

Untersuchung der Hochdruckpolymerisation des Äthylens durch Spektroskopie im Nahen Infrarot

F. W. Nees und M. Buback

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Karlsruhe

Hohe Drücke / Nahinfrarotspektroskopie / Kinetik / Polymere

Die Eignung der Nahinfrarotspektroskopie zur quantitativen Analyse bei hohen Drücken und Temperaturen wird am Beispiel kinetischer Untersuchungen der sauerstoffinitiierten Hochdruckpolymerisation des Äthylens gezeigt.

In einer für Drücke bis 3,5 kbar und Temperaturen bis 350 °C entwickelten Meßzelle werden die Konzentrationen von Äthylen und Polyäthylen aus den charakteristischen Absorptionsbanden im Bereich der ersten und zweiten Obertöne der C-H-Valenzschwingungen bei etwa 6000 cm⁻¹ bzw. 8800 cm⁻¹ bestimmt.

Die aus den Spektren erhaltenen kinetischen Parameter deuten an, daß bei einer Sauerstoffkonzentration von 1 ppm die Polymerisation thermisch initiiert ist.

The applicability of near infrared spectroscopy for quantitative analysis at high pressures and temperatures is demonstrated by kinetic investigations on the oxygen initiated high pressure ethylene polymerization.

A specially designed cell for operation to 3,5 kbar and to 350°C is described which enables ethylene and polyethylene concentrations to be obtained from absorption bands in the region of the first (ca. 6000 cm⁻¹) and second (ca. 8800 cm⁻¹) overtones of the C-H stretching modes.

The kinetic parameters derived from the spectra indicate that at an oxygen content of 1 ppm the polymerization is thermally initiated.

I. Einleitung

Die sauerstoffinitiierte Polymerisation des Äthylens bei hohem Druck gehört zu den bedeutendsten Verfahren der Chemischen Industrie. Die Kinetik der Reaktion ist dennoch weitgehend ungeklärt, da es erhebliche Schwierigkeiten bereitet, Konzentrationen unter definierten Bedingungen bei hohen Drücken und Temperaturen zu messen.

In der Arbeit von Laird et al. [1] und in den Untersuchungen von Ehrlich und Mitarbeitern [2, 3] wurden kinetische Daten aus der Volumenabnahme bzw. aus dem Druckabfall während der Polymerisation bestimmt. In einer neueren Arbeit wenden Steiner et al. [4] eine Hochdruck-DTA-Technik an. Bei diesen Methoden werden die in eine kinetische Behandlung eingehenden Konzentrationen an Äthylen oder Polyäthylen nur indirekt bestimmt und zwar mit vereinfachenden thermodynamischen Annahmen z. B. über Exzeßfunktionen oder mit speziellen Ansätzen für die Wärmebilanz. Nebenreaktionen wie der thermische Zerfall des Äthylens [5] oder der Abbau des Polyäthylens [6], die bei Temperaturen oberhalb 200°C eine merkliche Rolle spielen, müssen die Ergebnisse beeinträchtigen.

Diese Schwierigkeiten sollten sich bei spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen umgehen lassen. Durch IR-Spektroskopie im Bereich der C-H-Valenzgrundschwingungen gelang es, Startpunkt und Fortschreiten der Hochdruckpolymerisation am Anwachsen der Polyäthylenbanden zu erkennen [7]. Die intensive Absorption der Grundschwingungen erfordert Schichtdicken von weniger als 50 µm, so daß ein „Reaktor“ mit sehr großem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen vorliegt.

Um Schichtdicken von einigen Millimetern verwenden zu können, die sich leicht einstellen lassen und deren Druckabhängigkeit vernachlässigbar ist, empfiehlt es sich, den Ablauf der Reaktion durch Spektroskopie im Nahen Infrarot (NIR) zu verfolgen. Die Absorptionen der in diesem Bereich auftretenden Kombinations- und Obertöne sind um Größenordnungen geringer als die der Grundschwingungen. Somit können im Falle des Äthylen-Polyäthylen-Systems Schichten von etwa 1 mm (1. Oberton) bzw. 10 mm (2. Oberton) durchstrahlt werden.

Ein Vergleich der NIR-Spektren von hochkomprimiertem überkritischem C₂H₄ [8] mit denen von n-Alkanen [17, 18] zeigt, daß im Bereich der Ober- und Kombinationsschwingungen olefinische und paraffinische Methylengruppen nebeneinander bestimmbar sind.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Anwendbarkeit der NIR-Spektroskopie als quantitative Analysenmethode bei kinetischen oder thermodynamischen Untersuchungen der Hochdruckpolymerisation des Äthylens zu testen. Dazu wurde eine Meßzelle entwickelt, mit der Äthylen- und Polyäthylenkonzentrationen noch bei 3,5 kbar und 350°C aus

NIR-Spektren bestimmt werden können. Die optische Hochdruckzelle erlaubt sowohl Messungen bei konstantem Druck als auch bei konstantem Volumen.

