

Forschung, Wissenschaft

Verbesserung der Selektivität von Reaktionen durch Anwendung höchster Drücke*

Hans Thies**

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

Abstract

The application of large pressures of 1000 to 10000 bar causes a significant increase in reaction rates and a corresponding decrease in reaction temperature. In this way decomposition of materials can be avoided and numerous new reactions become feasible. Several physico chemical factors are important and tend to work against each other. The reaction velocity constant depends on the compressibility of the reaction mixture, the difference of the partial molar volumes in transition and starting states and on solvation effects. The increase in concentration accelerates the reaction rate whilst the increase in viscosity decreases it. Special classes of reactions are described numerically. The influence of pressure on the reaction rate gives an indication of the possible reaction mechanism. The differing influence of pressure makes it possible to accelerate certain reactions selectively. For liquid phase reactions various pieces of relatively simple laboratory apparatus have been developed. Gas phase reactions require under certain circumstances complicated compressors. Up to now only a few reactions e.g. the polymerisation of ethylene have been carried out industrially. In the manufacture of special chemicals new developments are beginning.

I. Die Eigenart von Höchstdruckreaktionen

Die Durchführung von Reaktionen unter Drücken zwischen 1000 und 15000 bar hat in den letzten Jahren ausserordentlich zugenommen. Die Bedeutung solch hoher Drücke liegt darin, dass der Druck – zunächst ganz allgemein gesprochen – die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Dadurch kann die Reaktionstemperatur so weit gesenkt werden, dass keine Zersetzung mehr auftritt. Durch den Druck werden also neue Reaktionsmöglichkeiten eröffnet. Dabei treten aber sehr verschiedenartige Nebeneffekte auf, die sich so entgegengesetzt auswirken, dass das Gesamtbild verwirrend wirkt. Um nun einen Überblick über die Möglichkeiten der selektiven Reaktionsführung durch den Druck zu gewinnen, muss zunächst auf die theoretischen Grundlagen dieser scheinbaren Widersprüche eingegangen werden.

II. Die Einteilung in Druckbereiche

Zur Kennzeichnung der Druckbereiche hat sich in der Praxis folgende Einteilung herausgebildet:

1–	20	bar Niederdruck
		Erzielung höherer Reaktionstemperaturen (Dampfdruck)
20–	100	bar Mitteldruck
		Gas-Flüssig-Reaktionen (Stoff- und Wärmetransport), z. B. Hydrierungen
100–	1000	bar Hochdruck
		günstige Gleichgewichtslage bei Gasreaktionen, z. B. Ammoniak-Synthese
1000–	15000	bar Höchstdruck
		Selektive Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit (meist bei Flüssigreaktionen angewandt)
15000–	400000	bar Ultrahochdruck [6]
		Phasenumwandlungen und Feststoffreaktionen, z. B. Diamant-Synthese
	bis 850000	bar Schockwellen [7]

Selektivitätssteigerungen werden weniger durch Hochdruck, bei dem es in erster Linie auf die Konzentrationserhöhung der stark kompressiblen Gase ankommt, sondern durch Höchstdruck erzielt, durch den die Reaktionsgeschwindigkeit – über den Konzentrationseffekt hinaus – noch spezifisch gesteigert wird.

III. Die widersprüchlichen Beobachtungen

Höchstdruckreaktionen sind mit Ausnahme der Polyäthylen-Synthese bisher nur im Laboratoriumsmassstab durchgeführt worden, und zwar als sehr breit angelegte Grundlagenforschung, deren technische Bedeutung für die Spezialitäten-Synthese allerdings zu erkennen ist. Es liegen bereits Erfahrungen vor, bei welchen Reaktionstypen der Höchstdruck mit Vorteil anzuwenden ist. So werden insbesondere bimolekulare Reaktionen begünstigt, bei denen neue C–C-Bindungen entstehen. Als Beispiel seien die Diels-Alder-Reaktionen erwähnt, bei denen gleichzeitig zwei neue C–C-Bindungen gebildet werden. Auch Reaktionen, bei denen Ionen gebildet werden, wie z. B. bei den Ment-schutzkin-Reaktionen zwischen tertiären Aminen und Alkylhalogeniden, werden begünstigt. Besonders stark werden Reaktionen mit sterischer Hinderung beschleunigt, was durch Temperaturerhöhung weniger gut zu er-

* Nach einem Vortrag an der ETH-Zürich vom 21.2.77

** Derzeitige Adresse: PD Dr.-Ing. Hans Thies, c/o Ciba-Geigy AG, CH-4133 Schweizerhalle, und Eidgenössische Technische Hochschule, Technisch-Chemisches Laboratorium, Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich

reichen ist. Eigenartigerweise werden monomolekulare Reaktionen durch Höchstdruck meist verzögert. Bei Polymerisationen wird das biomolekulare Kettenwachstum gegenüber der monomolekularen Kettenverzweigung begünstigt; aber der ebenfalls bimolekulare Kettenabbruch wird nicht entsprechend beschleunigt. Im allgemeinen kann man damit rechnen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Höchstdruckbereich um 2–3 Zehnerpotenzen erhöht werden kann.

IV. Die theoretische Erklärung der gegenläufigen Druckeffekte

Die Erklärung für solche widersprüchlichen, zumindest eigenartigen Beobachtungen ergibt sich aus der theoretischen Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit. Um welche Effekte es sich bei der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, zeigt das folgende Blockschema. Charakteristisch sind der Konzentrationseffekt, die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Viskositätseffekt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich nochmals in einzelne Terme unterteilen.

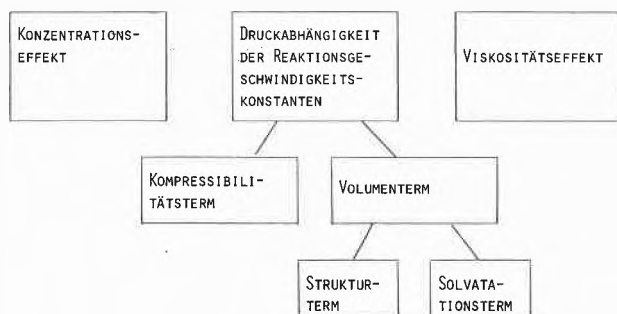


Abb. 1: Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zur Herleitung der Beziehungen sei allgemein eine bimolekulare Reaktion betrachtet, bei der die Reaktanden A und B nach der Theorie des Übergangszustandes einen aktivierten Komplex $M^\ddagger$ bilden.



Die Geschwindigkeitsgleichung für den Verbrauch der Komponente A lautet bekanntlich mit der auf die Konzentration bezogenen Geschwindigkeitskonstanten:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k_c \cdot c_A \cdot c_B$$

Die Frage ist nun, wie die Reaktionsgeschwindigkeit vom Druck abhängt.

A. Der Konzentrationseffekt des Druckes

Durch die Drucksteigerung nimmt das Reaktionsvolumen entsprechend der Kompressibilität ab [8], während sich die Konzentration erhöht und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Wie das Diagramm für Wasser zeigt, nimmt das spezifische Volumen

des überkritischen Dampfes (die drei oberen Isothermen) mit steigendem Druck ausserordentlich stark ab, das des flüssigen Wassers (die unteren Isothermen) aber wesentlich weniger stark. Als Faustregel rechnet man für Flüssigkeiten von gewöhnlicher Temperatur bei 4000 bar mit einer Volumenabnahme von 10–30 %.

