

Dimerisation von Propylen mit Katalysatoren die Aktivitäten wie hochwirksame Enzyme entfalten

Von Borislav Bogdanović, Bernd Spliethoff und Günther Wilke^[*]

1963 haben wir lösliche Katalysatoren gefunden, die Ethylen und Propylen bei Normaldruck bereits bei -20°C mit hoher Aktivität^[1a] dimerisieren^[1b]. Als Katalysatoren haben wir u. a. π -Allylnickelhalogenide in Kombination mit Lewis-Säuren wie EtAlCl_2 verwendet. Die Dimerisation von Propylen ließ sich durch Zusatz von Phosphanen mit unterschiedlichen elektronischen, vor allem aber sterischen Eigenschaften in weiten Grenzen steuern, so daß Dimere unterschiedlicher Struktur wahlweise hergestellt werden können^[1c]. Die Olefindimerisationen wurden in CH_2Cl_2 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ausgeführt. Die Aktivität der Katalysatoren bei der Propyldimerisation bei Normaldruck und -20°C haben wir mit 3–6 kg Produkt/(gNi·h) angegeben.

Bei Versuchen in jüngster Zeit haben wir festgestellt, daß die damals gefundene immerhin beträchtliche Aktivität offenbar ausschließlich durch die äußeren Reaktionsbedingungen wie Rührung, Kühlung und Gaseinleitung bestimmt war, obwohl bereits mit relativ geringen Katalysatormengen gearbeitet wurde. Wie wir jetzt fanden, ist die tatsächliche Aktivität etwa tausendmal höher. Die Versuche zur Bestimmung solch hoher Aktivitäten wurden folgendermaßen ausgeführt:

Bei Temperaturen zwischen -45 und -75°C werden 100 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 350 g (8.33 mol) 99.8proz. Propylen und 0.6 g (4.72 mmol) EtAlCl_2 vorgelegt. Die relativ große Menge an EtAlCl_2 soll sicherstellen, daß Spuren von Verunreinigungen abgefangen werden (EtAlCl_2 reagiert unter den angegebenen Bedingungen nicht mit Propylen). Anschließend setzt man der Mischung unter kräftigem Rühren eine Lösung von 0.0023 g (5 μmol) $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBrP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in 1 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ zu, die man durch mehrfache Verdünnung aliquoter Teile hergestellt hat. Sofort beginnt eine stark exotherme Reaktion, so daß intensive Kühlung notwendig ist, um die Temperatur der Reaktionsmischung konstant zu halten. Nach 30 min wird die Reaktion durch Einleiten von gasförmigem NH_3 abgebrochen, überschüssiges Propylen (250–300 g) abgeblasen und das Produkt aufgearbeitet. Tabelle 1 enthält Ergebnisse von Versuchen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 1. Katalytische Dimerisierung von Propylen.

T [°C]	g Produkt/ (5 μmol Katal. -30 min)	kg Produkt/ (gNi·h)	mol C_3H_6 / (mol Ni·h)	Umsatzzahl/s [a]
-75	22	152	209524	60
-65	47	324	447619	130
-55	84	580	800000	230

[a] Umsatzzahl = turn over number = Reaktionsschritte am aktiven Zentrum; hier: Moleküle Propylen/Atom Ni (Circa-Werte).

Wie zu erwarten, verdoppelt sich im angegebenen Temperaturbereich die Menge an Produkt/30 min bei einer Steigerung der Temperatur um 10°C . Die Zusammensetzung der Produkte ist praktisch unabhängig von der Temperatur, im Gegensatz zu Katalysen, bei denen $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$ als steuernder Ligand verwendet wurde^[2]. Im vorliegenden Fall erhalten wir neben 10–15% höheren Olefinen Dimere folgender Zusammensetzung: 18% 4-Methyl-1-penten, 1–3% *cis*-4-

Methyl-2-penten, 76% 2,3-Dimethyl-1-butene, 4% 2-Methyl-1-penten sowie Spuren anderer Isomere.

