

enzymkatalysierte Austausch des H-5'-Atoms der Imidazolprotonsäure mit Lösungsmittelprotonen beweist, daß **4a** mit **4** in einem schnellen Gleichgewicht steht^[6, 9, 10].

Eingegangen am 4. November 1994 [Z 7452]

Stichworte: Enzymmechanismen · ¹³C-NMR-Spektroskopie · Urocanase

- [1] R. M. Egan, A. T. Phillips, *J. Biol. Chem.* **1977**, *252*, 5701–5707.
- [2] V. Keul, F. Kaepeli, C. Ghosh, T. Krebs, J. A. Robinson, J. Rétey, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 843–851.
- [3] J. Rétey, *Arch. Biochem. Biophys.* **1994**, *314*, 1–16.
- [4] J. Klepp, A. Fallert-Müller, K. Grimm, W. E. Hull, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **1990**, *192*, 669–676.
- [5] C. Schubert, Y. Zhao, J.-H. Shin, J. Rétey, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1331–1332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1279–1280.
- [6] E. Gerlinger, W. E. Hull, J. Rétey, *Eur. J. Biochem.* **1981**, *117*, 629–634.
- [7] L. H. Matherly, C. W. De Brosse, A. T. Phillips, *Biochemistry* **1982**, *21*, 2789–2794.
- [8] J.-F. Biellmann, C. Lapinte, E. Haid, G. Weimann, *Biochemistry* **1979**, *18*, 1212–1217.
- [9] R. M. Egan, L. H. Matherly, A. T. Phillips, *Biochemistry* **1981**, *20*, 132–137.
- [10] S. Sawada, K. Endo, M. Ushida, N. Esaki, K. Soda, *Bull. Kyoto Univ. Education Ser. B* **1981**, *51*, 11–17.

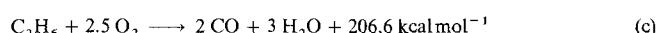
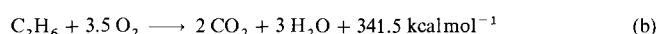
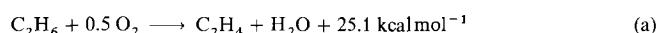
Kopplung des endothermen thermischen Crackens mit der exothermen oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen unter Verwendung eines verdünnten $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$ -Katalysators

Vasant R. Choudhary*, Balu S. Uphade und Shafeek A. R. Mulla

Derzeit wird Ethylen durch thermisches Cracken von Ethan, Ethan/Propan-Gemischen oder Naphtha^[1] hergestellt. Dieser Prozeß ist endotherm und somit energieintensiv, außerdem entstehen dabei größere Mengen an Koks. Neuere Anstrengungen gelten der katalytischen oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen^[2–8]. Obwohl die oxidative Dehydrierung [Gl. (a)] nur mäßig exotherm ist, kann sie sehr gefährlich und schwer kontrollierbar werden, da die Verbrennung von Ethan [Gl. (b) und (c)] stark exotherm verläuft. Deshalb hat bereits eine kleine Umsatzsteigerung der Reaktionen von Ethan zu CO und CO_2 einen starken Anstieg der freiwerdenden Reaktionswärme zur Folge. Darüber hinaus bewirkt ein hoher Ethanumsatz bei hoher Raumgeschwindigkeit die Freisetzung einer großen Wärme menge innerhalb eines eng begrenzten Katalysatorbereichs. Diese Probleme führen dazu, daß es sehr schwierig ist, die Wärme aus dem Reaktor abzuführen, und der Prozeß kann wegen der Bildung heißer Zonen im Reaktor außer Kontrolle geraten. Es wäre von großer Bedeutung, die Umwandlung von Ethan zu Ethylen energieeffizient (ohne externe Energiezufuhr) und sicher durchführen zu können. In dieser Mitteilung zeigen wir, daß man das thermische Cracken von Ethan mit seiner oxidativen Dehydrierung verknüpfen kann. Dazu werden die beiden Reaktionen gleichzeitig in Gegenwart von Wasserdampf und begrenzter O_2 -Zufuhr durchgeführt und ein Trägerkatalysator mit hoher thermischer und hydrothermaler Stabilität, $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{SA} 5205$, benutzt, der durch einen inerten Feststoff ver-

