



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Reaktionstechnische Untersuchung zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol

Eine nachhaltige Synthesestrategie unter Zusatz verschiedener
Elektrolyte
unter hohen Temperaturen und hohem Druck

Kennziffer: 2899

Doktorandin: Frau Dipl.-Ing. Andrea Soler

Prof.-Dr.-Ing. Herbert Vogel

Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare und Technische Chemie

Technische Universität Darmstadt

Petersenstraße 20, 64287 Darmstadt

| | |
|--|-----------|
| 1. EINLEITUNG | 2 |
| 2. STAND DER TECHNIK ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 2-METHYL-1,3-PROPANDIOL ZU N-BUTYRALDEHYD UND ISOBUTYRALDEHYD | 4 |
| 3. EXPERIMENTELLES | 6 |
| 3.1.1. Kontinuierliche Hochdruckanlage/ Miniplant | 6 |
| 3.2. Durchführung der Dehydratisierungsversuche | 7 |
| 3.2.1. Ansetzen der Reaktionslösung | 7 |
| 3.2.2. Versuchsdurchführung und verwendete Hochdruckanlage | 8 |
| 3.3. Analytik der Proben | 9 |
| 3.3.1. Analytiksysteme | 9 |
| 3.3.2. Analytik der flüssigen Phase | 9 |
| 3.3.3. Analyse der Gasphase | 10 |
| 4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 11 |
| 4.1. Allgemeines und Voruntersuchung | 11 |
| 4.1.1. Temperatur- und Druckeinfluss | 12 |
| 4.1.2. Einfluss von Edukt- und Zinksulfatkonzentration | 15 |
| 4.1.3. Einfluss verschiedener Zusätze | 19 |
| 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 28 |
| 6. LITERATURVERZEICHNIS | 31 |

1. Einleitung

Die Verwendung von überkritischen Fluiden in der Chemie ist im Laufe der Erschließung von umweltschonenderen und somit "grüneren" Lösungsmitteln in den letzten Jahren vermehrt in den Vordergrund getreten. Die Phänomene überkritischer Fluide sind jedoch seit 140 Jahren bekannt. Bereits 1869 beobachtet Andrews die nicht unterscheidbaren gasförmigen und flüssigen Phasen von überkritischem Kohlendioxid. Zehn Jahre später erhielten Hannay und Hogart bei Löslichkeitsuntersuchungen die gleichen Absorptionsspektren von Cobaltchlorid in überkritischem Ethanol-Dampf sowie in flüssigem Ethanol. Aber erst 1961 wurde der erste ausführlichere Übersichtsartikel von Franck veröffentlicht, der überkritisches Wasser behandelte [Franck, 1961]. Seit dem steigt das Interesse um die effektive Nutzung der charakteristischen und besonderen Eigenschaften von SCFs (engl. „*supercritical fluid*“), insbesondere überkritischem Wasser, verstärkt [Ott, 2005]. In Folge des breiten Eigenschaftsprofils, welches durch die Prozessparameter Druck und Temperatur im Wesentlichen variiert werden kann, lassen sich eine Vielzahl von chemischen Reaktionen in nah- und überkritischen Wasser realisieren.

Durch die vergleichsweise gasähnlichen Werte für Viskosität und Selbstdiffusionskoeffizient, bei gleichzeitig, flüssigkeitsähnlicher Dichte, laufen Reaktionen nahezu mit vollständig Umsatz ab. Ferner kann durch eine Optimierung der Parameter die Selektivität zum gewünschten Zielprodukt erhöht werden. Die erhöhte Eigendissoziation des überkritischen Wassers begünstigt säurekatalysierte Reaktionen, wie zum Beispiel Dehydratisierungen. Zudem lässt sich die Polarität von SCW durch die verschiedenen Parameter regulieren. Als Folge dessen kann man Reaktionen mit unterschiedlichen Polaritätsansprüchen gerecht werden, ohne Lösemittel oder Anlage zu verändern.

Somit lassen sich beispielsweise überfunktionalisierte Moleküle in Bulkchemikalien oder deren syntheseserelevanten Vorstufen überführen, wodurch auf Dauer fossile Ressourcen eingespart werden könnten. Dadurch würde nicht nur mehr Erdöl für den Verkehrssektor zur Verfügung stehen, ferner könnte, auf Grund der alternativen Rohstoffbasis, Kohlendioxid eingespart werden [Ott 2005]. Der Verzicht auf umweltbelastende Lösungsmittel schont somit nicht nur die Umwelt sondern ist auch aus verfahrenstechnischer und ökonomischer Sicht vorteilhaft. Überkritisches Wasser kann jedoch nicht nur zur Synthese von Chemikalien verwendet werden. Aktuelle

Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der in SCFs durchgeführten, einstufigen Synthese von Yttrium-Aluminium-Granat; einem in der Optoelektronik eingesetzten synthetischen Kristall [Lester, 2008]. Weiterhin wird beim SCWO-Prozess (engl. „*supercritical water oxidation process*“) überkritisches Wasser zur Zerstörung von behandlungsbedürftigen Chemieabwässern eingesetzt [Wellig, 2003]. Ein allgegenwärtiges Problem, welches stets beim Arbeiten mit SCW (engl. „*supercritical water*“) auftritt, stellen die erhöhte Korrosion sowie die vergleichsweise hohen kritischen Daten von Wasser dar. Um jedoch gezielt diesen Kosten entgegen zu wirken, werden vermehrt neue Materialien und Konzepte erforscht, so dass die Lebensdauer und Rentabilität optimiert werden kann [Dai, 2004].

