

Abschlussbericht für das  
Max Buchner Forschungsstipendium  
MB FST - Kennziffer 2694

Stipendiatin: Sabine Kohl

Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure  
in alternativen Reaktionsmedien  
- Einer der letzten Puzzlesteine,  
auf dem Weg von Kohlenhydraten zu Acrylsäure -

Darmstadt, den 17. Januar 2009

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Aufgabenstellung
3. Stand der Forschung
4. Theoretischer Teil
5. Experimenteller Teil
6. Messungen und Ergebnisse
  - 6.1 Dehydratisierung von Milchsäure in Wasser
  - 6.2 Dehydratisierung von Milchsäure in Aceton
  - 6.3 Dehydratisierung von Milchsäure in Essigsäure
7. Diskussion der Ergebnisse
8. Zusammenfassung
9. Literaturverzeichnis

## 1. Einleitung

Nachwachsende Rohstoffe, eine Teilmenge der Biomasse, sind organische Stoffe pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, die ganz oder in Teilen als Rohstoffe für die Industrie oder als Energieträger genutzt werden. Im Gegensatz zu fossilen Rohstoffen erneuern sie sich jährlich oder in überschaubaren Zeiträumen.

Erdöl stellt heutzutage sowohl die größte Energiequelle als auch größte Rohstoffbasis dar. Es wird mit einem jährlich ansteigenden Erdölbedarf von 1,6 % gerechnet, der 2030 zu einem Gesamtbedarf von 5,8 G t führen würde. Unter diesen Umständen sind Erdölengepässe nicht abzuwenden. Dieser hohe Bedarf wird voraussichtlich zu höheren Erdölpreisen führen, der Anfang August 2005 bereits bei 60 \$ b<sup>-1</sup> lag. An dieser Stelle ist die Schaffung von Alternativen unabdingbar. [BGR-2004]

Durch Fotosynthese werden jährlich 170 bis 200 Mrd. t Biomasse gebildet, von denen lediglich 5 % in Form von Baumaterialien und Lebensmitteln (z. B. Getreide) genutzt werden [Rapp, 1993]. Es liegt nahe, diese Kohlenhydrate für die Chemische Industrie als Rohstoffquelle zu nutzen. Ein großer Nachteil ist die Überfunktionalisierung der Kohlenhydrate, die eine hohe Anzahl an Hydroxylgruppen aufweisen. Eine Vorgehensweise zur Behebung der Problematik ist das Ersetzen der Hydroxylgruppen durch andere funktionelle Gruppen.

Eine auf diese Weise zugängliche Chemikalie ist die Milchsäure, die ein C-3-Baustein mit einer Carboxyl- und einer Hydroxylfunktion darstellt. Sie wird bereits mittels Fermentation aus Biomasse (z. B. Zuckerrüben) in großtechnischem Maßstab gewonnen. Eine alternative Herstellungsmethode, die noch nicht im großtechnischen Maßstab Anwendung findet, liegt im Bereich der überkritischen Fluide. [Bicker, 2005] Durch den Einsatz von Wasser als überkritisches Fluid stellt diese Methode eine sehr umweltschonende Variante dar.

Um Biomasse gegen die auf Erdöl basierende Petrochemie konkurrenzfähig zu machen, müssen wichtige Zwischenprodukte für die Chemische Industrie aus Biomasse zugänglich gemacht werden. Ein interessantes Zwischenprodukt ist die Acrylsäure, die z. B. in Form von Acrylaten, Polyacrylaten, Acrylsäureestern Anwendung finden. Sie dienen als Absorber in Hygieneartikeln, als Ausgangsstoff zur Polymerherstellung und als Dispergiermittel in Farben und Lacken. [Ott, 2004]

Die bisher dominierende Methode zur Herstellung von Acrylsäure basiert auf Propylen, das aus Erdöl gewonnen wird. Ein neuerer Ansatz ist die Herstellung aus Milchsäure, durch deren Dehydratisierung Acrylsäure gewonnen werden kann. Die Entwicklung eines Verfahrens zur großtechnischen Anwendung ist noch nicht ausgereift. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Umsetzung von Milchsäure mittels nah- und überkritischen Fluiden.

## 2. Aufgabenstellung

Das Forschungsvorhaben verfolgt das Gesamtziel, die reaktionstechnischen Grundlagen zu erarbeiten, um das Zwischenprodukt Acrylsäure aus nachwachsenden Rohstoffen über Milchsäure kostengünstig herzustellen.

Primäres Ziel ist es, auf der Basis von kinetischen Untersuchungen den Reaktionsmechanismus der Umsetzung von Milchsäure in alternativen Lösungsmitteln wie z. B. überkritisches Wasser, Aceton oder Essigsäure zu studieren, um auf dieser Wissensgrundlage Ausbeuteoptimierungen durchführen zu können. Weiterhin sollen Aufarbeitungsstrategien entwickelt und eine vergleichende Machbarkeitstudie angefertigt werden. Damit wäre die Basis für eine Verfahrensentwicklung in einer Miniplant oder Technikumsanlage gelegt.

Für die Untersuchung der Dehydratisierung von Milchsäure in nah- und überkritischen Fluiden steht eine kontinuierliche Hochdruckanlage zur Verfügung. Es muss das Reaktorvolumen verändert werden um die erforderlichen Verweilzeiten zu erreichen.

Zunächst sollen Messungen aus bestehender Literatur in nah- und überkritischem Wasser nachvollzogen und anschließend durch Variation des Lösemittels (Aceton, Essigsäure) auf mögliche Alternativen untersucht werden. Diese drei Medien sind aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften ausgewählt worden; Aceton als aprotisches Lösemittel und Essigsäure als organische Carbonsäure. Als weitere Faktoren sind die Einflüsse von Temperatur und Verweilzeit sowie des Katalysators zu untersuchen.

Alle Faktoren werden zur Optimierung des Umsatzes, sowie der Selektivität bezüglich des Dehydratisierungsprodukts Acrylsäure untersucht.

Die Produkte sollen mittels HPLC quantifiziert werden.

### 3. Stand der Forschung

Eine der ersten Studien zu diesem Thema wurde von Holmen bearbeitet und beschreibt die Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure mit Zusätzen von Sulfaten und Phosphaten berichtet von einer erzielten Selektivität von 68 % bei 400 °C [Holmen, 1958]. Es wurden weitere Versuche unternommen das Ammoniumsalz der Milchsäure mit  $\text{AlPO}_4$  [Paperizos, 1988] und Milchsäure mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaHCO}_3$  [Sawicki, 1988] umzusetzen, jedoch konnten die von Holmen veröffentlichten Ergebnisse nicht übertroffen werden.

Durch Untersuchungen zu den möglichen Reaktionswegen und Mechanismen von Mok et al. in nah- und überkritischem Wasser mit Säuren und Basen als katalytisch aktive Substanzen und einer Druck- und Temperaturvariation konnten als primäre Produkte Acetaldehyd, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Acrylsäure nachgewiesen werden. Ebenso konnten hierbei Aussagen über mögliche Mechanismen gemacht werden, auf die in Kapitel 6.1 näher eingegangen wird.

Im Vergleich zu Mok et al., deren Arbeit auf die Aufklärung der möglichen Reaktionswege abzielt und zum Verständnis des Reaktionsmechanismus beitragen soll, steht bei Lira und McCrackin die Selektivität der Reaktion im Vordergrund. Durch Variation des Katalysatorzusatzes sowie aller Prozessparameter (Temperatur, Druck, Verweilzeit) konnte die Säure oder Basenkatalyse die Selektivität zu Acetaldehyd steigert. Lira et al. erreichte mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Zusatz bei 316 bar und 360 °C 66 % Selektivität zu Acrylsäure. [Lira, 1993] Dieses Ergebnis stellt die Grundlage für den ersten Teil der vorliegenden Arbeit dar, in dem die zuvor gezeigten Ergebnisse überprüft werden.

Als Reaktionsmöglichkeiten konnten von Mok et al. drei primäre Reaktionspfade manifestiert werden. In Abb. 3-1 ist ein Schema dieser Wege aufgezeigt. Pfad eins zeigt die Decarboxylierung zu Acetaldehyd. Der zweite Bildungsweg für Acetaldehyd läuft über eine Decarbonylierung. Durch Sekundärreaktionen werden Produkte wie Essigsäure, Crotonaldehyd, Methan und Wasserstoff beobachtet.

Acrylsäure wird durch Dehydratisierung der Milchsäure dargestellt. Sie kann in einer Folgereaktion zu Propionsäure hydriert werden oder durch Decarboxylierung zu Ethen und Kohlendioxid zerfallen. [Mok, 1989]

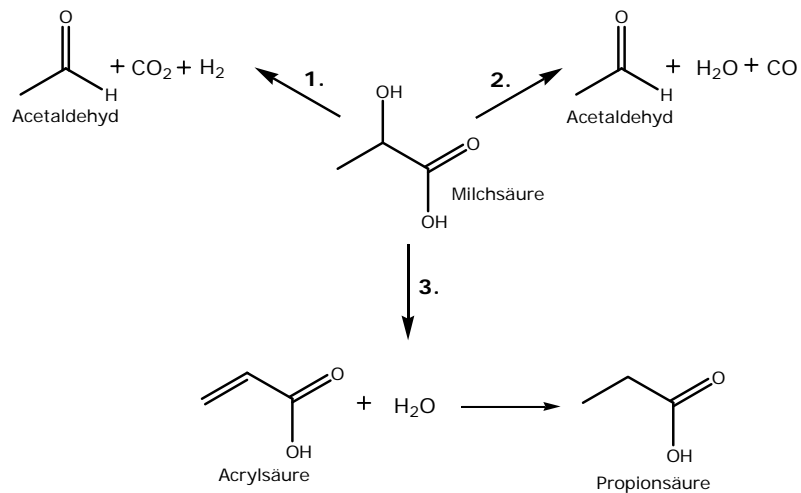


Abb. 3-1: Reaktionsschema der Umsetzung von Milchsäure in nah- und überkritischen Wasser.

#### 4. Theoretischer Teil

Oberhalb des kritischen Punktes wird ein Reinstoff oder ein Gemisch als überkritisches Fluid, kurz SCF (Super Critical Fluid), bezeichnet. Der kritische Punkt wird durch die kritische Temperatur und den kritischen Druck beschrieben. Ein überkritisches Fluid kann unter isothermen Bedingungen trotz Druckerhöhung nicht auskondensieren. In Abb. 4-1 ist ein Schema für ein Phasendiagramm eines Reinstoffes dargestellt. Ausgehend von geringer Temperatur und niedrigem Druck wird unter Erhöhung beider Parameter entlang der Dampfdruckkurve zunächst der Tripelpunkt durchlaufen, bei weiterer Erhöhung gelangt man zum kritischen Punkt und anschließend in den überkritischen Zustand. Ab diesem Punkt geht das Zweiphasengebiet in ein Einphasengebiet über.

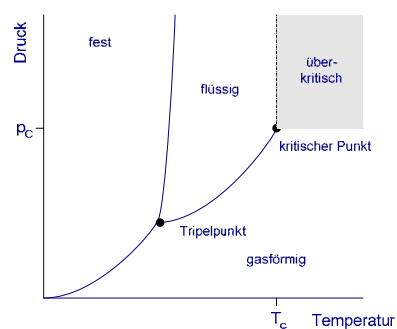


Abb. 4-1: Schematisches Phasendiagramm eines Reinstoffes.

In der folgenden Tabelle sind exemplarisch kritische Größen für ausgewählte Stoffsysteme aufgelistet. Neben kritischer Temperatur und kritischem Druck ist auch die Dichte in diesem Punkt angegeben.

Tab. 4-1: Kritische Daten von Aceton, Essigsäure, Methanol und Wasser. [VDI-Wärmeatlas, 1984; Haar, 1984]

Substanzen	$T_c / ^\circ\text{C}$	$p_c / \text{MPa}$	$\rho / \text{kg m}^{-3}$
Aceton	235	4,8	273,0
Essigsäure	322	5,8	350,6
Methanol	239	8,1	275,6
Wasser	374	22,1	322,0

Überkritische Fluide vereinen Teile der Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen. So kann eine hohe flüssigkeitsähnliche Dichte und gute Transporteigenschaften, wie sie für Gase typisch sind, beobachtet werden.

### Überkritisches Wasser

Überkritisches Wasser als Reaktionsmedium wurde zu einem Gebiet intensiver Forschung, da es gute Umweltverträglichkeit, gute Verfügbarkeit bei geringem Preis aufweist.