Die Werte in Tabelle 1 zeigen bereits, daß die Aktivität der Katalysatoren selbst bei -55°C um den Faktor 100 höher ist als früher für -20°C angegeben. Rechnet man mit einer Verdoppelung der Aktivität/ 10°C , so ergibt sich für -20°C eine Aktivität von ca. 6000–7000 kg Produkt/(gNi·h) und somit der Faktor 1000. Für einen Vergleich mit Enzymaktivitäten müßten entsprechende Versuche bei 25°C ausgeführt werden. Bei dieser Temperatur sind die Katalysatoren, wie Versuche unter Druck gezeigt haben^[1b], voll wirksam, jedoch kann eine Bestimmung der tatsächlichen Aktivitäten wegen der apparativen Gegebenheiten unter Druck höchstens mit erheblichem Aufwand gelingen. Durch eine Hochrechnung wie oben kommt man zu ca. $150 \cdot 10^3$ kg/(gNi·h) und zu einer Umsatzzahl/s von ca. 60000; die entsprechenden Daten von Enzymen^[3] sind: Hexokinase 100, Katalase 80000, Carboanhydrase 600000.

Die Aktivität des Katalysators läßt bei höheren Umsätzen möglicherweise aufgrund von Spuren von Verunreinigungen nach; dennoch haben wir in einem Versuch bei -45°C Umsatzzahlen von 10^6 mol Propylen/mol Katalysator erreicht; bei Abbruch der Reaktion war die Aktivität auf etwa 10% der Aktivität während der ersten 30 min gefallen.

Läßt man Propylen unter sonst völlig gleichen Bedingungen mit einem Katalysator reagieren, der kein Phosphan enthält, so beträgt die Aktivität nur ca. 1/15 der oben angegebenen, d. h. das Phosphan bewirkt nicht nur eine Steuerung, sondern auch eine beachtliche Aktivierung. Im übrigen scheint auch diese Katalyse ein Beispiel für das bereits mehrfach beobachtete Phänomen zu sein, daß die Produktselektivität mit steigender Katalysatoraktivität zunimmt^[4]. Unseres Wissens sind die beschriebenen Systeme die aktivsten zur Zeit bekannten synthetischen Homogenkatalysatoren.

Eingegangen am 14. März 1980 | Z 516

[1] a) Erfinder G. Wilke, US-Pat. 3379706 (1963). Studiengesellschaft Kohle; b) B. Bogdanović, G. Wilke, Brennst.-Chem. 49, 323 (1968).

[2] G. Wilke in M. Tsutsui: Fundamental Research in Homogeneous Catalysis. Vol. 3. Plenum Press, New York 1979, S. 1ff.

[3] H. Winkler in K. Hauffe: Katalyse. de Gruyter, Berlin 1976, S. 218.

[4] W. Brenner, P. Heimbach, H.-J. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, Justus Liebigs Ann. Chem. 727, 161 (1969), dort S. 170, 171.

Löslichkeitsverhalten von schwerflüchtigen biochemischen Stoffen in komprimiertem Kohlendioxid^[**]

Von Ziad Alwani^[*]

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahren wurden technische Verfahren für die Extraktion von Naturstoffen mit überkritischen oder fluiden Lösungsmitteln bei Drücken bis ca. 400 bar entwickelt (vgl. ^[1]). Als Beispiele sind die Entcoffeinierung von Kaffee, die Hopfenextrakt-Herstellung sowie die Gewürz-Extraktion zu nennen. Wichtig zum Bau von Anlagen für die Hochdruckextraktion ist die Kenntnis von Parametern wie Extraktionsgeschwindigkeit, Löslichkeitsdaten u. a.