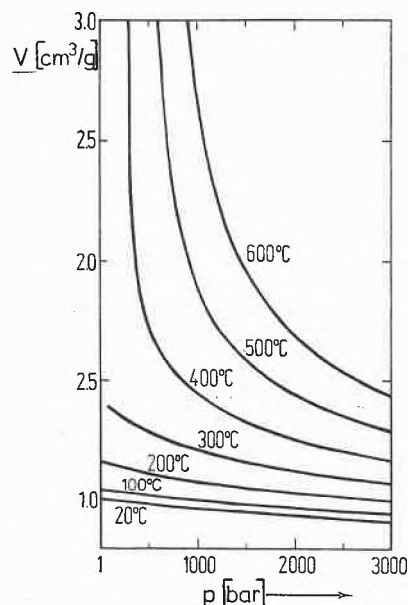


Abb. 2: Das spezifische Volumen von Wasser und Wasserdampf.

Nach dem Eindruck des Diagramms wirkt sich die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, soweit sie durch die Konzentrationserhöhung infolge der Drucksteigerung verursacht wird, mit steigendem Druck immer weniger stark aus, sie muss aber doch berücksichtigt werden. Dafür kann eine von Tait [9] halbempirisch entwickelte Gleichung zur Berechnung des spezifischen Volumens (mittlere Gleichung) bzw. der Dichte (untere Gleichung) von Flüssigkeiten benutzt werden:

$$-\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{C^*}{B + p}$$

$$V(p) = V_{(1)} \left[1 - C \lg \frac{B+p}{B+1} \right]$$

$$\frac{\varrho(p) - \varrho_{(1)}}{\varrho(p)} = C \cdot \lg \frac{B+p}{B+1}$$

In der Tait-Gleichung bedeuten:

- $V_{(p)}$ = spezifisches Volumen beim Druck p
- $V_{(1)}$ = spezifisches Volumen unter Normaldruck
- $\varrho(p)$ = Dichte beim Druck p
- $\varrho_{(1)}$ = Dichte unter Normaldruck
- C^* = lösungsmittelunabhängige Konstante
- C = lösungsmittelunabhängige Konstante
- B = lösungsmittelabhängige Konstante

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist die Konstante C für nahezu alle Flüssigkeiten konstant, während B stoff- und temperaturabhängig ist.

Tabelle 1: Konstanten der *Tait*-Gleichung organischer Flüssigkeiten [2]

Flüssigkeiten	C	B/bar			
		(25°C)	(45°C)	(65°C)	(85°C)
Tetrachlorkohlenstoff	0,2119	867	837,7	622,1	–
Äthylenglykol	0,2176	2544	2363	2186	2011
Benzol	0,2159	970	829	701	–
Chlorbenzol	0,2159	1249	1098	960,9	835
Nitrobenzol	0,2159	1865	1679	1505	1342
Anilin	0,2159	2007	1798	1606	1429

Flüssigkeiten	C	B/bar			
		(0°C)	(25°C)	(40°C)	(60°C)
n-Hexan	0,2172	723,2	586,6	515,2	430,0
n-Heptan	0,2172	798,9	661,6	590,5	505,3
n-Octan	0,2172	943,5	786,6	705,9	606,9

B. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Worauf beruht aber nun die beobachtete starke Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit? Sie kann nur auf der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_r beruhen. Nach der Theorie des Übergangszustandes ist die auf die Konzentration bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c durch die Beziehung gegeben

$$k_c = \kappa \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_c^\ddagger$$

κ = Transmissionskoeffizient

k_B = Boltzmannkonstante

T = Absolute Temperatur

h = Plancksche Konstante

$K_c^\ddagger$ = Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes, die auf die Konzentrationen bezogen ist.

Der entscheidende Faktor ist die Gleichgewichtskonstante des Übergangszustandes, die druckabhängig ist. Diese ist ebenfalls auf die Konzentration bezogen und wird auf die Molbruchteile umgeformt.

$$K_c^\ddagger = K_a^\ddagger \cdot \left(\frac{1}{\bar{V}} \right) \sum v_i$$

wobei $\bar{V}$ das mittlere Molvolumen des Reaktionsgemisches und $\sum v_i$ die Molzahländerung zwischen Übergangszustand und Ausgangszustand bedeutet. Die Molzahländerung wird also für bimolekulare Reaktionen $\sum v_i = -1$ und für monomolekulare Reaktionen $\sum v_i = 0$. Aus der logarithmierten Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_c mit der freien Enthalpie $\Delta G^\ddagger$ des Übergangszustandes einer bimolekularen Reaktion

$$\ln k_c = \ln \frac{\kappa \cdot k_B T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} + \ln \bar{V}$$

erhält man durch Differenzieren nach dem Druck die Beziehung für die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die aufgeteilt ist in einen Volumenterm $-\frac{\Delta v^\ddagger}{RT}$ und einen Kompressibilitätsterm

$$\frac{1}{\bar{V}} \cdot \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial p} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \ln k_c}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} + \left(\frac{\partial \ln \bar{V}}{\partial p} \right)_T$$

Somit bewirkt der Kompressibilitätsterm mit steigendem Druck stets eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten; er ist aber im Höchstdruckbereich gegenüber dem Volumenterm sehr klein.

Bestimmend ist vielmehr der Volumenterm mit der charakteristischen Grösse $\Delta v^\ddagger$, dem sog. Aktivierungsvolumen, das die Differenz der partiellen Molvolumina zwischen dem Übergangszustand und den Ausgangskomponenten darstellt. Das Volumen des aktivierten Komplexes kann je nach Art der Umsetzung kleiner oder (bei monomolekularen Reaktionen ohne Solvation) grösser sein als das der Ausgangskomponenten. Daher kann $\Delta v^\ddagger$ sowohl einen negativen Wert annehmen, also einen positiven Druckeffekt hervorrufen als auch einen positiven Wert mit negativem Druckeffekt [10].

In der folgenden Abbildung sind Modellvorstellungen zur Definition des Aktivierungsvolumens dargestellt, in der oberen Zeile für bimolekulare Reaktionen und in der unteren Zeile für monomolekulare Reaktionen; in beiden sind die Molekülabstände im Übergangszustand und im Ausgangszustand eingezeichnet.

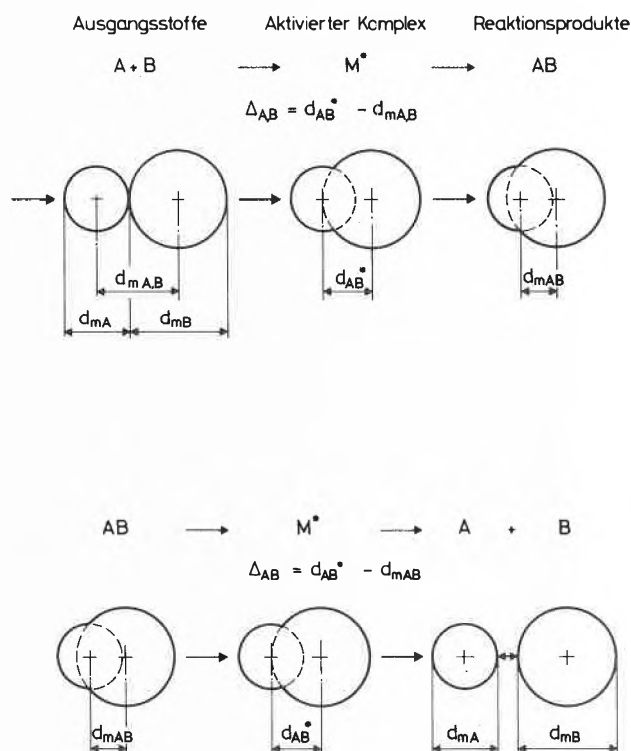


Abb. 3: Modellvorstellung zur Definition des Aktivierungsvolumens für verschiedene Reaktionstypen [11].