[*] Dr. V. R. Choudhary, B. S. Uphade, S. A. R. Mulla
Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory
Pune 411 008 (Indien)
Telefax: Int. + 212/330233

dünnt ist. Auf diese Weise läßt sich Ethan energieeffizient und sicher mit hohem Umsatz und hoher Selektivität zu Ethylen umwandeln, ohne daß es zur Koksbildung kommt. Unsere Ergebnisse demonstrieren, daß dieser Prozeß durch Variation der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur und des $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Verhältnisses im Zustrom schwach exotherm, thermisch neutral oder schwach endotherm gehalten werden kann und wenig oder gar keine äußere Energiezufuhr benötigt.



In den Abbildungen 1 und 2 sind unsere Resultate zusammengefaßt. Man erkennt den Einfluß sowohl der Reaktionstemperatur als auch des $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Molverhältnisses im Zustrom auf

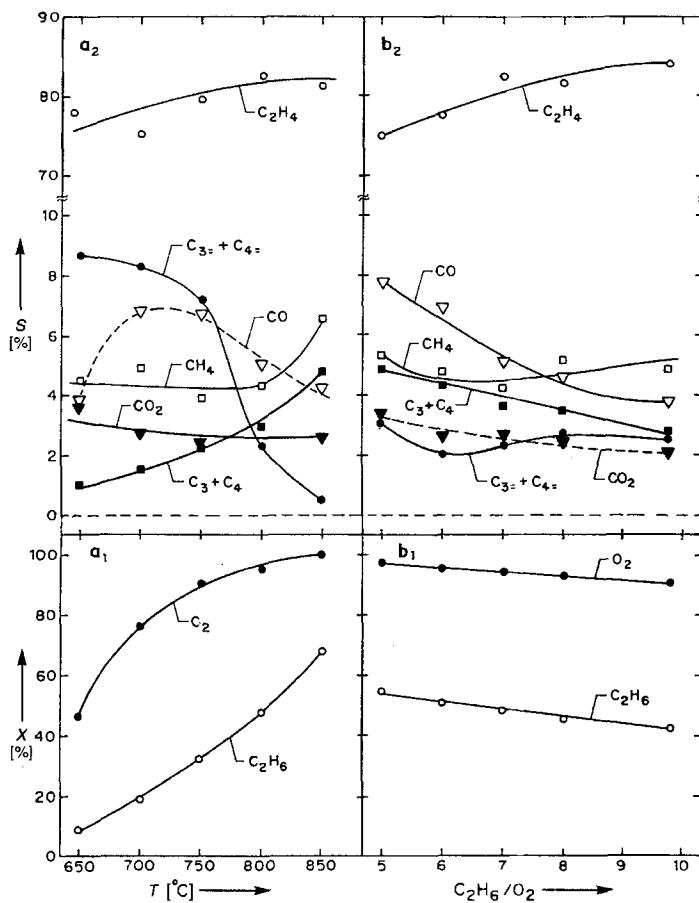


Abb. 1. Einfluß a) der Reaktionstemperatur und b) des $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Molverhältnisses im Zustrom auf Umsatz und Selektivität des gekoppelten Prozesses (T = Reaktionstemperatur, x = Umsatz, S = Produktselektivität). a) $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ -Molverhältnis im Zustrom = 7.0, b) T = 800 °C; $\text{C}_2\text{H}_6/\text{Wasserdampf}$ -Molverhältnis = 1.0; Raumgeschwindigkeit = 35100 cm³ pro g (verdünnter Katalysator) pro h; Verhältnis Träger/Katalysator (Gew./Gew.) = 2.0

Umsatz, Selektivität, Umatzverhältnis von Ethancracken zu Ethanoxidation, Netto-Reaktionswärme (ΔH_r) sowie Energiezufuhr zum Reaktorofen. Bei diesen Reaktionen findet ein Trägerkatalysator der Zusammensetzung SrO (17.3 Gew.-%)/ La_2O_3 (17.9 Gew.-%)/SA 5205 Verwendung, der gleichmäßig mit weiterem Trägermaterial SA 5205 verdünnt wird. Dieser Träger ist inert, porös (Porosität: 50%), hat eine geringe Ober-

