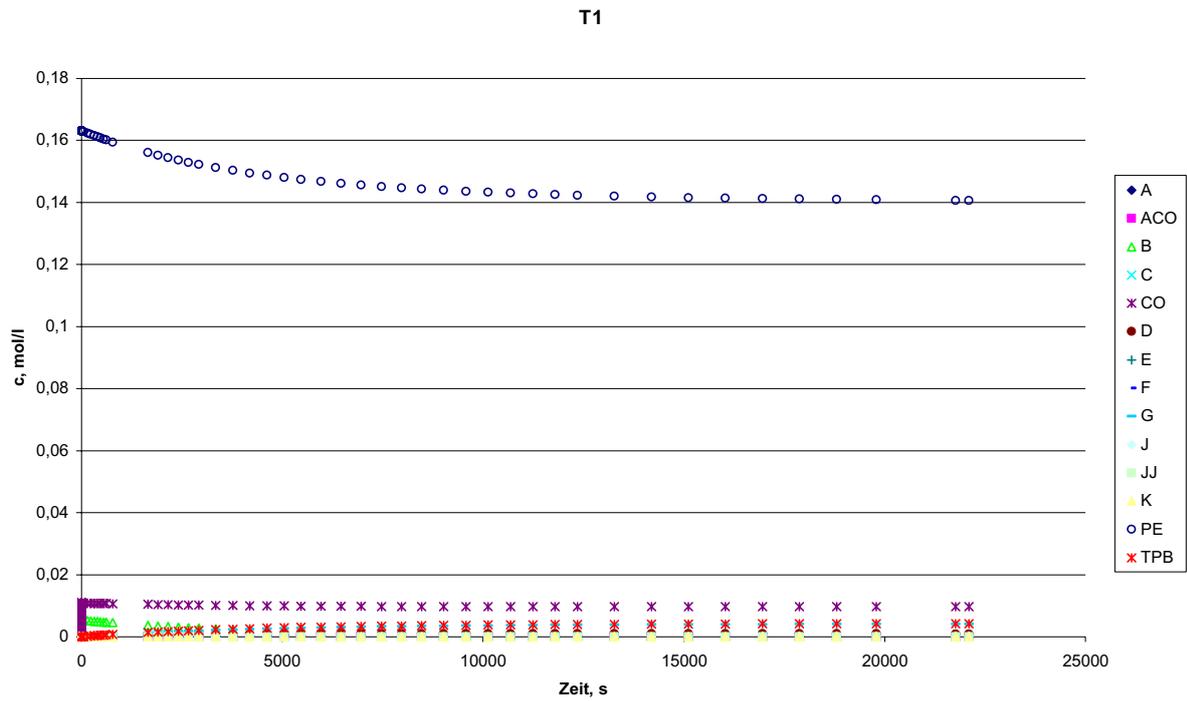


Abb. 100: Konzentrationsverläufe bei T1

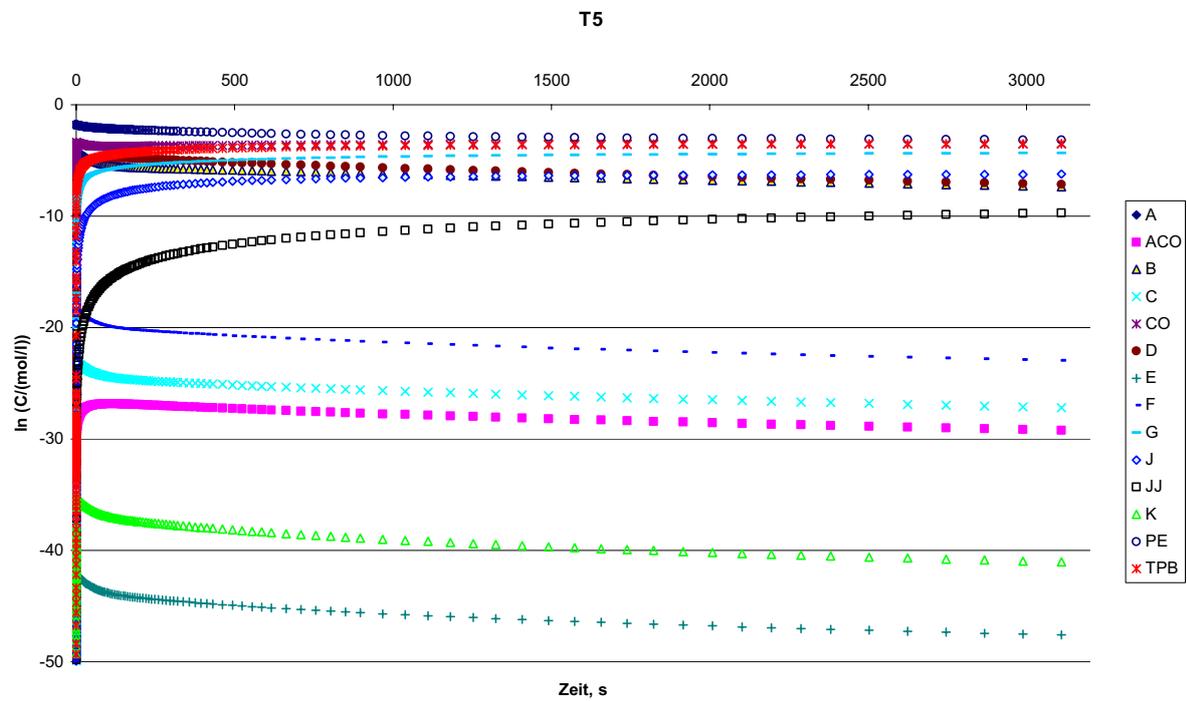


Abb. 101: Konzentrationsverläufe bei T5

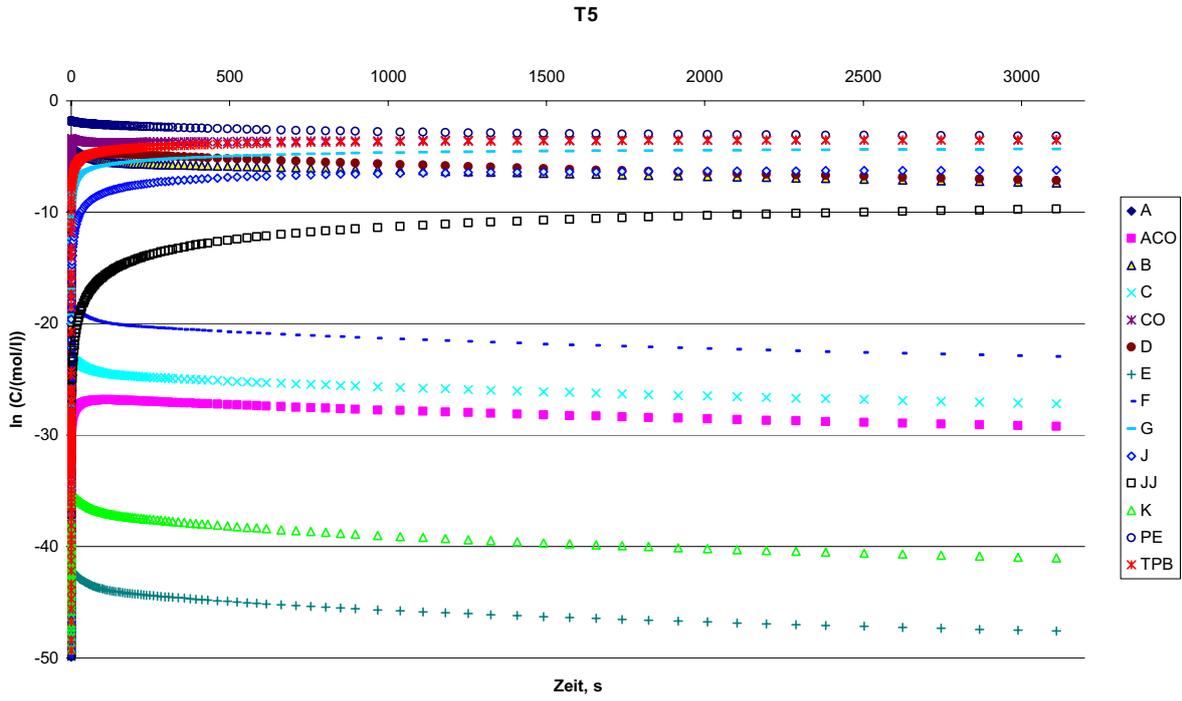


Abb. 102: Konzentrationsverläufe bei T5

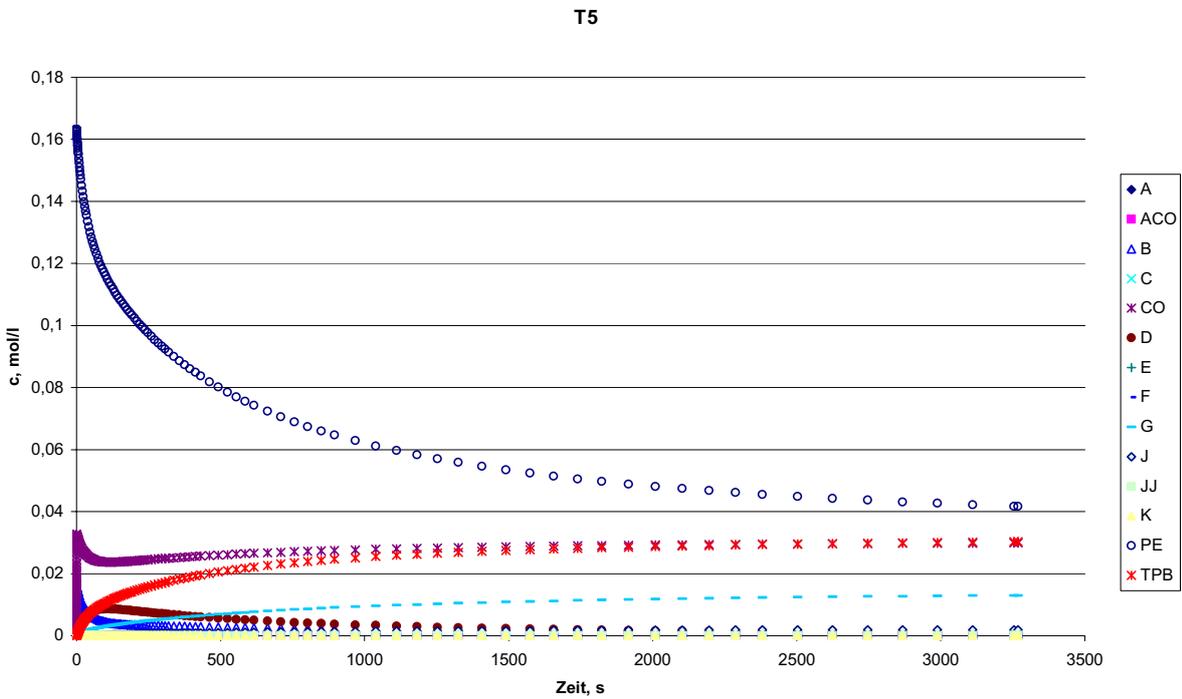


Abb. 103: Konzentrationsverläufe bei T5

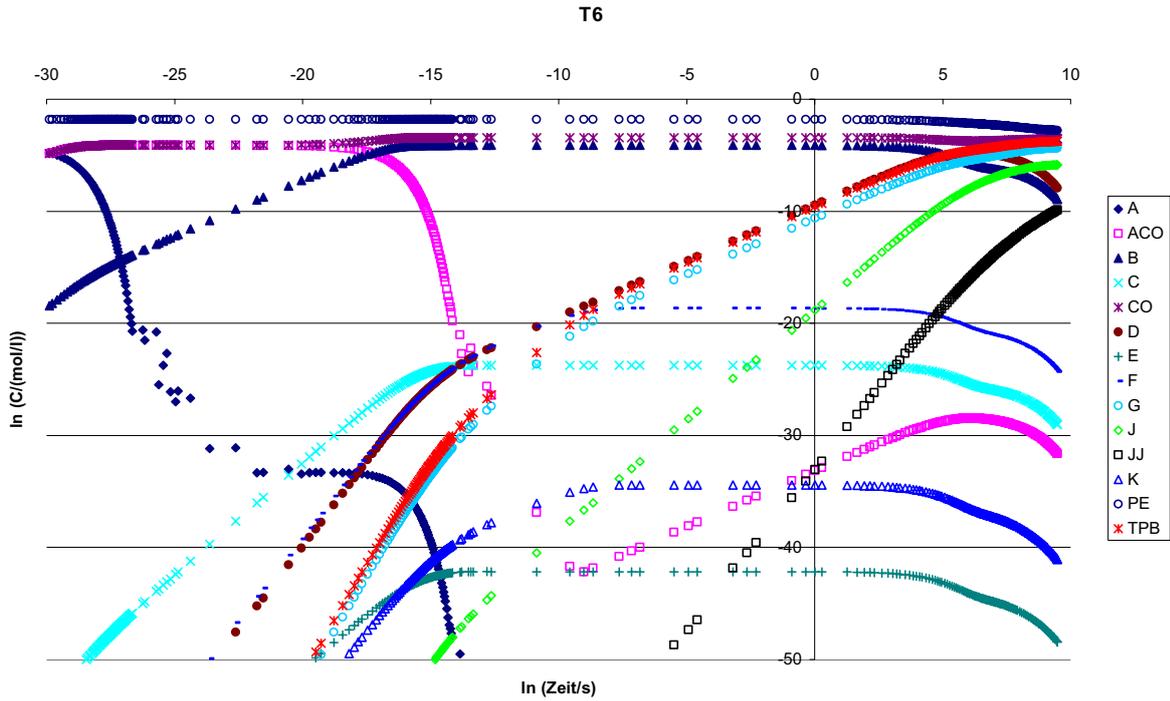


Abb. 104: Konzentrationsverläufe bei T6

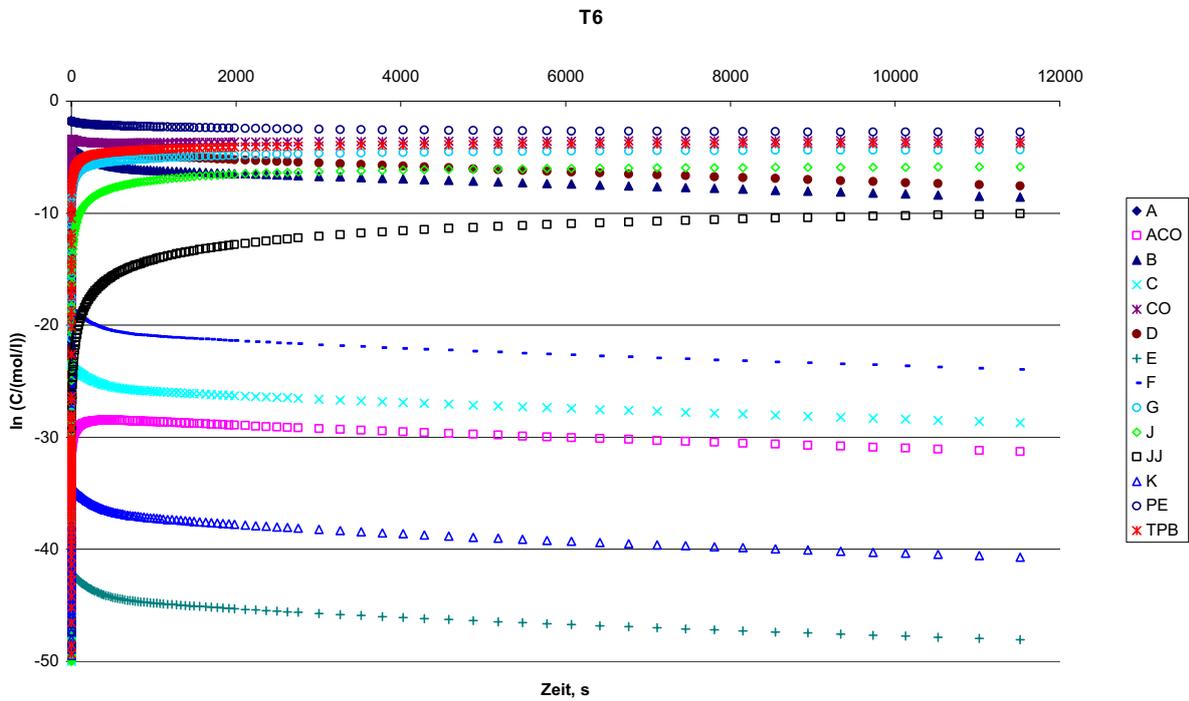


Abb. 105: Konzentrationsverläufe bei T6

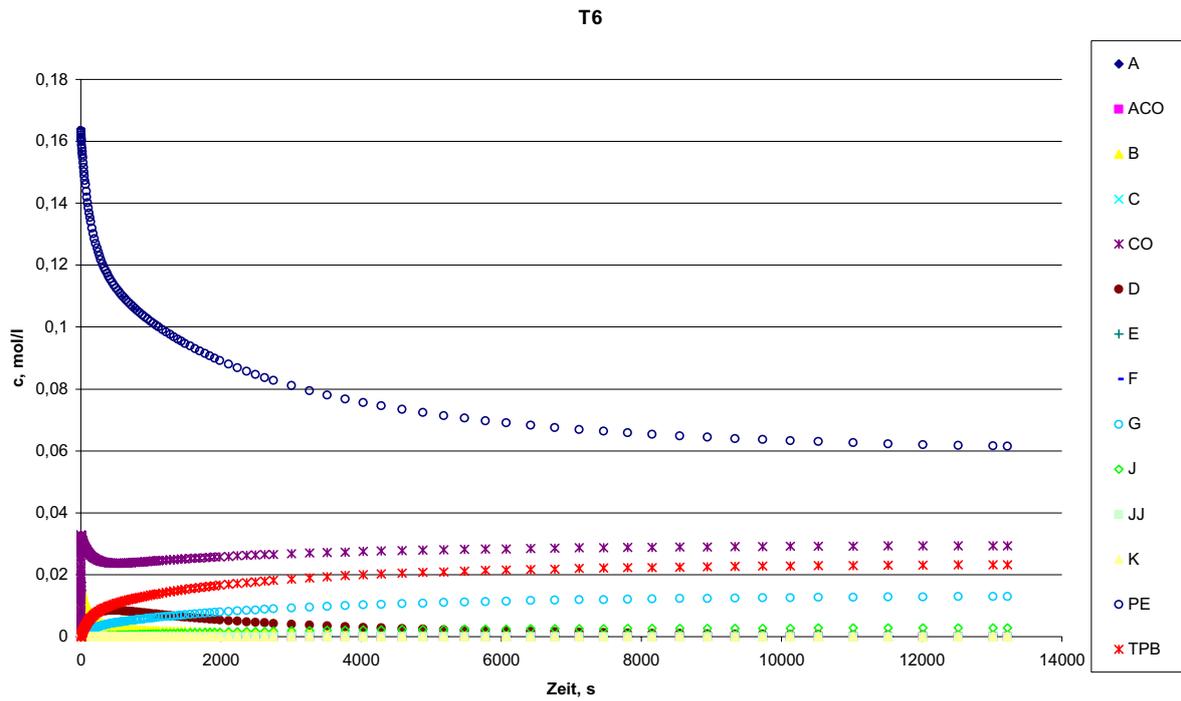