Als eine weitere Maßnahme zur Optimierung von Herstellungsprozessen in überkritischem Wasser hat sich die Zugabe von verschiedenen Salzen insbesondere Zinksulfat [Ott, 2005], [Kruse, 2005], erwiesen. Dabei zeigten Dehydratisierungen der 1,4-Diole, wie zum Beispiel das 1,4-Butandiol, eine Ringschluss-Reaktion zum Tetrahydrofuran, wohingegen 1,2- und 1,3-Diole zu den entsprechenden Aldehyden und/oder Ketonen umgewandelt wurden. Beispiele hierfür wären die Umsetzung von Ethylenglykol zum Acetaldehyd sowie die Dehydratisierung von 1,2-Butandiol zum *n*-Butyraldehyd. Letzteres stellt, zusammen mit seinem Strukturisomer Isobutyraldehyd, eine wichtige Chemikalie des Propen-Produktstammbaums dar. Die großtechnische Herstellung erfolgt dabei hauptsächlich über die homogen katalysierte Hydroformylierung.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit soll ein alternativer Syntheseweg der beiden Butanale durch die Dehydratisierungsreaktion von 2-Methyl-1,3-propandiol in nah- und überkritischem Wasser untersucht werden. Mit dem Ausblick auf eine Ausbeuteoptimierung werden hierbei die Prozessparameter variiert und deren Auswirkungen auf die Reaktion diskutiert. Hierbei stehen der Elektrolyteinfluss und die Kinetik der Dehydratisierungsreaktion im Vordergrund. Zusätzlich sollen Vergleiche zu bereits vermessenen Systemen gezogen werden, mit der Absicht, den Elektrolyteinfluss weiter aufzuklären.

2. Stand der Technik zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol zu *n*-Butyraldehyd und Isobutyraldehyd

2-Methyl-1,3-Propandiol kann aus Propylenoxid gewonnen werden. Im ersten Schritt wird das Propylenoxid zum 2-Propen-ol isomerisiert. Anschließend entsteht mittels Hydroformulierung 4-Hydroxybutanal und 3-Hydroxy-2-methylpropanal. Nach Reduktion mit Wasserstoff wird 1,4-Butandiol und 2-Methyl-1,3-Propandiol erhalten. Dies stellt eine Alternative zur herkömmlichen 1,4-Butandiolsynthese nach dem Reppe-Verfahren dar. 3-Methyl-1,3-Propandiol wird überwiegend als Duftstoffzusatz für Lotionen und Parfüme in der Kosmetikindustrie verwendet.

Bei der säurekatalysierten Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol wird im ersten Schritt eine der Hydroxylgruppen protoniert und Wasser abgespalten (Abbildung 2-). Es entsteht ein endständiges primäres Carbeniumionen, das aufgrund des fehlenden +I-Effektes und der nicht vorhandenen Hyperkonjugation thermodynamisch ungünstig ist. Eine Stabilisation erfolgt durch Methylwanderung (pinacolähnliche Umlagerung) oder durch Hydridwanderung. Infolgedessen entsteht das stabilere sekundäre Carbeniumion bzw. über die pinacolähnliche Umlagerung das *n*-Butyraldehyd 6. Mittels Hydrid-Shift entsteht das Isobutyraldehyd 5.

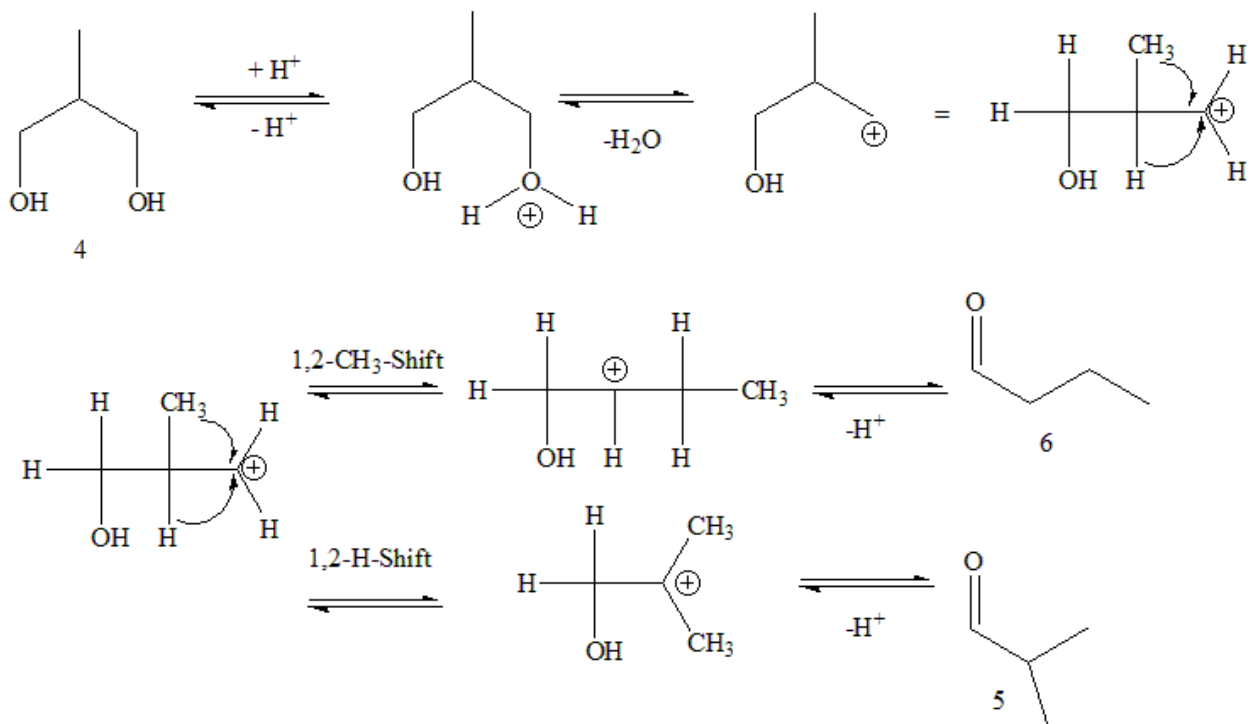


Abbildung 2-1: Reaktionsmechanismus zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Der Einfluss von CeO_2 auf die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol wurde in einem Temperaturbereich von 325 - 425 °C untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass 1,3-Propandiole mit einer Alkylgruppe am zweiten Kohlenstoff weniger reaktiv sind als die unsubstituierten 1,3-Diole [Sato, 2004]. Die verminderte Reaktivität kann wahrscheinlich auf die zusätzliche sterische Hinderung der Methylgruppe zurückgeführt werden. Der maximale Umsatz von 85 % wurde bei einer Temperatur von 425 °C erreicht. Als Produkte entstanden 2-Methyl-2-propenol ($S=36\%$), 2-Methylpropanal ($S=17\%$), 2-Methylpropanol ($S=11,4\%$), 1-Propanol ($S=17\%$) und Propanal ($S=13\%$) [Sato, 2004].