II. Experimentelles

1. Meßanordnung und Meßzelle

Die Meßanordnung unterteilt sich in einen Äthylen- und einen Heptan-Hochdruckzweig (Abb. 1). Diese grenzen an einem Wellrohrbalg in der Meßzelle aneinander. Der Äthylenzweig dient zur Einstellung einer definierten C₂H₄-Ausgangsdichte. Der Druck der Meßsubstanz, die sich – mit Ausnahme des Totvolumens in der Kapillaren zwischen Meßzelle und Ventil V 1 – im Innern der optischen Meßzelle befindet, stimmt mit dem im Heptanzweig gemessenen Druck überein, wenn die gewollte Länge des Balgs nicht um mehr als 30% gedehnt oder gestaucht ist. Die Balgstellung wird über eine induktive Anzeige I kontrolliert. Die Meßzelle befindet sich in einer Halterung im Probenraum des Cary 17 H-Zweistrahlspektrometers.

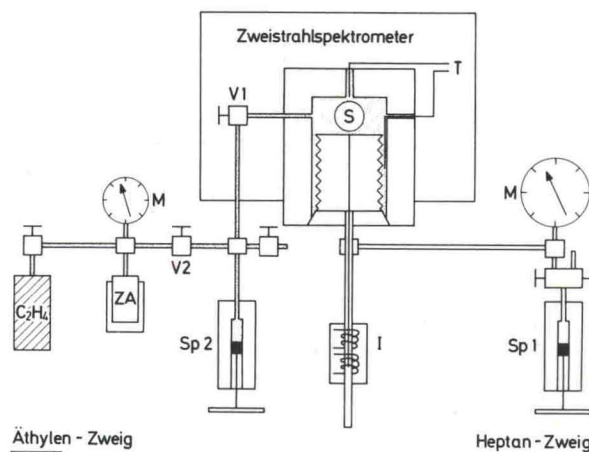


Abb. 1

Schematische Darstellung der Meßanordnung.

- S Saphirfenster in der Meßzelle (das NIR-Licht durchstrahlt die Meßzelle senkrecht zur Bildebene).
- T Thermoelemente
- V Ventil
- M Manometer
- Sp Spindelpresse
- ZA Zusatzautoklav
- I Induktive Anzeige

Die zylindrische Meßzelle aus hochwarmfestem Edelstahl*) (Durchmesser 80 mm, Länge 135 mm) ist in Abb. 2 gezeigt. In einer 75 mm tiefen Bohrung wird der Edelstahlbalg geführt. Er ist auf einen durchbohrten Stempel geschraubt, der über einen Flansch mit sechs Schrauben konisch gegen den Zellkörper gedichtet wird. Das Nahinfrarotlicht durchstrahlt die Zelle senkrecht zur Zylinderachse. Jedes der beiden Hochdruckfenster aus farblosem synthetischem Saphir wird mit einer Stahlkappe gegen die optisch eben polierte Oberfläche eines durchbohrten Edelstahlstempels gepreßt. Zwischen Saphir und Stempel liegt ein 0,01 mm dicker Ring aus Teflonfolie. Der Abstand der beiden Saphirinnenflächen bestimmt

*) ATS 270, Deutsche Edelstahlwerke, Krefeld.

die optische Schichtdicke. Sie wird durch Verwendung unterschiedlicher Stempel variiert. Mit einer Schicht von 11 mm, wie in Abb. 2, läßt sich die Absorption von Äthylen und Polyäthylen im Gebiet der 2. Obertöne der C-H-Valenzgrundschwingungen messen. Im Bereich der ersten Obertöne wird eine Schicht von etwa 1 mm eingestellt. Durch eine Bohrung an der oberen Stirnfläche ist ein Mantelthermoelement bis unmittelbar an die Meßschicht geführt. Zwei 1/4-Zoll-Bohrungen senkrecht zur Durchstrahlrichtung und zur Zylinderachse (Abb. 1) dienen der Einfüllung von Äthylen und der Einführung eines weiteren Thermoelements.

Der Zellkörper ist in einen elektrisch geheizten Aluminiumblock eingepaßt.