Neben diesen Eigenschaften sind auch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften ein weiterer Forschungsgrund. Im überkritischen Bereich kann Wasser sowohl die Rolle eines Säure- wie auch eines Basenkatalysators einnehmen.

### Überkritisches Aceton

In der Literatur sind Daten zu überkritischem Aceton ( $T_c = 235 ^\circ\text{C}$ ;  $p_c = 4,8 \text{ MPa}$ ) rar. Aus diesem Grund ist hier als einzige Eigenschaft der Verlauf der Dichte im Bereich von 50 – 400  $^\circ\text{C}$  und einem Druck von 5 - 55 MPa gezeigt.

Abb. 4-2 zeigt den von Michalik gemessenen Dichteverlauf von Aceton als Funktion der Temperatur und des Drucks [Michalik, 2005]. Die Dichte steigt mit steigendem Druck an und sinkt für größer werdende Werte der Temperatur. Im Bereich des kritischen Punktes ist der größte Gradient der Dichte zu verzeichnen. Am kritischen Punkt nimmt die Dichte den Wert  $276 \text{ kg m}^{-3}$  an.

Allgemein zeigt sich für Aceton eine ähnliche Kurvenform wie sie auch für Wasser erhalten wird (vgl. Abb. 4-2).

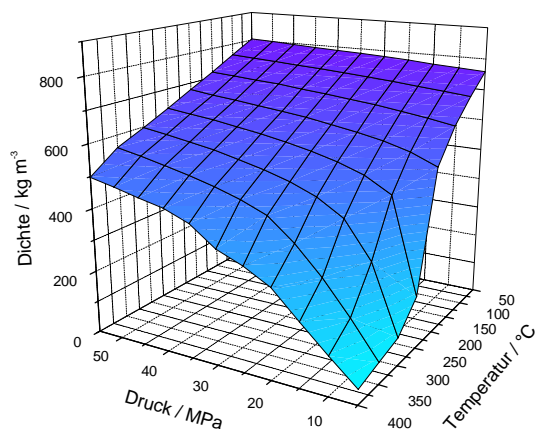


Abb. 4-2: Darstellung der Dichte von Aceton als Funktion des Drucks und der Temperatur.

## 5. Experimenteller Teil

Zur Durchführung der Dehydratisierungsversuche wird eine bestehende Strömungsapparatur verwendet.

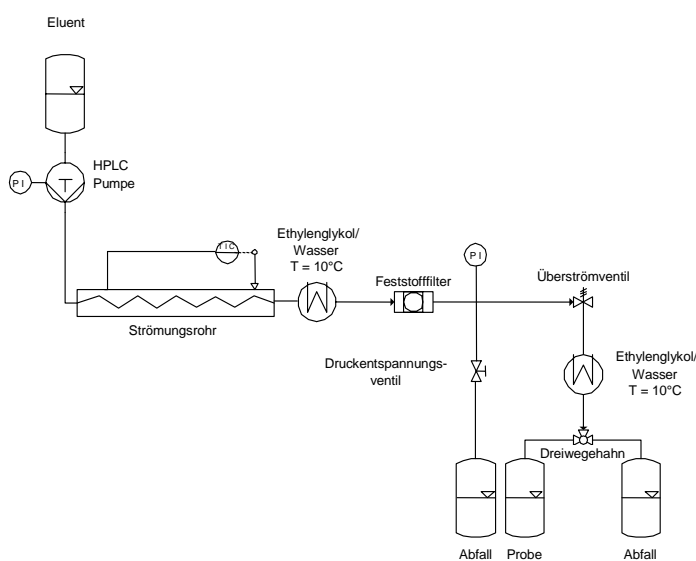


Abb. 5-1: Fließbild der verwendeten Strömungsapparatur.

Die Feedlösung wird aus einem Vorratsbehälter mittels einer HPLC Pumpe (Latek P 700; 1 mL Pumpenkopf) in die Anlage gefördert. Die Anlage baut sich aus zwei Teilen zusammen, der Reaktor- und der Abkühlzone. Die Reaktorzone besteht aus einem Strömungsrohr, das spiralförmig auf einen Aluminiumzylinder eingelassen ist und von zwei Aluminiumhalbschalen ummantelt wird.

Die Temperatur wird über zwei Thermoelemente gemessen, von denen eins im Inneren des Aluminiumzylinders und das andere in einer Aluminiumhalbschale angebracht ist. Beheizt wird

der Reaktor durch eine 500 Watt Heizpatrone, die sich im Kern des Aluminiumzylinders befindet. Die Temperatur wird über einen Regler der Firma Eurotherm gesteuert.

In nachstehender Tabelle (Tab. 5-1) sind drei unterschiedliche Reaktorzone aufgeführt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Die erste Reaktorzone besteht aus einem Reaktor und wurde zur Durchführung der Messungen in Wasser als Reaktionsmedium angewandt.

Da für die Versuche in alternativen Lösemitteln größere Verweilzeiten angestrebt werden, muss die Reaktorzone hier modifiziert werden. Die zweite Reaktorzone besteht aus zwei einzelnen Reaktoren die in Reihe geschaltet sind. Das für Berechnungen benötigte Reaktionsvolumen beläuft sich daher auf die Summe der beiden einzelnen Reaktoren und beträgt 3,36 mL. Hiermit wurden die Versuche in nah- und überkritischem Methanol durchgeführt. Für die Versuche mit Aceton und Essigsäure wurde die dritte Variante, bestehend aus einem einzelnen Reaktor, eingesetzt.

Tab. 5-1: Abmessungen der verwendeten Reaktoren.

	Material	$d_A$ / mm	$d_I$ / mm	l / mm	VR / mL
1. Reaktorzone	Hastelloy C-276 (2,4819)	1,587	1,0	1730	1,78
2. Reaktorzone	Hastelloy C-276 (2,4819)	1,587	1,0	1730	1,78
	Edelstahl (1,4401)	3,175	1,0	2260	1,58
3. Reaktorzone	Edelstahl (1,4401)	3,175	2,0	961	3,02

Aus der Förderleistung der Pumpe und den Gesamtvolumina ergibt sich ein Verweilzeitenspektrum von 130–340 s. Entsprechend ergibt sich für die ersten Versuche in Wasser ein Bereich von 60–120 s.

An den Reaktor schließt sich ein Doppelrohrwärmetauscher an, der mit einem Gemisch aus Ethylenglykol und Wasser betrieben wird und eine Temperatur von etwa 10 °C aufweist. Im Anschluss durchläuft die Reaktionslösung eine Metallsinterfritte, die die Funktion hat, Verunreinigung in Form eines Feststoffes, mögliche Polymerisationsprodukte oder ausgefallene Salze, abzufangen.

Über das folgende Überströmventil kann der Druck eingestellt und am Manometer abgelesen werden. Anschließend passiert die Lösung noch einen zweiten Doppelrohrwärmetauscher, ebenfalls mit Ethylenglykol/Wasser als Kühlmedium und gelangt dann über einen Hahn wahlweise in den Abfall oder zur Probenentnahme. Die Anlage ist für einen Druck bis 35 MPa und Temperaturen bis 450 °C ausgelegt.



### Vorbereitung der Feedlösung

Die 90 Gew.-%ige L-(+)-Milchsäure (Acros Organics) liegt nicht als reine freie Säure vor, sondern besteht vielmehr aus Lactaten, Milchsäureanhydriden und weiteren niederen Oligomeren der Milchsäure [Mok, 1989]. Für die Reaktion muss die monomere Säure aus diesem Gemisch freigesetzt werden. Um dies zu ermöglichen wird die 90 Gew.-%ige Milchsäure mit Wasser auf 20 bis 30 Gew.-% verdünnt und anschließend 12 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von 160 °C gekocht. Die Konzentration der erhaltenen Milchsäure wird durch Titration mit 0,1 mol L<sup>-1</sup> Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt.

Die Lösung kann mehrere Tage bei ca. 2 °C aufbewahrt werden.

### Durchführung der Dehydratisierungsversuche

Anhand der Dichtedaten unter Normal- sowie unter Reaktionsbedingungen und dem Reaktorvolumen kann das Fördervolumen der HPLC Pumpe bei vorgegebener Verweilzeit nach Gl. (5-1) berechnet werden.

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{LM, Reaktor}}{\dot{V} \cdot \rho_{LM, NTP}} \quad (5-1)$$

$\tau$	: mittlere Verweilzeit / s
$V_R$	: Reaktorvolumen / mL
$\dot{V}$	: Volumenstrom / mL s <sup>-1</sup>
$\rho$	: Dichte / g mL <sup>-1</sup>

Vor Messbeginn wird die Anlage mindestens 5 min mit Wasser unter Normalbedingungen gespült. Anschließend wird der Druck eingestellt und die Kühlung eingeschaltet. Nachdem der Eurotherm-Regler in Betrieb genommen wurde läuft die Anlage ca. 30 min bis sie die Reaktionsbedingungen erfüllt. Die Wasserversorgung wird auf die Feedlösung umgestellt und nachdem das fünffache Reaktorvolumen durch die Anlage gefördert wurde kann eine Reaktorprobe entnommen werden. Es werden hierbei 9 - 10 mL aufgefangen und bis zur weiteren Analyse bei 2 °C aufbewahrt.

### Durchführung der Analysen mittels HPLC

Die Proben werden zur Analyse 1:1 mit Wasser verdünnt, um zum einen im Konzentrationsbereich unter 5 % zu bleiben und zum anderen die Säule vor Überladung mit organischen Lösemitteln zu schützen. Das anschließende Röhren der Probe über einem sauren Ionentauscher, Amberlite IR-120 H+, für 20 min soll Schwermetallionen aus der Lösung entfernen und die Säule somit vor Kontamination schützen. Diese Vorbereitungsprozedur wurde bereits in anderen Arbeiten angewandt und gezeigt, dass sie die Zusammensetzung der Probe nicht beeinflusst [Hirth, 1999; Bicker, 2000].

Die Daten zur durchgeführten HPLC-Analyse sind nachfolgend aufgeführt:

- Gerätebezeichnung: HP 1090L
- Säule: ION-300 Kationen Austauschersäule der Firma Interaction Chromatography

- Säulentemperatur: 25 °C
- Entgaser: Degasy, Firma Uniflows Co.
- Eluentenpumpe: Pro Star 210, Firma Varian
- Eluent: 0,002 molL<sup>-1</sup> Schwefelsäure
- Eluentendurchfluss: 0,5 mL min<sup>-1</sup>
- Injektionsvolumen: 5 µL
- Messzeit: 35 min
- Autosampler: Modell 3200, Firma HP
- Brechungsindex Detektor: Pro Star 350, Firma Varian, auf 50 °C temperiert

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit der Software Star Chromatography Workstation, Version 5 der Firma Varian.

Da aus den Ergebnissen hervorgeht, dass die Stoffmengen am Reaktorausgang teilweise 20 % über dem titrierten Wert der Stoffmenge am Reaktoreingang liegen, bezieht sich die Stoffmenge des Edukts in der Auswertung auf die Stoffmenge am Reaktorausgang. Hierbei kann ein Fehler entstehen, da nicht detektierbare Produkte nicht ausgeschlossen werden können.

Tab. 5-2: Retentionszeiten möglicher Produkte.

Substanz	Retentionszeit / min
Milchsäure	16,44
Acetaldehyd	21,96
Propionsäure	23,75
Acrylsäure	24,97

## 6. Messungen und Ergebnisse

### 6.1 Dehydratisierung von Milchsäure in Wasser

In den folgenden Kapiteln werden Einflüsse der Temperatur und des Katalysators auf die Dehydratisierung von Milchsäure in nah- und überkritischem Wasser vorgestellt. Die Temperatur wurde in einem Bereich von 340 – 380 °C mit Abständen von 20 °C untersucht. Als katalytisch aktive Salze wurden zum einen Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ausgewählt, das in den Arbeiten von Lira et al. die besten Ergebnisse lieferte, zum anderen ZnSO<sub>4</sub>, um noch ein Salz einer starken Säure auf ihre Wirkung bezüglich der Dehydratisierung zu Acrylsäure zu untersuchen. Der Salzanteil wurde im Fall von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in den folgenden Mengen variiert: 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>), 1800 ppm (g g<sup>-1</sup>), 13600 ppm (g g<sup>-1</sup>), ebenfalls in Anlehnung an die Literatur [Lira, 1993]. Aufgrund der Löslichkeit von ZnSO<sub>4</sub> unter Reaktionsbedingungen wurden hier die Mengen 400 ppm (g g<sup>-1</sup>), 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) und 1800 ppm (g g<sup>-1</sup>) getestet. Der Reaktionsdruck von 30 MPa wurde für alle Messungen konstant gehalten.