Abb. 106: Konzentrationsverläufe bei T6

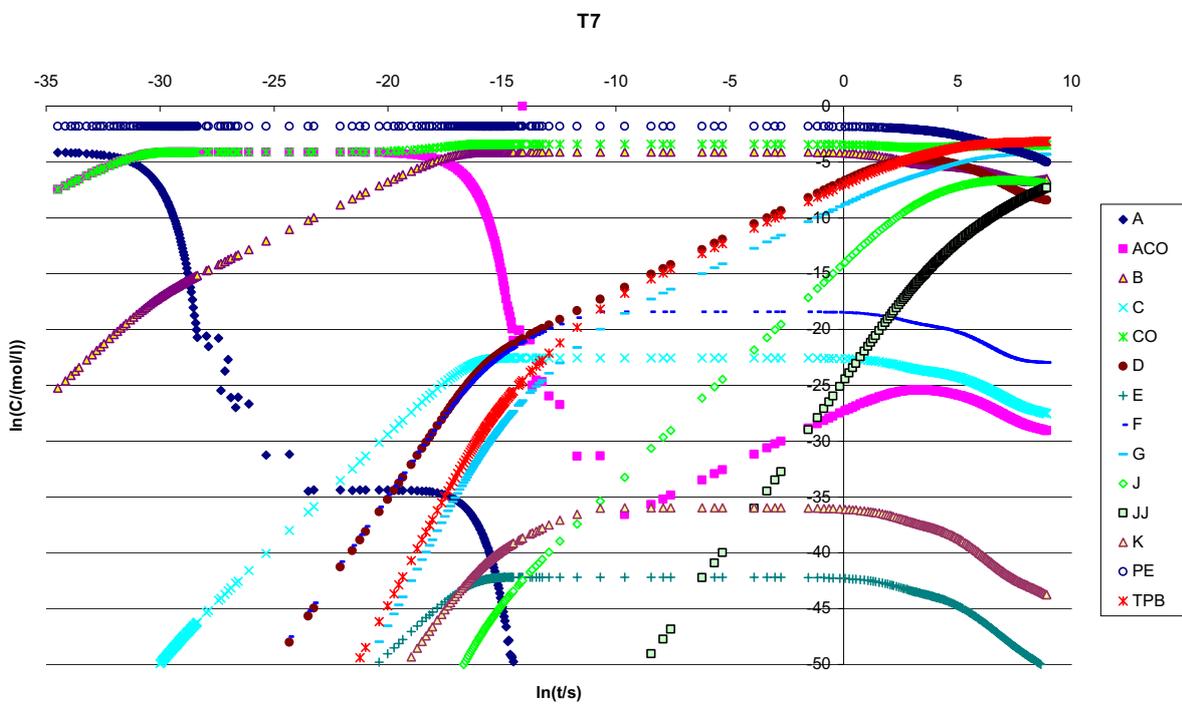


Abb. 107: Konzentrationsverläufe bei T7

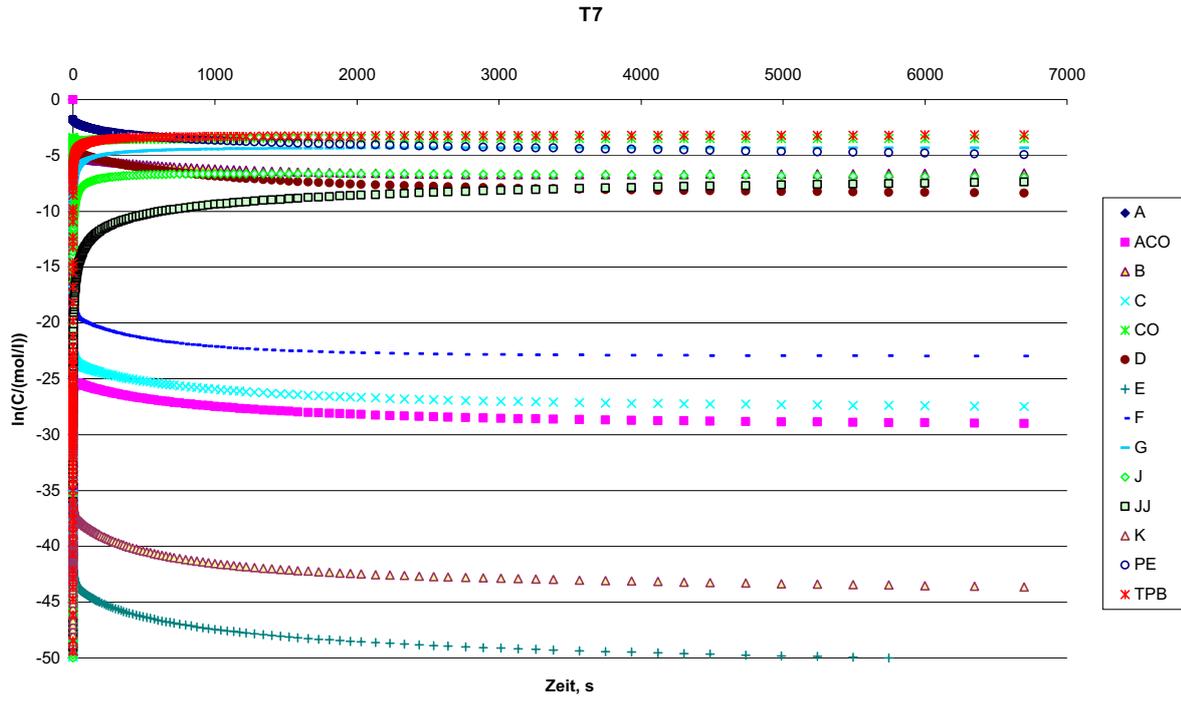


Abb. 108: Konzentrationsverläufe bei T7

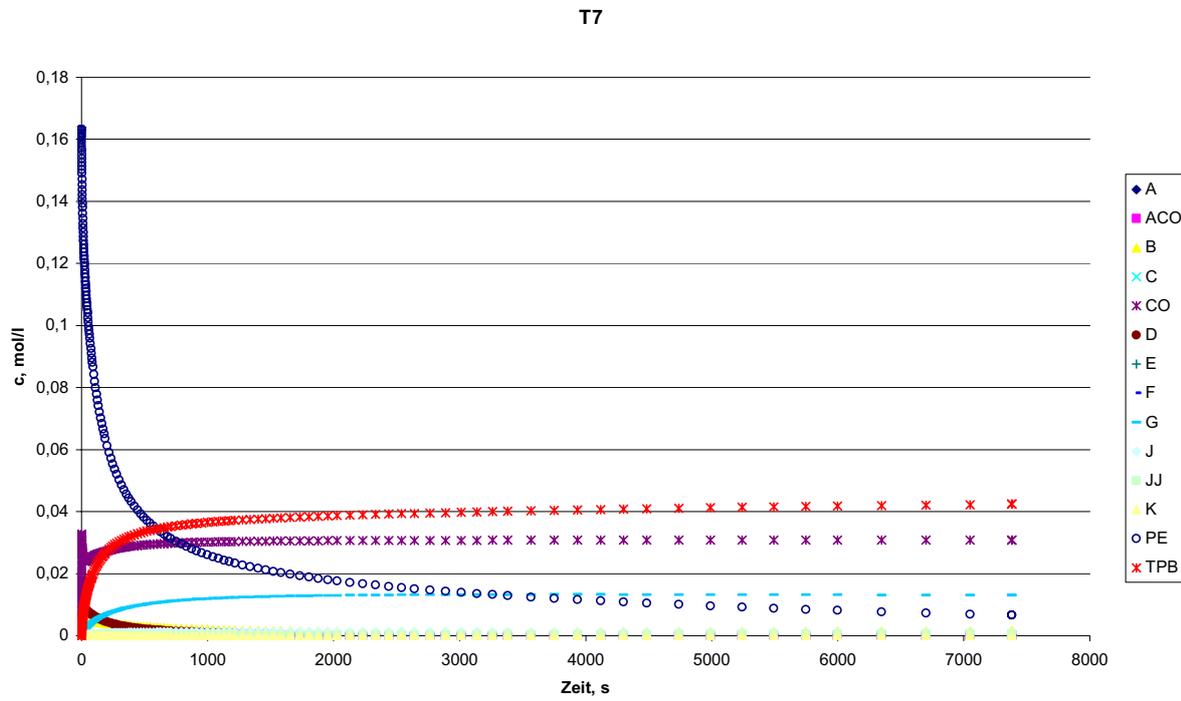


Abb. 109: Konzentrationsverläufe bei T7

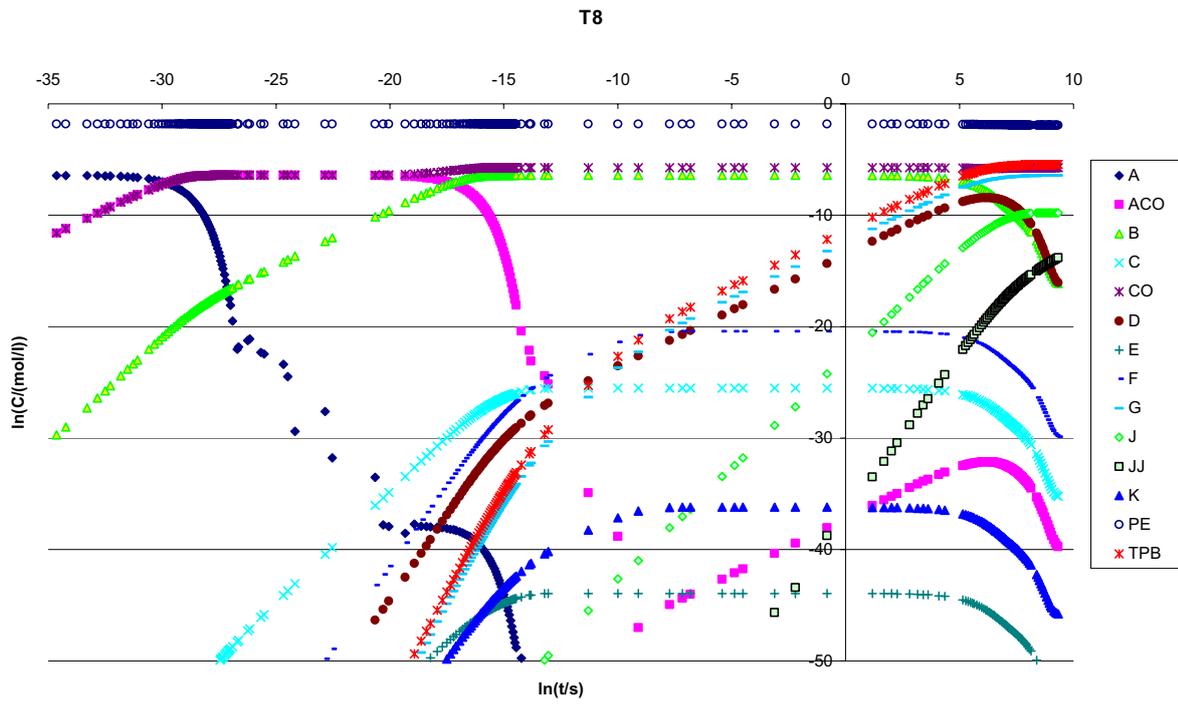


Abb. 110: Konzentrationsverläufe bei T8

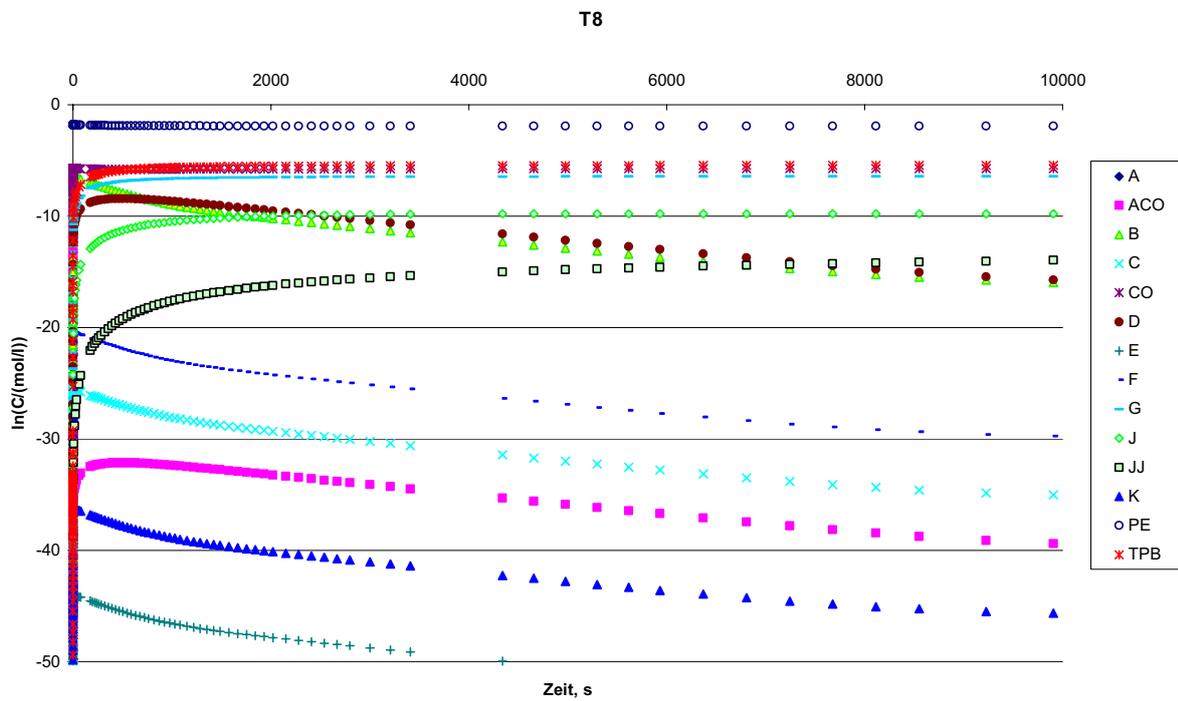


Abb. 111: Konzentrationsverläufe bei T8

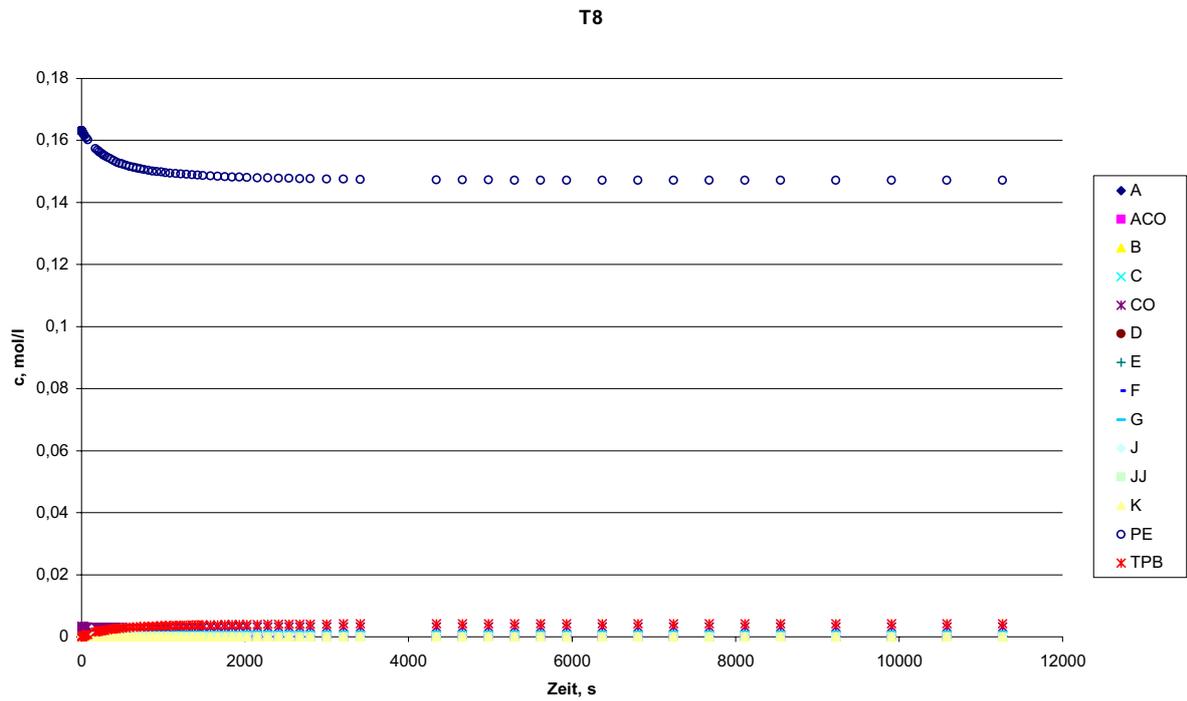


Abb. 112: Konzentrationsverläufe bei T8