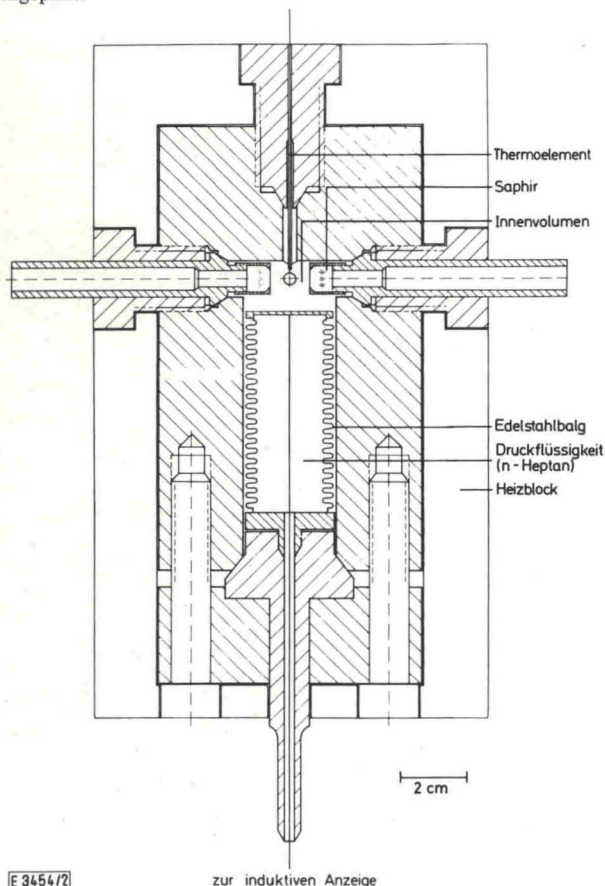


Abb. 2
Optische Hochdruck-Meßzelle

2. Versuchsdurchführung

Die Meßzelle wird bei 150°C mehrfach evakuiert und mit Äthylen gespült. Damit soll erreicht werden, daß die Sauerstoffkonzentration in der Meßzelle mit der genau bestimmten Sauerstoffkonzentration im Äthylen-Vorrat – in der vorliegenden Arbeit $1,0 \pm 0,1$ ppm – übereinstimmt.

Die Einstellung einer gewünschten C_2H_4 -Ausgangsdichte erfolgt bei etwa 50°C mit Hilfe der bekannten PVT-Daten [9]. Äthylen wird aus dem Vorratsgefäß in einen auf $-196^\circ C$ gekühlten Zusatzautoklaven ZA kondensiert. Dieser wird anschließend erhitzt, bis der Druck bei angeschlossener Spindelpresse (Sp 2) und Meßzelle auf maximal 400 bar ansteigt. Weitere Druckerhöhung bis in den kbar-Bereich erfolgt mit der Spindelpresse Sp 2 bei geschlossenem Ventil V 2 (Abb. 1).

Die Meßzelle wird dann bei V 1 vom Äthylenzweig abgetrennt und mit einer Geschwindigkeit von $1^\circ C/min$ bei konstanter Balgstellung aufgeheizt. Die gemessenen Druck-Temperatur-Wertepaare liegen nahezu auf einer Geraden im $P-T$ -Diagramm. Sie weichen beim Einsetzen der Polymerisation zu niedrigeren Drücken ab [10, 11]. Die Reaktionstemperatur wird dann auf einen konstan-

ten Wert eingestellt und der Druckabfall bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen als Funktion der Zeit bestimmt.

Nahinfrarotspektren werden in Abständen von 25 Minuten während der Aufheizphase und von 10 Minuten während der Polymerisation registriert. Die Reaktionszeit wird jeweils in den für Äthylen und Polyäthylen beobachteten Absorptionsmaxima auf ± 2 sec genau gemessen. In der vorliegenden Arbeit sind nur Experimente bei konstantem Volumen beschrieben.

3. Fehlerdiskussion

Das verwendete Äthylen*) besaß eine Reinheit von 99,85%. Die Hauptverunreinigung war Äthan mit 0,11%. Die übrigen Verunreinigungen lagen unter jeweils 3 ppm. Die Drücke wurden mit geeichten Bourdon-Manometern**) auf ± 3 bar, die Temperaturen mit Chromel/Alumel Mantelthermoelementen auf $\pm 1^\circ C$ genau bestimmt. Die Unsicherheiten in der Bestimmung von molaren Extinktionskoeffizienten im Bandenmaximum ϵ_{max} und von integrierten Absorptionsintensitäten B sind an anderer Stelle ausführlich diskutiert [8].

III. Meßergebnisse

NIR-Spektren von reinem C_2H_4 und von reinem geschmolzenem Polyäthylen im Bereich der ersten*) bzw. zweiten Obertöne der C-H-Valenzgrundschwingungen sind in den Abb. 3 und 4 gezeigt.

Die Polyäthylenabsorption liegt in beiden Bereichen bei längeren Wellen als die Äthylenabsorption. Im Bereich der zweiten Oberschwingung ist die Polyäthylenabsorption deutlicher von der Äthylenabsorption getrennt als im ersten Obertongebiet.

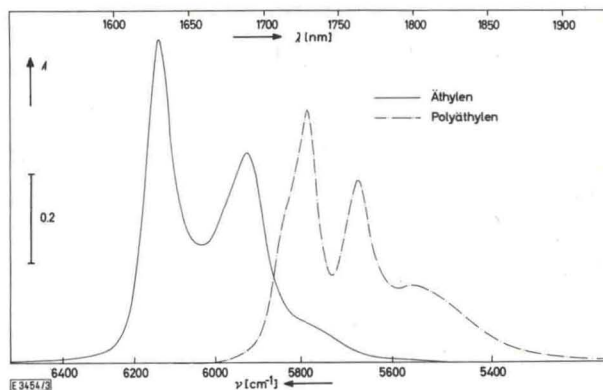


Abb. 3
NIR-Absorptionsbanden von reinem C_2H_4 der Dichte $0,5 \text{ g/cm}^3$ und reinem geschmolzenem Polyäthylen im Bereich des ersten Obertons der C-H-Valenzgrundschwingungen

In Abb. 5 sind die in der Aufheizphase einer Polymerisation mit $0,5 \text{ g/cm}^3$ Ausgangsäthyldichte gemessenen NIR-Spektren (1. Oberton) angegeben**). Im Temperaturbereich zwischen $40^\circ C$ und $200^\circ C$ beobachtet man keine Polyäthylenabsorption.

