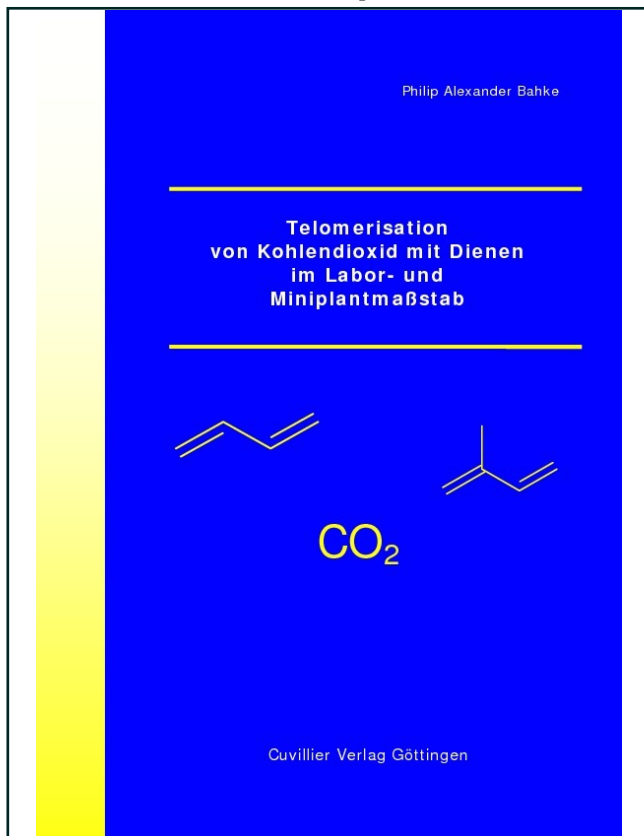




Philip Alexander Bahke (Autor)
**Telomerisation von Kohlendioxid mit Dienen im
Labor- und Miniplantmaßstab**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2196>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Kohlendioxid hat auf unserer Erde eine wichtige Rolle als Bestandteil des Kohlenstoffkreislaufs. In diesem wird die Menge an Kohlenstoff, die in der Atmosphäre als Kohlendioxid vorliegt, auf 710 Gt geschätzt. Der Ozean ist mit einer Gesamtmenge von ca. 39500 Gt Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid das größte CO₂-Reservoir für Kohlendioxid. Daher kontrolliert die Reaktion des Ozeans auf einen Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre wesentlich den effektiven Anstieg von atmosphärischem CO₂ [1]. Durch Photosynthese bilden sich aus den energiearmen Stoffen Kohlendioxid und Wasser mit Hilfe des Sonnenlichtes energiereiche Kohlenhydrate. Hierdurch werden jährlich ca. 120 Gt Kohlenstoff gebunden, jedoch langfristig durch mikrobielle Zersetzung auch wieder abgegeben. SCHIMEL et al. [2] geben an, dass die Oberfläche der Erde (Land- und Wasserflächen) zwischen 1990 und 2000 2-4 Gt Kohlenstoff pro Jahr aufnahm. Durch die von den Menschen verursachte Emission von Kohlendioxid in Folge der Verbrennung fossiler Rohstoffe gelangten im gleichen Zeitraum jährlich ca. 6,3 Gt Kohlenstoff in die Atmosphäre, von denen ca. 40 % dort verblieben sind. Das bedeutet, dass die Natur in den letzten Jahren bei einer Erhöhung der atmosphärischen Kohlendioxid-Konzentration auch mehr CO₂ gebunden hat. Diese Netto-Oberflächensenke ist also angewachsen und noch nicht mit Kohlendioxid gesättigt. Es ist ungewiss, ob und wann das passieren wird.