Als denkbarer Sonderfall folgt aus der Summe der beiden Terme (also Volumenterm plus Kompressibilitätsterm) bei bimolekularen Reaktionen mit geringem

negativem Aktivierungsvolumen, dass der stets negative Druckeffekt des Kompressibilitätsterms – die gestrichelte Kurve der Abb. 4 – bei niederen Drücken einen schwach positiven Druckeffekt im Volumenterm – die punktierte Gerade – überwiegen kann, so dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit steigendem Druck vorübergehend auch abnehmen kann (vgl. die integrierte Kurve b im unteren Diagramm für den Logarithmus des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion des Druckverhältnisses).

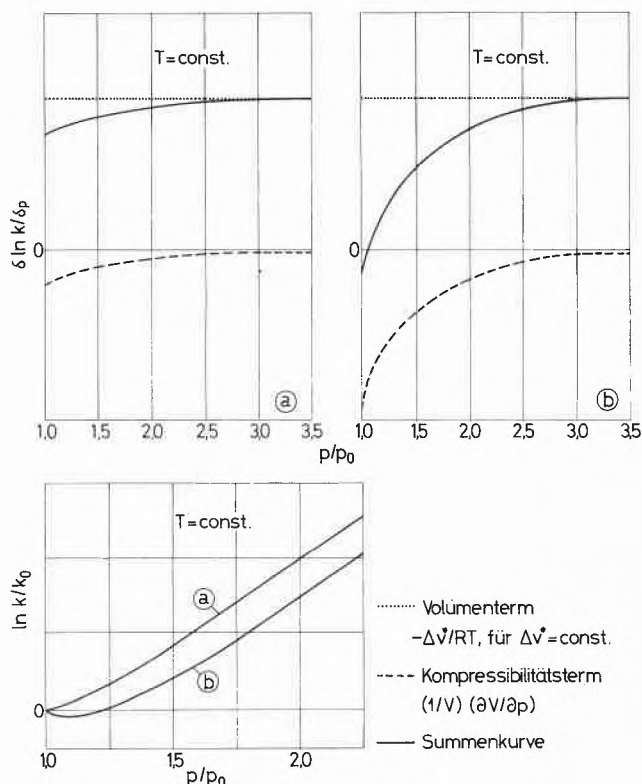


Abb. 4: Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten mit dem Druck bei negativem Aktivierungsvolumen [11]

a) Verhältnisse bei normaler Grösse des Kompressibilitätsterms
b) Verhältnisse für hohe Werte des Kompressibilitätsterms

Bei den Höchstdruckreaktionen dominiert in fast allen Fällen der Einfluss des Volumenterms. Die Kenntnis des Volumenterms ermöglicht es daher, für eine Synthese die günstigsten Reaktionsbedingungen auszuwählen. Dies ist ein wertvolles Hilfsmittel für die Formulierung von Reaktionsmechanismen, auf die später noch eingegangen wird. In der folgenden Tabelle 2 sind unter Vernachlässigung des Kompressibilitätssterms die relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten als Funktion des Drucks für Aktivierungsvolumina von -30 bis $+30$ cm^3/mol dargestellt [12]. Wesentliche Beschleunigungen der Reaktionsgeschwindigkeit sind erst dann zu erwarten, wenn die Volumenkontraktion von den Reaktanden zum Übergangszustand mehr als 20 cm^3/mol beträgt (rund das 40fache) und die Reaktionsdrücke oberhalb 5000 bar liegen. Somit stellt sich die Frage, bei welchen Reak-

tionstypen stark negative Aktivierungsvolumina auftreten.

Tabelle 2: Relative Reaktionsgeschwindigkeit für verschiedene Werte von $\Delta v^\ddagger$ bei 60°C

$\Delta v^\ddagger$ (cm^3/mol)	k_p/k_1 1000 bar	3000 bar	5000 bar	10000 bar
-30	2,95	25,8	225	50650
-20	2,06	8,72	37,0	1370
-10	1,43	2,95	6,08	37,0
10	0,70	0,34	0,16	0,027
20	0,49	0,11	0,027	$7,3 \cdot 10^{-4}$
30	0,34	0,039	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$

Wie die Tabelle 3 zeigt, werden insbesondere Ionisationsreaktionen und Diels-Alder-Reaktionen im Höchstdruckbereich begünstigt [13]. Das gleiche ist der Fall bei Reaktionen mit sterischer Behinderung [14].

Tabelle 3: Aktivierungsvolumina für einige Reaktionsklassen

Reaktionstyp	$\Delta v^\ddagger$ (cm^3/mol)
Radikalische Zersetzungen	0 bis $+15$
Umlagerungen (Cope-, Claisen-)	-8 bis -15
Radikalische Polymerisationen	-10 bis -25
Mentshutkin-Reaktionen	-20 bis -40
Ionisationsreaktionen	-15 bis -45
Diels-Alder-Reaktionen	-25 bis -50

In dem Volumenterm stecken aber noch weitere Einflüsse.

C. Die Unterteilung des Aktivierungsvolumens in Struktur- und Solvationsterm [15]

Um einen besseren Einblick in den Mechanismus einer Reaktion zu erhalten, wird das Aktivierungsvolumen zweckmässig in einen Strukturterm $\Delta v_1^\ddagger$ und in einen Solvationsterm $\Delta v_2^\ddagger$ zerlegt.

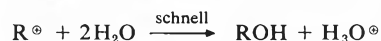
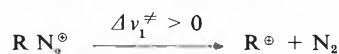
In dem sog. Strukturterm werden nur die Volumenänderungen der reagierenden Moleküle bei der Bildung des Übergangszustandes berücksichtigt, wie es bereits allgemein bei der Behandlung des Gesamtaktivierungsvolumens im Volumenterm erläutert wurde.

Der Wert für den Strukturterm $\Delta v_1^\ddagger$ liefert somit eine direkte Beziehung zur Geometrieänderung vom Ausgangs- zum Übergangszustand. Die theoretische Vorausberechnung des Strukturterms ist zwar prinzipiell möglich, sie wird aber für Reaktionen in flüssiger Phase so kompliziert, dass der Strukturterm praktischer aus der Differenz des Gesamtaktivierungsvolumens $\Delta v^\ddagger$ und dem noch zu behandelnden Solvationsterm $\Delta v_2^\ddagger$ ermittelt wird*.

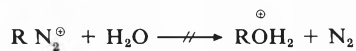
* Die theoretische Berechnung des Strukturterms ist näherungsweise über die Änderung der Teilchenabstände vom Ausgangs- zum Übergangszustand möglich. Hierbei soll die Abstandsänderung vereinfachend längs der Achse eines Zylinders vom Wirkungsradius der reagierenden Teilchen erfolgen. Der Teilchenabstand im Übergangszustand wird über die Abstossungsenergie nach Lenard-Jones und die Wechselwirkungsenergie der gebundenen Teilchen nach dem Morse-Potential berechnet.

Es ist einleuchtend, dass füllig substituierte Verbindungen im allgemeinen kompakter sind als ihre weniger behinderten Isomeren, d. h. der Strukturterm $\Delta v_1^\ddagger$ wird mit zunehmender Substituentenbedrängung stärker negativ. Wie die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei bimolekularen Reaktionen zeigen, werden Reaktionen mit sterischer Behinderung sehr viel stärker durch den Druck beschleunigt, was von grossem Interesse für organische Synthesen ist.