Wir untersuchten das Löslichkeitsverhalten von schwerflüchtigen biochemischen Stoffen in komprimierten fluiden Lösungsmitteln am Beispiel der Modellsubstanz α -Tocopherolacetat (Vitamin-E-acetat) in CO_2 . Für die Messungen

[*] Dr. Z. Alwani
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Bochum
neue Adresse: Thyssen-Maschinenbau GmbH
D-5810 Witten-Annen

[**] Teil eines Diskussionsvortrags bei der GDCh-Hauptversammlung in Berlin am 12. September 1979.

[*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Ing. (grad.) B. Spliethoff, Prof. Dr. G. Wilke
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr

[**] Aktivität = Menge umgesetztes Substrat/(Katalysatoreinheit · Zeiteinheit).

wurde eine neu entwickelte optoelektrische Methode benutzt^[2], die es ermöglicht, relativ niedrige Löslichkeiten experimentell zu bestimmen (ältere Methoden siehe^[3]).

Aus den gemessenen Trübungspunkten bei verschiedenen Drücken und Temperaturen wird die $p(T)$ -Entmischungskurve für jeweils eine Mischung konstruiert. Die Kurven in Abbildung 1 verlaufen zwischen 20 und 50 °C kontinuierlich und zeigen keine Unstetigkeiten in der Nähe der kritischen Temperatur von CO_2 (ca. 31 °C). Dies kann auf einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Phasengleichgewichten flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig hindeuten (zur Erläuterung dieser Phänomene siehe^[4,5,8]).

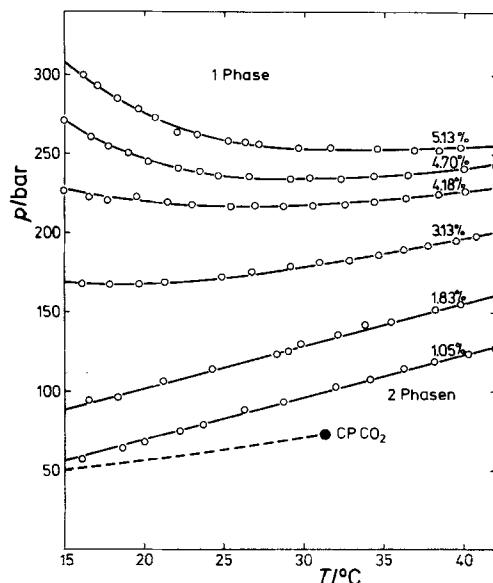


Abb. 1. $p(T)$ -Kurven für α -Tocopherolacetat in CO_2 für mehrere konstante Konzentrationen [Gew.-%]. CP = kritischer Punkt.

Aus den $p(T)$ -Kurven (Abb. 1) wurden die Löslichkeiten in Abhängigkeit vom Druck bei vorgegebener Temperatur ermittelt; hierzu wurde vereinfachend Additivität der Volumina der reinen Stoffe angenommen (Dichten von CO_2 nach^[10]). Nach Abbildung 2 nimmt die Löslichkeit mit steigendem Druck monoton zu und erreicht bei 250 bar ca. 40

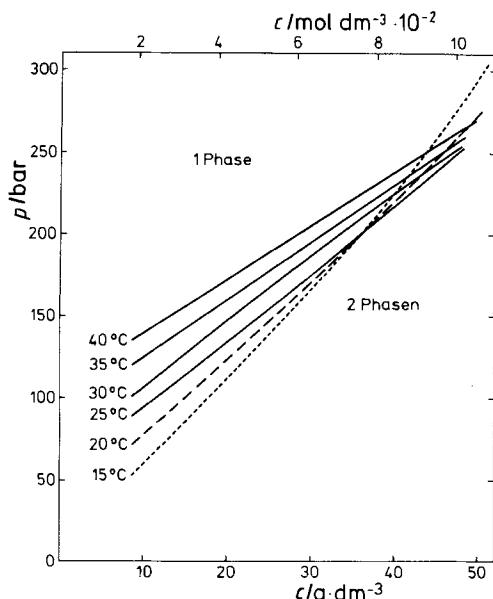


Abb. 2. $c(p)$ -Kurven für α -Tocopherolacetat in CO_2 für mehrere konstante Temperaturen.