Bereits Mok et al. beobachtete die Produkte Acrylsäure, Acetaldehyd und Propionsäure, die durch die gemachten Experimente bestätigt werden konnten.

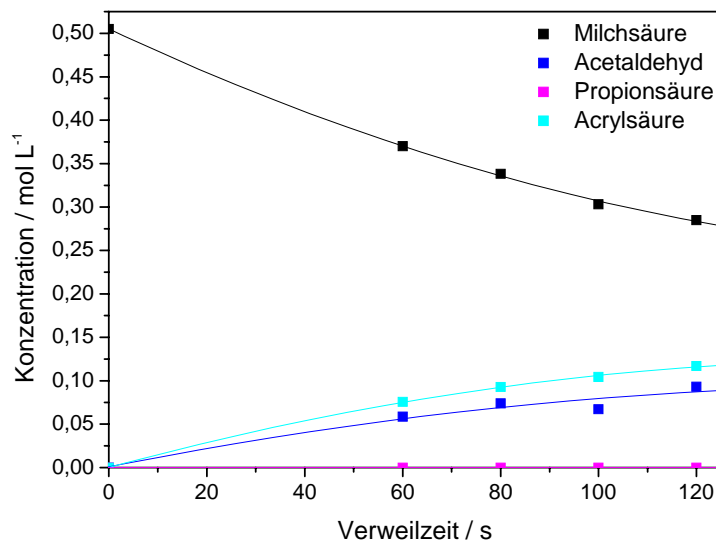


Abb. 6-1: Konzentrationsverläufe der Reaktionskomponenten aus den Untersuchungen in Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 360 °C.

Aus den Konzentrationsverläufen in Abb. 6-1 geht hervor, dass es sich bei dem Reaktionsnetz um eine Parallelreaktion zu Acrylsäure und Acetaldehyd handelt. Es fällt auf, dass Propionsäure in minimalen Konzentrationen gebildet wird. Aufgrund dieses Sachverhalts, der repräsentativ für alle Messungen in Wasser ist, wird im Folgende nur die Selektivität des gewünschten Produkts, der Acrylsäure dargestellt, da sich die Selektivitäten bezüglich der Propionsäure nur im einstelligen Prozentbereich aufhalten und somit an dieser Stelle vernachlässigt werden.

### Temperatureinfluss

Abb. 6-2 zeigt den Umsatz an Milchsäure in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei Temperaturen von 340 bis 380 °C, einem Druck von 30 MPa und 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

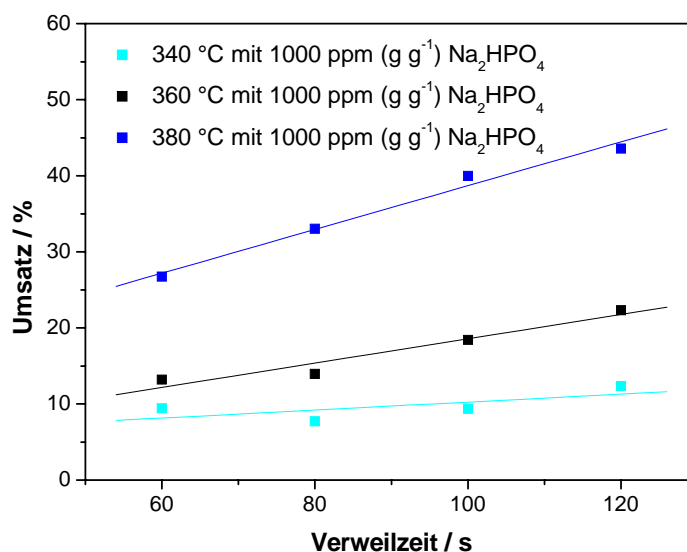


Abb. 6-2: Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Salzzusatz von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  im Reaktionsmedium Wasser.

Die dargestellten Verläufe zeigen bei allen Temperaturen einen linearen Anstieg. Der Einfluss der Temperatur ist in Bezug auf den Umsatz sehr groß. Betrachtet man die Umsätze bei einer Verweilzeit von 60 s kann für die gemessenen Temperaturintervalle grob eine Verdopplung des Umsatzes beobachtet werden. Für 340 °C wird ein Umsatz von 6 %, für 360 °C von 13 % und für 380 °C von 26 % erhalten. Dieses Verhalten lässt sich auf die anderen Verweilzeiten übertragen.

Die Selektivität zu Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen (340 °C – 380 °C) und einem Salzzusatz von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ist in Abb. 6-3 dargestellt. Die Kurvenverläufe weisen ein Maximum bei einer Verweilzeit von 100 s auf. Die größten Selektivitäten von 60 % – 80 % werden bei 360 °C erreicht. Für 340 °C und 380 °C liegen die Selektivitäten bei 55 % - 60 %.

Die maximale Selektivität von Acrylsäure bei 360 °C und einer Verweilzeit von 100 s wird auch in der Literatur von Lira beschrieben.

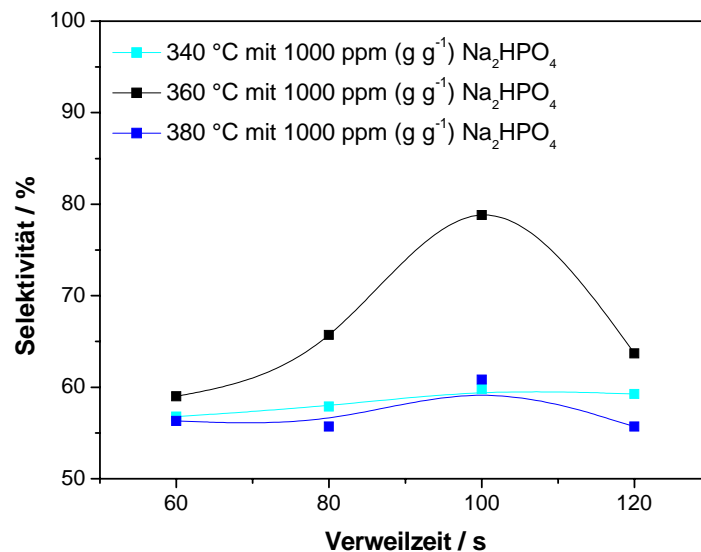


Abb. 6-3: Selektivität an Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Temperaturen und einem Salzzusatz von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

### Einfluss des Salzes

Der Salzeinfluss soll Mithilfe von Abb. 6-4 und 6-5 verdeutlicht werden. Zunächst wird der Einfluss auf den Umsatz näher erläutert. In Abb. 6-4 ist dieser als Funktion der Verweilzeit ohne Zusatz, mit 1800 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$  und 1800 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei einer Temperatur von 380 °C ( $p = 30 \text{ MPa}$ ) dargestellt. Maximale Umsätze unter diesen Bedingungen können mit  $\text{ZnSO}_4$  erreicht werden, diese liegen bei den gemessenen Verweilzeiten zwischen 70 und 90 %.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zeigt die schlechtesten Ergebnisse mit Umsätzen zwischen 20 und 40 %, es inhibiert wahrscheinlich die Abreaktion der Milchsäure.

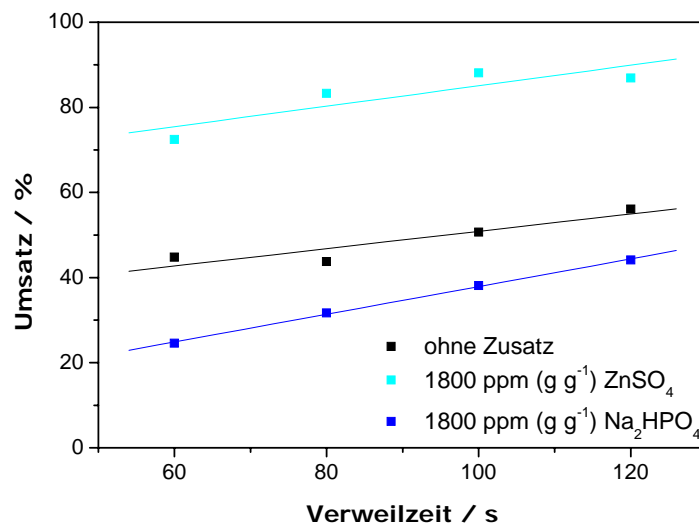


Abb. 6-4: Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Zusätzen und einer Temperatur von 380 °C.

In einer zweiten Darstellung (Abb. 6-5) sind die Selektivitäten zu Acrylsäure aufgeführt. Im Vergleich zu den zuvor gezeigten Umsätzen liefert  $\text{ZnSO}_4$  hinsichtlich der Selektivitäten die schlechtesten Ergebnisse. Die Selektivitäten verändern sich mit der Verweilzeit nur in geringem Maße und für  $\text{ZnSO}_4$  werden Werte von etwa 10 % erreicht. Mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wird eine Selektivitätssteigerung von 50 % verzeichnet. Die mittleren Selektivitäten werden, wie bei den Umsätzen, mit reinem Wasser erzielt.

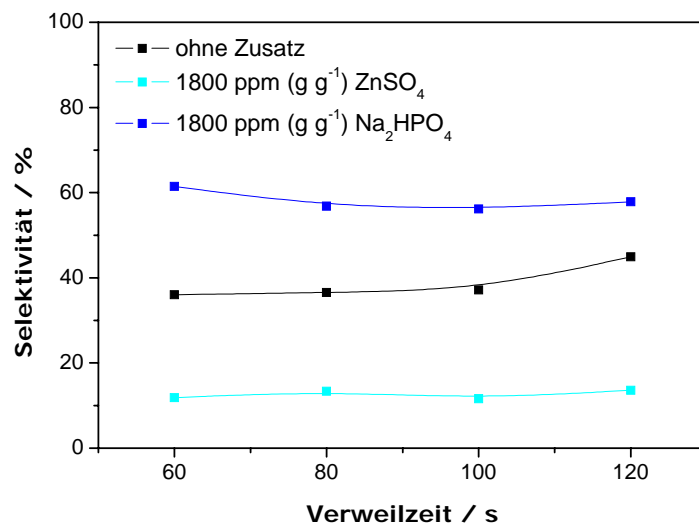


Abb. 6-5: Selektivität an Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Zusätzen und einer Temperatur von 380 °C.

### Einfluss der Salzkonzentration

Der Einfluss der eingesetzten Salzkonzentrationen ist am Beispiel des  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  dargestellt, da es die besten Selektivitäten zum Dehydratisierungsprodukt aufweist.

In Abb. 6-6 ist der Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit bei 380 °C und 30 MPa aufgetragen. Die Umsätze bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen zeigen einen annähernd gleichen Verlauf und liegen alle in einem Bereich von 25 % bis 45 % für den Umsatz an Milchsäure. Die Abreaktion der Milchsäure verläuft demnach unabhängig von einer Veränderung im gemessenen Bereich der Salzkonzentration. Auch hier wird wieder die Inhibierung der Abreaktion von Milchsäure durch Zusätze von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  verdeutlicht.

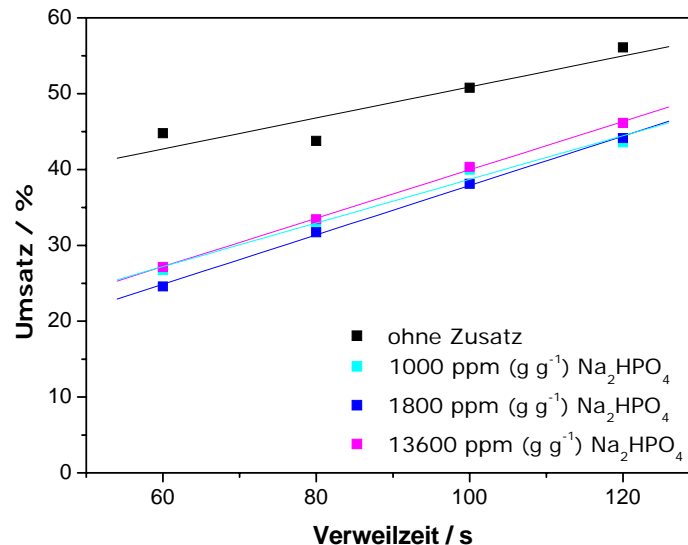


Abb. 6-6: Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Katalysatormengen und einer Temperatur von 380 °C.

Für die Selektivitäten sind die Verhältnisse sehr ähnlich (Abb. 6-7). Mit 13600 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) kann zwar die größte Selektivität verzeichnet werden, diese unterscheidet sich aber nicht wesentlich von den erzielten Selektivitäten mit geringerer Salzkonzentration.