Eine Vielzahl von aktuellen wissenschaftlichen und umweltpolitischen Thesen macht das Kohlendioxid als Hauptverursacher für den globalen Klimawandel verantwortlich [3]. Diese Tatsache ist im Hinblick darauf sehr bedeutend, dass die umweltpolitischen Entwicklungen eine CO₂-Abgabe zur Folge haben [4]. Wenn der Ausstoss an Kohlendioxid durch politische Rahmenbedingungen in Zukunft weiter reglementiert wird (Kyoto-Protokoll), werden Kohlendioxid verwertende Verfahren weiter an Attraktivität gewinnen. Daher besteht in der Forschung ein intensives Bemühen, Verfahren zu entwickeln, die Kohlendioxid für chemische Reaktionen nutzbar machen. Bisher steht einer intensiveren chemischen Nutzung des Kohlendioxids aber dessen thermodynamische Stabilität entgegen, so dass die Verwendung von Kohlendioxid als Rohstoff unrentabel ist, da viel

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Energie benötigt wird, um es zu aktivieren [5]. Erst bei Temperaturen oberhalb von 2000°C kann das CO₂ zerlegt und somit thermisch aktiviert werden.

Bereits Ende der 70er Jahre stellten INOUE et al. [6] ein Verfahren zur Umsetzung von CO₂ mit 1,3-Butadien vor. In den folgenden Jahren untersuchten BEHR et al. [7] die Telomerisation von CO₂ mit 1,3-Butadien zum 2-Ethyliden-6-hepten-5-olid (δ -Lacton). Zum Einsatz kam ein Katalysatorsystem bestehend aus Palladiumbisacetylacetonat Pd(acac)₂ als Katalysatorvorstufe und Tricyclohexylphosphan PCy₃ als Ligand. Zusammen bildeten sie, gelöst in Acetonitril, das sich bis dahin als am besten geeignetes Lösungsmittel für die vorliegende Telomerisation erwiesen hatte [7, 8], in situ die aktive Katalysatorspezies. Auf Basis dieses Katalysatorsystems wurde am Lehrstuhl für Technische Chemie A der Universität Dortmund ein Verfahrenskonzept zur kontinuierlichen Produktion des δ -Lactons von KAMINSKY [9] und SOMMER [10] entwickelt, welches durch Arbeiten von HEITE [11] und EBBERS [12] anlagentechnisch in den Bau einer Miniplant umgesetzt wurde.

LEITNER und DINJUS zeigten 1995 die prinzipielle Möglichkeit, auch Isopren mit CO₂ homogen-katalysiert umzusetzen. Die dabei möglichen Isomere eines 2:1 Addukts wurden in einer Ausbeute von 1 % erhalten [13].

Der vorliegenden Arbeit liegt die Motivation zu Grunde, in einem ersten Schritt die Reaktionen von Kohlendioxid mit Butadien und Isopren im Labormaßstab zu untersuchen. Dafür sollen die Reaktionen optimiert werden und limitierende Faktoren identifiziert werden. Neben dem Ziel, ein tieferes wissenschaftliches Verständnis für diese Reaktionen zu erlangen, war die Bewertung einer möglichen Maßstabsvergrößerung in eine technische Miniplant unter Berücksichtigung des Down-Stream-Processings ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt.

Bei positiver Bewertung sollten dann Untersuchungen in der Miniplant eine Beurteilung der im Rahmen der homogenen Katalyse kritisch zu sehenden Rückführung des Katalysators ermöglichen. Ein weiterer wesentlicher Gesichtspunkt im Rahmen einer technischen Umsetzung ist für einen kontinuierlichen Betrieb die Frage der Nebenproduktakkumulation, die ebenfalls berücksichtigt werden sollte.

Abschließend sollte mit Hilfe einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung das Potenzial einer technischen Produktion des δ -Lactons abgeschätzt werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Der Rohstoff Kohlendioxid