Die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol in nah- und überkritischem Wasser ist in der Literatur bis dato nicht beschrieben worden.

3. Experimentelles

Dieses Kapitel gliedert sich in drei Teile. Zunächst wird der Versuchsaufbau beschrieben. Danach wird die Versuchsdurchführung näher erläutert. Im letzten Abschnitt wird auf die Analytik eingegangen.

3.1.1. Kontinuierliche Hochdruckanlage/ Miniplant

Die Versuche werden in einer in Fig. 1 dargestellten und im Folgenden beschriebenen Anlage durchgeführt:

Mit Hilfe von HPLC-Pumpen (Kontron®, Pumpenkopf 10 mL) wird die homogene Reaktionslösung aus einem Vorratsbehälter in die Vorheizung und anschließend in den Reaktor gefördert. Als Vorheizung dient ein Strömungsrohrreaktor mit einem Volumen von 2,2 cm³ (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571), das bei 150°C betrieben wird. In Vorversuchen konnte geklärt werden, dass bei dieser Temperatur noch keine Reaktion stattfindet. Die Reaktoreinheit besteht aus einem elektrisch beheizten kontinuierlichen Rührkesselreaktor (Inconel® 625, Werkstoffnummer 2.4856 beziehungsweise Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571), der in einen Aluminiumblock eingelassen ist. Dieser wird mittels 5 Heizpatronen mit jeweils 400 W elektrisch beheizt. Die Temperaturregelung erfolgte über einen Eurotherm®-Regler mit zwei NiCrNi-Thermoelementen, von denen eines die Temperatur der Lösung im Reaktor misst. Ein zweites Thermoelement befindet sich im äußeren Edelstahlblock. Um Messungen über einen größeren Verweilzeitbereich durchführen zu können, werden zwei Rührküessel mit unterschiedlichen Reaktorvolumina verwendet. Das Volumen des Rührkesselreaktors aus Inconel beträgt 5 cm³. Als geeignetes Dichtmaterial wird eine Graphitdichtung (\varnothing_a 53 mm, \varnothing_i 47 mm für 70 cm³ und \varnothing_a 30 mm, \varnothing_i 24 mm) gewählt, da diese unter den Reaktionsbedingungen stabil ist und eine höhere Säurebeständigkeit aufweist. Das Rühren erfolgt durch einen mit Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) dünn ummantelten Stabmagneten (Al/Ni/Co) und einem Magnetrührer. Zur besseren Durchmischung verfügt der Reaktor über einen Strömungsbrecher.

Nach dem Reaktor wird die Reaktionslösung in einem Wärmetauscher auf 7°C abgekühlt und über ein Überströmventil auf Umgebungsdruck entspannt. Das Produktgemisch wird in einem gekühlten Probengefäß aufgefangen. Um eventuell auftretende feste Reaktionsprodukte abzutrennen, ist hinter dem Wärmetauscher (Edelstahl, Werkstoffnummer 1.4571) ein Filter (90 µm) angebracht. Zur Kontrolle

und Sicherheit kann der vorherrschende Druck vor und nach dem Filter am Manometer abgelesen werden.

Es ergibt sich ein über die Fördermenge der Pumpe einstellbares Verweilzeitfenster im Reaktor von 15 bis 180 s (Reaktor aus Inconel) und von 120 bis 1000 s (Reaktor aus Edelstahl). Beide Reaktoren können bei einer maximalen Temperatur von 400 °C und einem maximalen Druck von 400 bar betrieben werden.