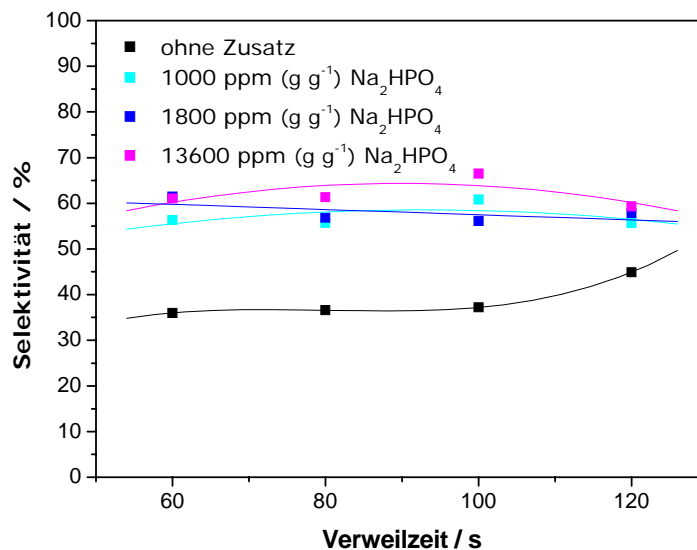


Abb. 6-7: Selektivität an Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Katalysatormengen und einer Temperatur von 380 °C.

Abschließend ist zu sagen, dass die Reaktion nahezu unbeeinflusst von der Menge des Salzes bleibt.

### Kinetische Ergebnisse

In den folgenden zwei Kapiteln werden die kinetischen Ergebnisse der Umsetzung von Milchsäure zu Acrylsäure unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstante wird mittels der Integralmethode bestimmt. In direktem Zusammenhang zu den Geschwindigkeitskonstanten steht die Aktivierungsenergie.

### Geschwindigkeitskonstanten

Auf eine Bestimmung der Reaktionsordnung über eine Variation der Anfangskonzentration wird an dieser Stelle verzichtet, da die notwendigen Daten in dieser Arbeit nicht erhalten wurden.

In den folgenden Darstellungen (Abb. 6-8 bis Abb. 6-10) ist der  $\ln(c_0/c)$  gegen die Verweilzeit für die Versuchsreihen in Wasser, in Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$  und 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aufgetragen.

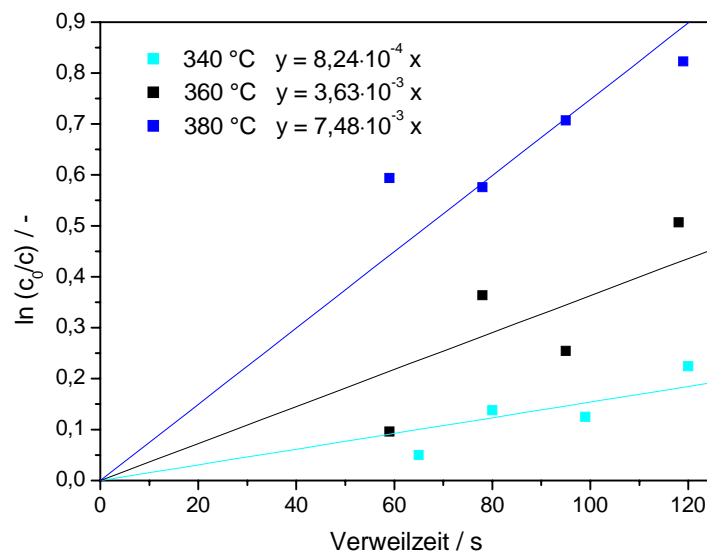


Abb. 6-8: Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Wasser ohne Salzzusatz.

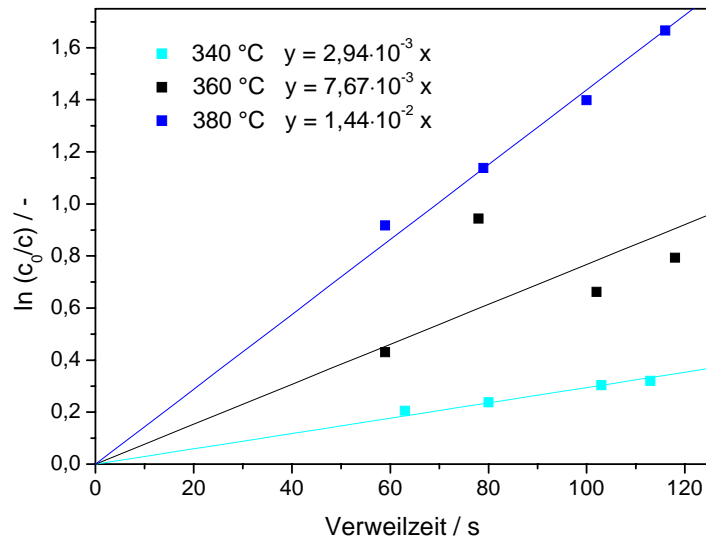


Abb. 6-9: Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$ .

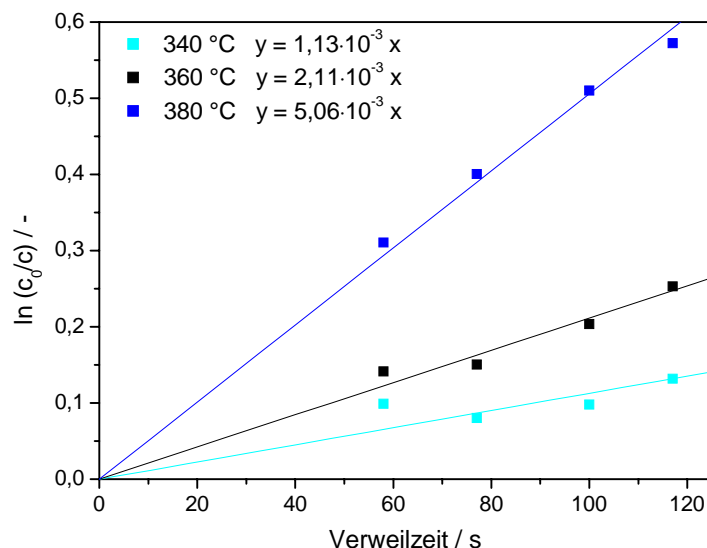


Abb. 6-10: Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Mittels linearer Regression durch den Nullpunkt kann aus der Steigung die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden. Die Geradengleichungen werden in der Legende für die entsprechenden Temperaturen gezeigt. In den meisten Fällen ist die lineare Regression eine gute Näherung. Lediglich im Fall von Abb. 6-8 (Messungen ohne Salzzusatz) stimmt die Fitfunktion nicht gut mit den Messpunkten überein. Bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie wird allerdings deutlich, dass der ermittelte Wert für die Geschwindigkeitskonstante in einem akzeptablen Rahmen liegt. In den nachstehenden Tabellen sind die Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen Messungen entsprechend zusammengefasst (Tab. 6-1 bis Tab. 6-3).



Tab. 6-1: Globale Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung der Milchsäure in Wasser ohne Zusatz.

Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / s <sup>-1</sup>
340	8,24·10 <sup>-4</sup>
360	3,63·10 <sup>-3</sup>
380	7,48·10 <sup>-3</sup>

Tab. 6-2: Globale Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung der Milchsäure in Wasser mit 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) ZnSO<sub>4</sub>.

Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / s <sup>-1</sup>
340	2,94·10 <sup>-3</sup>
360	7,67·10 <sup>-3</sup>
380	1,44·10 <sup>-2</sup>

Tab. 6-3: Globale Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung der Milchsäure in Wasser mit 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / s <sup>-1</sup>
340	1,33·10 <sup>-3</sup>
360	2,11·10 <sup>-3</sup>
380	5,06·10 <sup>-2</sup>

### Aktivierungsenergie

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich nach Arrhenius darstellen. Die globale Aktivierungsenergie wird mittels Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur ebenfalls durch lineare Regression aus der Steigung bestimmt. Für die Umsetzung der Milchsäure in Wasser ohne Zusätze (siehe Abb. 6-11) beträgt die globale Aktivierungsenergie 182 kJ mol<sup>-1</sup> und es wird ein präexponentieller Faktor von 3,16·10<sup>12</sup> s<sup>-1</sup> erhalten. Mit ZnSO<sub>4</sub> Zusatz erhält man eine globale Aktivierungsenergie von 132 kJ mol<sup>-1</sup> und einen präexponentiellen Faktor von 5,93·10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>. Die globale Aktivierungsenergie mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> Zusatz liegt bei 124 kJ mol<sup>-1</sup> mit einem präexponentiellen Faktor von 4,35·10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>. Die Bestimmung der Aktivierungsenergien wurde in einem Temperaturbereich von 340 °C bis 380 °C durchgeführt.

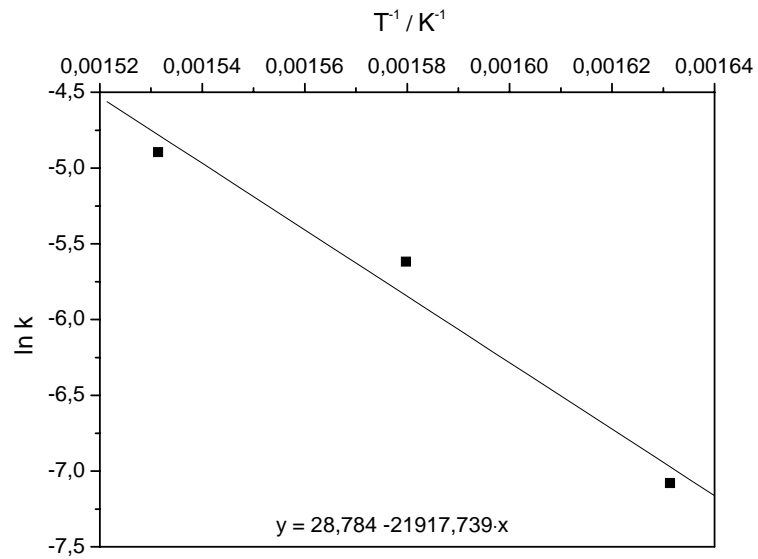


Abb. 6-11: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Wasser ohne Zusatz.

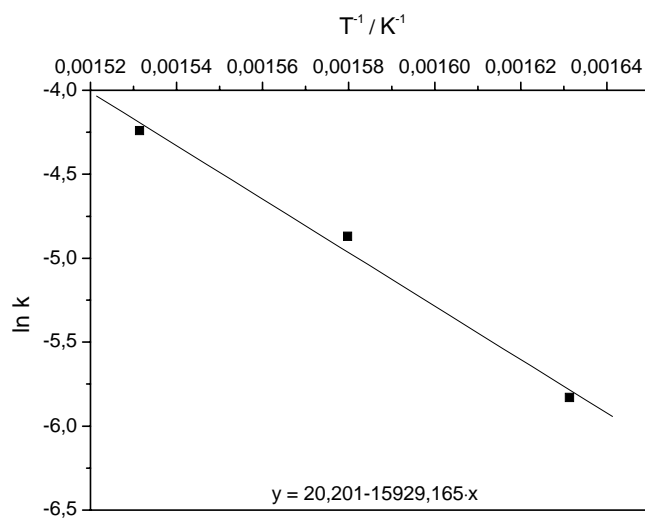


Abb. 6-12: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Wasser mit 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) ZnSO<sub>4</sub>.