2.1.1 Bedeutung für das Klima

Die vielfältigen Diskussionen in der Öffentlichkeit über die Bedeutung des sogenannten Treibhausgases Kohlendioxid zeigen das große Interesse der verschiedensten Gruppen an dieser Thematik. Die in der Öffentlichkeit weit verbreitete Meinung geht davon aus, dass der anthropogene Anteil, verursacht durch einen vermehrten Ausstoss von Treibhausgasen wie Kohlendioxid, maßgeblichen Einfluss auf unser Klima hat. In der Wissenschaft mehren sich in jüngster Zeit jedoch die Meinungen, zu einer unvoreingenommeneren Haltung zurück zu kehren. Viele Mechanismen sind zu komplex, um die Zusammenhänge richtig deuten zu können. In der Weltpolitik ist dieses Bestreben z.B. an dem Rückzug vieler Staaten aus den Verpflichtungen des Kyoto-Protokolls zu erkennen (USA, Australien). Im Folgenden sollen einige Mechanismen der Klimawirkung kurz diskutiert werden, um die Komplexität der Klimabeeinflussung durch Treibhausgase aufzuzeigen.

Neben den in der Öffentlichkeit bekannten Argumenten, dass der seit Beginn der Industrialisierung stark gestiegene Kohlendioxid-Anteil in der Atmosphäre hauptverantwortlich für die Klimaerwärmung sei, werden in der Wissenschaft auch andere Theorien diskutiert. Die größte Bedeutung hat dabei die direkte und indirekte Wirkung der Sonne sowie der Einfluss von Aerosolen und anderen Kleinstpartikeln auf unser Klima. Strittig ist unter den Wissenschaftlern, wie groß der Anteil von anthropogen bewirkter Klimaerwärmung tatsächlich ist. Dies ist schon an der Frage erkennbar, um wieviel Grad Kelvin sich die Atmosphäre bei Verdoppelung des CO₂-Gehaltes erwärmen würde.

Abbildung 2.1 zeigt vereinfacht die in diesem Zusammenhang auftretenden wissenschaftlichen Fragestellungen. Anhand der Nummerierungen der einzelnen Punkte sollen die wesentlichen Einzelheiten der Klimadiskussion kurz erläutert werden.