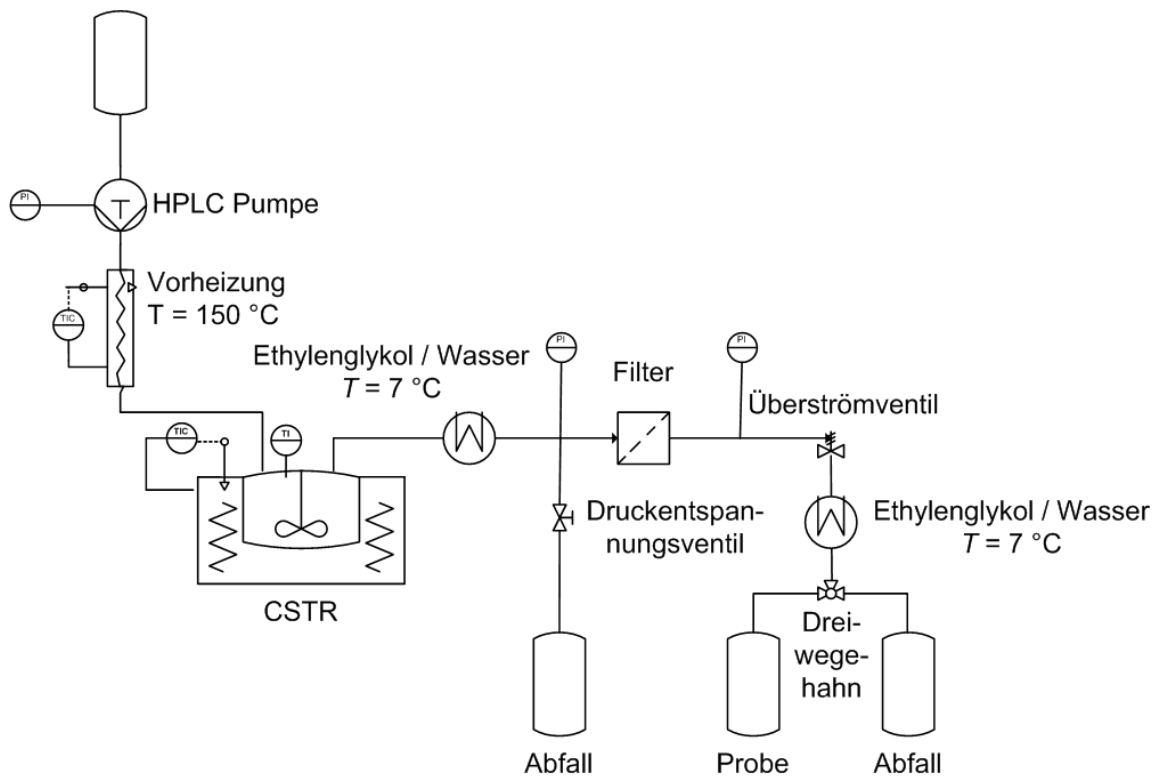


Abbildung 3-1: Fließschema der kontinuierlichen CSTR-Hochdruckanlage.

3.2. Durchführung der Dehydratisierungsversuche

3.2.1. Ansetzen der Reaktionslösung

In einem Vorratsgefäß (1 L bzw. 2 L) wird die Eduktlösung mit einer Konzentration von 0,5 % (g g^{-1}) angesetzt. Die entsprechende Menge an Reaktant wird eingewogen und anschließend zur Hälfte mit deionisiertem Wasser aufgefüllt um das Edukt zu lösen. Die gewünschte Säuremenge wird mittels einer Messpipette zugegeben und im Falle des Salzes wird die gewünschte Menge eingewogen. Die Elektrolytmenge bezieht sich auf einen Liter der Gesamtlösung. Nach Zugabe der Säure bzw. wird die Lösung mit deionisiertem Wasser auf

1 kg bzw. 2 kg aufgefüllt. Abschließend wird die Reaktionslösung im Ultraschallbad homogenisiert. Falls keine Eduktkonzentration angegeben wird, beträgt diese 0,5 % (g g^{-1}).

3.2.2. Versuchsdurchführung und verwendete Hochdruckanlage

Über die jeweilige Dichte des Lösungsmittels (LM) ρ (RTP: Reaktionsbedingungen und NTP: Normbedingungen), das Reaktorvolumen V_R und die Verweilzeit τ kann mit Hilfe folgender Formel der entsprechende Volumenstrom \dot{V} berechnet werden.

Formel 3-1

$$\dot{V} = \frac{V_R \cdot \rho_{LM,RTP}}{\tau \cdot \rho_{LM,NTP}}$$

Nach Anschalten der Pumpe, der Kühlung und den Eurotherm®-Reglern werden die entsprechenden Temperaturen und der Druck eingestellt. Die Anlage wird bis zum Erreichen der Temperatur mit Wasser gespült. Um Stationarität zu gewährleisten, wird das gesamte Anlagenvolumen viermal mit der Eduktlösung unter den gewünschten Reaktionsbedingungen durchströmt. Die Reaktionsmischung wird über den Vorreaktor in den Reaktor geleitet. Nach Kühlen des Reaktionsgemisches und anschließendes Filtrieren erfolgt die Probenentnahme über den Dreiwegehahn. Mittels eines Überstromventils wird die Reaktionslösung entspannt. Zur Überprüfung des Volumenstroms wird das entnommene Volumen in einem bestimmten Zeitbereich mit den Einstellungen an der Pumpe verglichen.

Zum Ausschalten der Anlage wird diese zur Kühlung mit 3 mLmin^{-1} Wasser gespült. Bei einer Temperatur von $100 \text{ }^\circ\text{C}$ werden Pumpe und Eurotherm®-Regler abgeschaltet. Die Anlage wird auf Atmosphärendruck entspannt.

3.3. Analytik der Proben

3.3.1. Analytiksysteme

Zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung wird ein HPLC-System (high pressure liquid chromatography), ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance) angewendet. Die Identifikation der Peaks im HPLC-Chromatogramm erfolgte zum einen durch einen Vergleich des HPLC-Chromatogramms mit der Reinsubstanz, zum anderen wurde zur Reaktorprobe eine geringe Menge der Reinsubstanz hinzugegeben, dem sogenannten „Spiken“. Bei einer Identitätszunahme des Signals zeigt, dass es sich bei dem Peak um die zugegebene Substanz handelt. Erscheint ein Signal bei einer anderen Retentionszeit, so ist die entsprechende Substanz nicht in der Reaktorprobe enthalten. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurden der Reaktorausstrag zusätzlich mittels ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse der ^1H und ^{13}C -NMR-Spektren sind im Anhang enthalten.

Die quantitative Auswertung der Edukt- und Produktkonzentrationen wurde mit dem HPLC-System durchgeführt.

3.3.2. Analytik der flüssigen Phase

Die aus dem Reaktor erhaltene Probe wurde mit einem Ionentauscher (Amberlite IR120H⁺-Form) versetzt. Diese Vorbehandlung sollte aus dem Edelstahl herausgelöste Schwermetallionen binden und die HPLC-Säule vor Kontamination schützen. Die quantitative Analyse erfolgte per HPLC-System (high pressure liquid chromatography) auf einer Ionentauschersäule (ION-300H, *Interaction Chromatography, Inc.*) und mittels eines Differential-Detektors (RI-Detektor) bzw. UV-Detektors unter folgenden Bedingungen:

| | |
|----------------|--|
| Säule | Interaction Chromatography ION 300, Säulentemperatur 25 °C |
| UV-Detektor | Biotronik BT 8200, $\lambda = 210 \text{ nm}$ |
| RI-Detektor | Varian Pro Star 350, Detektortemperatur 40 °C |
| Autosampler | Spark Marathon |
| Eluent | $0,002 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ |
| Probenschleife | 20 μL Injektionsvolumen |

In der folgenden Tabelle sind die kalibrierten Substanzen und ihre entsprechenden Retentionszeiten aufgeführt:

Tabelle 3-1: Retentionszeiten der verwendeten Substanzen.

| Substanz | Retentionszeit / min |
|-------------------------|----------------------|
| n-Butyraldehyd | 37,08 |
| Isobutyraldehyd | 34,05 |
| 2-Methyl-1,3-Propandiol | 24,38 |

Die Auswertung erfolgte sowohl über die Signalhöhe als auch die Fläche mit der Software Galaxie Chromatographie Data System, V.1.9.302.530 der Firma Varian, Inc..