Mit steigender Temperatur nimmt infolge der zunehmenden Rotationsbeweglichkeit der Moleküle die Äthylenabsorption in den Bandenmaxima ab, während sie in den Flanken ansteigt. Bei tiefen Temperaturen treten zusätzliche induzierte Banden auf.

*) BASF AG, Ludwigshafen/Rhein.

**) Heise Bourdon Tube Company, Inc. Newton, Conn., U.S.A.

+) Die Bezeichnung erster Oberton dient lediglich zur Charakterisierung des Wellenzahlenbereiches. Wie an anderer Stelle [8] ausführlich diskutiert wird, sind alle ersten Obertöne des Äthylens infrarotaktiv. Die Absorption im Bereich um 6000 cm^{-1} wird durch Kombinationstöne hervorgerufen.

++) Der Spektrograph zeigt die Extinktion $A = \log_{10} I_0/I$ als Funktion der Wellenlänge λ (linear in nm) an. I_0 und I sind die Intensitäten des Vergleichs- und des Meßstrahlenganges.

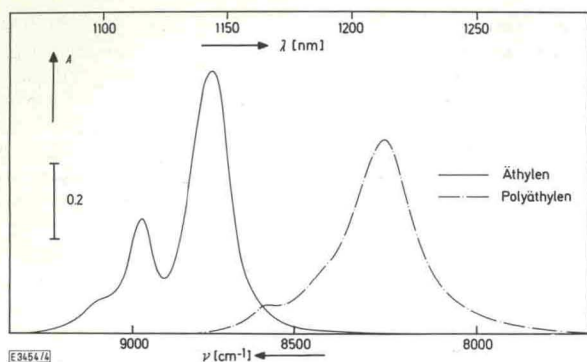


Abb. 4

NIR-Absorptionsbanden von reinem C_2H_4 der Dichte $0,5 \text{ g/cm}^3$ und reinem geschmolzenem Polyäthylen im Bereich des zweiten Obertons der C–H-Valenzgrundschwingungen

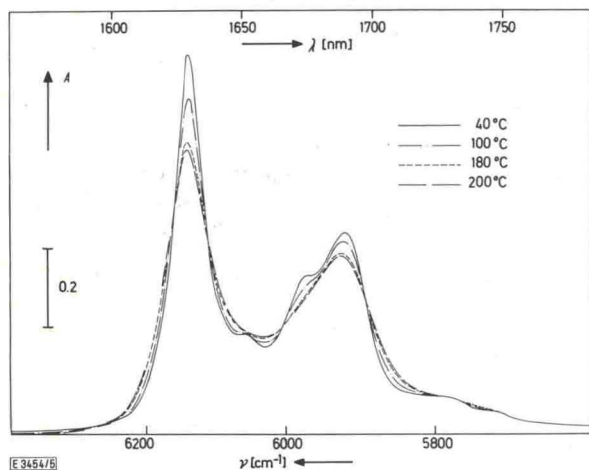


Abb. 5

In der Aufheizphase zwischen 40°C und 200°C gemessene NIR-Extinktion A von Äthylen als Funktion der Wellenlänge λ (in nm)

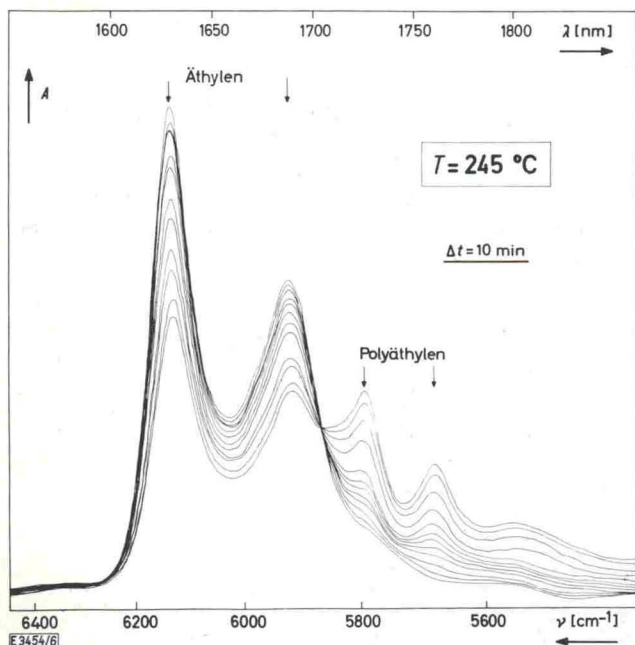


Abb. 6

NIR-Spektren (1. Oberton) einer bei 245°C und $35,3 (\text{mol } CH_2)/1$ durchgeführten Hochdruckäthylenpolymerisation. Die Absorption wurde in Zeitintervallen von ca. 10 Minuten bestimmt