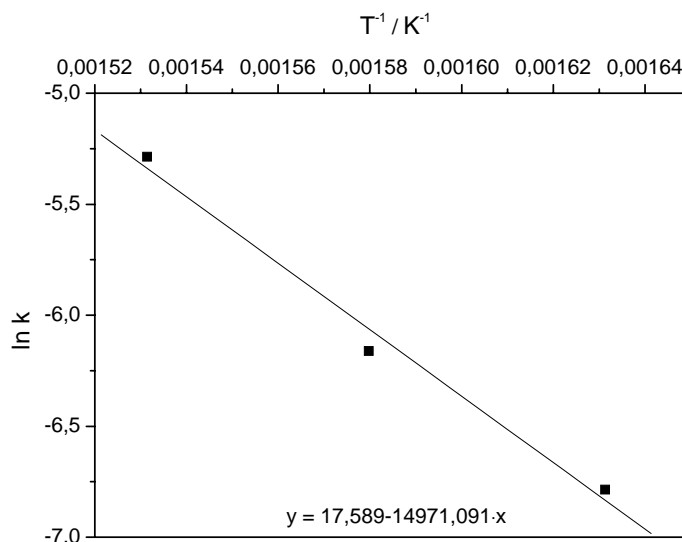


Abb. 6-13: Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

## 6.2 Dehydratisierung von Milchsäure in Aceton

Da unterschiedliche Lösemittel sich verschieden auf Reaktionen einwirken können, soll in Folgearbeiten der Einsatz von Aceton als Reaktionsmedium betrachtet werden. In Anlehnung an die Messungen in Wasser sollen hier auch die Salze  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  als katalytisch aktive Substanzen zum Einsatz kommen. Im Unterschied zu Untersuchung in Wasser sollen diese ausschließlich in einer Konzentration von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) getestet werden, was auf die geringere Löslichkeit in Aceton zurückgeführt werden kann. Aus dem gleichen Grund soll hier auch kein reines Aceton mit Zusätzen gemessen werden, sondern eine Mischung aus Aceton und Wasser im Verhältnis 7/3 ( $\text{g g}^{-1}$ ). Die Reaktionsbedingungen unterscheiden sich von denen in Kapitel 6.1 durch die untersuchten Temperaturen (250 °C, 300 °C, 350 °C), hier soll ein breiterer Bereich abgedeckt werden, da es hierzu noch keine Anhaltspunkte durch frühere Arbeiten gab. Der Reaktionsdruck soll 30 MPa und die Verweilzeiten im Bereich zwischen 130 s und 340 s liegen.

Für die Berechnungen sollen die von Michalik gemessenen Dichtedaten verwendet werden, die in Tab. 6-4 aufgeführt sind.

Tab. 6-4: Dichten für Aceton/Wasser Mischungen mit 7/3 ( $\text{g g}^{-1}$ ) und reines Aceton bei einem Druck von 30 MPa und Temperaturen von 250, 300 und 350 °C.

Temperatur / °C	Dichte (Aceton/Wasser) / $\text{kg m}^{-3}$	Dichte (Aceton) / $\text{kg m}^{-3}$
250	695	579
300	608	523
350	480	465

Die Verweilzeiten sind bei den Messungen nicht immer gleich, da sich aus Schwankungen im Pumpenfluss unterschiedliche Volumenströme ergaben.

Abb. 6-14 gibt die Ergebnisse einer ersten orientierenden Messung wieder. Es ist eine exemplarische Darstellung des Reaktionsverlaufs, aus der hervorgeht, dass es sich um eine Parallelreaktion handelt. Analog zu den Beobachtungen der Konzentrationen in Wasser wird auch hier deutlich, dass sich die Propionsäure nur in sehr geringem Maße bildet.

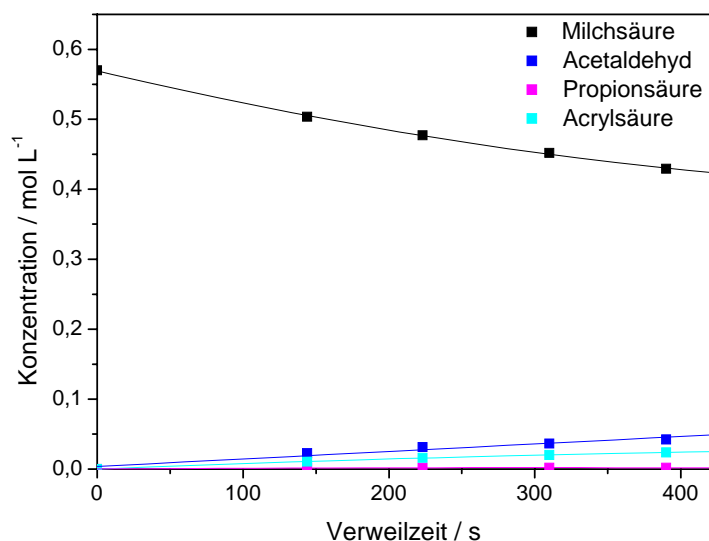


Abb. 6-14: Konzentrationsverläufe der Reaktionskomponenten aus den Untersuchungen in Aceton/Wasser = 7/3 ( $\text{g g}^{-1}$ ) mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 360 °C.

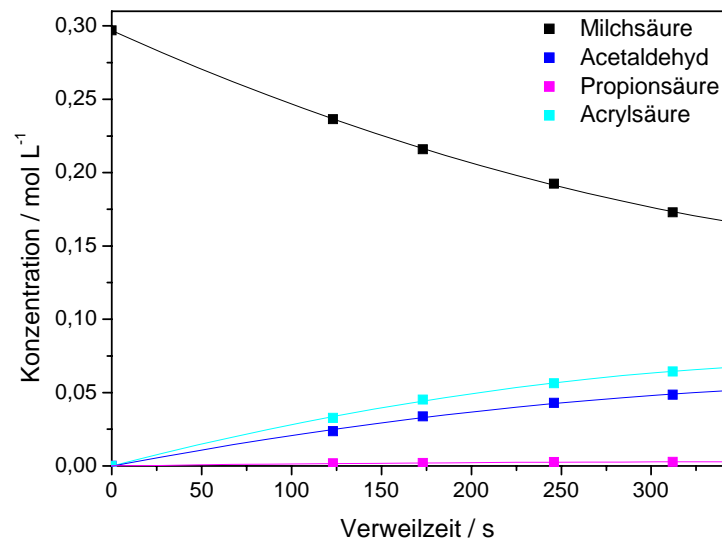
### 6.3 Dehydratisierung von Milchsäure in Essigsäure

Die Dehydratisierung in Essigsäure konnte nur mit einer Essigsäurekonzentration von 10 Gew.-% durchgeführt werden. Bei Steigerung der Essigsäurekonzentration wirkt die Essigsäure unter den angewendeten Bedingungen zu stark korrosiv auf das verwendete Reaktormaterial (Edelstahl). Der Temperatur wurde variierte in einem Bereich von 250 bis 350 °C und auch hier wurden sowohl 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$ , als auch 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  getestet. Der Betriebsdruck betrug 30 MPa. Die Dichten von Michalik wurden zur Berechnung verwendet (Tab. 5-5).

**Tab. 6-5:** Dichten für Essigsäure/Wasser bei einem Druck von 30 MPa und den Temperaturen 250, 300, und 350 °C.

Temperatur / °C	Dichte (Essigsäure/Wasser) / $\text{kg m}^{-3}$
250	829
300	751
350	640

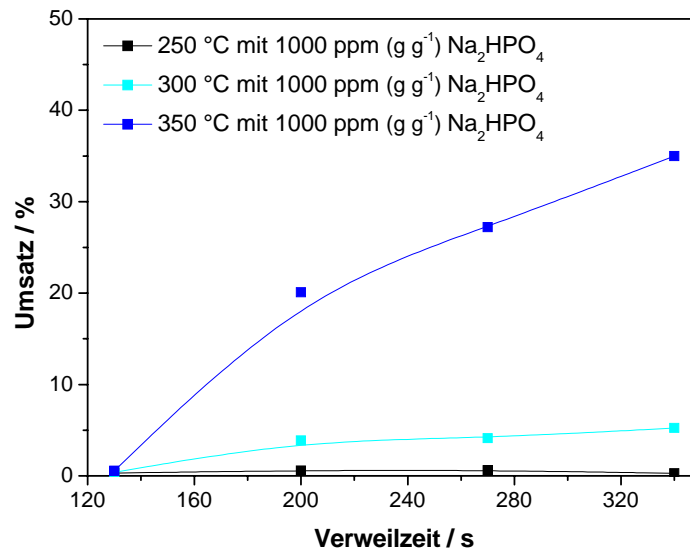
Die im Folgenden dargestellten Einflüsse zeigen alle eine starke Analogie zu den Tendenzen, die bereits für die Messungen in Wasser aufgestellt werden konnten.



**Abb. 6-15:** Konzentrationsverläufe der Reaktionskomponenten aus den Untersuchungen in 10 Gew.-% Essigsäure mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei einer Temperatur von 350 °C.

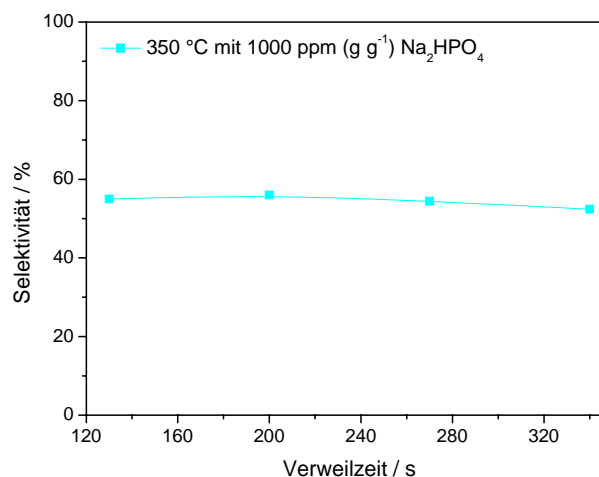
### 6.3.1 Temperatureinfluss

Abb. 6-16 zeigt den Umsatz an Milchsäure in Abhängigkeit von der Verweilzeit mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und in einem Temperaturbereich von 250 °C bis 350 °C. Bei niedrigen Temperaturen ist lediglich ein minimaler Umsatz zu erkennen, wobei sich bei 300 °C ab einer Verweilzeit von 200 s schon Umsätze im Bereich einiger Procente zeigen. Eine starke Steigerung kann zwischen den Temperaturen 300 °C und 350 °C festgestellt werden, jedoch auch erst ab einer Verweilzeit von 200 s. In diesem Bereich beträgt er zwischen 20 % und 35 %. Aus dem Kurvenverlauf geht hervor, dass zu größeren Verweilzeiten und in Richtung höherer Temperaturen weitere Umsatzsteigerungen zu erwarten sind.



**Abb. 6-16:** Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei unterschiedlichen Temperaturen und 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Aufgrund der geringen Umsätze wird auf eine Selektivitätsbetrachtung für die unterschiedlichen Temperaturen verzichtet. In Abb. 6-17 ist lediglich die Selektivität zu Acrylsäure bei 350 °C dargestellt. Es handelt sich um die Versuchsreihe mit Zusatz von 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Unabhängig von der Verweilzeit werden Selektivitäten von 66 % erzielt.

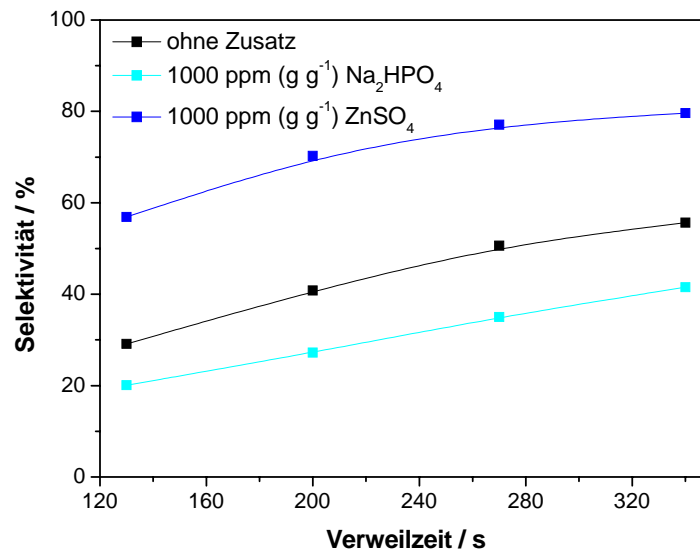


**Abb. 6-17:** Selektivität von Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei einer Temperatur von 350 °C und 1000 ppm (g g<sup>-1</sup>) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

### 6.3.2 Einfluss des Salzes

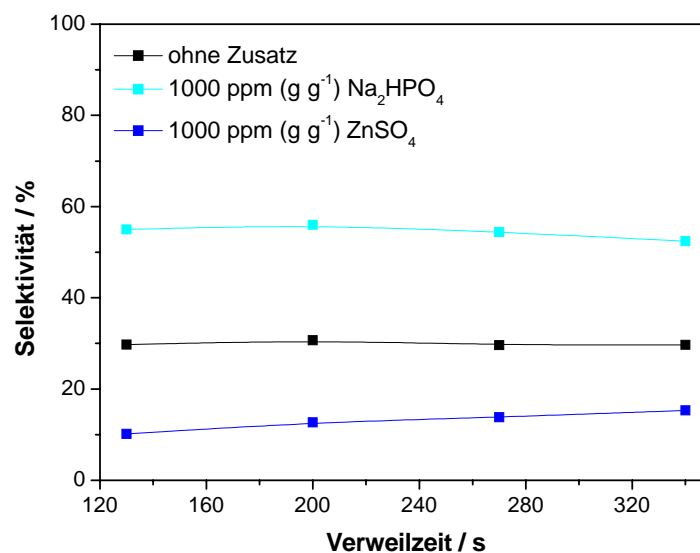
Wie zu Beginn des Kapitels erwähnt, zeigt sich bei den Versuchen in 10 Gew.-%iger Essigsäure große Ähnlichkeit zu den Versuchen in Wasser. Besonders der Einfluss des Salzes zeigt starke Parallelen. In Abb. 6-18 ist dieser in einem Umsatz/Verweilzeitdiagramm dargestellt. ZnSO<sub>4</sub>, wie unter diesen Bedingungen zu erwarten, wirkt stark auf den Umsatz der Reaktion.