3.3.3. Analyse der Gasphase

Die gasförmigen Produkte werden mit Hilfe einer Kapillare nach der Probenentnahme der Flüssigphase in eine Gasspritze geleitet und mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker[®] analysiert. Hierzu wird das Gas aus der Gasspritze in die Gasmesszelle überführt, die vor jeder Messung mit Stickstoff gespült wird. Ebenfalls wird vor jeder Messung ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Die Fenster der Gasmesszelle sind aus Zinkselenid (15 mm Durchmesser, 1 mm Dicke) mit einer optischen Weglänge von 6 cm. Die gasförmige Analyse diente lediglich zur qualitativen Auswertung. Die Spektrenaufnahme und die Gerätesteuerung erfolgte über die Software Opus 6.5 von der Firma Bruker[®]. Die Zeit zur Spektrenaufnahme beträgt drei Minuten. Die Parameter zur Spektrenaufnahme sind im Folgenden aufgeführt:

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| FT-IR-Spektrometer | alpha-T (Bruker [®]) |
| Gasmesszelle | Eigenbau (60x12 mm) |
| Auflösung | 1 cm ⁻¹ |
| Aufnahme | 4000 - 375 cm ⁻¹ |
| Hintergrundmessung | 3 min |
| Probenmessung | 3 min |

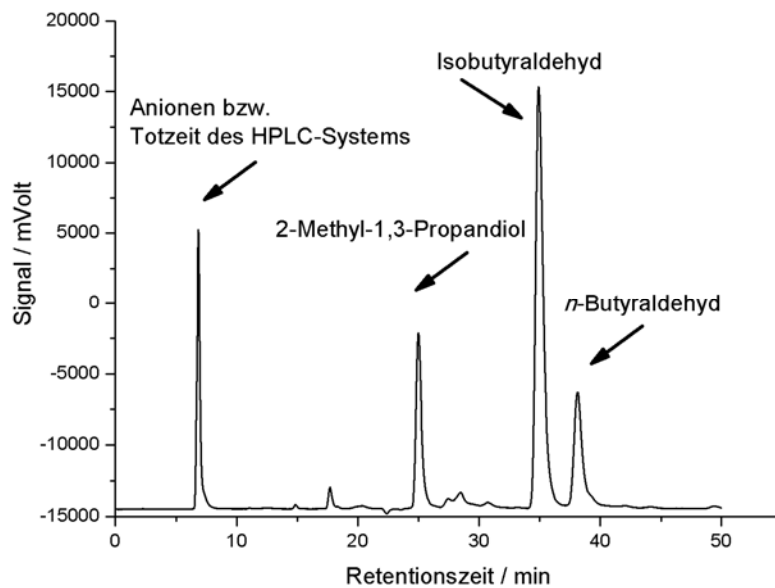


Abbildung 4-2: Chromatogramm einer wässrigen Reaktorprobe von 0,5% (g g^{-1}) 2-Methyl-1,3--Propandiol bei 380 °C, 34 MPa und mit 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Die Reaktorproben wurden vor ihrer Charakterisierung mittels des HPLC-Systems unverdünnt mit Ionentauscher behandelt.

4.1.1. Temperatur- und Druckeinfluss

Der Temperatureinfluss wurde im Bereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa unter Zugabe von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat untersucht. Der Druck wurde im Bereich von 25 - 34 MPa bei 380 °C unter Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat variiert. In Abbildung 4-3 ist der Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit für unterschiedliche Temperaturen dargestellt.

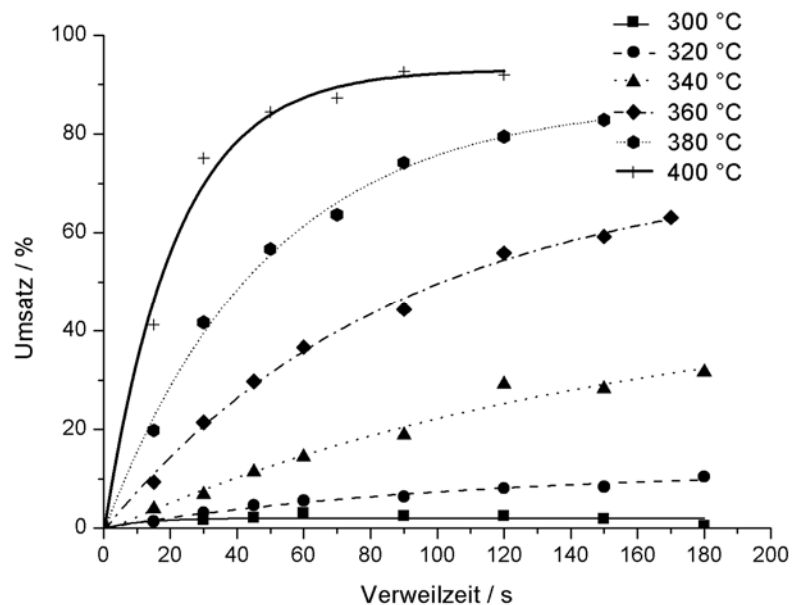


Abbildung 4-3: Einfluss verschiedener Temperaturen in Abhängigkeit von Umsatz und Verweilzeit bei 34 MPa und 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Es konnte festgestellt werden, dass ohne Zugabe von Zinksulfat keine Umsetzung von 2-Methyl-1,3-Propandiol erfolgt. Weiterhin ist zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit die Umsatzunterschiede erhöht werden können. Während in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C die Umsatz-Verweilzeit-Kurven noch eng beieinander liegen, lässt sich bei 400 °C, 34 MPa und nach 120 s eine Umsatzsteigerung um ca. 50 % verzeichnen.