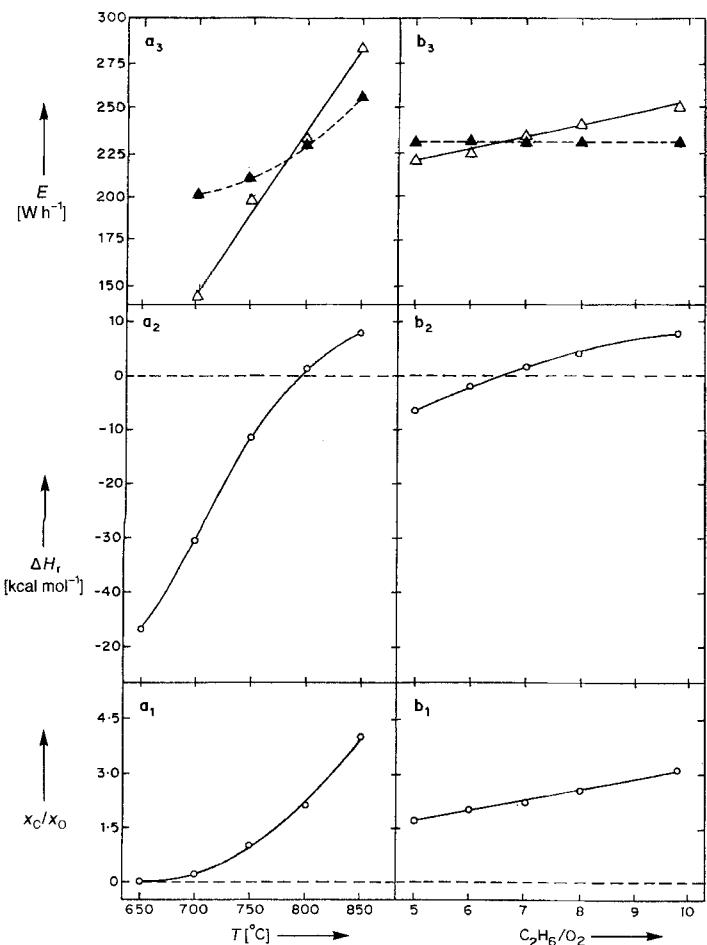


Abb. 2. Einfluß a) der Reaktionstemperatur und b) des C_2H_6/O_2 -Molverhältnisses im Zustrom auf den relativen Umsatz x_e/x_0 von Ethan in den Crack- und Oxidationsreaktionen, auf die Netto-Reaktionswärme ΔH_r , sowie die Energiezufuhr E zum Reaktorofen mit (a) oder ohne Reaktion (b). T = Reaktionstemperatur; x_e = Umwandlung von Ethan durch thermisches Cracken; x_0 = Umwandlung von Ethan durch Oxidationsreaktionen

fläche ($<0.01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und besteht hauptsächlich aus Al_2O_3 (86.1 Gew.-%) sowie SiO_2 (11.8 Gew.-%). Die Netto-Reaktionswärme wird durch Subtraktion der Bildungswärmen (bei Reaktionstemperatur) der Komponenten im Zustrom von der der Komponenten im Produktstrom abgeschätzt.

Der Prozeß benötigt nur eine geringe oder keine Energiezufuhr, da die Wärme, die in den exothermen Reaktionen erzeugt wird, sofort in den gleichzeitig ablaufenden, endothermen Reaktionen genutzt wird. Weiterhin führt die Verdünnung des Katalysators zu längeren Kontaktzeiten für die langsam, unkatalysierten Reaktionen, besonders der thermischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen. Auch ist es leichter, die Wärme aus dem Reaktor abzuführen, da der Katalysator über eine größere Fläche für die Wärmeübertragung verfügt.