Ein weiterer Vorteil in der Ermittlung des Strukturterms für das Aktivierungsvolumen liegt in der Aufklärung von Reaktionsmechanismen organischer Reaktionen [16]. Als Beispiel sei hier die bekannte Zersetzung von Diazonium-Kationen in wässriger Lösung herangezogen [2], für die es schwierig ist, die Reaktionsordnung in bezug auf das Lösungsmittel zu bestimmen. Der negative Druckeffekt auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, d. h. ein positives Aktivierungsvolumen und somit ein positiver Strukturterm, steht im Einklang mit dem bislang akzeptierten unimolekularen Reaktionsmechanismus.



Ein bimolekularer Mechanismus von der Form



kann schon aufgrund der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ausgeschlossen werden.

Der Solvationsterm $\Delta v_2^\ddagger$ berücksichtigt den Volumenbeitrag, der sich durch die Ausbildung oder das Verschwinden ionischer Bindungen im Übergangszustand ergibt [17]. Dieser Volumenbeitrag dominiert bei polaren oder ionischen Reaktionen und hängt vom Lösungsmittel ab. Für die Bildung einer Ladung beträgt er etwa $-20 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und umgekehrt für das Verschwinden einer Ladung rund $+20 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Die theoretische Berechnung des Solvationsterms erfolgt näherungsweise mit Hilfe der Bornschen Gleichung über die freie molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung und ist eine Funktion der druckabhängigen Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des Ionenradius* [18].

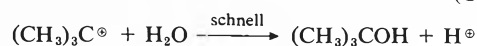
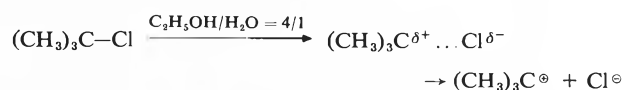
Als Beispiel sei die Hydrolyse des t-Butylchlorids bei

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_\infty &= -\frac{Nz^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \\ \Delta v_2^\ddagger &< -\frac{Nz^2 e^2}{2r\epsilon^2} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial p} + \frac{Nz^2 e^2}{2r^2} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{\partial r}{\partial p} \end{aligned}$$

- N = Loschmittsche Zahl
 z = Zahl der Ladungen des Ions
 e = Elementarladung
 r = Ionenradius
 ϵ = Dielektrizitätskonstante

$\Delta \bar{G}_\infty$ = freie molare Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung

25°C herausgegriffen [2]:



$$\Delta v_1^\ddagger = +6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta v_2^\ddagger = -23 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta v^\ddagger = -17 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Für den Strukturterm $\Delta v_1^\ddagger$ wurden rund $+6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und für den Solvationsterm $\Delta v_2^\ddagger$ etwa $-23 \text{ cm}^3/\text{mol}$ erhalten, so dass das Vorzeichen für das Gesamtaktivierungsvolumen durch den Solvationsterm bestimmt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wird somit durch den Reaktionsdruck erhöht. Dieses Beispiel zeigt, dass die theoretischen Vorstellungen durchaus eine Vorausschau ermöglichen, wie sich der Einfluss höchster Drücke auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante auswirkt.

D. Die Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens [8], [19]

Durch Auftragen des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (unter Abzug des Kompressibilitätsterms) gegen den Druck erhält man eine Kurve mit einer Neigung gegen die p-Achse, was dadurch erklärt wird, dass die Reaktanden eine grössere Kompressibilität besitzen als der Übergangszustand.

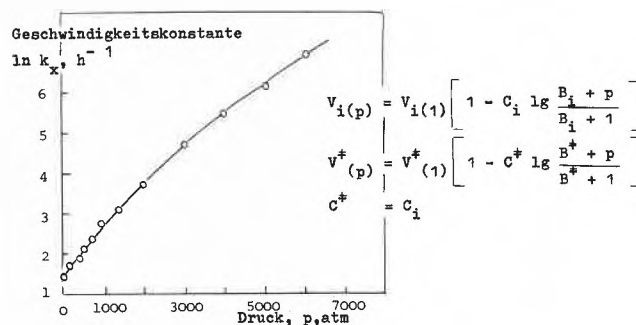


Abb. 5: Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion von Isopren mit Maleinsäureanhydrid in Essigsäureäthylester bei 35°C.

Aus der Steigung dieser Kurve wird das Aktivierungsvolumen ermittelt, das dem Betrage nach mit steigendem Druck abnimmt. Zur Beschreibung des Kurvenverlaufs kann wiederum die Tait-Gleichung sowohl für die Ausgangskomponenten als auch für den Übergangszustand angesetzt werden*.

Es ist üblich, das Aktivierungsvolumen auf den Standarddruck $p = 0$ zu reduzieren, um die einzelnen Re-

* Während die Konstante C für die Reaktanden und für den Übergangszustand gleich gross angesetzt wird und die Konstanten B_A und B_B der Reaktanden aus Kompressibilitätsmessungen ermittelt werden, lassen sich die Konstanten $B^\ddagger$ und $V_1^\ddagger$ des Übergangszustands durch Regressionsrechnung anpassen.

aktionstypen untereinander vergleichen zu können und das partielle Molvolumen im Übergangszustand unter Normaldruck zu ermitteln. Für diese Umrechnung wird bei Flüssigphasenreaktionen auch anstelle der Gleichung von Tait eine einfachere Beziehung benützt.

Durch Auftragen des Ausdrucks $\frac{1}{p} \ln \frac{k_p}{k_1}$ gegen die Wurzel des Drucks – genauer $p = 0,503$ – wird eine Gerade erhalten, die eine einfache Extrapolation des Aktivierungsvolumens auf den Druck $p = 0$ ermöglicht [8].

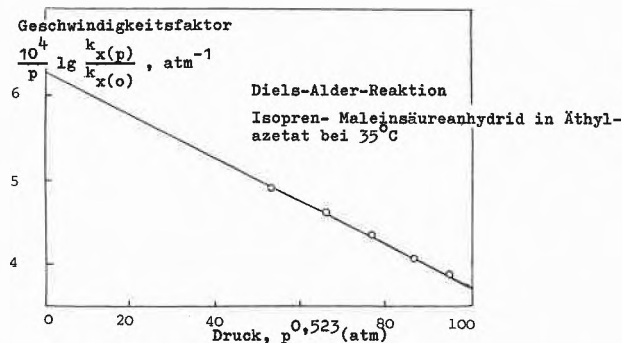


Abb. 6: Ermittlung des Aktivierungsvolumens beim Druck $p = 0$.

Das Beispiel der S_N1 -Hydrolyse des t-Butylchlorids in wässrigem Äthanol bei 25°C zeigt, wie das Aktivierungsvolumen seinem Betrage nach mit dem Reaktionsdruck abnimmt.