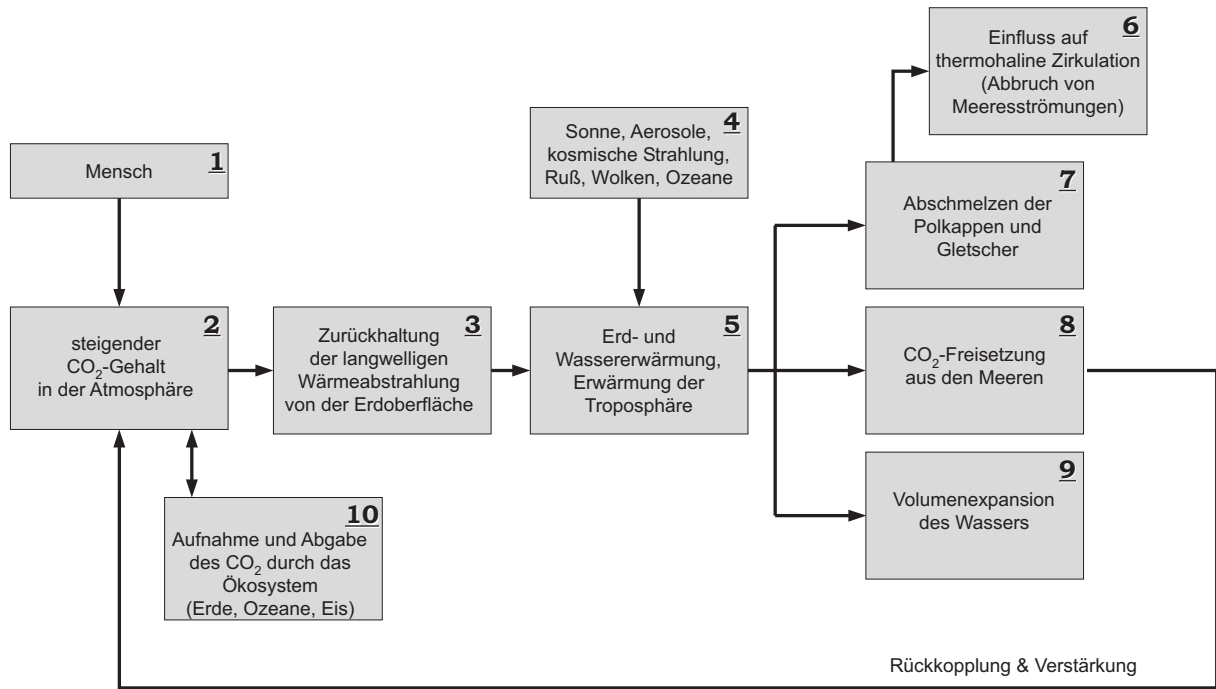


Abbildung 2.1: Fragestellungen der Klimadiskussion

• **1** – DER ANTHROPOGENE EINFLUSS MENSCH

Der Einfluss des Menschen führt seit Beginn der Industrialisierung unbestritten zu einer Erhöhung des Kohlendioxidanteils in der Atmosphäre. Einzige offene Fragestellung in diesem Zusammenhang ist, wie viel von dem seit Beginn der Industrialisierung ausgestossenen Kohlendioxid in der Atmosphäre vorliegt und wieviel davon im Ökosystem gebunden wurde (vgl. hierzu Punkt **10**). Schätzungen gehen davon aus, dass ca. 50 % des anthropogen erzeugten Kohlendioxids in der Atmosphäre vorliegt [2].

• **2** – DER CO₂-GEHALT DER LUFT STEIGT

Die Steigerung des Kohlendioxid-Anteils in der Atmosphäre ist bewiesen. Jedoch ist die Steigerung nicht einzigartig in der Geschichte der Erde, sondern ist in den vergangenen 400.000 Jahren schon mehrfach aufgetreten. Dieses Auftreten ging zeitlich immer mit dem Wechsel zwischen Kalt- und Warmzeiten einher [14]. Strittig ist die Frage, ob der zur Zeit beobachtete Anstieg erstmalig in dieser Schnelligkeit auftritt und somit Resultat der zusätzlich zu den natürlichen Kohlendioxidquellen auftretenden anthropogenen Quellen sein könnte [15].

• 3 – DER TREIBHAUSEFFEKT

Über die Zurückhaltung der langwelligen Wärmeabstrahlung, die von der Erde zurück Richtung Weltall strahlt, gibt es keine gegensätzlichen Meinungen. Jedoch bleibt strittig, wie groß dieser Effekt wirklich ist. Hierzu zählt u.a. die Frage, in welchen Wellenlängenbereichen das Molekül CO_2 die Strahlung absorbiert. Nachdem man berechnet hat, um wieviel Watt/m^2 Erdoberfläche die durch das CO_2 zurückgehaltene Strahlung zunimmt, ermittelt man, um wieviel Grad Celsius pro Watt Strahlungsantrieb die Temperatur zunimmt. Diese sogenannte Klimasensitivität wird in der Literatur mit Werten von $0,08^\circ\text{C}$ bis $0,22^\circ\text{C}$ pro Watt/m^2 [16] oder $1,4^\circ\text{C}$ bis $4,5^\circ\text{C}$ pro Watt/m^2 [17] angegeben. Dies zeigt die Unsicherheit, die Größe des Einflusses von zusätzlichem Kohlendioxid auf eine Temperaturerhöhung der Atmosphäre zu beschreiben. Ein weiterer hier zu beachtender Punkt ist die Klimawirkung anderer Treibhausgase, die in der Öffentlichkeit noch nicht in dem Maße berücksichtigt wird. Bezogen auf CO_2 , dessen relative Treibhauswirkung mit dem Faktor 1 beschrieben wird, hat Methan eine Treibhauswirkung von 21, Distickstoffoxid von 310 und die hexafluorierten Schwefelverbindungen von 23900. Der Grund für die besondere Gefahr des Kohlendioxids liegt in der Menge, in der es produziert wird.

