

Zur selektiven Oxidation von Cycloocten mit H₂O₂ katalysiert durch Rhenium-porphyrin-Komplexe

Citation for published version (APA):

Ly, C., Vogt, D., & Keim, W. (1989). Zur selektiven Oxidation von Cycloocten mit H₂O₂ katalysiert durch Rhenium-porphyrin-Komplexe. *Chemie, Ingenieur, Technik*, 61(8), 646-647.
<https://doi.org/10.1002/cite.330610821>

DOI:

[10.1002/cite.330610821](https://doi.org/10.1002/cite.330610821)

Document status and date:

Published: 01/01/1989

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

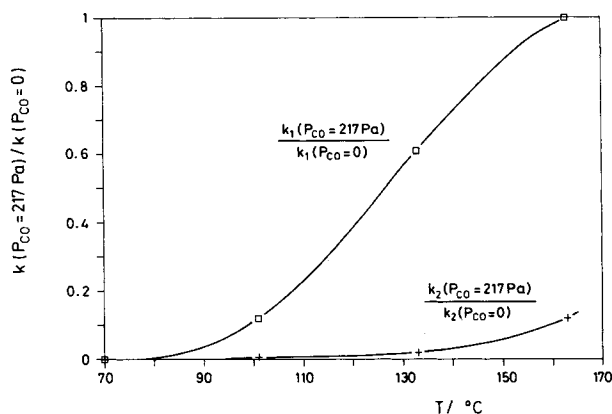


Abb. 4. Relative Geschwindigkeitskonstanten $k(P_{CO} = 217 \text{ Pa})/k(P_{CO} = 0)$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

Drücken $P_{CO} < 1 \text{ Pa}$ vollständig mit Kohlenmonoxid belegt [8]. Zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit der Kohlenmonoxid-Wirkung sei erwähnt, daß bei Temperaturen über $120 \text{ }^\circ\text{C}$ die Hydrierungsgeschwindigkeit des 1.3-COD mit steigender Temperatur abnimmt (5). Man kann vermuten, daß mit steigender Temperatur die Adsorptionsstärke und Belegungsdichte des 1.3-COD zunimmt und dadurch zunehmend die Adsorption und Aktivierung des Wasserstoffs behindert wird. Die mit steigender Temperatur sehr schnell abfallende Wirkung des Kohlenmonoxids auf die 1.3-COD-Hydrierung könnte somit durch die Zunahme der Adsorptionsstärke des 1.3-COD gedeutet werden. Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß sich die Reaktionskomponenten auf der Katalysator-Oberfläche in komplizierter Weise gegenseitig beeinflussen. Eine vertretbare Interpretation der Effekte ist deshalb erst aufgrund detaillierter Adsorptionsuntersuchungen möglich.

Der reaktionstechnische Aspekt der Wirkung des Kohlenmonoxids auf das Zusammenspiel von Reaktion und Stofftransport kann jedoch in einfacher Weise erklärt werden. Bei der 1.3-CO-Hydrierung ist die Verbesserung der COE-Selektivität sowohl auf eine Verringerung der Hydrierungsgeschwindigkeit von COE als auch von 1.3-COD zurückzuführen. Letzteres ist kein Widerspruch, da die Verringerung der

1.3-COD-Hydrierungsgeschwindigkeit zu einem tieferen Eindiffundieren des 1.3-COD und damit zu einer Verringerung der für die COE-Hydrierung zur Verfügung stehenden Pd-Oberfläche führt. Die COE-Hydrierung setzt deshalb bei Zugabe von Kohlenmonoxid erst bei einem höheren Verhältnis $P_{H_2}/P_{g,COD}$ ein. Entsprechend dem Kriterium für das Einsetzen der COE-Hydrierung

$$L^2 \frac{k_1}{D_{\text{eff}}} \frac{P_{H_2}}{P_{g,COD}} = 2$$

wurden durch Einsetzen der vom Kohlenmonoxid-Partialdruck abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 (1.3-COD \rightarrow COE) die Wasserstoff-Drücke, bei denen die COE-Hydrierung einsetzt, berechnet und in Abb. 2 vermerkt. Sie stehen mit den experimentell ermittelten Kurven $r_2(P_{H_2})$ im Einklang. Dies ist eine weitere Bestätigung für das Stofftransport-Reaktionsmodell der 1.3-COD-Hydrierung an Pd/Al₂O₃-Katalysatoren.

Dem Bundesminister für Forschung und Technologie und der Hüls AG sei für die finanzielle Förderung dieser Arbeit gedankt. Den an diesem Projekt interessierten Mitarbeitern der Hüls AG möchten wir für wertvolle Ratschläge danken.