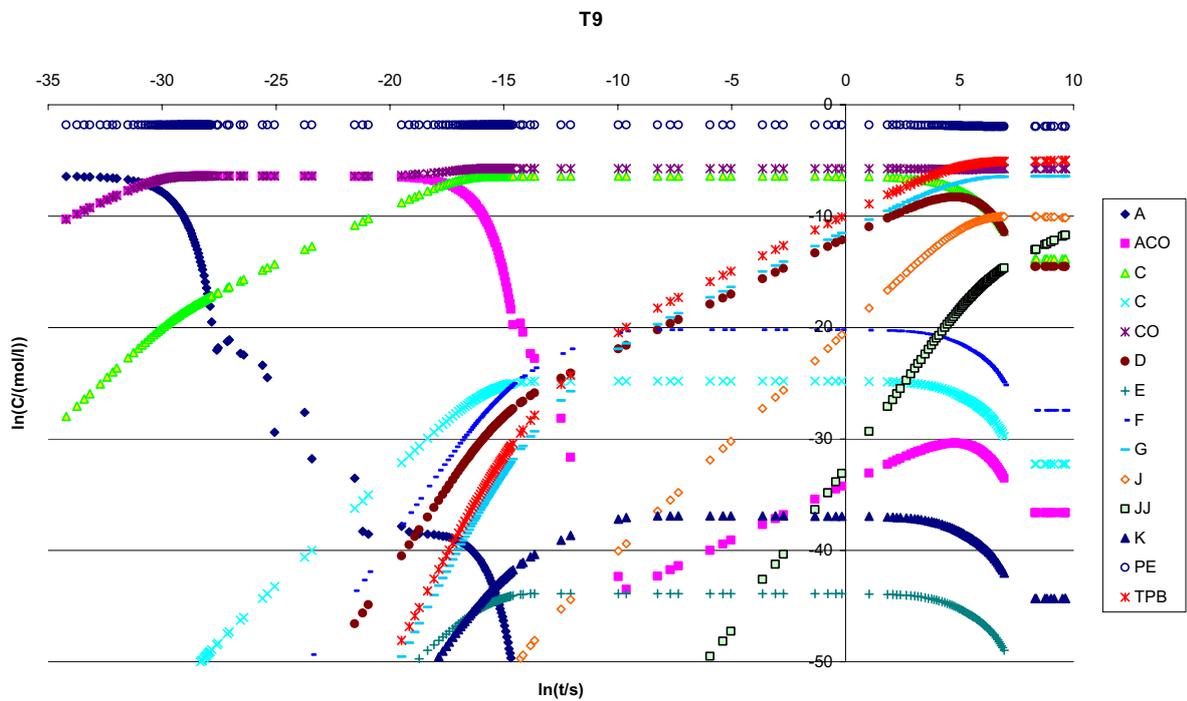


Abb. 113: Konzentrationsverläufe bei T9

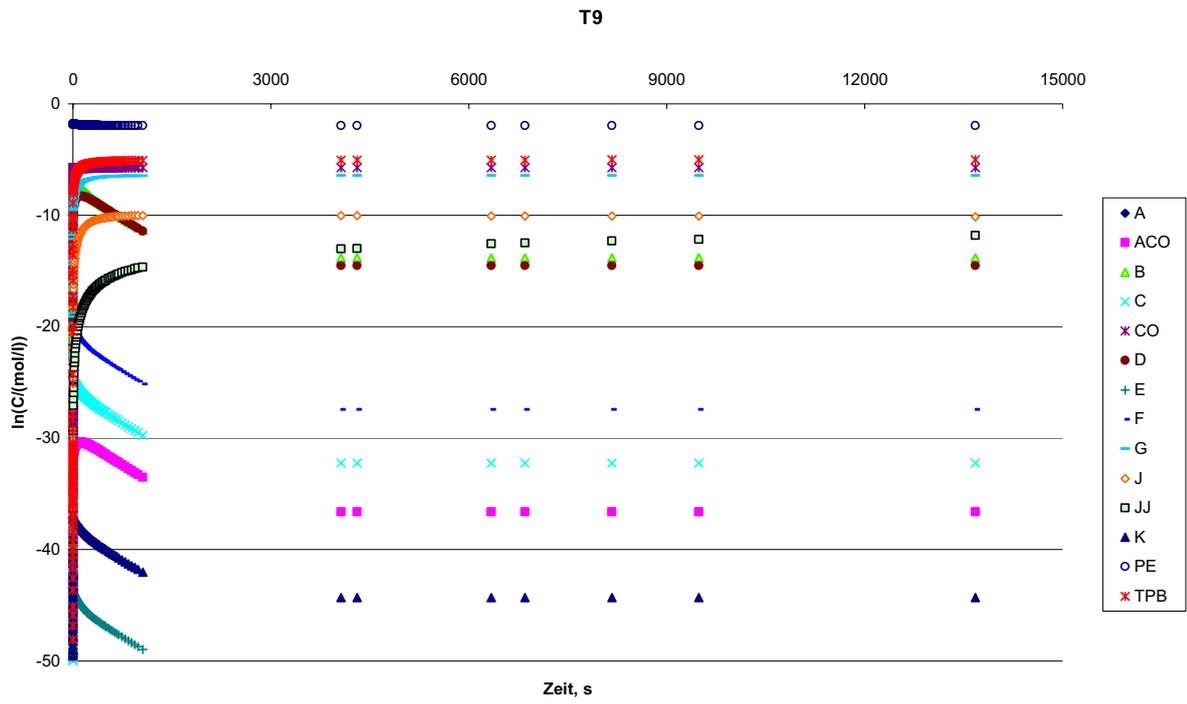


Abb. 114: Konzentrationsverläufe bei T9

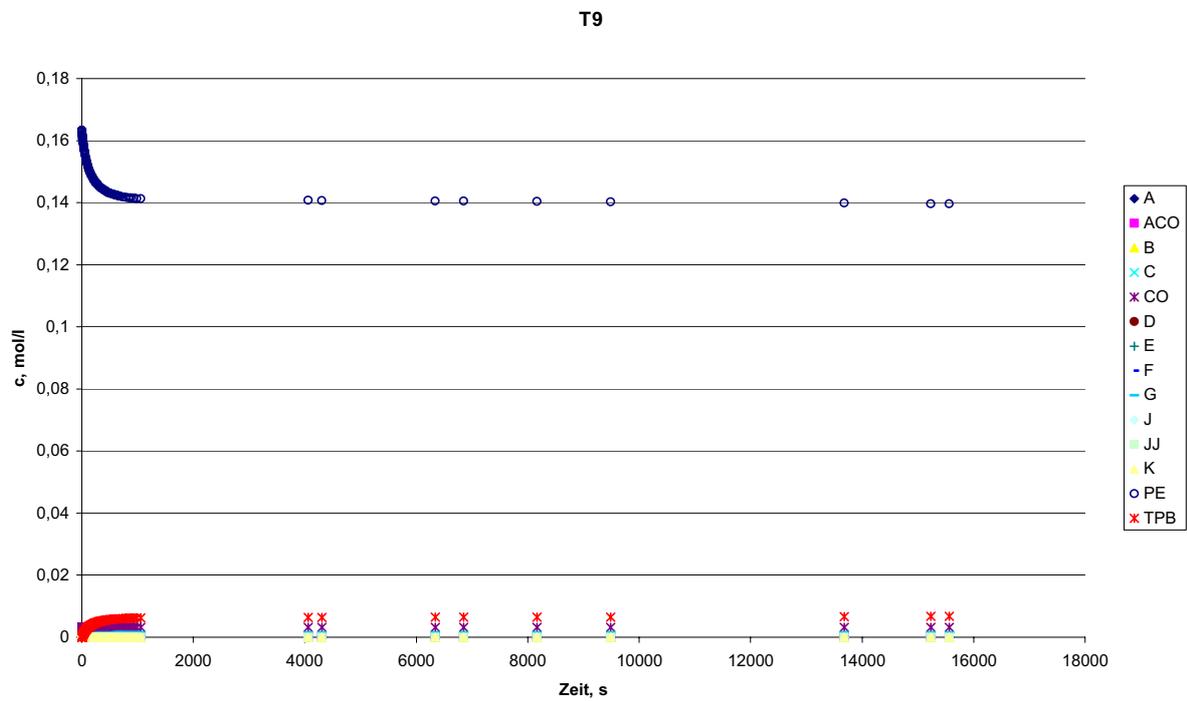


Abb. 115: Konzentrationsverläufe bei T9

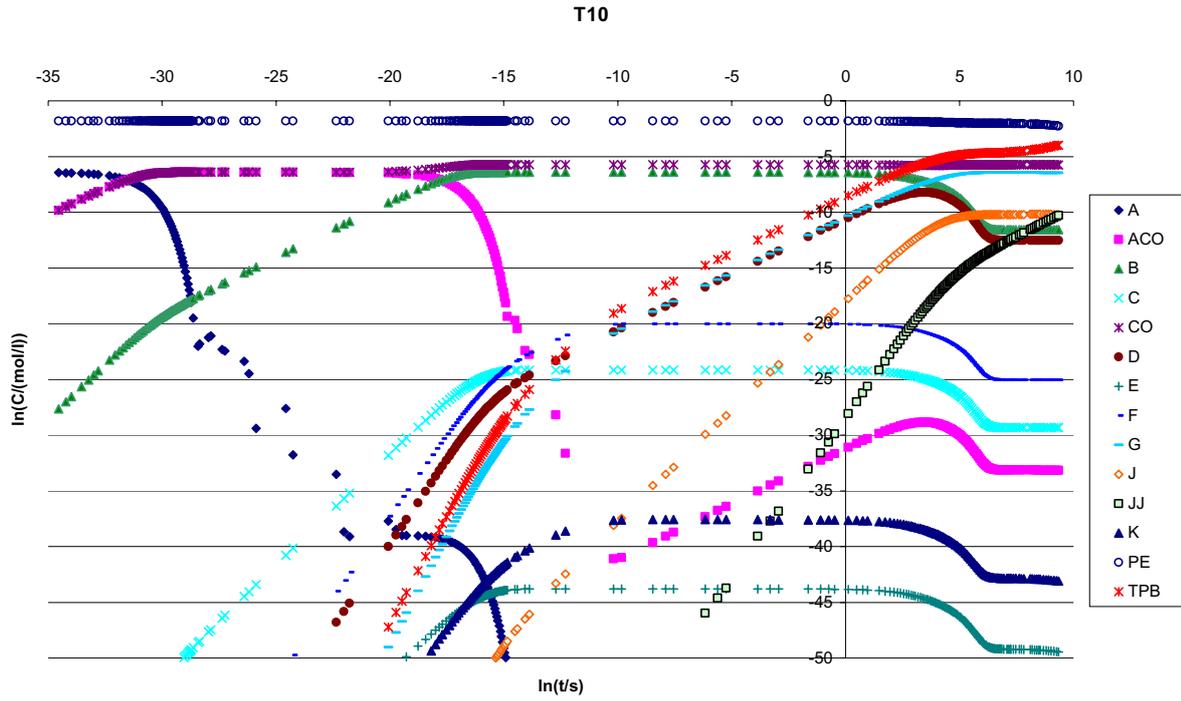


Abb. 116: Konzentrationsverläufe bei T10

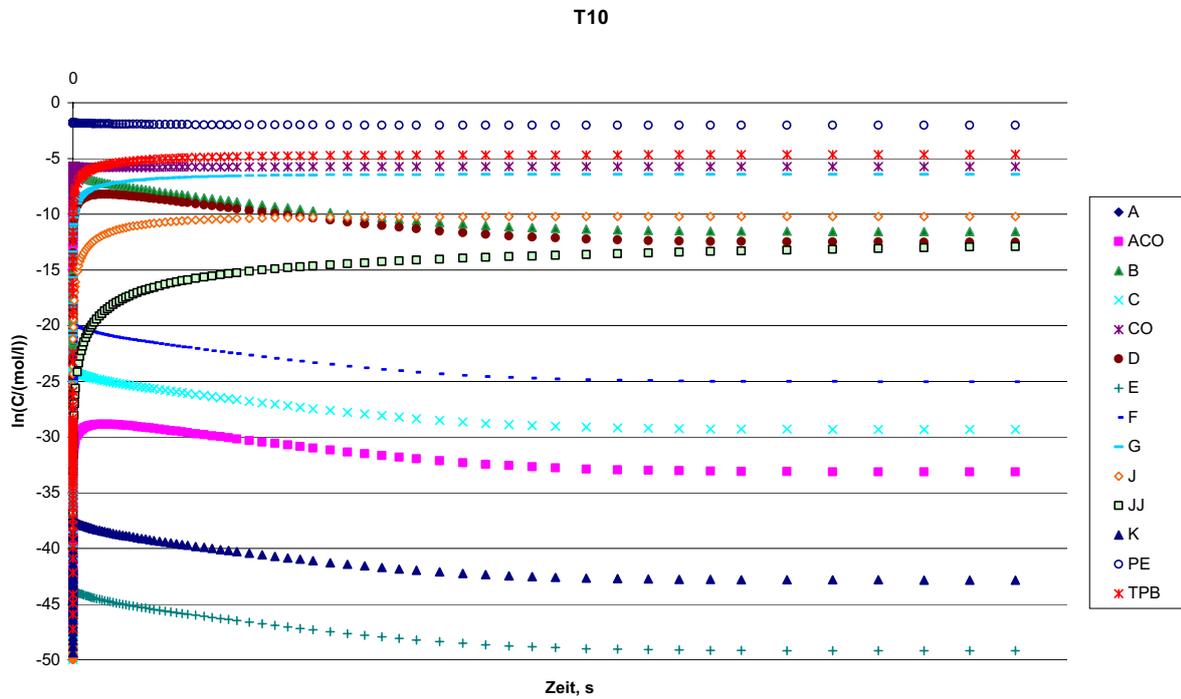


Abb. 117: Konzentrationsverläufe bei T10

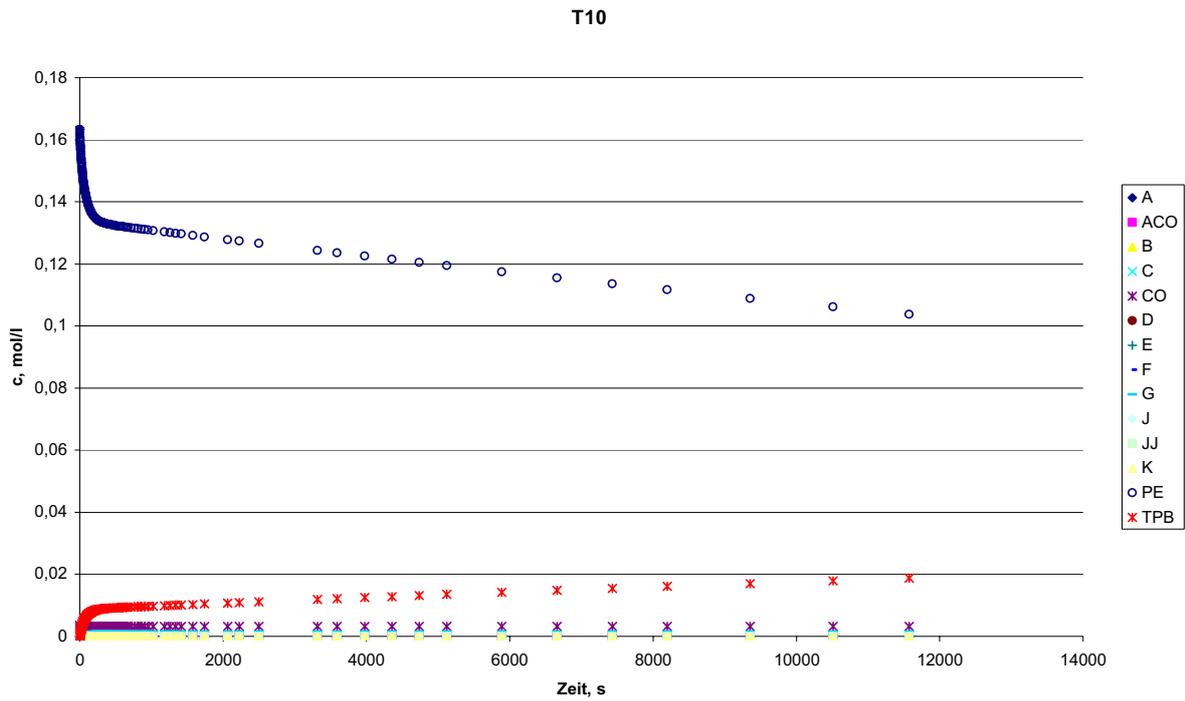


Abb. 118: Konzentrationsverläufe bei T10

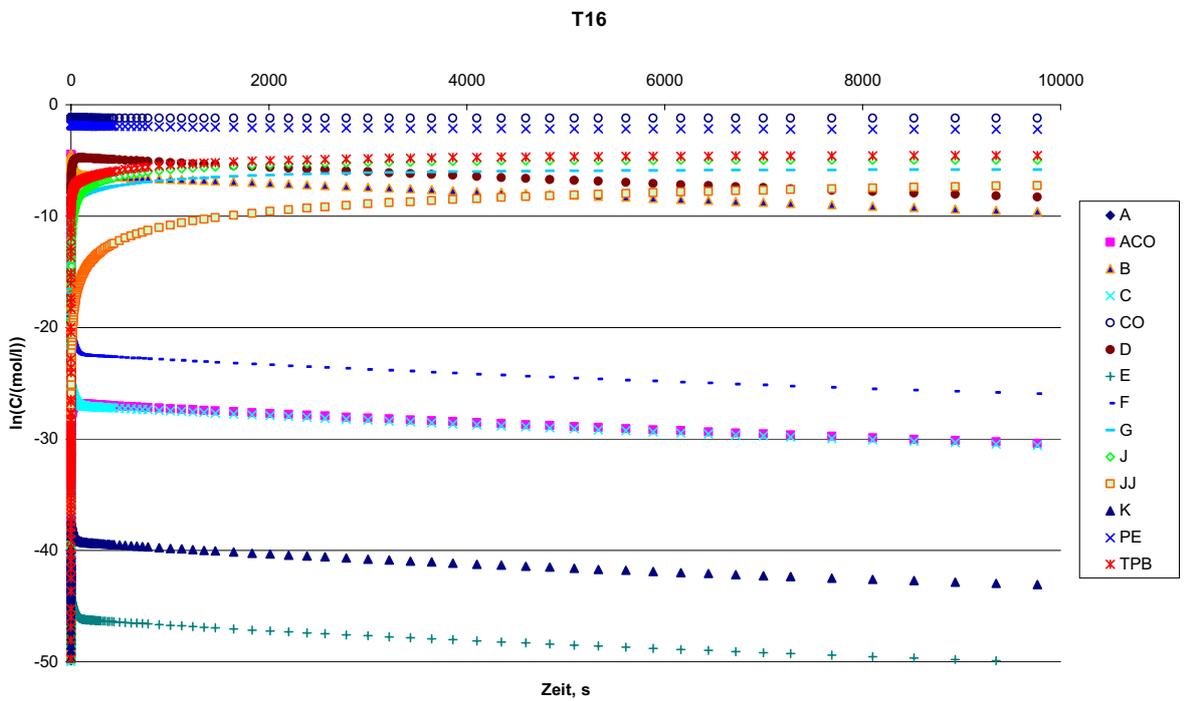