Wohingegen  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  die Abreaktion inhibiert. Die Versuche ohne Zusätze liegen im mittleren Bereich.



**Abb. 6-18:** Umsatz an Milchsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  mit unterschiedlichen Salzen bei einer Temperatur von 350 °C.

In Abb. 6-19 ist die Selektivität von Acrylsäure wiedergegeben. Die Selektivitäten liegen um 55 % und werden nicht durch die Verweilzeit beeinflusst. Mit Zinksulfat können nur Selektivitäten unter 20 % erreicht werden.



**Abb. 6-19:** Selektivität von Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  mit unterschiedlichen Salzen bei einer Temperatur von 350 °C.

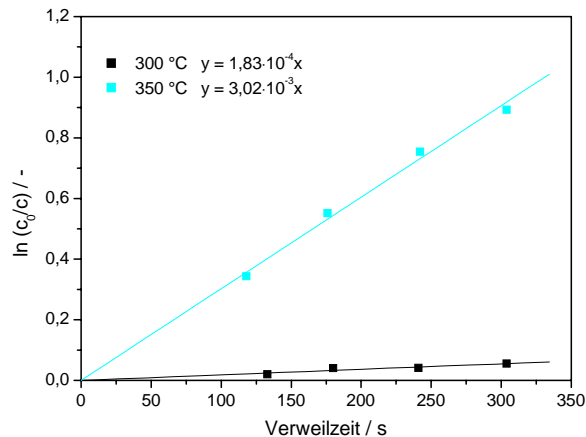
### 6.3.3 Kinetische Ergebnisse

Für die Umsetzung in Essigsäure/Wasser wird eine Reaktion 1. Ordnung angenommen. Aufgrund der geringen Umsätze in Essigsäure/Wasser bei 250 °C kann hier nur eine Auswertung

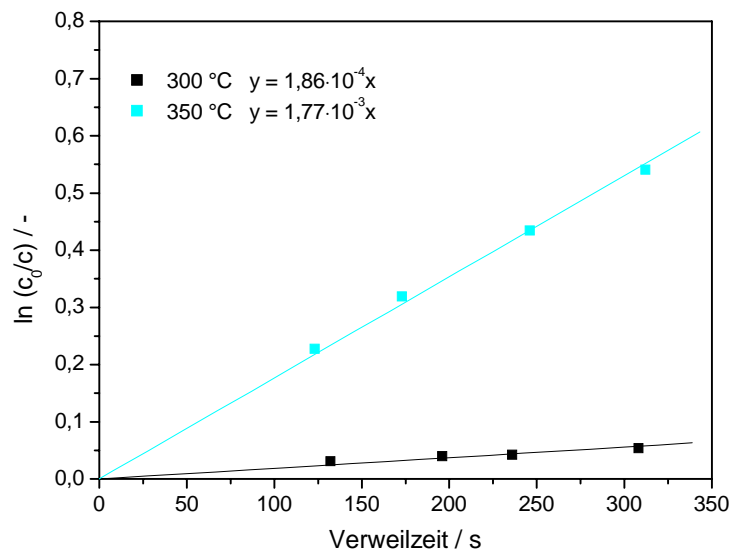
zur Bestimmung der globalen Geschwindigkeitskonstanten bei 300 und 350 °C durchgeführt werden. Die Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden im Anschluss erläutert.

### 6.3.3.1 Geschwindigkeitskonstante

Die globale Geschwindigkeitskonstante für die Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser wird auch mit der integralen Methode bestimmt. In den Abb. 6-20 bis 6-22 ist der  $\ln(c/c_0)$  gegen die Verweilzeit für die Versuche in Essigsäure/Wasser ohne Zusatz, mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$  und 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  aufgetragen.

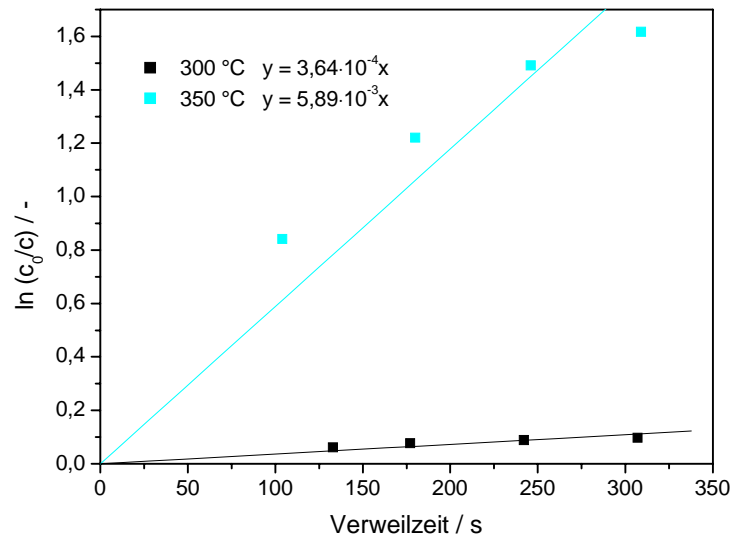


**Abb. 6-20:** Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Essigsäure/Wasser ohne Zusatz.



**Abb. 6-21:** Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$ .





**Abb. 6-22:** Auftragung des integrierten Geschwindigkeitsgesetz für eine Reaktion 1. Ordnung am Beispiel der Versuchsreihe in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten werden aus der Steigung der Fitfunktion ermittelt und in den folgenden Tabellen (Tab. 6-6 bis Tab. 6-8) zusammengetragen.

**Tab. 6-6:** Globale Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser ohne Zusatz bei 300 °C und bei 350 °C.

Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / $\text{s}^{-1}$
300	$1,83 \cdot 10^{-4}$
350	$3,02 \cdot 10^{-3}$

**Tab. 6-7:** Globale Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$  bei 300 °C und 350 °C.

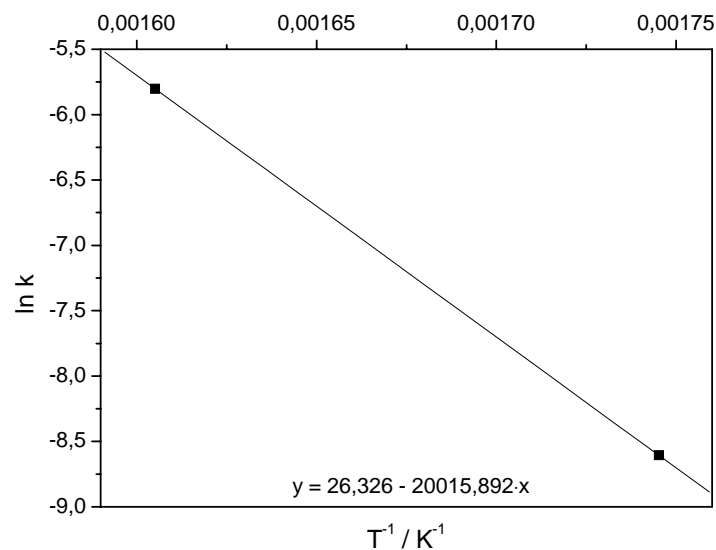
Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / $\text{s}^{-1}$
300	$1,86 \cdot 10^{-4}$
350	$1,77 \cdot 10^{-3}$

**Tab. 6-8:** Globale Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei 300 °C und 350 °C.

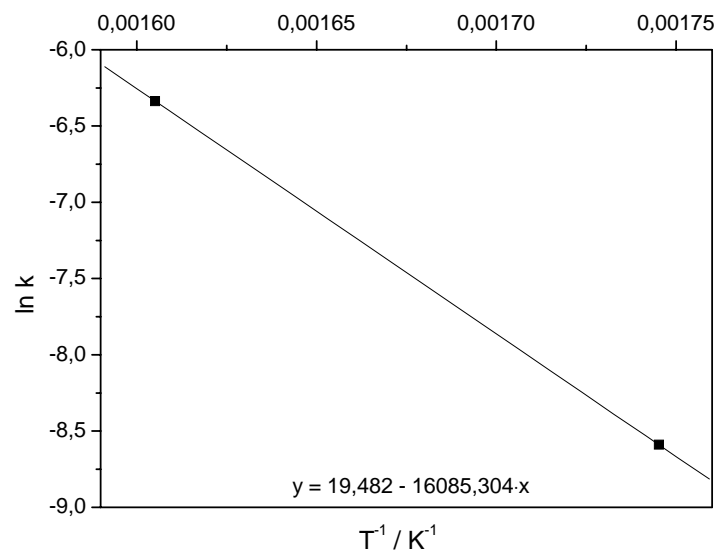
Temperatur / °C	Geschwindigkeitskonstante / $\text{s}^{-1}$
300	$3,64 \cdot 10^{-4}$
350	$5,89 \cdot 10^{-3}$

### 6.3.3.2 Aktivierungsenergie

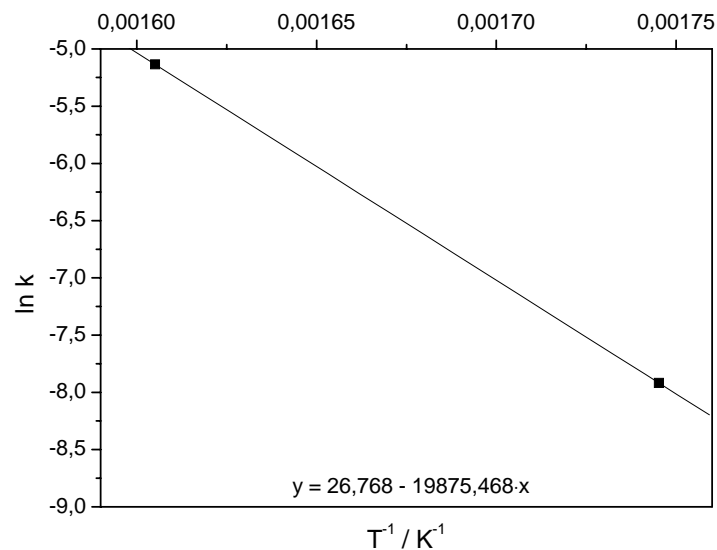
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wird der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Mittels linearer Regression wird sie aus der Steigung bestimmt. Der präexponentielle Faktor entspricht dem Achsenabschnitt. Für die Umsetzung der Milchsäure in Essigsäure/Wasser ohne Zusätze (siehe Abb. 6-23) beträgt die globale Aktivierungsenergie  $166,412 \text{ kJ mol}^{-1}$  und es wird ein präexponentieller Faktor von  $2,71 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  erhalten. Eine globale Aktivierungsenergie von  $133,73 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ein präexponentieller Faktor von  $2,89 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  wird für die Messung mit  $1000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{) ZnSO}_4$  errechnet (s. Abb. 6-24). Für den Zusatz  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  liegt die globale Aktivierungsenergie bei  $124 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einem präexponentiellen Faktor von  $4,35 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ . Die Bestimmung der Aktivierungsenergie wurde über die Temperaturen  $300$  und  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt.



**Abb. 6-23:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser ohne Zusatz.



**Abb. 6-24:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{ZnSO}_4$ .



**Abb. 6-25:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur für die Umsetzung von Milchsäure in Essigsäure/Wasser mit 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

## 7. Diskussion der Ergebnisse

Für die Untersuchungen der Dehydratisierung von Milchsäure wurden als Katalysatoren die Salze  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  eingesetzt. Die Auswirkungen auf die Reaktion von Milchsäure sind sehr unterschiedlich. Als Salz einer starken Säure wirkt  $\text{ZnSO}_4$  beschleunigend auf die Reaktion von Milchsäure zu Acetaldehyd (Selektivitäten bis zu 87 %). Hierbei kann aus der Literatur angenommen werden, dass es sich um die Decarbonylierung von Milchsäure handelt, die säurekatalysiert abläuft [Mok, 1989]. Eine eindeutige Zuordnung des Reaktionsweges zu Acetaldehyd ist aufgrund fehlender Gasanalytik jedoch nicht experimentell nachweisbar.