Tabelle 4: Druckabhängigkeit des Aktivierungsvolumens S_N1 -Hydrolyse des t-Butylchlorids in wässrigem Äthanol bei 25°C

p/bar	$\Delta v^\ddagger / (\text{cm}^3/\text{mol})$
1	- 17
1500	- 10
3000	- 7,1
6000	- 4,5
9000	- 3
12000	- 2,5
15000	- 2

E. Die Begrenzung des Druckeinflusses durch die zunehmende Viskosität [20]

Ausser dem Konzentrationseffekt und der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist noch der Einfluss der Viskosität zu berücksichtigen. Bei der Durchführung von Hochdruckreaktionen in flüssiger Phase ist zu beachten, dass fast alle Lösungsmittel bei etwa 10000 bar hochviskos werden * und die

$$* \quad \eta(p) = \eta \cdot \left(\frac{V}{V(p)} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{\kappa}{\kappa(p)} \right)^{1/2} \exp \left[\frac{c \left(\frac{1}{V(p)} - \frac{1}{V} \right)}{T} \right]$$

im allgemeinen genügt ein Ansatz der Form $\eta(p) = \eta \cdot e^{\alpha p}$

η = Viskosität

V = Molvolumen

κ = Kompressibilität

T = abs. Temperatur

α = Viskositätsdruckexponent

Reaktionstemperatur heraufgesetzt werden muss, damit die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch Diffusionseinflüsse gehemmt wird. Wie das Beispiel der alkalischen S_N2 -Verätherung des Äthylbromids zeigt, macht sich der negative Druckeffekt stärker bemerkbar, wenn starre Seitenketten in den Molekülen vorhanden sind (Kurve 1: Methanol als Lösungsmittel, Kurve 2: i-Propylalkohol als Lösungsmittel).

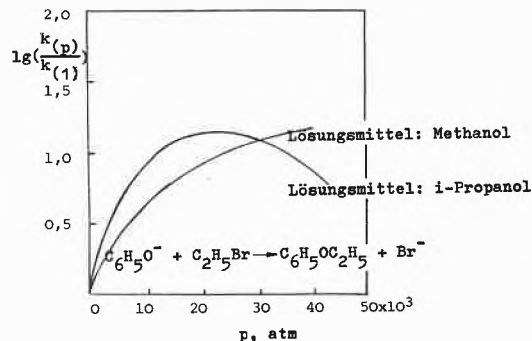


Abb. 7: Begrenzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die zunehmende Viskosität.

Auch ist zu beachten, dass oberhalb 1000 bar eine Reihe von Flüssigkeiten sich bei Raumtemperatur verfestigen. So liegt beispielsweise der Schmelzpunkt des Benzols bei 1000 bar bei 33,4°C gegenüber 5,5°C unter Normaldruck.

V. Der Vergleich von Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten *

Die Grösse des spezifischen Druckeinflusses wird am besten ersichtlich, wenn die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit ihrer Temperaturabhängigkeit verglichen wird. Als Beispiel sei eine Reaktion mit einem Aktivierungsvolumen von $-25 \text{ cm}^3/\text{mol}$ und einer Aktivierungsenergie von 20 kcal/mol angenommen, die zunächst bei einer Reaktionstemperatur von 100°C und einem Reaktionsdruck von 1000 bar durchgeführt werden soll. Unter Vernachlässigung von Nebeneffekten, wie Kompressibilität und thermische Ausdehnung des Reaktionsgemisches, lässt sich die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit unter Absenken der Reaktionstemperatur um 50°C erzielen, wenn der Reaktionsdruck von 1000 bar auf etwa 5500 bar erhöht wird. Eine Drucksteigerung zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher dann gerechtfertigt, wenn durch eine Temperaturerhöhung unerwünschte Nebenreaktionen bzw. Folgereaktionen begünstigt werden.

*

$$d \ln k_e = \left(\frac{\partial \ln k_e}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \ln k_e}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{k_e} = \frac{\frac{\Delta v^\ddagger}{RT} - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial p} \right)_T}{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} + \frac{1}{T} + \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p} \approx \frac{T \cdot \Delta v^\ddagger}{E}$$

VI. Ausgewählte Beispiele zur Selektivität von Höchst- druck-Reaktionen

Nach der mehr theoretischen Behandlung der einzelnen Druckeffekte auf die Reaktionsgeschwindigkeit seien nun einige Beispiele zur Selektivität von Höchstdruckreaktionen angeführt (vgl. auch [21]).

1. Äthylenpolymerisation [22]

Die Polyäthylen-Synthese wird grosstechnisch mit Kapazitäten von 100000 t/a in einem einzigen Reaktor bei 3500 bar durchgeführt. Die Vorteile in der Steigerung des Reaktionsdrucks liegen darin, dass die Qualität des Polymerisats wie Festigkeit und Härte entscheidend verbessert wird. Wie aus der folgenden Abbildung hervorgeht, wird die Zahl der Methylgruppen – rechte Ordinate – und damit die Zahl der relativ starren und kurzen Seitenketten im Polymerisat mit steigendem Reaktionsdruck vermindert, so dass sich die einzelnen Polymerelemente näher aneinander lagern und die Dichte des Polymerisats – linke Ordinate – zunimmt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass auch die Löslichkeit des Polyäthylens im hochkomprimierten Äthylen stark erhöht und dadurch die Bildung des den Wärmeübergang hemmenden Polymerisatbelages an der Reaktorwand vermieden wird.

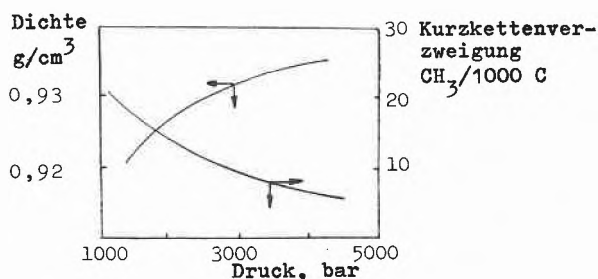


Abb. 8: Druckeinfluss auf die Struktur des Polyäthylens [11] (180°C, 20 ppm O₂).

2. Reaktionen mit Kohlendioxyd [23]

Unter den Reaktionen mit Kohlendioxyd sei als Beispiel die Umsetzung mit Anilin in Gegenwart basischer Katalysatoren im Höchstdruckbereich herausgegriffen. So wird oberhalb 200°C bei Drücken um 8500 bar das Chinazolin-Derivat 3-Phenyl-2,4(1 H, 3 H)-chinazolidindion in 70%iger Ausbeute erhalten, während unterhalb 3300 bar fast ausschliesslich der symmetrische Diphenylharnstoff gebildet wird.

Tabelle 5: Höchstdruck-Synthesen mit CO₂

$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2 \text{ CO}_2 \xrightarrow[\text{BAS. KATALYSATOREN}]{200^\circ\text{C., 14 h}} \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{C}=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	
Ausbeute	Druck/bar
68 %	8500
0 %	3300

3. Diels-Alder-Reaktionen

Tabelle 6: Diels-Alder-Reaktionen unter Höchstdruck

«Dien»	Philodien	Produkt	Druck (bar)	Ausbeute
			5 10000	< 5 % 80 %

Es wurde eingangs erwähnt, dass Diels-Alder-Reaktionen durch Druckeinwirkung erheblich beschleunigt werden [25]. Andererseits wird die unerwünschte Retro-Dienreaktion mit positivem Aktivierungsvolumen durch den erhöhten Druck zurückgedrängt. Als Beispiel sei die Diensynthese des Naphthalins mit Maleinsäureanhydrid angeführt. Unter Normaldruck liegen bei 100°C und 30fachem Überschuss an Maleinsäureanhydrid weniger als 1 % des Addukts im Gleichgewicht vor. Die Reaktionstemperatur lässt sich nicht weiter erniedrigen, da die Einstellung des Gleichgewichts zu lange dauern würde. Durch Erhöhung des Reaktionsdruckes auf 10000 bar werden aber Addukt-ausbeuten um 80 % erhalten.

