

BERGISCHE
UNIVERSITÄT
GESAMTHOCHSCHULE
WUPPERTAL
FACHBEREICH 9

PHYSIKALISCHE CHEMIE



Optimierung der Probenahme von Hydroperoxiden
und
Untersuchungen zur Wasserdampfabhängigkeit der
Bildung von Hydroperoxiden bei der Ozonolyse
von Alkenen

K. H. Becker

H. Plagens

Bericht Nr. 40

Juni 1997

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Hydroperoxide und ihre Bedeutung für Atmosphäre und Umwelt	1
1.2	Gasphasenbildung von Hydroperoxiden	2
1.2.1	Bildung von Wasserstoffperoxid und Alkylhydroperoxiden	2
1.2.2	Bildung von β -Hydroxihydroperoxiden	4
1.2.3	Bildung von α -Hydroxihydroperoxiden	5
1.3	Ziel der Arbeit	12
2.	Experimentelles	13
2.1	Meßmethode der High Performance Liquid Chromatography (HPLC)	13
2.2	Identifizierung der Hydroperoxide	15
2.3	Probenahmeverfahren	17
2.3.1	Impinger-Verfahren	17
2.3.2	Kryosampling	18
2.3.3	Stripping Coil	19
2.4	Experimenteller Aufbau und Durchführung	20
2.4.1	EUPHORE/Valencia	20
2.4.2	1080 l-Reaktor mit FTIR-Spektrometer	20
2.4.3	480 l-Reaktor mit FTIR-Spektrometer	22
3.	Ergebnisse	24
3.1	Bestimmung von Wandraten im 480 l-Reaktor	24
3.1.1	Wandrate von Wasserstoffperoxid	24
3.1.2	Wandrate von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Wasser	24
3.1.3	Wandrate von Wasserstoffperoxid mit Zugabe von Wasser nach 20 Minuten	24
3.1.4	Wandrate von Ozon	25
3.2	Überprüfung der einzelnen Probenahmeverfahren auf ihre Sammeleffizienz und mögliche Nebenreaktionen	26
3.2.1	H ₂ O ₂ und Wasser im 1080 l-Reaktor	26

3.2.2	H ₂ O ₂ und Ozon im 1080 l-Reaktor	28
3.2.3	H ₂ O ₂ und HCHO im 1080 l-Reaktor	29
3.3	Ozonolyse von Ethen	31
3.3.1	Ethen + Ozon in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks	31
3.3.2	Ethen + Ozon in Abhängigkeit der Reaktionszeit	39
3.4	Ozonolyse von Butadien	44
3.4.1	Ozonolyse von Butadien im 480 l-Reaktor	44
3.4.2	Ozonolyse von Butadien im 1080 l-Reaktor	47
3.4.3	Butadien + Ozon in Abhängigkeit der Reaktionszeit	50
4.	Diskussion	56
4.1	Probenahmeverfahren	56
4.1.1	Impinger-Verfahren	56
4.1.2	Kryosampling	57
4.1.3	Stripping Coil	58
4.1.4	FTIR-Spektroskopie	58
4.1.5	Stabilität der Hydroperoxide in der Probenlösung	59
4.2	Ozonolyse von Ethen	60
4.2.1	Hydroperoxidausbeuten in Abhängigkeit des Wasserdampf- partialdrucks	60
4.2.2	Hydroperoxidausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionszeit	62
4.3	Ozonolyse von Butadien	66
4.3.1	Mechanismus/Produktbildung bei der Butadienozonolyse	66
4.3.2	Hydroperoxidausbeuten in Abhängigkeit des Wasserdampf- partialdrucks	70
4.3.3	Hydroperoxidausbeuten in Abhängigkeit der Reaktionszeit	71
5.	Zusammenfassung	72
6.	Anhang	74
7.	Literaturverzeichnis	75