$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur von CO_2 nur wenig. Einige dieser Kurven für Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes von CO_2 schneiden sich allerdings bei einer Konzentration von ca. 35 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ und einem Druck von ca. 180 bar. Ähnlich verhalten sich auch die Systeme Squalan + CO_2 ^[5] und Coffein + CO_2 ^[9].

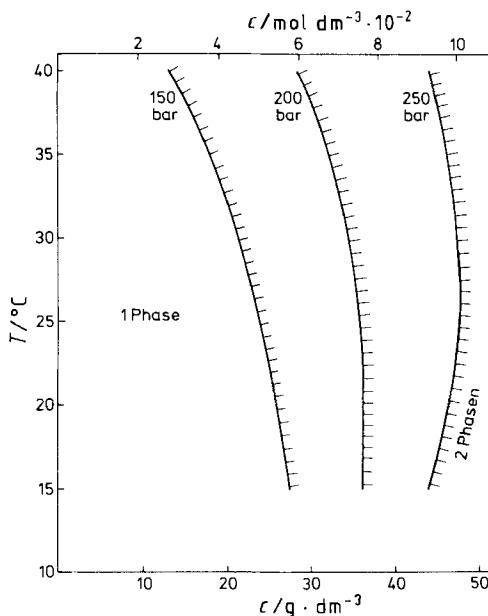


Abb. 3. $c(T)$ -Kurven für α -Tocopherolacetat in CO_2 für mehrere konstante Drücke.

Abbildung 3 zeigt die Löslichkeit von α -Tocopherolacetat in Abhängigkeit von der Temperatur bei jeweils konstantem Druck. Bei konstanten Drücken unter 200 bar fällt die Löslichkeit mit steigender Temperatur; bei Drücken über 200 bar tritt ein Maximum der Löslichkeit auf. Diese Kurven verlaufen ebenfalls kontinuierlich, z. B. auch in der Umgebung des kritischen Punktes von CO_2 .

Die wichtigsten Befunde können wie folgt zusammengefaßt werden: 1) Die Löslichkeit von α -Tocopherolacetat steigt mit steigendem Druck sowohl in flüssigem als auch in überkritischem CO_2 . 2) Die Löslichkeit von α -Tocopherolacetat ändert sich relativ wenig, wenn das Lösungsmittel (hier CO_2) bei konstantem Druck von unterkritischen auf überkritische Temperaturen erwärmt wird, im Gegensatz zu einigen Angaben in der Literatur^[6,7]. – Diese Ergebnisse lassen sich auf andere schwerflüchtige Stoffe und fluide Lösungsmittel übertragen.

Eingegangen am 3. März 1980 [Z 517]

- [1] R. Eggers, Angew. Chem. 90, 799 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 751 (1978).
- [2] Z. Alwani, Rev. Sci. Instrum. 49, 944 (1978).
- [3] G. M. Schneider in B. Le Neindre, B. Vodar: Experimental Thermodynamics. Vol. II. Butterworths, London 1975, Kap. 16, Teil 2; C. L. Young in M. L. McGlashan: Specialist Periodical Reports: Chemical Thermodynamics. Vol. 2. The Chemical Society, London 1978; Kap. 3.
- [4] G. M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. U. Franck, Chem.-Ing.-Tech. 39, 649 (1967).
- [5] K. G. Liphard, G. M. Schneider, J. Chem. Thermodyn. 7, 805 (1975).
- [6] K. Zosel, Angew. Chem. 90, 748 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 702 (1978).
- [7] E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, Angew. Chem. 90, 778 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 731 (1978).
- [8] Z. Alwani, G. M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1310 (1976).
- [9] E. Stahl, W. Schilz, Talanta 26, 675 (1979).
- [10] IUPAC, International Thermodynamic Tables of the Fluid State 3: Carbon Dioxide. Pergamon Press, London 1976.