Abb. 6 zeigt NIR-Spektren im Bereich der ersten Oberschwingungen, die während einer bei 245°C durchgeführten Polymerisation in Abständen von etwa 10 Minuten aufgenommen wurden. Das zuerst gemessene Spektrum zeigt maximale Absorption der Äthylenbanden bei 1629 nm (6138 cm^{-1}) bzw. 1688 nm (5924 cm^{-1}). Mit fortschreitender Reaktion wachsen die Polyäthylenabsorptionen bei 1762 nm (5675 cm^{-1}) und 1727 nm (5790 cm^{-1}) an, während die Intensität der Äthylenbanden abnimmt. Die Spektren beschreiben die Polymerisation bis zu einem Umsatz von etwa 40%.

NIR-Spektren im Bereich der zweiten Oberschwingungen für eine bei 235°C durchgeführte Polymerisation zeigt Abb. 7. Die Polyäthylenabsorption bei 1211 nm (8258 cm^{-1}) ist von den Äthylenabsorptionsbanden bei 1114 nm (8977 cm^{-1}) und 1143 nm (8749 cm^{-1}) weitgehend getrennt. Es wird ein Maximalumsatz von etwa 30% erreicht.

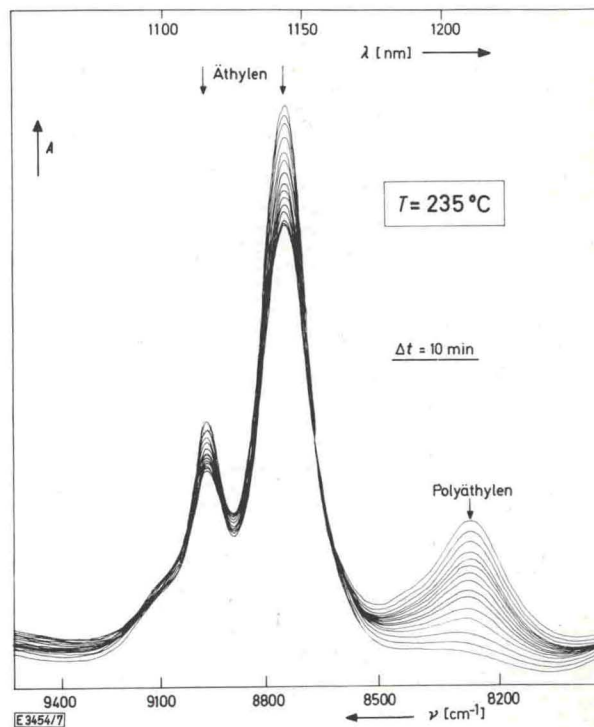


Abb. 7

NIR-Spektren (2. Oberton) einer bei 235°C und $36,0 (\text{mol } CH_2)/1$ durchgeführten Hochdruckäthylenpolymerisation. Die Absorption wurde in Zeitintervallen von ca. 10 Minuten bestimmt

IV. Diskussion

Die zur spektroskopischen Konzentrationsbestimmung einer Spezies herangezogenen Absorptionsbanden sollten keine Überlappung mit den Banden anderer Molekülsorten aufweisen.

Aus den Abbildungen 3 und 4 erkennt man, daß dies im ersten Oberton für die kurzwellige Bandenhälfte der Äthylenabsorption bei 1629 nm ($\nu_5 + \nu_9$) und im zweiten Oberton für die Äthylenbande bei 1114 nm sowie für die langwellige Bandenhälfte der Polyäthylenabsorption bei 1211 nm erfüllt ist. Bei den Polyäthylenabsorptionen um 1762 nm und 1727 nm sowie bei der Äthylenbande um 1143 nm treten nur schwache Überlappungen auf.

Für quantitative Bestimmungen ist es weiterhin vorteilhaft, wenn die spezifischen bzw. molaren Absorptionsintensitäten unabhängig von Druck, Temperatur und molekularer Umgebung sind. Dies erfüllen für reines Äthylen die Absorptionen

zwischen den Bandenmaxima bei 1629 nm bzw. 1143 nm und den entsprechenden kürzerwelligen Absorptionsgrenzen. Die bei Temperaturen von 22°C bis 200°C und Drücken bis 3 kbar gemessenen molaren Intensitäten sind innerhalb der Meßunsicherheit von $\pm 2,5\%$ konstant [8, 12]. Entsprechende Messungen an Polyäthylen liegen nur in einem kleinen Temperatur- und Druckbereich vor. Untersuchungen der Obertonspektren von n-Alkanen zeigen, daß für paraffinische $-\text{CH}_2-$ -Gruppen die integrierten Intensitäten zwischen den langwelligen Absorptionsgrenzen und den jeweiligen Bandenmaxima geeignete Konzentrationsmaße sind [10, 13]. Die an reinem C_2H_4 überprüfte Konstanz der Absorptionsintensitäten gilt vermutlich auch für Äthylen-Polyäthylen-Mischungen.