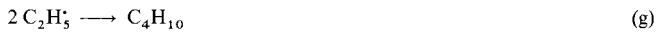
Das Verhältnis von endothermem Cracken zu exothermen Oxidationsreaktionen (bestimmt aus der Zustrom- und Produktzusammensetzung sowie der Reaktionsstöchiometrie) wächst sowohl mit der Reaktionstemperatur als auch mit dem C_2H_6/O_2 -Verhältnis (Abb. 2a). Daraus folgt, daß auch die Netto-Reaktionswärme (oder die Reaktionsendothermie) erhöht wird. Bei verschiedenen Reaktionsbedingungen findet man für ΔH_r eine sehr gute Übereinstimmung mit der Differenz aus der Energiezufuhr zum Reaktorofen beim gekoppelten Prozeß und der Energie, die benötigt wird, um die gleiche Temperatur bei Abwesenheit jeglicher Reaktion zu halten. Diese Beobachtungen spre-

chen für den gleichzeitigen Ablauf endothermer Spaltprozesse und exothermer oxidativer Reaktionen und zeigen deutlich die Energieeinsparung im gekoppelten Prozeß.

Der Gesamtprozeß besteht aus einer komplexen Folge von katalytischen Oberflächenreaktionen und nicht katalytischen Reaktionen in der Gasphase. Die Reaktion wird durch den Katalysator, der auch bei der oxidativen Kupplung von Methan eine hohe Selektivität/Aktivität zeigt^[19], sehr wahrscheinlich unter Bildung von Ethylenradikalen gestartet. Diese entstehen durch Oberflächenreaktion von Ethan mit adsorbiertem oder Matrix-Sauerstoff des Katalysators [Gl. (d)].



($2 [OH] + 0.5 O_2 \longrightarrow H_2O + [O]$; $[OH]$ und $[O]$ seien für oberflächen- und gittergebundene OH- bzw. O-Spezies.) Nach Desorption der Ethylenradikale bilden diese in der Gasphase in homogenen Reaktionen Ethylen und längerkettige Kohlenwasserstoffe [Gl. (e)–(h)].



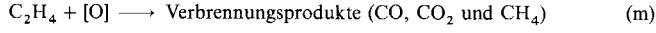
Bei höheren Temperaturen sollte die Reaktion auch durch Bildung von Ethylenradikalen aus Ethan gestartet werden [Gl. (i)].



Die thermische Zersetzung von Ethylenradikalen [Gl. (e)] und Ethan [Gl. (i)] ist stark endotherm ($\Delta H_r = 36.4$ bzw. $100.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Da Reaktion (i) eine hohe Aktivierungsenergie hat ($89.0 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[10], ist sie nur bei höheren Temperaturen und niedrigen O_2 -Konzentrationen vorherrschend. Ebenso ist der thermische Zerfall der Ethylenradikale bei diesen Bedingungen wahrscheinlich dominierend. Die Ergebnisse stehen in recht guter Übereinstimmung mit diesen Erwartungen. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen sollten auch nach Gleichung (j) Ethylenradikale gebildet und nach Gleichung (k) in einer homogenen Reaktion zu Ethylen umgewandelt werden.



Ethylenradikale reagieren eventuell auch in katalytischen oxidativen Umwandlungen [Gl. (l) und (m)].



Je nach Reaktionsbedingungen ist der gekoppelte Prozeß demnach sehr kompliziert und neben katalytischen Umsetzungen gibt es eine große Zahl homogener Reaktionen freier Radikale^[10, 11]. Trotzdem bereitet er in der Praxis keine Probleme. Zusatz von Wasserdampf im Zustrom unterdrückt außerdem vollständig die Teer- und Koksbildung während des Prozesses.

Der gekoppelte Prozeß kann mit sehr niedriger Reaktionswärme und damit mit einer kleinen adiabatischen Temperaturänderung gefahren werden. Weitere Entwicklungen mögen dazu führen, einen einfachen adiabatischen Reaktor zu benutzen, dessen Anschaffung und Unterhaltung kostengünstig ist. Auch

sind weiterführende Arbeiten erforderlich, um das nicht-isotherme Verhalten des Reaktors während des Prozesses und den komplexen Reaktionsmechanismus zu verstehen.