4. Oxime sterisch gehinderter Ketone [26]

Tabelle 7: Hexamethylacetoxim-Bildung bei 75°C

Druck/atm	k _p /k _i	Ausbeute
1	1	10 %
6600	570	50 %
9130	1300	85 %

Lösungsmittel: Äthanol-Wasser 1,3 : 1
 Hexamethylacetoxim: 0,1 mol/kg
 Hydroxylaminhydrochlorid: 0,17 mol/kg
 Na-Acetat: 0,23 mol/kg

Als Beispiel für sterisch gehinderte Reaktionen wird die Bildung des Oxims aus Hexamethylacetoxim (Di-*t*-butyl-keton) angegeben, die erst im Höchstdruckbereich zu befriedigenden Oximausbeuten führt. Bei der Hydrierung des Oxims wird ein Amin von hoher physiologischer Aktivität erhalten.

5. Nitrierung des *m*-Xylols [27]

Beim *m*-Xylol wurde die Nitrierung in Eisessig bei 0°C bis zu Reaktionsdrücken von 2000 bar untersucht. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, wird die Bildung des 2-Nitro-1,3-xylols durch den Reaktionsdruck um etwa 60 % erhöht.

Bei Reaktionen ohne sterische Hinderung, z. B. bei der Nitrierung des Toluols oder Chlorbenzols ist der Einfluss des Reaktionsdruckes auf die Isomerenverteilung jedoch wesentlich geringer, da sich die Aktivierungsvolumina der einzelnen Teilreaktionen nur geringfügig voneinander unterscheiden.

So zeigt diese kleine Auswahl von Reaktionen, unter welchen Voraussetzungen die Anwendung höchster Drücke zu einer Bereicherung der organisch-präpara-

Tabelle 8: Druckeinfluss auf die Isomerenverteilung der Mono-Nitro-Derivate des 1,3-Xylols

Druck/atm	Molenbrüche			Molenbrüche der Ausgangskomponenten	
	2-Nitro	4-Nitro	5-Nitro		
1	0,107	0,880	0,013	HNO ₃ :	0,618
800	0,150	0,883	0,017	CH ₃ COOH:	0,369
1200	0,164	0,816	0,020	m-Xylol:	0,013
2000	0,171	(0,829)			

tiven Methodik führt. Hoher Druck kann eine Reaktion sowohl beschleunigen als auch hemmen.

VII. Höchstdruckapparaturen für Flüssigkeits- und Gasphase-Reaktionen [28]

Zum Schluss soll noch die praktische Durchführung von Höchstdruckreaktionen behandelt werden. Laborversuche von Flüssigphasereaktionen lassen sich relativ einfach ausführen. Das Gemisch der Ausgangsstoffe

wird in eine dünnwandige Hülse oder einen dünnwandigen Schlauch aus nachgiebigem Teflon bzw. in einen dünnwandigen Zylinder mit beweglichem Kolben gebracht und verschlossen. Die gefüllte Hülse wird anschliessend in den Autoklaven (Abb. 9) eingesetzt und die Apparatur mit einer Druckflüssigkeit, z. B. n-Heptan, aufgefüllt. Wie die Abbildung des Autoklaven zeigt, wird anstelle der Konusdichtung der sog. Bridgman-Verschluss verwendet, bei dem sich eine metallische Dichtung, z. B. aus Silber, zunächst unter einer Vorspannung und dann unter dem sich aufbauenden Innendruck an die Zylinderwand von innen anlegt. Voraussetzung für diese Verschlussart ist jedoch, dass das Dichtungsmaterial nur im elastischen Bereich verformt wird.

Der erforderliche Reaktionsdruck wird nun nach der Einstellung der Temperatur im Autoklaven mit einer dem Hochdrucksystem angeschlossenen Spindelpresse*

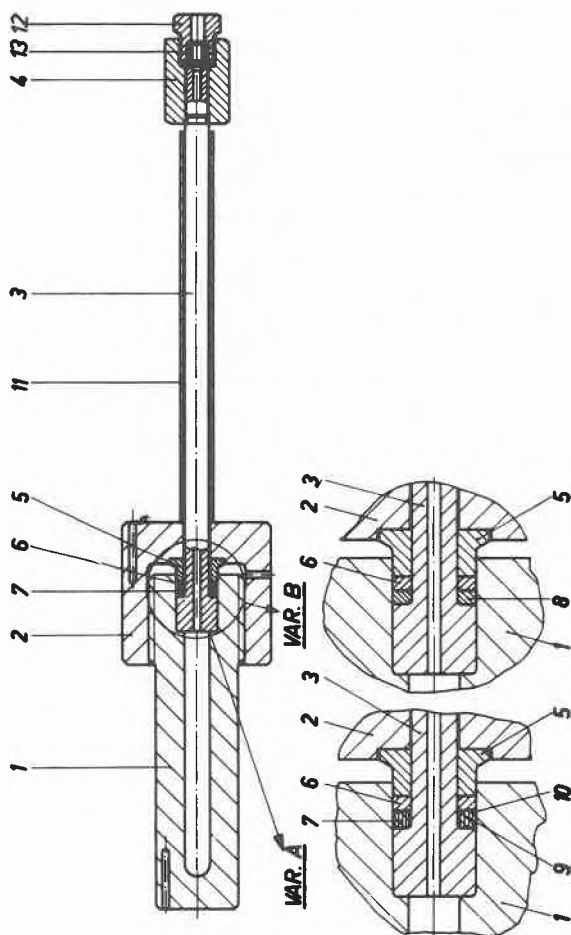


Abb. 9: Autoklav für 4000 bar (Nova-Swiss)

- 1 Zylinder
- 2 Kappe
- 3 Stempel
- 4 Verbindungsmutter
- 5 Druckring
- 6 Stützring
- 7, 8 Dichtung
- 9, 10 Ring
- 11 Ausziehhrohr
- 12 Druckschraube

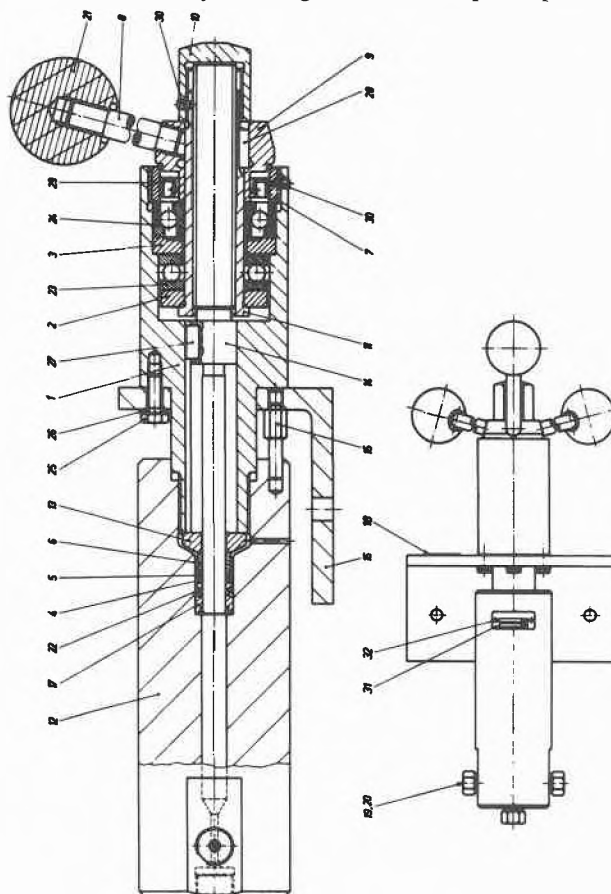


Abb. 10: Handpumpe für 4000 bar (Nova-Swiss).