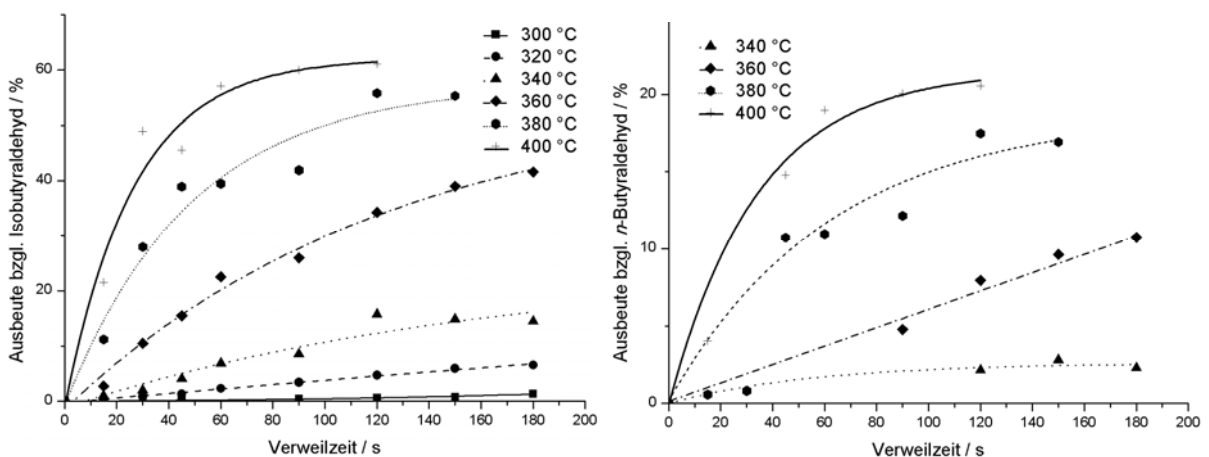


Abbildung 4-4: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) und *n*-Butyraldehyd links in Abhängigkeit der Verweilzeit für verschiedene Temperaturen bei 34 MPa und mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 .

Abbildung 4- veranschaulicht die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd und *n*-Butyraldehyd in Abhängigkeit für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und mit 400 ppm (g g⁻¹). Vergleicht man die Ausbeute-Verweilzeit-Kurven für beide Produkte kann die Aussage bestätigt werden, dass Isobutyraldehyd als Hauptprodukt entsteht. Die bevorzugte Bildung von Isobutyraldehyd ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion zum Isobutyraldehyd über das stabilere tertiäre Carbokation verläuft und das *n*-Butyraldehyd aus einem sekundären Carbokation entsteht. Maximale Ausbeuten für beide Produkte werden bei 400 °C und nach 90 s erreicht. Unter diesen Bedingungen beträgt die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd 20 %. Ein Rückgang der TRC-Werte von ca. 100 % bei 300 °C auf ca. 70 % bei 400 °C deutet auf eine erhöhte Bildung gasförmiger Nebenprodukte hin.

Zur graphischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird als Reaktormodell ein idealer Rührkessel verwendet, welches durch experimentelle Verweilzeitverteilungs-messungen bestätigt werden konnte. Für die Reaktionsordnung bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propandiol wird eins angenommen. Dies kann im folgenden Abschnitt bestätigt werden.

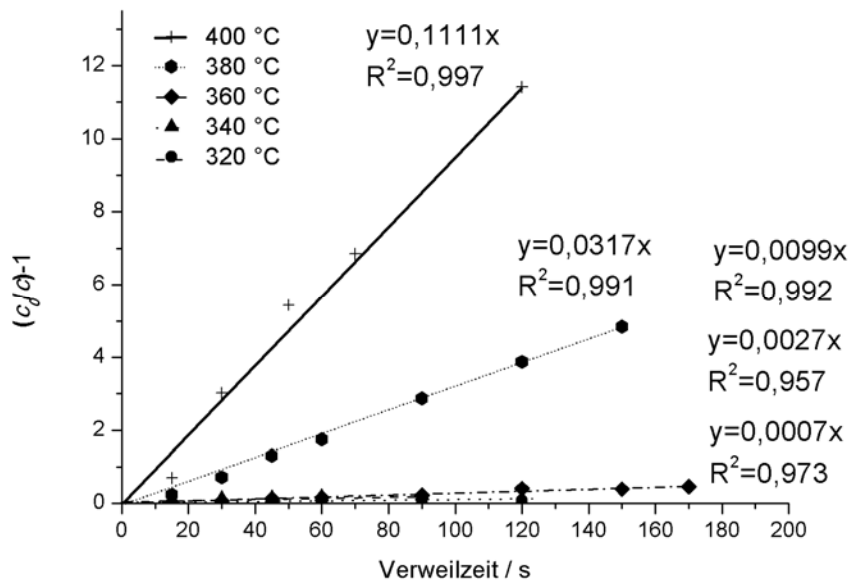


Abbildung 4-5: Auftragung von $(c_0/c)-1$ gegen die Verweilzeit mit Zusatz von 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ für einen Temperaturbereich von 320 - 400 °C bei 340 bar.

Die Aktivierungsenergie zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol beträgt $209 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den präexponentiellen Faktor ergibt sich ein Wert von $1,8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ($R^2=0,999$).

Eine Variation des Drucks zeigt keinen erkennbaren Einfluss auf Umsatz und Selektivität bzgl. beider Produkte. Um eine Auswirkung des Drucks erkennen zu können, müsste dieser für einen größeren Bereich untersucht werden.