Experimentelles

Zur Herstellung des Katalysators [SrO (17.3 Gew.-%)/La₂O₃ (17.9 Gew.-%)/SA 5205] wird der Träger SA 5205 der Firma Norton (USA) zuerst mit Lanthannitrat (GR, LOBA) und anschließend mit Strontiumnitrat (extra pure, LOBA) nach der Anfangsfeuchtetechnik (Incipient Wetness Technique) imprägniert. Dazu wird der Träger zunächst zu 22-30-mesh-Partikeln zerkleinert, nach jeder Imprägnierung die entstandene Paste 16 h bei 90 °C getrocknet und dann bei 900 °C in stehender Luft 4 h calciniert. Die Ethanumwandlungen werden bei Atmosphärendruck in einem kontinuierlich arbeitenden Röhrenreaktor aus Quarz (Innendurchmesser 5 mm) durchgeführt. Dieser ist mit 0.3 g des verdünnten Katalysators gepackt. (Verdünnung des Katalysators erfolgt durch Mischen von 0.1 g Katalysator und 0.2 g Trägermaterial der gleichen Partikelgröße) und besitzt nur ein sehr geringes Totvolumen. Das Molverhältnis C₂H₆/Wasserdampf im Zustrom liegt bei 1.0 und die Raumgeschwindigkeit des Zustroms, gemessen bei 0 °C und 1 atm, bei 35100 cm³ pro Gramm verdünnten Katalysators und pro Stunde. Der Reaktor befindet sich in einem konstanten Temperaturbereich des Röhrenofens (Durchmesser: 2.0 cm). Die Energiezufuhr zum Ofen, mit oder ohne Reaktion (bei gleicher Temperatur und Umgebungsbedingungen) wird mit einem Energie-Meßgerät bestimmt. Die Reaktionstemperatur wird mit einem Cr/Al-Thermoelement im Katalysatorbett gemessen. Das Wasser im Produktstrom wird bei 0 °C auskondensiert. Substrat- und Produktstrom werden gaschromatographisch on-line analysiert. Der Fehler der C,H,O-Bilanz lag unter 5%.

Eingegangen am 7. Juli,

veränderte Fassung am 30. September 1994 [Z 7107]

Stichworte: Cracken · Dehydrierung · Ethan · Ethylen · Heterogene Katalyse

- [1] L. Kniel, O. Winter, K. Stork, *Ethylene: Keystone to the Petrochemical Industry*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [2] A. Argent, P. Harris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1058–1059.
- [3] E. Morales, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1989**, *118*, 255–265.
- [4] S. J. Conway, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1991**, *131*, 513–522.
- [5] H. M. Swaan, A. Toebes, K. Seshan, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross, *Catal. Today* **1992**, *13*, 629–634.
- [6] O. Desponts, R. L. Keiski, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* **1993**, *19*, 17–32.
- [7] M. Huff, L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11815–11822.
- [8] M. Zhang, J. Liu, R. Lan, L. Ji, X. Chen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1480–1481.
- [9] V. R. Choudhary, B. S. Upadhye, S. A. R. Mulla, unveröffentlicht.
- [10] Q. Chen, J. H. B. J. Hoebink, G. B. Marin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, *30*, 2088–2097.
- [11] R. A. Geisbrecht, M. E. Daubert, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 159–166.

Tetraphenanthro[9,10-*b*:9,10-*g*:9,10-*l*:9,10-*q*]-porphyrin, ein neues hochkonjugiertes Porphyrinderivat**

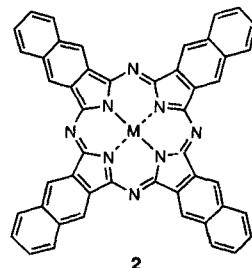
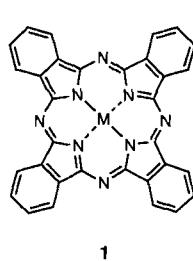
Timothy D. Lash* und Bennett H. Novak