Abb. 119: Konzentrationsverläufe bei T16

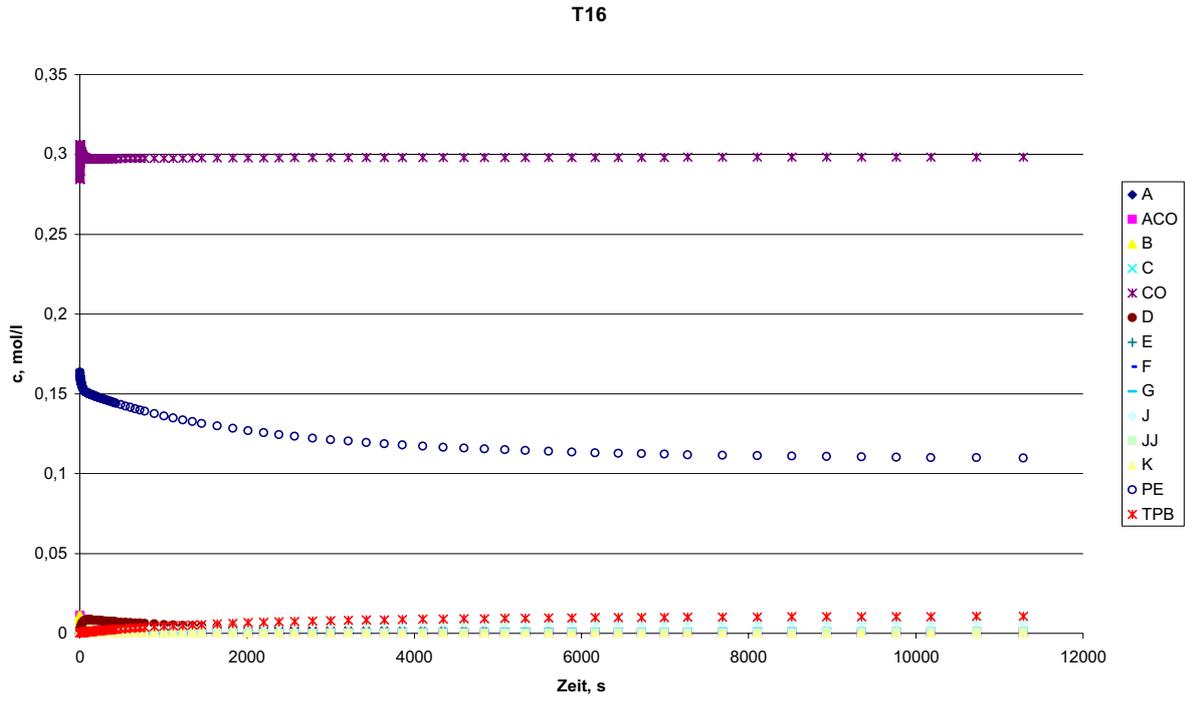


Abb. 120: Konzentrationsverläufe bei T16

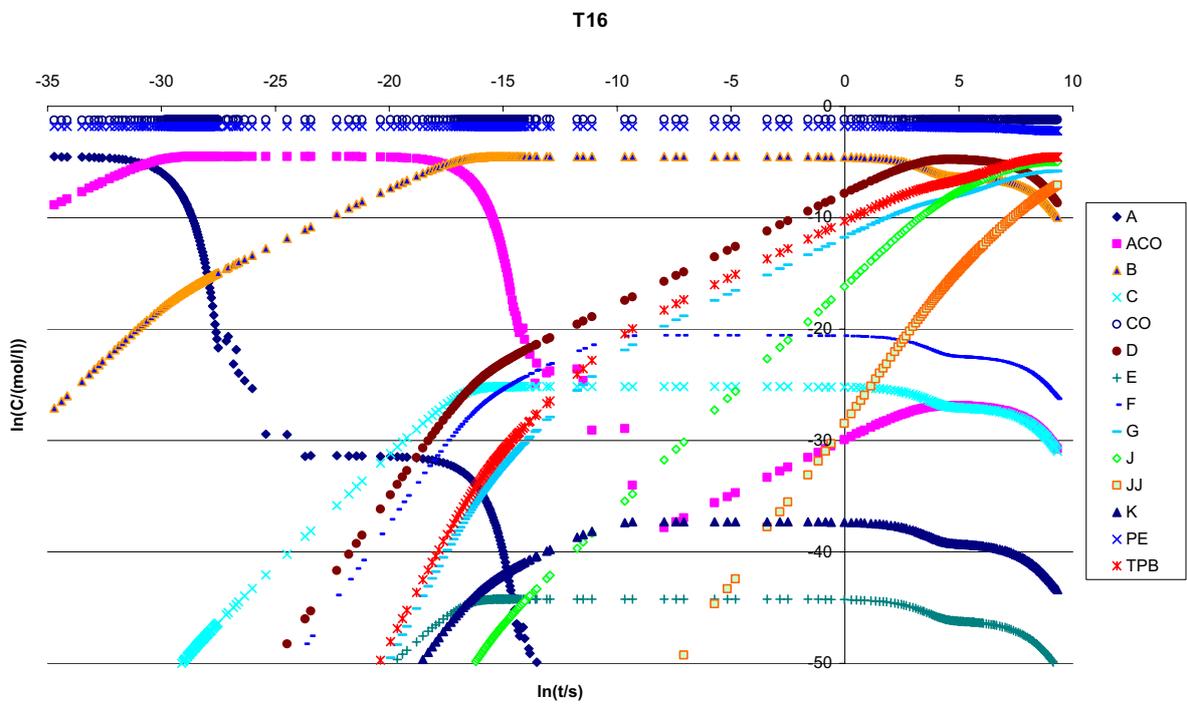


Abb. 121: Konzentrationsverläufe bei T16

10. LITERATUR

- [1] W. Reppe, W. Schweckendiek, *Lieb. Ann. Chem.* **560** (1948) 104
- [2] W. Hübel, C. Hoogzand, *Ber.* **93** (1960) 103
- [3] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 280.
- [4] Y. Wakatsuki, H. Yamazaki, *Tetrahedron Lett.* (1973) 3383
- [5] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 264