Eingegangen am 22. Mai 1989 [K 1072]

Literatur

- [1] Furukawa, Y.; Yokogawa, A.; Yokomizo, T.; Komatsu, Y.: Bull. Jpn. Pet. Inst., Part 1: 15 (1973) S. 56, Part 2: 15 (1973) S. 64.
- [2] De Rossert, A. J.: US-PS 3 325 556.
- [3] Nierlich, F.; Obenaus, F.: Erdöl Kohle, Erdgas Petrochem. 39 (1986) S. 73.
- [4] Mitteilung der Hüls AG, Marl.
- [5] Haas, T.; Gaube, J.: Chem. Eng. Technol. 12 (1989) S. 45 u. Haas, T.: Dissertation D 17, TH Darmstadt 1988.
- [6] Diplomarbeit, M. Weidmann, TH Darmstadt 1989.
- [7] Luft, G.; Schermuly, O.: Chem.-Ing.-Tech. 49 (1977) S. 907.
- [8] Yamada, T.; Onishi, T.; Tamaru, R.: Surf. Sci. 133 (1983) S. 533.

Zur selektiven Oxidation von Cycloocten mit H₂O₂, katalysiert durch Rheniumporphyrin-Komplexe

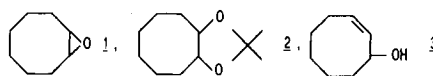
Cuong Ly, Dieter Vogt und Wilhelm Keim*

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Ewald Wicke zum 75. Geburtstag

Eine Vielzahl von Aktivsauerstoffträgern wird eingesetzt, um Sauerstoff in Kohlenwasserstoffe einzuführen. Für die chemische Industrie sind der Preis des Sauerstoff-Trägers und die aus ihm entstehenden Produkte von entscheidender Bedeutung. Wie ein Vergleich anhand von Tab. 1 zeigt, ist H₂O₂ aufgrund seiner Molmasse und der Entstehung von Wasser ein besonders interessanter Sauerstoffüberträger, der vor allem vor dem Hintergrund wachsenden Umweltbewußtseins zunehmend an Bedeutung gewinnen wird.

Die Umsetzung von Cycloocten mit H₂O₂ in Gegenwart von meso-Tetraphenylporphinato-bis[tricarboxylrhenium(1)] [TPP[Re(CO)₃]₂] ergibt in guten Ausbeuten das Epoxid 1:

* Prof. Dr. W. Keim, Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der RWTH Aachen, Worringer Weg 1, 5100 Aachen.



Wie Tab. 2 zeigt, entstehen in Abhängigkeit von den gewählten Temperaturen in Gegenwart von Aceton neben 1 das Dioxolan 2 und der Allylalkohol 3. Bemerkenswert ist der enge Temperaturbereich, in dem 2 gebildet wird.

Im Lösungsmittel CHCl₃ entsteht 1 in 90 %iger Selektivität bei 100 % Umsatz bei 70 °C und 2 h Reaktionszeit.

Tabelle 1.
Sauerstoff-Träger und ihre anfallenden Produkte.

Sauerstoff-Träger	Molmasse	Produkt
H ₂ O ₂	34	H ₂ O
t-BuO ₂ H	90	t-BuOH
Me ₃ NO	75	Me ₃ N
NaClO	74	NaCl
K ₂ S ₂ O ₈	270	K ₂ SO ₄
NaH ₂ BO ₄	100	Na ₂ B ₄ O ₇
NaIO ₄	214	NaI
PhIO	220	PhI

Tabelle 2.
Oxidation von Cycloocten in Abhängigkeit von der Temperatur.

T [°C]	Ausbeute [%]			Umsatz [%]
	1	2	3	
23	5,7	–	5,8	30
40	57,6	23,8	–	80
60	7,3	76,3	–	99
70	–	37,8	–	100

21,84 mmol Cycloocten; 1,25 ml H₂O₂ (85%); 0,041 mmol TPP[Re(CO)₃]₂; Lösungsmittel 60 ml ClCH₂CH₂Cl + 3 ml Aceton; $t = 10$ h.

Mechanistisch kann für die Bildung von 2 angenommen werden, daß zunächst das Epoxid 1 gebildet wird, das in einer Folge-Reaktion mit Aceton zum Dioxolan 2 abreagiert.

Simultane Lösung von Energie-, Stoff- und Impulsgleichungen für wandgekühlte chemische Festbettreaktoren

Ernst Haidegger, Dieter Vortmeyer und Peter Wagner*

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Ewald Wicke zum 75. Geburtstag

1 Problemstellung

Bei exothermen chemischen Umsetzungen in wandgekühlten Festbetten werden sowohl axiale als auch radiale Temperaturprofile im Reaktor beobachtet. Insbesondere die radialen Temperaturprofile beeinflussen den Strömungsverlauf des Gases.