Diese Annahme wird durch das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 1705 nm (Abb. 6) gestützt. Er besagt, daß bei der angegebenen Temperatur die Extinktionen von Äthylen und Polyäthylen bei 1705 nm gleich sind und sich für beide Spezies nicht mit dem Mischungsverhältnis ändern. Für Messungen bei konstanter Temperatur und konstanter Dichte – wie in der vorliegenden Arbeit – genügt es, die Konzentrationen nach dem Lambert-Beerschen Gesetz aus den Maximumabsorptionen zu bestimmen. Nach diesem vereinfachten Verfahren wird im folgenden die Kinetik einer bei 235°C und konstanter Dichte von $0,5 \text{ g/cm}^3$ durchgeführten Reaktion untersucht.

Die Polymerisation des Äthylens wird als Überführung olefinischer Methylen-Gruppen ($=\text{CH}_2$) in paraffinische ($-\text{CH}_2-$) betrachtet. Aus den Maximumabsorptionen (Abb. 7) bei 1143 nm ($=\text{CH}_2$) und 1211 nm ($-\text{CH}_2-$) werden Äthylen- und Polyäthylenkonzentrationen bestimmt. Diese sind in Abb. 8 als Funktion der Reaktionszeit t (in min) angegeben. Die Polymerisation verläuft bei der geringen Sauerstoffkonzentration (1 ppm) langsam. Nach etwa 180 Minuten wird ein Umsatz von 30% erreicht. Die Summe der spektroskopisch bestimmten Konzentrationen an Äthylen und Polyäthylen ist während der gesamten Meßzeit konstant (Abb. 8). Daraus folgt, daß die Reaktion des Äthylens unter den angegebenen Bedingungen ausschließlich zu Polyäthylen führt.

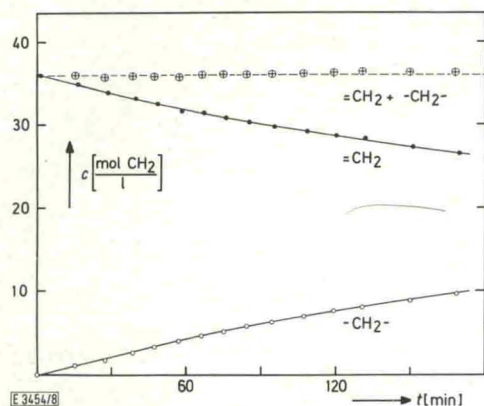


Abb. 8

Aus den Spektren in Abb. 7 bestimmte Konzentrationen von Äthylen und Polyäthylen sowie deren Summe (in $[\text{mol CH}_2]/\text{l}$) als Funktion der Reaktionszeit t (in min)

Für eine erste Beschreibung der Brutto-Polymerisationsgeschwindigkeit r wird folgender Ansatz gewählt:

$$r = -\frac{dc_{\bar{A}}}{dt} = \frac{dc_{P\bar{A}}}{dt} = k \cdot c_{\bar{A}}^m$$

$c_{\bar{A}}$ und $c_{P\bar{A}}$ sind die Äthylen- bzw. Polyäthylenkonzentrationen in $\text{mol CH}_2/\text{l}$; k ist die nur von der Temperatur abhängige Geschwindigkeitskonstante. Die Reaktionsordnung m läßt sich aus einer Auftragung von $\lg r$ gegen $\lg c_{\bar{A}}$ erhalten.

Bei Polymerisationsexperimenten, die wie in Abb. 7 durch NIR-Spektroskopie im Bereich der zweiten Oberschwingungen untersucht wurden, kann man $c_{P\bar{A}}$ aus der Absorption bei 1211 nm und $c_{\bar{A}}$ aus jeder der Banden bei 1114 nm bzw. 1143 nm erhalten. Da außerdem die Gesamtkonzentration an Methylengruppen konstant bleibt, gibt es eine Reihe teils voneinander unabhängiger Möglichkeiten, r und $c_{\bar{A}}$ spektroskopisch zu bestimmen.

Bei den in Abb. 9 (a–c) gezeigten Auftragnungen von $\lg r$ gegen $\lg c_{\bar{A}}$ wurde r in (a) und (c) aus der zeitlichen Änderung der Polyäthylenabsorption und in (b) aus der der Äthylenabsorption bei 1143 nm bestimmt. Die 1143 nm-Bande diente auch zur Ermittlung von $c_{\bar{A}}$ in (a) und (b), während $c_{\bar{A}}$ in (c) aus der Differenz von Anfangsäthylenlichte und spektroskopisch gemessener Polyäthylenkonzentration berechnet wurde. Aus dem Anstieg der Geraden in den Abb. 9a–9c ergibt sich als Mittelwert für die Reaktionsordnung: $m = 2,2 \pm 0,2$.