4.1.2. Einfluss von Edukt- und Zinksulfatkonzentration

Zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol und Zinksulfat wurde die Methode der Anfangsgeschwindigkeit verwendet. Die Eduktkonzentration in einem Bereich von 5 - 200 gL⁻¹ mit 400 ppm (gg⁻¹) Zinksulfat variiert. Die Messungen erfolgten unter den folgenden Parametern:

- Temperatur: 380 °C,
- Druck: 34 MPa,
- Verweilzeit: 15 - 150 s.

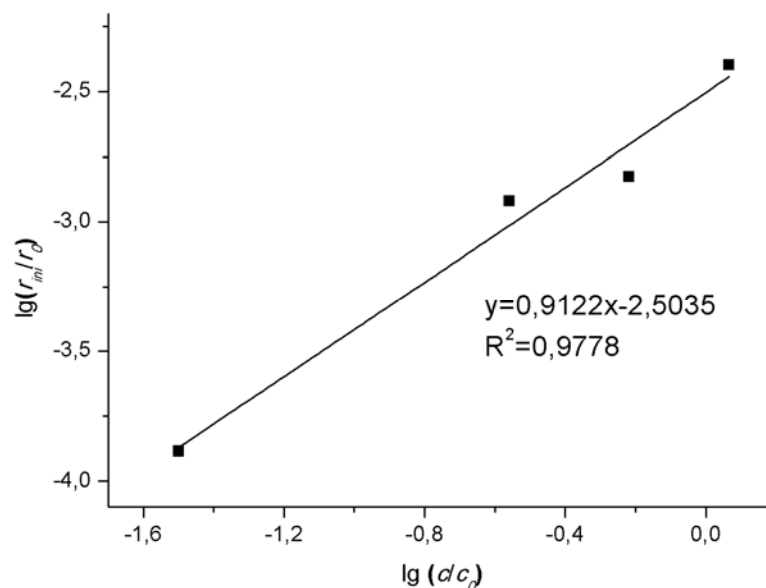


Abbildung 4-6: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung von ca. eins.

Tabelle enthält die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der 2-Methyl-1,3-Propandiols.

Tabelle 4-1: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 380 °C und 34 MPa.

| $c_{0 \text{ 2-Methyl-1,3-Propandiol, STP}} /$ mol L^{-1} | $c_{0 \text{ 2-Methyl-1,3-Propandiol, korrr.}} /$ mol L^{-1} | $r_{\text{ini}} /$ $10^{-3} \cdot \text{mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
|---|--|--|
| 0,055 | 0,0317 | 0,13015 |
| 0,550 | 0,276 | 1,205 |
| 1,100 | 0,606 | 1,493 |
| 2,200 | 1,164 | 3,996 |

In Tabelle sind die ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des 2-Methyl-1,3-Propanediols.

| Parameter | Wert |
|------------------------------|--------|
| Steigung | 0,912 |
| Achsenabschnitt | -2,503 |
| Fehler der Steigung | 0,0978 |
| Fehler des Achsenabschnittes | 0,0790 |
| Regressionskoeffizient | 0,9663 |

Der Einfluss der Zinksulfatkonzentration wurde im Bereich von 200 - 1600 ppm (g g^{-1}) untersucht.

Nachfolgend sind in Abbildung 4- die Umsätze mit steigender Elektrolytkonzentration gegen die zugehörigen Verweilzeiten aufgetragen.

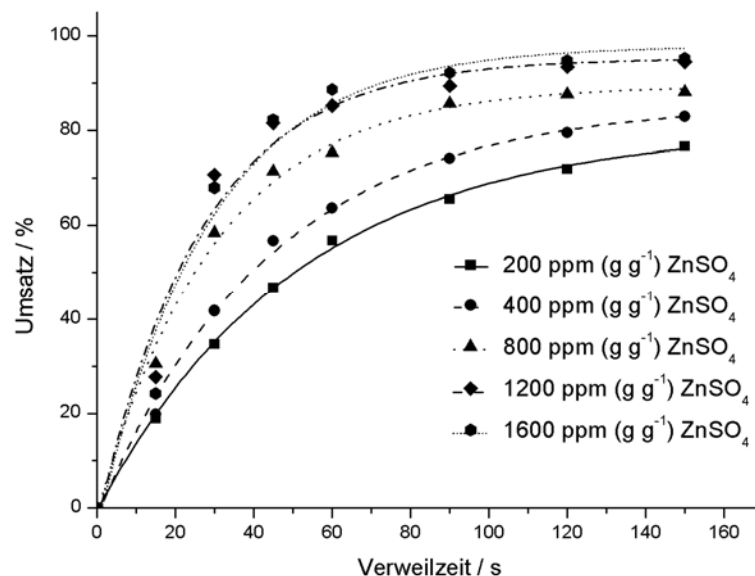


Abbildung 4-7: Einfluss der Zinksulfatkonzentration im Bereich von 200 - 1600 ppm (g g^{-1}) auf den Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 380 °C und 34 MPa.

Für 1600 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat wird nach 150 s nahezu vollständiger Umsatz erreicht, wobei ein Zusatz von 200 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat zu einem Umsatz von ca. 80 % führt. Bei kurzen Verweilzeiten liegen die TRC-Werte bei ca. 100 % und bei langen Verweilzeiten ist ein Rückgang

auf 75 % zu beobachten. Dies ist ein Indiz für die vermehrte Bildung von gasförmigen Nebenprodukten mit steigender Verweilzeit.