Bei zunächst gleichmäßiger Einströmung in das Reaktionsrohr findet daher als Folge der stärkeren Aufheizung des Gases im Rohrzentrum eine Dichteänderung und somit Strömungsverdrängung zur kälteren Wand hin statt. Dieser Effekt wurde bisher bei der Modellierung von gekühlten Reaktionsrohren nicht berücksichtigt. Einmal vorgegebene Strömungsprofile – entweder gleichverteilte Strömung („Plug-flow“) oder die Randgängigkeit berücksichtigende Ansätze – wurden in jedem Querschnitt des Reaktors entsprechend ihrer Vorgabe beibehalten [1–4].

Tatsächlich wird die Strömungsverteilung jedoch durch die radialen Temperaturprofile beeinflusst. Dieser Effekt wurde bereits von mehreren Autoren behandelt [5–8], so auch kürzlich von Stanek und Vy-chodil [9]. Für vorgegebene Temperaturprofile und konstante Porosität stellten sie größere Veränderungen der axialen und radialen Massenströme aufgrund von radialen Nichtisothermien im Reaktor fest.

Um zu erfahren, ob die Einbeziehung der Strömungsverdrängung zu einem Reaktorverhalten führt, das sich signifikant von Rechnungen mit vorgegebenen Strömungsprofilen unterscheidet, werden in diesem Beitrag die gekoppelten Impuls-, Energie- und Stoffbilanzgleichungen (Gln. (1) bis (4)) einschließlich der Kontinuitätsgleichung (Gl. (5)) für einen wandgekühlten Reaktor unter Einbeziehung der

Schließlich sei angeführt, daß die verwendeten Rheniumporphyrin-Komplexe bemerkenswert stabil gegen H₂O₂ sind. Laut spektroskopischer Untersuchungen lagen sie am Ende der Reaktion weitgehend unverändert vor. Metallporphyrine wurden in den letzten Jahren des öfteren als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen eingesetzt. Dabei galt ein besonderes Interesse der Frage, ob derartige Komplexe enzymvergleichbare Eigenschaften aufweisen. Tatsächlich wurden bemerkenswerte Stabilitäten und Selektivitäten beobachtet [1, 2].

Die Autoren danken dem Bundesminister für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 17. März 1988 [K 1049]

Literatur

- [1] Groves, J. T.; Quinn, R.: J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) S. 5790.
- [2] Amatsu, H.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) S. 3193.

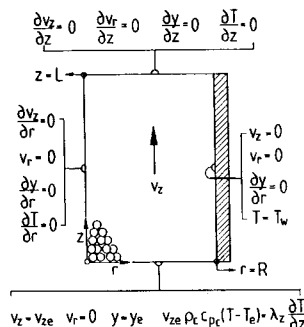
radialen Porositätsverteilung numerisch gelöst. Die hierbei verwendeten Rand- und Anfangsbedingungen sind in Abb. 1 dargestellt.¹⁾ Stoffbilanz:

$$\varepsilon \rho_c \frac{\partial y_i}{\partial t} = -\varepsilon \rho_c v_z \frac{\partial y_i}{\partial z} - \varepsilon \rho_c v_r \frac{\partial y_i}{\partial r} + D_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho_c \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) + \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\rho_c r \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) - \left| \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_0} M_i \dot{r}_v \right| ; \quad (1)$$

Energiebilanz:

$$(\varepsilon \rho_c c_{pc} + (1-\varepsilon) \rho_d c_{pd}) \frac{\partial T}{\partial t} = -\varepsilon \rho_c c_{pc} v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \varepsilon \rho_c c_{pc} v_r \frac{\partial T}{\partial r} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_r r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \left| \Delta_R H \frac{1-\varepsilon}{1-\varepsilon_0} \dot{r}_v \right| ; \quad (2)$$

Randbedingungen:



Anfangsbedingungen:

$$0 \leq r \leq R; 0 \leq z \leq L \\ t = 0: T = T_w \quad v_z = 0 \\ y = 0 \quad v_r = 0$$

Abb. 1. Rand- und Anfangsbedingungen der Gln. (1) bis (5).

* Dipl.-Ing. E. Haidegger, Prof. Dr. D. Vortmeyer und Dipl.-Ing. P. Wagner, Lehrstuhl B für Thermodynamik, TU München, Arcisstraße 21, 8000 München 2.

1) Eine Zusammenstellung der Formelzeichen befindet sich am Schluß des Beitrags.