Porphyrine haben in der Natur eine bemerkenswerte Vielzahl wichtiger Funktionen (als Hämverbindungen, Chlorophylle etc.) und weisen viele ungewöhnliche strukturelle und chemische Eigenschaften auf. Obwohl Organiker Porphyrine schon seit mehr als einem Jahrhundert eingehend untersucht, wurden Strukturvarianten der Porphyrine^[2] wie Porphycen^[3] erst vor relativ kur-

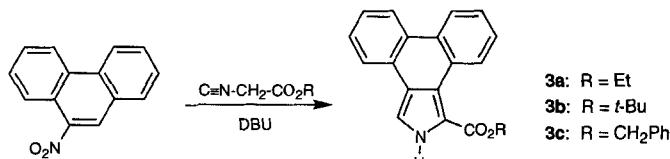
[*] Prof. T. D. Lash, B. H. Novak
Department of Chemistry, Illinois State University
Normal, IL 61790-4160 (USA)
Telefax: Int. + 309/438-5538

[**] Porphyrins with Exocyclic Rings, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant Nr. CHE-9201149) gefördert. Die MS-Daten stammen von der University of Illinois, Urbana-Champaign. – 5. Mitteilung: [1].

zer Zeit entdeckt^[4], und viele symmetrisch substituierte Porphyrine von theoretischer und möglicherweise praktischer Bedeutung sind noch unbekannt^[5]. Wir interessieren uns für die Entwicklung von Synthesewegen zu neuen hochkonjugierten Porphyrinsystemen^[1, 6, 7]. Dabei gelang uns die erste Synthese von Mono^[1, 6] und Dinaphthoporphyrinen^[7]. Diese Untersuchungen waren ursprünglich durch unser Interesse an der Geochemie der Porphyrine angeregt worden^[8, 9] sowie durch die Vermutung, daß Porphyrinstukturen, eingebettet in graphitartige Matrices, in den Kerogen-Faktionen reifer Sedimente, die einen hohen Anteil an organischem Material haben, vorkommen^[10]. Diese Verbindungen sind strukturell mit den Phthalocyaninen **1** und den Naphthocyaninen **2** verwandt und könnten für materialwissenschaftliche Anwendungen wertvoll sein^[11]. Außerdem werden porphyrinartige Chromophore, deren Absorption rotverschoben ist, als Photosensibilisatoren für die photodynamische Therapie untersucht^[12].



Für die Synthese neuer Porphyrine, die polycyclische Arealenheiten enthalten, sind geeignet substituierte Pyrrol-Vorstufen nötig. Wie wir kürzlich berichteten, reagiert 9-Nitrophenanthren mit Isocyanacetaten in einer „Barton-Zard“-Pyrrol-Kondensation^[13] mit ausgezeichneten Ausbeuten zu den entsprechenden Phenanthropyrrolen **3a–c** (Schema 1)^[14, 15]. Die neue tetracyclische Verbindung **3a** wurde von dazu verwendet, das erste Tetraphenanthroporphyrin herzustellen.



Schema 1. Phenanthropyrrol-Synthese aus 9-Nitrophenanthren. DBU = 1,8-Diaza bicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Die Reduktion von **3a** mit Lithiumaluminiumhydrid unter milden Bedingungen ergab den entsprechenden Alkohol **4**; durch Behandlung von **4** mit Bortrifluorid-Ether in Chloroform und darauf folgende Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) erhielt man Tetraphenanthro[9,10-*b*:9,10-*g*:9,10-*l*:9,10-*q*]-porphyrin **5** in 13% Ausbeute (Schema 2). Anfänglich hatten wir versucht, die Cyclotetramerisierung von **4** in Pyridin/Essigsäure unter Rückfluß durchzuführen^[9b, 16], dabei bildete sich jedoch kein Porphyrin. Dies wurde der sterischen Überfrachtung in diesem ungewöhnlichen Porphyrinsystem zugeschrieben. Mildere Bedingungen waren bei der Synthese sterisch anspruchsvoller Porphyrinstukturen erfolgreich^[17]; dies legte nahe, daß die von Lindsey et al. für die Herstellung *meso*-tetrasubstituierter Porphyrine entwickelte Methode^[18] auch bei unserem System zu befriedigenden Ergebnissen führen könnte.