* Abdichtung mit O-Ringen

(Abb. 10) eingestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur von Flüssigkeiten durch adiabatische Kompression* bei einer Drucksteigerung auf 3000 bar bis 4000 bar bereits um über 50°C steigen kann. Hierin liegt unter anderem auch eine Möglichkeit, den Reaktionsbeginn auf einfache Weise genau festzulegen.

Die Gesamtapparatur ist in Abb. 11 dargestellt [29].

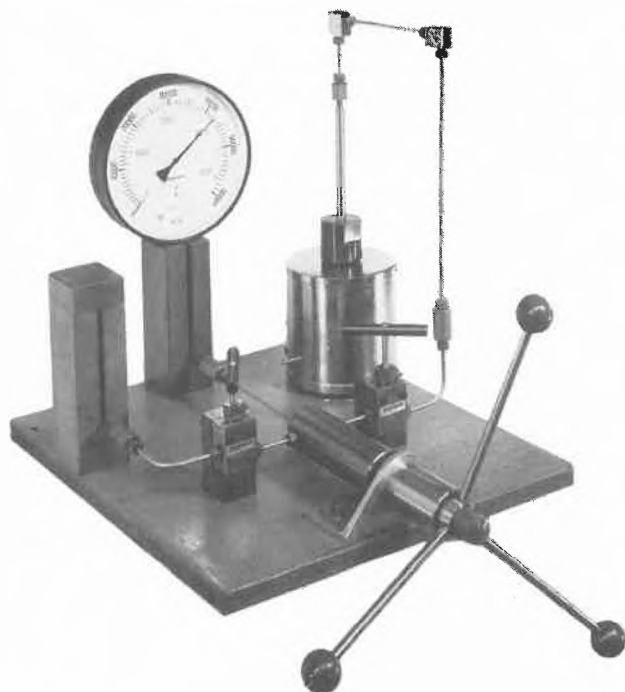


Abb. 11: Höchstdruckapparatur für Flüssigphasereaktionen bei 4000 bar (Nova-Swiss).

Für die Reaktion mit Gasen, sofern diese nicht schon unter niedrigen Drücken in ausreichender Menge in der Flüssigkeit lösen, sind aufwendigere Apparaturen notwendig. Für Reaktionsdrücke bis 3000 bar werden im Laboratorium die Membrankompressoren den Kolbenkompressoren vorgezogen. Um zu den extremen

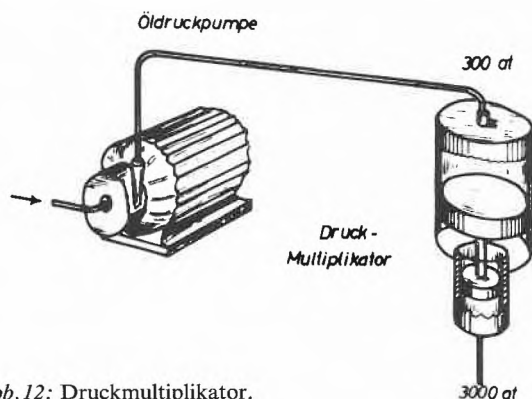


Abb. 12: Druckmultiplikator.

$$* \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p}$$

Reaktionsdrücken für Gase oberhalb 3000 bar zu gelangen, werden Druckverstärker verwendet (Abb. 12).

Im Prinzip wird hierbei ein Kolben grossen Querschnitts von einer hydraulischen Flüssigkeit mittleren Drucks angetrieben und die Antriebskraft auf einen Plunger von kleinerem Querschnitt übertragen. Als Laborautoklaven von etwa 200 cm³ [11] Inhalt für Betriebsdrücke bis 7000 bar dienen doppelwandig geschrumpfte Autoklaven aus hochfesten Nickellegierungen* mit einem Innendurchmesser von rund 30 mm und einem Durchmesser Verhältnis von nahezu $d_a/d_i \approx 7$. Der Rührantrieb befindet sich in einem zweiten, unmittelbar an den Reaktor angeflanschten Druckbehälter. Der Rührmotor** arbeitet also unter dem Betriebsdruck des Autoklaven, so dass die Rührwelle, die durch die Abtrennung zum Reaktor hindurchgeht, nicht nach aussen abgedichtet werden muss.

In diesem Zusammenhang interessiert noch, wie die technische Entwicklung auf dem Höchstdruckgebiet vor sich gegangen ist. Bei der grosstechnisch durchgeführten Äthylenpolymerisation mit 100000 t/a Produktionshöhe in einem einzigen Reaktor bei 3000 bar werden Rohrreaktoren von Aussen- zu Innendurchmesser $d_a/d_i = \frac{170}{70} = 2,4$, also einer Wandstärke von 50 mm und einer Gesamtlänge von 1000 m verwandt. Die technischen Rührkesselreaktoren können aus Gründen der Festigkeit nur als schlanke Zylinder gebaut werden. Die Abmessungen der aus Stahlband gewickelten Behälter liegen bei rund 450 mm Innen- und 1200 mm Aussendurchmesser, die Reaktorhöhe beträgt rund 10 m. Der Rührkessel wird zweckmässig nicht mehr durch einen schweren Deckel verschlossen, sondern durch einen vom Innendruck gegen einen Dichtungsring angepressten Konus (Abb. 13).

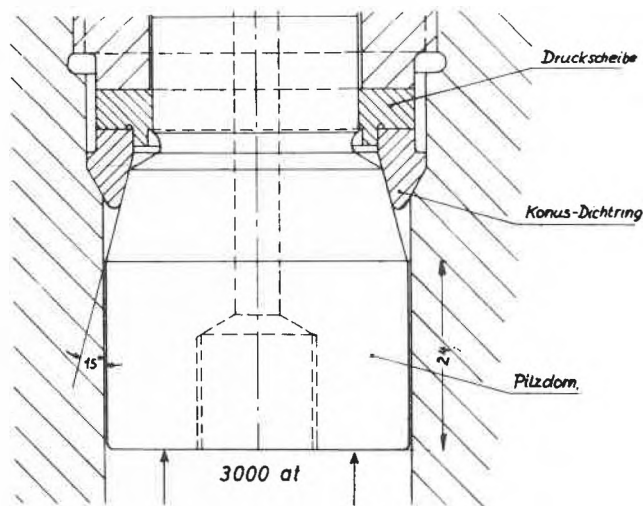


Abb. 13: Autoklavenverschluss durch Innendruck.

* Festigkeit 150–180 kp/mm², zweifach im Hochvakuum umgetropft.

** druckdichte Stromdurchführungen.

Die Kompression von 300 auf 3000 bar erfolgt mit zweistufigen Kompressoren. Die stündliche Förderleistung der in der Abb. 14 dargestellten 8 paarweise gegenüberliegenden Kolben – auf einer gemeinsamen Kurbelwelle – beträgt 70 t Äthylen, die Antriebsleistung ≈ 5000 kW [30].

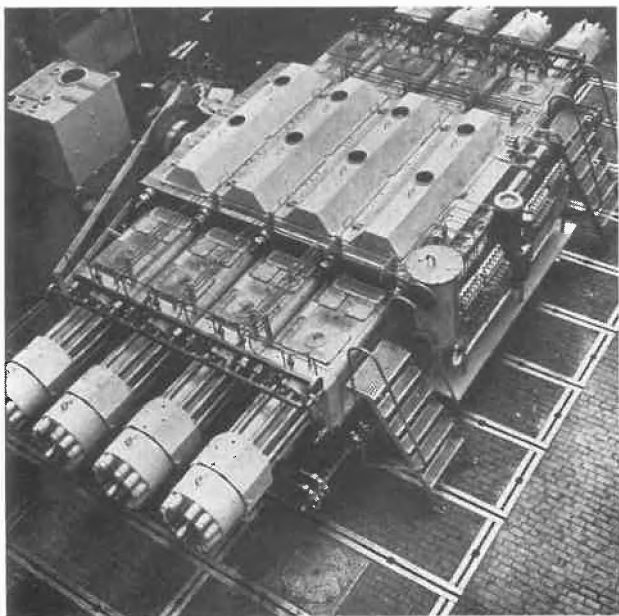


Abb. 14: Äthylenkompressor 300/3000 bar (Burckhardt-Basel).