Die zugehörige Brutto-Geschwindigkeitskonstante k beträgt:

$$k(235^\circ\text{C}) = 3,2 \pm 0,5 \frac{\text{l}^{1,2} \text{ mol}^{-1,2} \text{ s}^{-1}}{10^7}$$

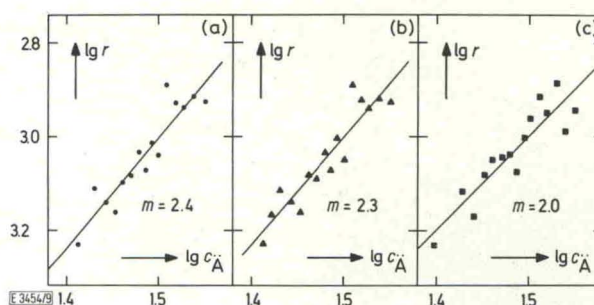


Abb. 9

Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit r als Funktion der Äthylenkonzentration $c_{\bar{A}}$. $\lg r$ und $\lg c_{\bar{A}}$ in den Abb. (a), (b) und (c) wurden aus Absorptionsbanden in Abb. 7 bestimmt (vgl. Text)

Die Bruttoaktivierungsenergie E_A der Polymerisationsreaktion wird aus der Temperaturabhängigkeit von k zu: $E_A = 188 \pm 21 \text{ kJ/mol}$ bestimmt. Die Unsicherheit in der Angabe von E_A resultiert aus dem engen Temperaturbereich, in dem k gemessen wurde. Die beobachtete Aktivierungsenergie stimmt gut mit dem Wert von 176 kJ/mol überein, den Storch [14] für die „Polymerisation“ von Äthylen zu niederen Kohlenwasserstoffen bei etwa Atmosphärendruck erhielt.

Der hohe Wert von E_A und die beobachtete Reaktionsordnung deuten an, daß bei der Sauerstoffkonzentration von nur 1 ppm eine radikalische Polymerisation mit thermischer Initiierung abläuft. Experimente [15] und neuere Rechnungen [16] ergeben für die über einen radikalischen Übergangszustand verlaufende Reaktion von Äthylen zu Cyclobutan eine Aktivierungsenergie von 184 kJ/mol*).

Es ist zu vermuten, daß die Aktivierungsenergie der Hochdruckpolymerisation mit steigender Sauerstoffkonzentration abnimmt. Die in der Literatur [1, 2, 4] für höhere, teilweise aber auch nicht genau bestimmte Anfangs-Sauerstoffkonzentrationen angegebenen Bruttoaktivierungsenergien liegen zwischen 105 kJ/mol und 167 kJ/mol. Die entsprechenden NIR-Messungen stehen noch aus. Dies ist teilweise in der zeitraubenden Reinigung der Meßzelle von entstandenem Polyäthylen begründet. Die Hochdruckzelle wird dazu in ihre Einzelteile zerlegt, die mehrere Tage in organischen Lösungsmitteln erhitzt und anschließend noch mechanisch gesäubert werden. Danach muß die Hochdruckzelle wieder gedichtet und sorgfältig mit Äthylen gespült werden.

Bei der Suche nach Möglichkeiten, diese langwierige Prozedur zu umgehen, gelang es, Polyäthylen bei Drücken von mehr als 1 kbar und Temperaturen oberhalb 300°C in der Meßzelle zu cracken. Dabei bilden sich Kohlenwasserstoffe, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen und somit vollständig aus der Meßzelle gespült werden können.

Der Abbau des Polyäthylens läßt sich durch NIR-Spektroskopie verfolgen. Dies ist in Abb. 10 mit Absorptionsbanden im Bereich der zweiten Obertöne illustriert. Die durchgezo-

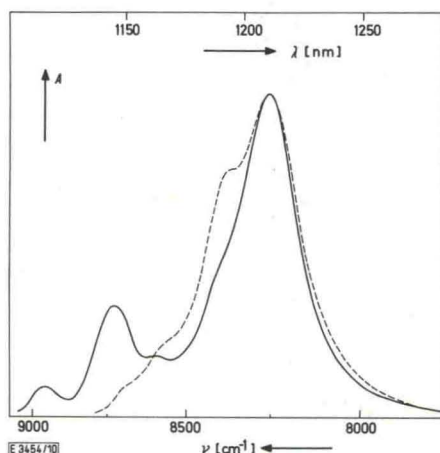


Abb. 10

NIR-spektroskopische Beobachtung (2. Oberton) der Polyäthylen-Crackung. (—) NIR-Spektrum bei etwa 85%igem Umsatz von Äthylen zu Polyäthylen ($T = 300^\circ\text{C}$). (---) NIR-Spektrum des Polyäthylens bei 300°C nach vollständigem Umsatz und zehnstündigem Erhitzen bei 350°C und Drücken oberhalb 1 kbar. Die Spektren wurden auf gleiche Absorption im Bandenmaximum normiert