- [6] K.S. Jerome, E.J. Parsonse, *Organometallics* **12** (1993) 2991
- [7] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Rebizant, *J. Organomet. Chem.* **570** (1998) 121
- [8] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, W de G, Walter de Gruyter, Berlin – New York 1988
- [9] R. Bareła, A. Sporzyński, W. Ufnalski, *Chemia fizyczna – ćwiczenia laboratoryjne*, OWPW Warszawa 2000
- [10] P. W. Atkins, *Chemia fizyczna*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa 2003
- [11] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [12] „Thermodynamic and Transport Properties of Water and Steam“ erhältlich unter <http://www.cheresources.com/iapwsif97.shtml>
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York (1995)
- [14] W.L. Marshall, E.U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10** (1981) 295.
- [15] E. U. Franck, *Pure and Applied Chemistry* **59** (1987) 25.
- [16] K. Heger, M. Uematsu, E.U. Franck, *Ber. Bundesges. Phys. Chem.* **84** (1980) 758
- [17] J. F. Kauffman, *J. Phys. Chem.*, **105** (2001) 3433
- [18] Y. Suehiro, M. Nakajima, K. Yamada and M. Uematsu, *J. Chem. Thermodyn.* **28** (1996) 1153
- [19] F.G. Keyes, J. G. Kirkwood, *Physical Review* **36** (1930) 754
- [20] P. Raveendran, Y. Ikushima, S.L. Wallen, *Acc. Chem. Res.* **38** (2005) 478.
- [21] D. K. Dandge, J.P. Heller, K.V. Wilson, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* **24** (1985) 162
- [22] M. McHugh, M. Paulattis, *J. Chem. Eng. Data* **25** (1980) 326
- [23] A. W. Francis, *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 1099
- [24] P. Makarczyk, Dissertation (2004) Heidelberg