• 4 – ANDERE URSACHEN FÜR DIE KLIMAERWÄRMUNG

Die Frage nach anderen Ursachen für eine Erwärmung der Land- und Wassermassen der Erde stellt den wichtigsten Einwand der „Klimaskeptiker“ dar. Hier müssen verschiedene Faktoren unterschieden werden. Die Sonne hat eine direkte und indirekte Wirkung auf das Klima der Erde. Während die direkte Wirkung, hervorgerufen durch unterschiedliche Strahlungsleistung der Sonne, nur 0,1 % beträgt, wird der indirekten Wirkung der Sonne eine weitaus größere Rolle zugeschrieben [17]. Durch das wechselnde Magnetfeld der Sonne wird die Erde mehr oder weniger von der ständig vorhandenen kosmischen Strahlung abgeschirmt. Diese kosmische Strahlung erzeugt in der Atmosphäre der Erde Ionen, die als Kondensationskeime für Wassertropfen dienen können und so die Wolkenbildung begünstigen. Die Wolken haben ihrerseits zwei konkurrierende Einflüsse auf die Strahlungsbilanz der Erde. Sie reflektieren die Sonnenstrahlung und hindern sie so daran, die Erdoberfläche zu erreichen. Dies führt zu einer Abkühlung der unteren Atmosphäre. Andererseits absorbieren sie die Infrarotstrahlen, die von der Erde ausgehen und

speichern somit Wärme in der Atmosphäre, was zu einer Erwärmung führt.

Bei dem Einfluss der Wolken muss man weiterhin zwischen den verschiedenen Wolkenarten unterscheiden [18, 19]: Cirrus-Wolken, die ausschließlich aus Eis bestehen, reflektieren wenig Sonnenstrahlung, absorbieren aber die Wärmestrahlung der Erde. Dies führt eher zu einer Erwärmung der Atmosphäre. Ein Hauptverursacher für die Entstehung von Cirrus-Wolken ist der stetig steigende Flugverkehr in großer Höhe. Niedrigere Wolken, wie z.B. Stratus-Wolken, reflektieren erhebliche Mengen des einfallenden Sonnenlichtes, sind aber durchlässig für die Wärmestrahlung der Erde, führen also netto zu einer Abkühlung der Atmosphäre.

Zur Zeit wird angenommen, dass in der Summe eher der abkühlende Effekt überwiegt. Offensichtlich sind aber die Ungenauigkeit und die große Anzahl an Einflussfaktoren, die verlässliche Aussagen auch in Zukunft sehr schwierig machen.

Die Rolle von Ruß oder Aerosolen kann zusammen behandelt werden, wenn auch die Wirkungen auf das Klima verschieden sind. Alle Kleinstpartikel in der Atmosphäre begünstigen als Kondensationskeime für Wasser die Wolkenbildung und bewirken damit die oben beschriebenen Vorgänge. In Abhängigkeit von ihrer Farbe haben sie unterschiedliche Absorptionseigenschaften für die einfallende Sonnenstrahlung. Schwarze Partikel, wie Ruß, heizen sich in der Sonne stärker auf und führen so zu einer Erwärmung der Atmosphäre [20, 21]. Den Aerosolen wird in diesem Zusammenhang mehr eine abkühlende Wirkung zugeschrieben, da sie einfallendes Sonnenlicht reflektieren [22]. Die Größenordnungen der jeweiligen Erwärmung oder Abkühlung sind noch sehr schwer zu erfassen, so dass hier eine weitere große Unsicherheit bezüglich der Klimadiskussion vorliegt. Tendenziell scheint die Wirkung der Aerosole und des Rußes bisher unterschätzt worden zu sein.