In einem Vergleich der Selektivitäten zu Acrylsäure bei Zugabe von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (siehe Abb. 7-1) wird noch mal verdeutlicht, dass  $\text{ZnSO}_4$  ein schlechter Katalysator für die Dehydratisierung der Milchsäure ist.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  hingegen zeigt einen sehr positiven Einfluss. Wässrige Lösungen von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  reagieren schwach basisch. Dies entspricht einer entgegengesetzten Wirkung zu  $\text{ZnSO}_4$ . Die Decarbonylierung kann nicht mit freigesetzten Protonen katalysiert werden, wodurch gute Selektivitäten zu Acrylsäure mit ca. 80 % erreicht werden.

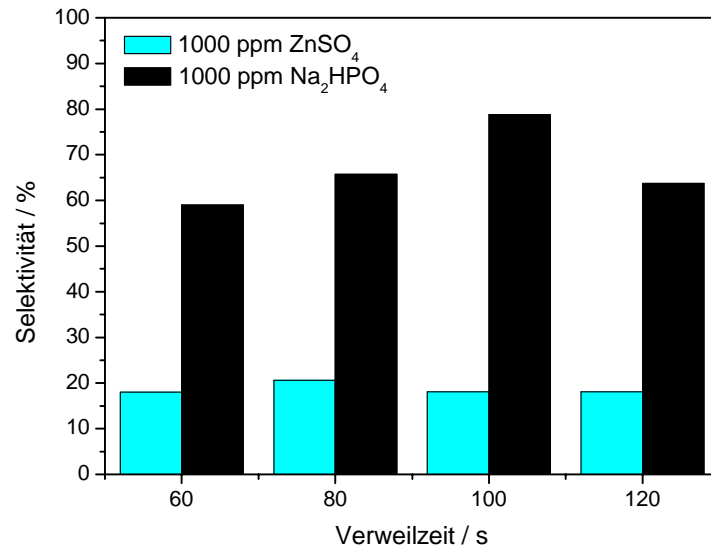


Abb. 7-1: Selektivität an Acrylsäure als Funktion der Verweilzeit  $\tau$  bei einer Temperatur von 360 °C und einem Salzzusatz von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.

Für die Umsetzung von Milchsäure in nah- und überkritischem Wasser werden für steigende Temperaturen ansteigende Werte für die globalen Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Dieses Verhalten geht unmittelbar mit dem Umsatzverhalten einher. In Abb. 7-2 sind exemplarisch einige Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Es handelt sich um einen Vergleich der globalen Geschwindigkeitskonstanten für die Messungen in Wasser mit unterschiedlichen Zusätzen bei Variation der Temperatur. Die größten Geschwindigkeitskonstanten werden für den Zusatz ZnSO<sub>4</sub> erhalten, der auch die höchsten Umsätze erzielt.

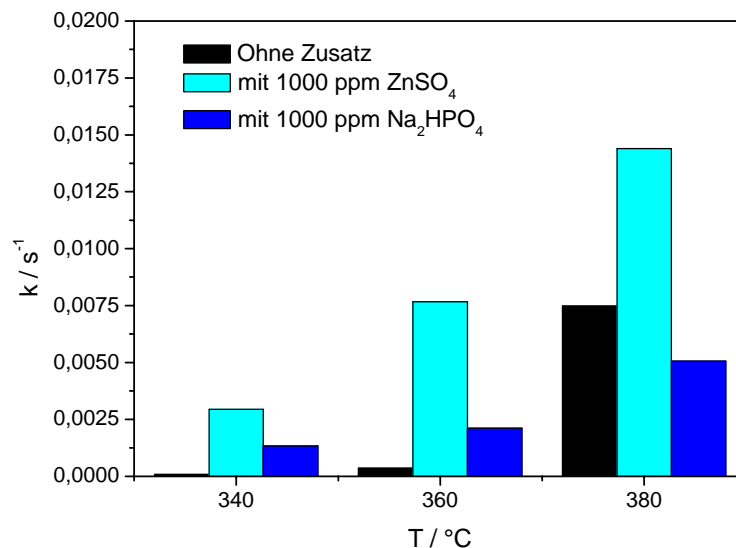


Abb. 7-2: Globale Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Milchsäure in Wasser im Vergleich der Zusätze bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aufgrund des starken Anstiegs der Geschwindigkeitskonstante der Untersuchungen in Wasser kann hier auf eine große Temperaturabhängigkeit geschlossen werden, die sich in einer hohen Aktivierungsenergie widerspiegelt. Für die Aktivierungsenergien der Messungen mit Salzzusatz

werden vergleichsweise niedrige Werte erhalten, da die Abhängigkeit von der Temperatur hier nicht so stark ausgeprägt ist.

Für Wasser wird eine Aktivierungsenergie von  $182 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Durch Salzzugabe verringern sich die Energien um  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Fall von  $\text{ZnSO}_4$  und um  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Ohne Zusätze wird die höchste Aktivierungsenergie für die Umsetzung der Milchsäure erhalten. Eine genaue Aussage der Wirkung der unterschiedlichen Zusätze auf die Aktivierungsenergie kann aufgrund zu großer Ungenauigkeiten nicht gemacht werden, es sollen aber verschiedene Möglichkeiten des Zusatzeinflusses auf die Aktivierungsenergie diskutiert werden.

Das Verhalten von Salzen und Säuren unter überkritischen Bedingungen lässt sich nicht auf die Eigenschaften unter Normalbedingungen übertragen, so können Salze starker Säuren im überkritischen Bereich schwach sauer wirken, und zuvor schwache Säuren haben eine größere Dissoziationskonstante als stärkere Säuren. [Kruse-2005] Eine klare Zuordnung der Eigenschaften der Salze auf die Auswirkung ist daher schwierig zu treffen.

Die Senkung der Aktivierungsenergie mittels Zugabe von  $\text{ZnSO}_4$  kann auf unterschiedliche Einflüsse zurückgeführt werden. Zum einen setzt es als Salz einer Säure Protonen frei, die die säurekatalysierte Decarboxylierung der Milchsäure zu Acetaldehyd verstärken kann. Hier würde  $\text{ZnSO}_4$  als Säurekatalysator wirken. Aus den Arbeiten von Bicker ist auch bekannt, dass Zink möglicherweise als Komplexbildner fungieren kann. Aus Ergebnissen der Modellierung der Partialoxidation von Pyruvaldehyd zu Acrylsäure postuliert er einen Pyruvaldehyd-Zink-Komplex, in dem das Zink über eine 1,2-Koordination komplexiert wird.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wirkt im Vergleich zu  $\text{ZnSO}_4$  schwach basisch. [Holleman, 1995] Die Verringerung der Umsätze zwischen Zugabe von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  kann auf keine katalysierende Wirkung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  hinweisen. Es inhibiert aufgrund seines hohen pH-Werts die Decarboxylierungsreaktion und erhöht somit die Selektivitäten der Dehydratisierungsreaktion.

Nach Lira et al. wird bei  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $32 \text{ MPa}$  mit einer Verweilzeit von  $100 \text{ s}$  bei einem Salzanteil von  $11360 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  die größte Selektivität zu Acrylsäure mit  $66 \%$  erreicht. Diese Ergebnisse konnten in der vorliegenden Arbeit fast vollständig bestätigt werden. Unter annähernd gleichen Bedingungen ( $p = 30 \text{ MPa}$ ) konnte eine Selektivität von  $89 \%$  realisiert werden. An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen bereits mit einem Salzanteil von  $1000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Selektivitäten bis  $80 \%$  erreicht werden konnten. Hier stellt sich die Frage, ob noch geringere Konzentrationen an  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zu ähnlich guten Ergebnissen führen, oder diese vielleicht noch im Bezug auf den Umsatz übertreffen. Diese Annahme kann durch das Umsatzverhalten bei Zugabe von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  getroffen werden. Hier tritt im Vergleich zu Versuchen in reinem Wasser eine Inhibierung der Abreaktion der Milchsäure ein. In diesem Zusammenhang ist auch zu prüfen wie sich die Erhöhung der Salzkonzentration auf die Wirtschaftlichkeit auswirkt, da die getesteten Konzentrationen in einem großen Bereich (zwischen  $1000 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$  und  $13600 \text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$ ) variieren. Bei den getesteten Temperaturen von  $340 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $380 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein Maximum für die mittlere Temperatur gefunden. Hier wäre es interessant in noch engeren Temperaturintervallen zu messen um eventuell eine noch größere Selektivität zu Acrylsäure zu erreichen. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass sich durch Druckvariation ebenfalls bessere Ergebnisse erzielen lassen.

Für eine genauere kinetische Auswertung und vor allem Interpretation der kinetischen Parameter müssen weitere kinetische Messungen bei mehreren Temperaturen und vor allem unterschiedlichen Anfangskonzentrationen durchgeführt werden. Die Ungenauigkeiten der ermittelten Ergebnisse lassen keine zuverlässige Interpretation zu.

Ebenso wie für die Salzkonzentration wäre in einer Wirtschaftlichkeitsanalyse zu prüfen, ob die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure in den getesteten nah- und überkritischen Fluiden im großtechnischen Maßstab aufgrund der hohen Betriebsparameter aus ökonomischer und ökologischer Sicht realisierbar ist.

Der Einfluss des Lösemittels auf die Reaktion lässt sich relativ schwierig vergleichen, da sich die Bedingungen zwischen den Messungen in Wasser und den anderen beiden Lösemitteln unterscheiden. Der Grund hierfür ist, dass die Messungen in nah- und überkritischen Wasser hauptsächlich zum Nachvollziehen der Versuche von *Lira et al.* durchgeführt wurden. Daher wurde hierbei in einem engen Temperaturbereich gemessen. Die Messungen in den anderen Lösemitteln sind zuvor noch nicht untersucht worden und sollten zunächst einen Eindruck des Reaktionsverhaltens vermitteln. Um dies zu gewährleisten sollte ein breiter Temperaturbereich getestet werden, der sowohl unter- als auch überkritische Bedingungen abdeckt.

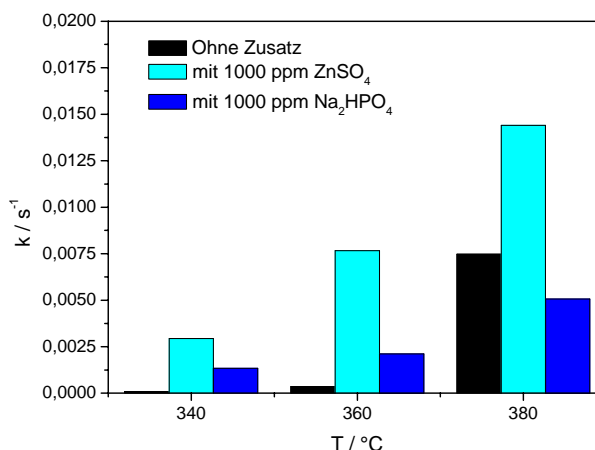
Trotzdem soll an dieser Stelle versucht werden einen Vergleich zu ziehen. Hierzu sind in Tab. 7-1 jeweils die besten Ergebnisse bezüglich der Selektivitäten zu Acrylsäure mit einem Zusatz von 1000 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zusammengefasst.

**Tab. 7-1:** Zusammenfassung der besten Ergebnisse bezüglich der Selektivität zu Acrylsäure.

Lösemittel	Temperatur / °C	Selektivität von Acrylsäure / %	Umsatz / %
Wasser	360	79	20
Aceton/ Wasser = 7:3	350	35	21
Essigsäure/ Wasser = 1:9	350	56	42

Die Messungen in Wasser zeigen, wie bereits in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, gute Ergebnisse bezüglich der Selektivität zu Acrylsäure bis zu 80 %. Dieses Verhalten kann bei den Messungen in Aceton/Wasser nicht vorgefunden werden. Hier ist die maximale Selektivität bei 35 % und somit stellt das Lösemittelverhältnis Aceton/Wasser = 7:3 unter den getesteten Bedingungen keine Alternative zur Acrylsäure Herstellung durch Dehydratisierung von Milchsäure dar. Im Gegenzug sehen die Ergebnisse der Essigsäure/Wasser-Messung viel versprechend aus. Die erzielten Umsätze liegen über denen in Wasser unter vergleichbaren Bedingungen. Somit ergibt sich bei 350 °C ein Umsatz von 42 % mit einer Selektivität von 56 %. Die hier zum Vergleich sinnvolle Größe ist die Ausbeute an Acrylsäure. Für die Daten in Tab. 5-8 ergibt sich für die Messungen in Wasser eine Ausbeute von 18 % und für Essigsäure/Wasser von 24 %. Aufgrund dieses Ergebnisses kann Essigsäure/Wasser eine gute Alternative zu Wasser darstellen, deren Potential noch nicht vollständig ausgeschöpft ist.