-
- [25] G. Brunner, *Journal of Food Engineering* **67**(2005) 21
- [26] W. Leitner, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 746
- [27] G. Kraupp, *Angew. Chem.* **106** (1994) 1519
- [28] A. R. Renslo, R. D. Weinstein, J. W. Tester, R. L. Danheiser, *J. Org. Chem.*, **62** (1997) 4530
- [29] P. Kritzer, E. Dinjus, *Chemical Engineering Journal* **83** (2001) 207
- [30] J.R. Portela, E. Nebot, E. Martinez. de la Ossa, *Chemical Engineering Journal* **81** (2001) 287
- [31] S.Baur, H. Schmidt, A.Kräamer, J. Gerber, *J. of Supercritical Fluids* **33** (2005) 149–157
- [32] J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R.W. Trainor, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 2505.
- [33] J.M.L. Penninger, R.J.A. Kersten, H.C.L. Baur, *J. Supercritical Fluids*, **16** (1999) 119
- [34] M.J.Jr. Antal, X. Xu, C. P. De Almeida, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (1991) 1478
- [35] S. Ramayya, A. Brittain, C. De Almeida, W. Mok, M. J.Jr. Antal, *Fuel*, **66** (1987) 1364
- [36] H. Vogel, P. Krammer, S. Mittelstädt, *Chemie Ingenieur Technik* **70** (1998) 1559
- [37] A.R. Katritzky, F. Luxem, *Energy & Fuels*, **4** (1990) 518
- [38] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *J.Am.Chem. Soc* **122** (2000) 1908
- [39] B. Kuhlmann, E. M. Arnett, M. Siskin, *J.Org. Chem.* **59** (1994) 3098
- [40] R.C. Cittendon, E.J. Parsons, *Organometallics* **13** (1994) 2587
- [41] C.R. Strauss, L. Bagnell, T. Cablewski, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 7359
- [42] H. Vogel, P. Krammer, *J. Supercritical Fluids*, **16** (2000) 189
- [43] A.R. Katritzky, M. Balasubramanian, *Energy & Fuels* **4** (1990) 499
- [44] A. R. Katritzky, A. Lapucha, R. Murugan, F. Luxem, *Energy & Fuels* **4** (1990) 493
- [45] A. Katritzky, S. M. Allin, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 399
- [46] M. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Letters* **38** (1997) 5611
- [47] R. L. Hollyday, B. Y.M. Jong, J. W. Kolis, *J. Supercritical Fluids* **12** (1998) 255
- [48] R.M. Laine, *J. Am.Chem Soc.* **100** (1978) 6451
- [49] P.Reardon, S. Metts, C. Critterdon, P. Daugherity, E.J. Parsons, *Organometallics* **14** (1995) 3810
- [50] Y. Ikushima, N. Saito, T. Yokoyama, K. Hatakeda, S. Iro, M. Arai, H.M. Blanch, *Chem. Letters* 1993, 109

-
- [51] C. D. Wood, A. I. Cooper, J. M. DeSimone, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **8** (2004) 325
- [52] D. L. Tomasko, H. Li, D. Liu, X. min Han, M. J. Wingert, L. J. Lee, K. W. Koelling, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 6431
- [53] V. Bergeot, T. Tassaing, M. Besnard, F. Cansell, A. F. Mingotaud, *J. of Supercritical Fluids* **28** (2004) 249
- [54] F. Montilla, T. Aviles, T. Casimiro, A. A. Ricardo, M. N. da Ponte, *J Organometallic Chem.* **632** (2001) 113
- [55] D. Bröll, H. Vogel, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, P. Zehner, *Angew. Chem.* **111** (1999) 3180
- [56] B. V. Lebedev, T. A. Bykova, N. N. Smirnova, T. G. Kulagina, *Zhur. Obshch. Khim.* **52** (1982) 2630
- [57] D. W. van Krevelen, H. A. G. Chermin, *Chem. Eng. Sci.*, **2** (1951) 66
- [58] M. Berthelot, *Comp. rend.*, **62** (1866) 905
- [59] siehe auch Review: G. Egloff, C. D. Lowry Jr., R. E. Schaad, *J. Phys. Chem.*; **36** (1932) 1457
- [60] C. Grundmann, *Arene und Arine*, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York 1981, 41-95, 470-479
- [61] Sabatier, *Assn. Francaise pour l'Avancement des Sciences* 28 I (1899) 235; *Congres International de Chimie Appliquee* (1900) III 134
- [62] Sabatier, Senderens, *Bull.* **21** (1899) 530; *Compt. rend.* **130** (1900) 250; *Ann. Chim. Phys.* **4** (1905) 439
- [63] W. Hübel, C. Hoogzand, *Ber.* **93** (1960) 103
- [64] E. F. Lutz, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2551
- [65] H. Bönemann, R. Brinkmann, H. Schlenkluhn, *Synthesis: Communications* (1974) 575
- [66] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 1616
- [67] B. Witulski; T. Stengel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38** (1999) 2426
- [68] F. E. McDonald; H. Y. H. Zhu; C. R. Holmquist, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6605
- [69] J. J. Garcia; C. Sierra; H. Torrens, *Tetrahedron Lett.* **37** (1996) 6097
- [70] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 1
- [71] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 525
- [72] G. A. Ville, K. P. C. Vollhardt, M. J. Winter, *Organometallics* **3** (1984) 1177

-
- [73] H.Borwieck, Dissertation, (2000), Heidelberg
- [74] A. Wojcicki, F. Basolo, *J.Inorg. Nucl. Chem.* **17** (1960) 77
- [75] E. Wasserman, R.G. Bergman, C.B. Moore, *J.Am.Chem. Soc.* **110** (1988) 6076
- [76] C.Benisch, J.Chavez, R.Gleiter, B.Nuber, H.Irngartinger, T.Oeser, H.Pritzkow, F.Rominger, *Eur.J.Inorg.Chem.* (1998) 629
- [77] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organometallic Chem.* **21** (1970) 431
- [78] Y. Wakatsuki, O. Nomura, K. Kitaura, K. Morokuma, H. Yamazaki, *J.Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1907
- [79] D. R. McAlister, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem.* **99** (1977) 1666
- [80] G. Ville, K. Peter C. Vollhardt, M. J. Winters, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5267
- [81] A.W. Fatland, B.E. Eaton, *Organic Letters* **2** 2000 3131
- [82] J.A.K. du Plessis, J.S. Viljoen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **99** (1995) 71

11. Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Prof. Dinjus bedanken für die ausgezeichnete Arbeitsatmosphäre. Ich möchte mich besonders bei Dr. Olaf Walter bedanken für die zahlreichen Gespräche und Ideen zur Überwindung der technischen Probleme.

Der Arbeitsgruppe um Frau Dr. Wiegand bin ich für die Übermittlung von technischem Know – How und die erfolgte manuelle Unterstützung, was Hochdruckanlagen betrifft, sehr dankbar.

Keine Arbeit über Katalyse kommt ohne Unterstützung aus dem analytischen Bereich aus: hiermit bedanke ich mich bei Frau Schnabel für ihre Hilfe bei der GC-Analytik. Ebenso bin ich Herrn Ricki Drexler für die unproblematische, schnelle Aufnahme zahlreicher GC-MS sehr dankbar.

Eine Modellierung einer doch komplizierten chemischen Reaktion fällt nicht vom Himmel: Für seine Einweisung in Matlab, seine Beiträge bei der Modellierung und Hilfe bei der Auswertung der Messergebnisse bin ich Dr. Hanns Ederer zutiefst dankbar.

Meine Kräfte wären mir schon längst ausgegangen ohne geistige Hilfe von Jakob Sypien. Auch Danuta Seredynska, Daniel Richter und Ortrud Aschenbrenner sorgten für gute Stimmung und haben mir geholfen, meine Deutschkenntnis zu verbessern.

Ich danke auch Fatima Mesri, Constantin Maniut und Sebastian Steigerwald für die gute Arbeitsatmosphäre in meinem Büro.