• 5 – ERDERWÄRMUNG

Inwieweit es seit Beginn der Industrialisierung und dem damit verbundenen anthropogenen Ausstoss von Kohlendioxid eine Erwärmung der Erd- und Wassermassen der Erde sowie der erdnahen Troposphäre gibt, ist in der Wissenschaft ebenfalls strittig. Ein wesentliches Problem ist die Tatsache, dass für eine flächendeckende Ermittlung der Erdtemperatur ein homogenes, fein verteiltes Netz an Messstationen notwendig ist. Dies ist aber aufgrund der 70 %igen Bedeckung der Erde mit Wasser nicht möglich. Des Weiteren finden sich die verlässlichsten Messstationen in

Gegenden hoher Technisierung und Landnutzung durch den Menschen [23]. Daher unterliegt die Erfassung der Temperatur auch zu Lande großen Unterschieden in der Genauigkeit [24]. Eine genaue Aussage über die Erwärmung der Meere ist ebenfalls sehr schwierig. Hierfür ist ein genaues Verständnis der Umschichtungsvorgänge in der Tiefsee notwendig, insbesondere deren Dauer. Aufgrund der Tatsache, dass warme Luft aufsteigt, müsste in der Troposphäre ein größerer Temperaturanstieg als auf der Erdoberfläche gemessen werden können. Neue Messungen belegen zwar eine Erwärmung der Troposphäre von ca. $0,26^{\circ}\text{C}$ pro Dekade, diese liegt allerdings bei Vergleich mit dem Temperaturanstieg auf der Erdoberfläche unterhalb des erwarteten Wertes [25].

- **6** – THERMOHALINE ZIRKULATIONEN

Durch das mögliche Abschmelzen der Polkappen und Gletscher besteht die Möglichkeit, dass die thermohalinen Zirkulationen, die u.a. für den Golfstrom in unseren Breiten verantwortlich sind, zusammenbrechen [26]. Durch das Abfließen von Süßwasser in den arktischen Ozean kann die dichteabhängige Bildung von Tiefenwasser reduziert oder verschoben werden, was wiederum großen Einfluss auf das Klima hätte [27]. Die Folge hiervon wäre langfristig eine starke Abkühlung der Atmosphäre.

- **7** – GLETSCHER

Bei Beobachtungen von schmelzenden Polkappen und Gletschern als Konsequenz einer Erwärmung und damit verbunden einem möglichen Meeresspiegelanstieg von bis zu 6 Metern bis zum Jahre 2100 werden ebenfalls gegensätzliche Meinungen vertreten. Von Bedeutung bei der Beurteilung der Gletscherrückgänge in der Welt ist die Tatsache, dass von den auf der Welt vorkommenden 160000 Gletschern nur für 200 Gletscher eine Massenbilanz von einer Dauer über einem Jahr vorhanden ist [28] und somit eine Bewertung über Gletscherzu- oder abnahmen sehr unsicher ist. Des Weiteren befinden sich 99 % aller Gletscher der Erde auf der Antarktis oder Grönland. Eine weitere Schwierigkeit bei der Berücksichtigung von Gletscherdaten als Indikator für eine Klimaänderung ist das Wachstumsverhalten der Gletscher. Wärmere Temperaturen bewirken höhere Verdunstungsraten und somit mehr lokale Niederschläge, die zu einem Wachstum der Gletscher führen können. Dies führt wiederum zu erhöhter Reflektion der Sonneneinstrahlung zurück in die Atmosphäre

und somit zu einer Abkühlung der Erde [29].

Bei der Betrachtung der Polkappen muss zwischen Süd- und Nordpol unterschieden werden. Fast die gesamte Eiskappe des Nordpols schwimmt auf dem Meer, so dass auch bei einem Abschmelzen kein Anstieg des Meeres zu erwarten ist. Festzuhalten bleibt aber, dass Schmelzvorgänge in der Arktis beobachtet werden [30].

Der Südpol liegt auf dem antarktischen Kontinent auf, jedoch liegen die Temperaturen hier bei ca. -40°C , so dass eine leichte Temperaturerhöhung keinen Einfluss auf Schmelzvorgänge hätte [31].