*) Der Wert 184 kJ/mol für 25°C wurde aus der in Literaturstelle [16] für die Reaktion von Cyclobutan zu Äthylen angegebenen Aktivierungsenergie (261 kJ/mol) und der Enthalpiedifferenz von Cyclobutan und Äthylen erhalten. Die Standard-Bildungsenthalpie ΔH° von C_4H_8 wurde aus experimentellen Daten der Verbrennungswärme zu: $\Delta H^\circ = 24 \text{ kJ/mol}$ bestimmt.

gene Kurve wurde gegen Ende einer Polymerisation bei 300°C gemessen (Umsatz etwa 85%). Die Polyäthylenbande bei 1211 nm ist weitgehend symmetrisch mit einer schwachen Schulter bei etwa 1190 nm (8403 cm^{-1}). Die gestrichelte Kurve zeigt die Polyäthylenabsorption ebenfalls bei 300°C , nachdem die Polymerisation der Äthylens vollständig abgelaufen war und das gebildete Polyäthylen etwa 10 Stunden bei 350°C und Drücken oberhalb 1 kbar gehalten wurde**). Bei 1194 nm (8375 cm^{-1}) beobachtet man deutlich die für CH_3 -Gruppen charakteristische Absorption [17]. Polyäthylen ist zu einem langkettigen Kohlenwasserstoff abgebaut worden. Das Spektrum ähnelt dem von n-Hexadekan.

Neben kinetischen Messungen erlaubt die entwickelte Methode auch thermodynamische Untersuchungen. Es bietet sich an, mit der NIR-Technik die Zustandsoberfläche des Äthylen-Polyäthylen-Systems auszumessen. Die Konzentrationen beider Spezies werden aus den im homogenen Bereich gemessenen Spektren bestimmt. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit (wenig Sauerstoff, tiefe Temperatur oder evtl. Zugabe von Inhibitoren) kann das während der Reaktion entstehende Polyäthylen direkt untersucht werden, so daß Alterungsprozesse die Ergebnisse nicht beeinflussen.

Für thermodynamische Messungen erscheint es interessant, die spektroskopische Technik auf den Bereich des dritten Obertons der C—H-Valenzgrundschwingungen auszudehnen. Dabei können Schichtdicken von 100 mm durchstrahlt werden, die sich über eine magnetische Ankopplung rühren lassen.

Die Möglichkeiten quantitativer NIR-Spektroskopie bei hohem Druck und hoher Temperatur wurden ausschließlich am Beispiel der Äthylenpolymerisation aufgezeigt. Die spektroskopische Technik eignet sich jedoch auch für kinetische und thermodynamische Hochdruck-Untersuchungen an einer Vielzahl anderer Systeme.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. E. U. Franck für wertvolle Ratschläge und Diskussionen.

Die BASF AG, Ludwigshafen/Rhein stellte freundlicherweise Äthylen mit definierter Sauerstoffkonzentration zur Verfügung.

F. W. Nees dankt dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für die Gewährung eines Stipendiums.

Literatur

- [1] R. K. Laird, A. G. Morell und L. Seed, *Discuss. Faraday Soc.* 22, 126 (1956).
- [2] P. Ehrlich und R. N. Pittilo, *J. Polym. Sci.* 43, 389 (1960).
- [3] P. Ehrlich und G. A. Mortimer, *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* 7, 386 (1970).
- [4] J. Szabó, G. Luft und R. Steiner, *Chemie-Ing.-Techn.* 41, 1007 (1969).
- [5] R. Neumann und G. Luft, *Chem. Eng. Sci.* 28, 1505 (1973).
- [6] A. Holmström und E. Sörvik, *J. appl. Polym. Sci.* 18, 3153 (1974).
- [7] St. v. Tapavicza, M. Buback und E. U. Franck, „High Temperatures-High Pressures“ 7, 535 (1975).
- [8] M. Buback und F. W. Nees, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 80, 650 (1976).
- [9] S. Angus, B. Armstrong und K. M. de Reuck (Hrsg.), *International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Ethylene*, 1972, Butterworths, London 1974.

**) Die Spektren wurden zur Verdeutlichung der geänderten Bandenform auf gleiche Maximumextinktion normiert.

- [10] F. W. Nees, Diplomarbeit, Karlsruhe 1974.
- [11] St. v. Tapavicza, Dissertation, Karlsruhe 1975.
- [12] M. Buback und F. W. Nees, zur Veröffentlichung.
- [13] L. D. Naake, Diplomarbeit, Karlsruhe 1976.
- [14] H. H. Storch, J. Amer. chem. Soc. 56, 374 (1934).
- [15] S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, Section 3.10., Wiley, New York, N.Y., 1968.
- [16] M. J. S. Dewar und S. Kirschner, J. Amer. chem. Soc. 96, 5246 (1974).
- [17] U. Bernhard und P. H. Berthold, J. prakt. Chem. 317, 1 (1975).
- [18] U. Liddel und C. Kasper, J. Res. nat. Bur. Standards 11, 599 (1933).

(Eingegangen am 1. Juli 1976) E 3454