Mit diesen Ausführungen sollte ein kurzer Überblick über das Gebiet des Höchstdruckes mit seinen vielfältigen Möglichkeiten auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit gegeben werden.

Literatur

Die in den letzten fünf Jahren in den Chemical Abstracts zitierten Referate über Höchstdruck-Reaktionen sind zu umfangreich, als dass hier näher darauf eingegangen werden könnte. Einen raschen Überblick über das Arbeitsgebiet vermitteln die folgenden Bibliographien:

- 1 Bradley: High Pressure Chemistry, Pergamon Press (1965).
- 2 Weale: Chemical Reactions at High Pressures, Spon, London 1967.
- 3 Schulze: Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., 3 (1973) 83.
- 4 Proc. of the 4th Int. Conf. on High Pressure, Kyoto 1974, Physico-Chemical Society of Japan.
- 5 Fortschritte der Verfahrenstechnik, VDI-Verlag Düsseldorf
 - Kap. Hochdrucktechnik und
 - Kap. Physik hoher und höchster Drücke.

Spezielle Literatur

- 6 H. T. Hall: Rev. Sci. Instr. 31 (1960) 125.
R. H. Wentorf Jr.: Chem. Eng. 68 (1961) 177; Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 865.
L. E. Hibbs Jr. und R. H. Wentorf Jr.: High Temperatures–High Pressures 6 (1974) 409.
L. F. Vereshchagin et al.: High Temperatures–High Pressures 6 (1974) 499.
- 7 S. N. Buravova und A. N. Dremine: Fizika Goreniya i Vzryva 7 (1971) 117.

- 8 J. Benson und J. Berson: J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 152.
A. T. Hayward: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967) 965.
C. A. Eckert: Annu. Rev. Phys. Chem. 23 (1972) 239.
- 9 P. G. Tait: Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger, 2 Part IV, HMSO London 1888.
F. Hötte: Chem. Ing. Techn. 46 (1974) 762.
A. Kumagai, K. Date und H. Iwasaki: J. Chem. and Engng. Data 21 (1976) 226.
- 10 K. R. Brower, B. Gay und T. L. Konkol: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 1681.
- 11 G. Luft: Chem.-Ing.-Techn. 41 (1969) 712; Chem.-Ing.-Techn. 48 (1976) 529.
- 12 D. v. d. Brück et al.: Chem. Ztg. 94 (1970) 183.
- 13 G. Jenner: Ang. Chemie 87 (1975) Nr. 6 186.
- 14 M. G. Gonikberg: Chemical Equilibria and Reaction Rates at High Pressures (1963).
H. Brauer und H. Kelm: Z. physikal. Chem. (N.F.) 76 (1971) 98.
A. Sera et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 648.
W. J. Le Noble und T. Asano: J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1778.
- 15 H. Hartmann et al.: Z. physikal. Chemie (N.F.) 61 (1968) 53.
H. Takaya et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 718.
- 16 J. Osugi und I. Onishi: Rev. Phys. Chem. Jap. 41 (1971) 32.
C. A. Eckert: Annu. Rev. Phys. Chem. 23 (1972) 239.
K. Suzuki et al.: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 632.
D. A. Plamer und H. Kelm: Aust. J. Chem. 30 (1977) 1229.
S. D. Hamann und M. Linton: Aust. J. Chem. 30 (1977) 1883.
- 17 W. J. Le Noble et al.: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 920.
S. D. Palmer und H. Kelm: Inorganica Chimica Acta 19 (1976) 117.
- 18 M. Nakahara, K. Shimizu und J. Osugi: Rev. Phys. Chem. Japan 40 (1970) 12.
J. R. Mc Cabe und C. A. Eckert: Acc. of Chem. Research 7 (1974) 251.
- 19 J. R. Mc Cabe und C. A. Eckert: Ind. Eng. Chem. Fund. 13 (1974) 168.
M. Linton: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 671.
- 20 E. Kuss: Chimia 18 (1964) 75.
E. Kuss: Ber. Bunsenges. 70 (1966) 1015.
E. Ishihara, Y. Ogo und T. Imoto: AIRAPT, Proc. Kyoto (1974) 681.
- 21 W. J. Le Noble und R. Mukhtar: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 6191.
J. Petermann und H. Plieninger: Tetrahedron 31 (1975) 1209.
G. Henrici-Olivé und S. Olivé: Ang. Chemie 88 (1976) 144.
H. Inoue, K. Hara und J. Osugi: Rev. Phys. Chem. Japan 46 (1976) 64.
G. Holan, J. J. Evans und M. Linton: J. C. S. Perkin I (1977) 1200.
J. Rimmelin, G. Jenner und H. Abdi-Oskoui: Bull. Soc. Chim. Fr. (1977) 342.
- 22 K. Schoenemann: Achema Jahrbuch 1 (1962/64) 222.
H. Thies: Chimia 28 (1974) 377 und Habilitationsschrift, ETH-Zürich 1974.
H. Gerrens: Proc. 4th/Int. 6th Europ. Symp. Heidelberg, DECHEMA Frankfurt/M. (1976).
- 23 T. Cairns, D. Coffman und W. Gilbert: J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4405.
- 24 W. H. Jones, D. Mangold und H. Plieninger: Tetrahedron 18 (1962) 267.
- 25 B. E. Poling und C. A. Eckert: Ind. Eng. Chem. Fund. 11 (1972) 451.
C. Brun et al.: Bull. Soc. Chim. Fr. (1972) 2332.
C. Brun und G. Jenner: Tetrahedron 28 (1972) 3113.
J. Rimmelin und G. Jenner: Tetrahedron 30 (1974) 3081.
- 26 W. Jones, E. Tristram und W. Benning: J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 2151.
- 27 D. W. Coillet und S. D. Hamann: Nature 200 (1963) 166.

- 28 *L. Raichle*: *Chimia* 18 (1964) 121.
H. Rodewald: *VDI-Zeitschrift* 107 (1965) 1398.
W. R. D. Manning: *Chemical and Process Engng.* (1967) 51, 74.
L. F. Vereshshagin et. al.: US-Patent 3, 446, 427 (1969).
R. A. Grieger und *C. A. Eckert*: *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 16 (1970) 766.
M. Sasaki et. al.: *Chemistry Letters, Chem. Soc. Jap.* (1976) 1289.
M. Okamoto, M. Sasaki und *J. Osugi*: *Rev. Phys. Chem. Jap.* 47 (1977) 33.
- W. R. D. Manning*: *High Temperatures-High Pressures* 6 (1974) 463.
J. P. Körner und *M. Köpl*: *Technische Mitteilungen* 69 (1976) 260.
E. Kuss: in *Ullmanns Enzyklopädie d. Techn. Chemie* 2/1 (1973) 974.
- 29 *R. Sieber* und *H. Häsler*: *Schweiz. Techn. Zeitschrift* 32/33 (1975) August.
- 30 *C. Matile*: *Technische Rundschau Sulzer* 2 (1971) 1.