- **8** – CO₂-AUSGASUNG AUS DEN MEEEREN

Die Frage der Kohlendioxid-Freisetzung aus den Ozeanen als Folge einer Erwärmung ist unstrittig. Jedoch herrscht in der Wissenschaft keine Einigkeit darüber, ob die Erwärmung der Atmosphäre zuerst eine Folge der steigenden CO₂-Konzentration ist (vgl. hierzu Punkt **3**), oder die steigende CO₂-Konzentration eine Folge der Erwärmung der Ozeane ist (vgl. hierzu Punkt **4**). Davon unabhängig wirkt der Effekt der CO₂-Freisetzung aus den Ozeanen durch Erwärmung zusätzlich zum anthropogenen CO₂-Ausstoß verstärkend.

- **9** – MEERESSPIEGELANSTIEG

Bei einer Erwärmung der Ozeane und damit verbunden einem Abschmelzen von Gletschern und Polkappen ist der Effekt der Volumenausdehnung des Wassers der größte Einflussfaktor auf eine Erhöhung des Meeresspiegels. Dies bedeutet, dass bei einer Erwärmung der Ozeane die Polkappen und Gletscher zwar nicht zwangsläufig schrumpfen (vgl. hierzu Punkt **7**), ein Meeresspiegelanstieg aber trotzdem aufgrund der Ausdehnung des Wassers beobachtet werden würde [32].

- **10** – DAS ÖKOSYSTEM ALS PUFFER

Die wesentliche Fragestellung zu diesem Punkt ist, in wie weit die Nettoaufnahmekapazität unseres Ökosystems als Puffer eines steigenden Kohlendioxid-Gehaltes schon ausgeschöpft ist. Die in den letzten 20 Jahren wieder stark zugenommene Waldbedeckung der Erde hat einen Teil des Kohlendioxids aufgefangen, jedoch ist dieser Kohlenstoff weder dauerhaft gebunden, noch kann eine Zunahme der Waldbedeckung auf der Erde beliebig intensiv weitergehen. Die Nettoaufnahmekapazität der Ozeane ist wesentlich schwieriger zu beurteilen, da die Ozeane sowohl

Kohlendioxid aufnehmen als auch abgeben können. Ein Teil des weiterhin in die Atmosphäre emittierten Kohlendioxids wird in den Ozeanen gebunden werden, da höhere Partialdrücke an Kohlendioxid eine größere Löslichkeit im Ozean bewirken und die Sättigungsgrenze noch nicht erreicht ist. Längerfristig gebunden werden kann das CO₂ durch Transport in die Tiefsee. In diesem Zusammenhang wird allerdings eine große Schädigung der Umweltbedingungen für dort lebende Organismen befürchtet [33].

Wie oben dargestellt, bestehen in der Beurteilung der Größe der Klimaveränderung durch Treibhausgase noch große Unsicherheiten, da das *System Erde* sehr komplex ist. Abgesehen davon liegt jedoch in der Vermeidung bzw. Verringerung der Kohlendioxid-Emissionen ein lohnenswertes Ziel. Zum einen, um die negativen Klimaveränderungen einschränken zu können, zum anderen aber auch in der Tatsache, dass die Rohstoffe der Erde nicht unbegrenzt zur Verfügung stehen. Eine Möglichkeit, entstehendes Kohlendioxid in anderen Formen zu binden, ist die Nutzung als Rohstoff.

2.1.2 Kohlendioxid als C₁-Baustein in der Chemie

Die Nutzung von Kohlendioxid in der Chemie findet in den letzten Jahren immer mehr Beachtung.

Tabelle 2.1: Vergleich der Eigenschaften möglicher C₁-Bausteine [34]

	CO	COCl ₂	CO ₂
MAK-Wert	30 ppm	0,1 ppm	5000 ppm
Toxikologie	210-fach höhere Affinität zu Hämoglobin als O ₂	Kampfgas	ab 10 Vol.-% Erstickungsgefahr
LC ₅₀	2444 ppm	110 ppm	-
Umweltbelastung	ja	hoch	gering
Brennbarkeit	12-74 Vol.-%	nein	nein
Siedepunkt	-192°C	8°C	-78°C (subl.)
Lagerung	Druck nicht über 3,5 MPa	wird vermieden	problemlos
Transport	Gasflaschen, Tanks	im Kilogramm-Maßstab	Gasflaschen, Tanks