Für die Umsetzung von Milchsäure in nah- und überkritischem Wasser, bzw. 10 Gew.-%iger Essigsäure sowohl mit, als auch ohne Zusätze werden für steigende Temperaturen ansteigende Werte für die globalen Geschwindigkeitskonstanten erhalten. Dieses Verhalten geht unmittelbar mit dem Umsatzverhalten einher. In Abb. 7-3 sind exemplarisch einige Geschwindigkeitskonstanten dargestellt. Es handelt sich um einen Vergleich der globalen Geschwindigkeitskonstanten für die Messungen in Wasser mit unterschiedlichen Zusätzen bei Variation der Temperatur. Die größten Geschwindigkeitskonstanten werden für den Zusatz  $\text{ZnSO}_4$  erhalten, der auch die höchsten Umsätze erzielt.



**Abb. 7-3:** Globale Geschwindigkeitskonstanten der Umsetzung von Milchsäure in Wasser im Vergleich der Zusätze bei unterschiedlichen Temperaturen.

Aufgrund des starken Anstiegs der Geschwindigkeitskonstante der Untersuchungen in Wasser kann hier auf eine große Temperaturabhängigkeit geschlossen werden, die sich in einer hohen Aktivierungsenergie widerspiegelt. Für die Aktivierungsenergien der Messungen mit Salzzusatz wird nach Abb. 6-6 werden vergleichsweise niedrige Werte erhalten, da die Abhängigkeit von der Temperatur hier nicht so stark ausgeprägt ist.

In Tab. 7-2 sind die Aktivierungsenergien für die bereits diskutierten Fälle aufgeführt. Für Wasser wird eine Aktivierungsenergie von  $182 \text{ kJ mol}^{-1}$  erhalten. Durch Salzzugabe verringern sich die Energien um  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Fall von  $\text{ZnSO}_4$  und um  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . In der Tabelle ist zum Vergleich auch die Aktivierungsenergie für die Messungen in 10 Gew.-%iger Essigsäure aufgeführt.

**Tab. 7-2:** Zusammenfassung der besten Ergebnisse bezüglich der Selektivität zu Acrylsäure.

	Aktivierungsenergie / $\text{kJ mol}^{-1}$
ohne Zusatz	182
1000 ppm $\text{ZnSO}_4$	132
1000 ppm $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	124
10 Gew.-% Essigsäure	166

Ohne Zusätze wird die höchste Aktivierungsenergie für die Umsetzung der Milchsäure erhalten. Eine genaue Aussage der Wirkung der unterschiedlichen Zusätze auf die Aktivierungsenergie kann aufgrund zu großer Ungenauigkeiten nicht gemacht werden, es sollen aber verschiedene Möglichkeiten des Zusatzeinflusses auf die Aktivierungsenergie diskutiert werden.

Das Verhalten von Salzen und Säuren unter überkritischen Bedingungen lässt sich nicht auf die Eigenschaften unter Normalbedingungen übertragen, so können Salze starker Säuren im überkritischen Bereich schwach sauer wirken, und zuvor schwache Säuren haben eine größere Dissoziationskonstante als stärkere Säuren. [Kruse-2005] Eine klare Zuordnung der Eigenschaften der Salze auf die Auswirkung ist daher schwierig zu treffen.

Die Senkung der Aktivierungsenergie mittels Zugabe von  $\text{ZnSO}_4$  kann auf unterschiedliche Einflüsse zurückgeführt werden. Zum einen setzt es als Salz einer Säure Protonen frei, die die säurekatalysierte Decarboxylierung der Milchsäure zu Acetaldehyd verstärken kann. Hier würde  $\text{ZnSO}_4$  als Säurekatalysator wirken. Aus den Arbeiten von *Bicker* ist auch bekannt, dass Zink möglicherweise als Komplexbildner fungieren kann. Aus Ergebnissen der Modellierung der Partialoxidation von Pyruvaldehyd zu Acrylsäure postuliert er einen Pyruvaldehyd-Zink-Komplex, in dem das Zink über eine 1,2-Koordination komplexiert wird.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$  wirkt im Vergleich zu  $\text{ZnSO}_4$  schwach basisch. [Holleman, 1995] Die Verringerung der Umsätze zwischen Zugabe von  $\text{ZnSO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  kann auf keine katalysierende Wirkung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  hinweisen. Es inhibiert aufgrund seines hohen pH-Werts die Decarboxylierungsreaktion und erhöht somit die Selektivitäten der Dehydratisierungsreaktion.

## 8. Zusammenfassung

Acrylsäure stellt mit einer Produktionsmenge von 3 Mio.  $\text{t a}^{-1}$  ein wichtiges Zwischenprodukt dar. Die wohl bekanntesten Anwendungsgebiete sind die Produktion von Superabsorbent, Polymeren und als Zusatzmittel für Farben und Lacke. Das zurzeit aktuelle großtechnische Verfahren zur Acrylsäure Gewinnung basiert auf dem aus Erdöl gewonnen Propylen. Auf dem Hintergrund der zunehmenden Erdölverknappung ist ein Fokus der Forschung die Entwicklung neuer Verfahrenswege zur technischen Herstellung wichtiger Zwischenprodukte der chemischen Industrie auf Basis von Biomasse. Der C-3 Baustein Milchsäure wird bereits heute großtechnisch aus nachwachsenden Rohstoffen, hauptsächlich aus Zuckern auf biochemischem Wege gewonnen. An dieser Stelle soll die vorliegende Arbeit anknüpfen. Aufgrund der  $\alpha$ -Hydroxyl-Funktion der Milchsäure kann Acrylsäure durch Dehydratisierung hergestellt werden.

Die Dehydratisierung der Milchsäure wurde in nah- und überkritischen Medien bei einem Betriebsdruck von 30 MPa durchgeführt. Die Untersuchungen mit Wasser als Reaktionsmedium fanden in einem Temperaturbereich von 340 °C bis 380 °C bei Verweilzeiten von 60 s bis 120 s und unter Einsatz der Katalysatoren  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{ZnSO}_4$  statt. Es konnte festgestellt werden, dass  $\text{ZnSO}_4$  aufgrund seines sauren Charakters die Decarboxylierungsreaktion von Milchsäure sauer katalysiert (Selektivität zu Acetaldehyd bis 90 %) und den Umsatz auf bis 80 % ansteigen lässt. Selektivitäten zu Acrylsäure konnten unter Einfluss von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  Werte bis 89 % annehmen, wobei sich der Maximalwert bei einer Temperatur von 360 °C einstellt, was in Einklang mit den von Lira gefundenen Tendenzen steht.

Untersuchungen in Aceton, bzw. einer Lösemittelzusammensetzung von Aceton/Wasser = 7:3 zeigten sowohl niedrige Umsätze (< 35 %) als auch niedrige Selektivitäten zu Acrylsäure (< 21 %). Es wurde ein Temperaturbereich von 250 °C bis 350 °C und Verweilzeiten zwischen



130 s und 340 s untersucht. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass Aceton als Medium für die Dehydratisierung von Milchsäure ungeeignet ist.

Weiter konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich Essigsäure positiv auf den Umsatz auswirkt. Es wurden Versuche bei 250 °C, 300 °C und 350 °C, einem Druck von 30 MPa und Verweilzeiten zwischen 130 s und 340 s durchgeführt. Als Salze wurden Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und ZnSO<sub>4</sub> eingesetzt. Die erhaltenen Tendenzen sind vergleichbar mit den Messungen in Wasser. Die Selektivitäten bezüglich der Dehydratisierung von Milchsäure liegen zwar unter den in Wasser erhaltenen, aber es konnten deutlich höhere Umsätze erreicht werden.

## 9. Literaturverzeichnis

Antal Jr., M.J., Water: A traditional solvent pregnant with new applications, in: White Jr., H.J. (Hrsg.), Proc. Phys. Chem. aqueous Syst., 12th Int. Conf. Prop. Water Steam, Begell House New York, 1995, 24-32.

Atkins, P. W., Physikalische Chemie, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1996.

Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A., Chemische Reaktionstechnik, Band II, G. Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 1999.

Bicker, M., Hauptvertiefung, TU Darmstadt, Fachbereich Chemie, Institut für Chemische Technologie, 2000.

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Kurzstudie – Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2004,

[http://www.bgr.bund.de/cln\\_030/nn\\_454936/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie\\_Kurzf\\_2004.pdf](http://www.bgr.bund.de/cln_030/nn_454936/DE/Themen/Energie/Downloads/Energiestudie_Kurzf_2004.pdf).

Dudziak, K.H., Franck E.U., Messungen der Viskosität des Wassers bis 560 °C und 3500 bar, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966, 70, 1120-1128.

Centrales Agrar-Rohstoff-Marketing und Entwicklungs-Netzwerk e.V., <http://www.carmen-ev.de/dt/hintergrund/nawaros.html>.

Chahal, S.P., Lactic Acid, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition, 1998, A 15, 97-105.

Fisher, C.H., Filachione, E.M. Bureau of Agriculture and Industrial Chemistry, U. S. Dept. of Agriculture, AIC-279, 1950.

Haar, C., Gallagher J.S., Kell, G.S., NBS/NRC, Steam Tables, Thermodynamics and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units, Hemisphere Publishing Washington DC, 1984.

Hirth, J., Die Dehydratisierung von D-Fructose zu 5-Hydroxymethylfurfural, Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1999.

Holleman, A.F., Wiberg, E., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin/New York, 1995.

- Holmen, R.E., Production of Acrylates by Catalytic Dehydration of Lactic Acid and Alkyl Lactates, U.S. Patent 2859240, 1958.
- Holten, C.H., Lactic Acid: Properties and Chemistry of Lactic Acids and Derivates, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- Kruse, A., Dinjus, E., Influence of Salts during Hydrothermal Biomass Gasification: The Role of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction, *Z. Phys. Chem.*, 219, 2005, 341-366.
- Lamb, W.J., Hoffman, G.A., Jonas, J., Self-Diffusion in compressed Supercritical Water, *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 6875-6880.
- Lira, C.T., McCrackin, P.J., Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in Near-Critical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1993, 2608.
- Logan, S.R., Grundlagen der Chemischen Kinetik, Wiley-VHC, Weinheim, 1997.
- Mok, W.S., Antal, M.J. Jr, Formation of Acrylic Acid from Lactic Acid in Supercritical Water, *J. Org. Chem.*, 54, 1989, 4596.
- Marshall, W.L., Franck, E.U., Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars. New International Formulation and its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, 10, 295.
- Michalik, G., Dissertation (in Arbeit), TU Darmstadt, 2006.
- Ott, J., Dissertation, Isotopenaustauschstudie zur Kinetik der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren, TU Darmstadt, 2004.
- Paperizos, C., Shaw, W.G., Dolhyj, S.R., Catalytic Conversion of Lactic Acid and Ammonium Lactate to Acrylic Acid, European Patent, 1985.
- Perrut, M., 4th World Congr. Chem. Eng. 1992, Dechema, Frankfurt a. M., 972-990.
- Rapp, K.M., Daub, J., in *Nachwachsende Rohstoffe: Perspektiven für die Chemie* (Eds. Eggersdorfer, M., Warwel, S., Wulff, G.), VCH-Verlag, Weinheim/New York, 1993, 183-196.
- Sawicki, R.A., Catalyst for Dehydration of Lactic Acid to Acrylic Acid, U.S. Patent, 1988.
- Schneider, G.M., Analysis with supercritical fluids, Kap. 2, Springer Verlag, Berlin, 1992, 9-30.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2002, Electronic Release.
- Van Velthuisen, J. A., Lactic Acid production and utilization, Carbohydrates as organic raw materials III, Int. Workshop in Wageningen, Nov 28/29 1994, VCH, Weinheim/New York, 1996, 129-140.
- VDI-Wärmeatlas, 4. Aufl., VDI Verlag, Düsseldorf, 1984.
- Weingärtner, H., Water as a solvent, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl. A 28, Weinheim, VCH-Verlag, 1996.
- Weingärtner H., Franck E. U., Überkritisches Wasser als Lösungsmittel, *Angew. Chem.* 2005, 117, 2730-2752.