Die erhaltenen Ausbeuten in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die unterschiedlichen Zinksulfatkonzentrationen sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

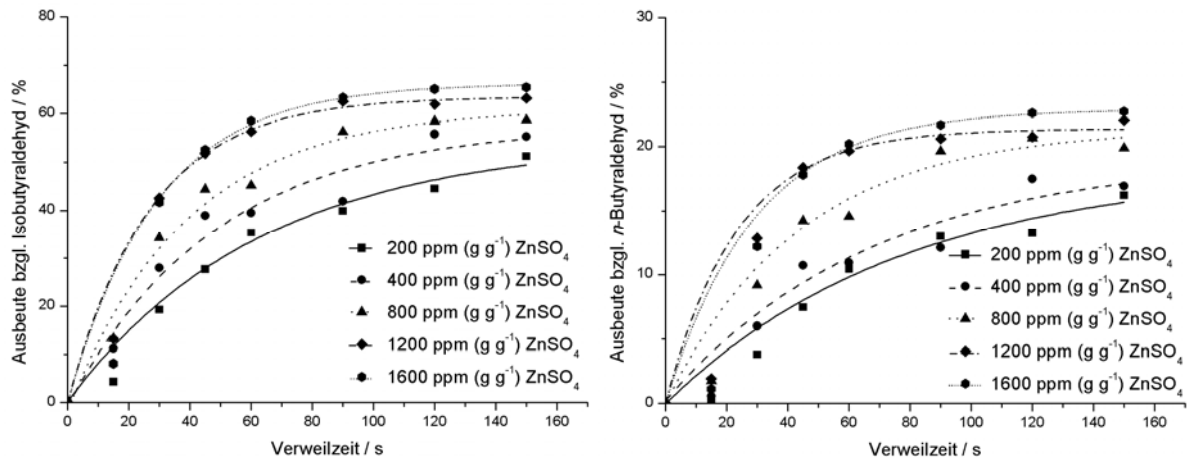


Abbildung 4-8: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) und *n*-Butyraldehyd (links) in Abhängigkeit der Verweilzeit für unterschiedliche Zinksulfatkonzentrationen bei 380 °C und 34 MPa.

Die maximale Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd beträgt ca. 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd ca. 20 %.

Mit einer erhöhten Zinksulfatkonzentration kann zwar Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte erhöht werden, aber ein signifikanter Einfluss auf die Selektivität kann nicht festgestellt werden.

Es ergibt sich eine Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfates von 0,22.

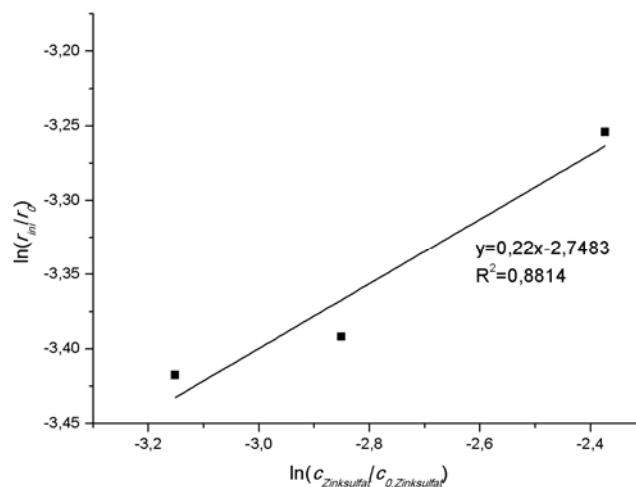


Abbildung 4-9: Auftragung zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfates.

Tabelle enthält die Daten zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. der 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Tabelle 4-3: Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. Zinksulfat bei 380 °C und 34 MPa.

| c_0 Zinksulfat, STP / mmol L ⁻¹ | c_0 Zinksulfat, korrr, / mmol L ⁻¹ | r_{ini} / mmol L ⁻¹ s ⁻¹ |
|---|--|---|
| 1,25 | 0,705 | 0,382 |
| 2,5 | 1,410 | 0,406 |
| 5,0 | 2,821 | 0,609 |
| 7,5 | 4,231 | 0,557 |
| 10 | 5,642 | 0,477 |

In Tabelle sind die ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung zusammengefasst.

Tabelle 4-4: Zusammenfassung der ermittelten Parameter und Fehler zur Bestimmung der Reaktionsordnung bzgl. des Zinksulfats.

| Parameter | Wert |
|---------------------------------|--------|
| Steigung | 0,217 |
| Achsenabschnitt | -2,748 |
| Fehler der Steigung | 0,098 |
| Fehler des Achsenabschnittes | 0,0545 |
| Regressionskoeffizient | 0,8814 |

Es ergibt sich für die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol bei 34 MPa und 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ folgendes Zeitgesetz:

Formel 4-1

$$r = k(T) \cdot c_{ZnSO_4}^{0,22} \cdot c_{2\text{-Methyl-1,3-Propandiol}}$$

4.1.3. Einfluss verschiedener Zusätze

Ferner wurde der Einfluss von Säuren und Elektrolyten auf die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol in nah- und überkritischem Wasser untersucht. Die Eduktkonzentration betrug 0,5 % (g g⁻¹). Die Messungen verliefen unter den nachfolgend aufgeführten Randbedingungen ab:

- Temperatur: 380°C,
- Druck: 34 MPa,
- Verweilzeit: 15 - 150 s.

Die katalytische Aktivität der folgenden Zusätze auf die Dehydratisierungsreaktion wurde überprüft:

- Phosphorsäure: 10 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Essigsäure: 0,83 mol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Zinksulfat: 1,24, 2,5, 5,0 und 10 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Aluminiumsulfat: 2,3 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen), 5 % (g g⁻¹) Essigsäure,
- Eisen(III)sulfat: 2,4 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen), 5 % (g g⁻¹) Essigsäure,
- Eisen(II)sulfat: 5,3 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Kupfersulfat: 5 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Nickelsulfat: 5 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Mangansulfat: 5,3 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Cer(IV)sulfat: 2,4 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Zinkacetat, -nitrat, -sulfat: 5 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Nickelacetat, -nitrat, -sulfat: 5 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen),
- Kupferacetat, -nitrat, -sulfat: 5 mmol L⁻¹ (Konzentration unter Standardbedingungen).

Der Einfluss verschiedener Säuren wird in Abbildung 4- gezeigt.

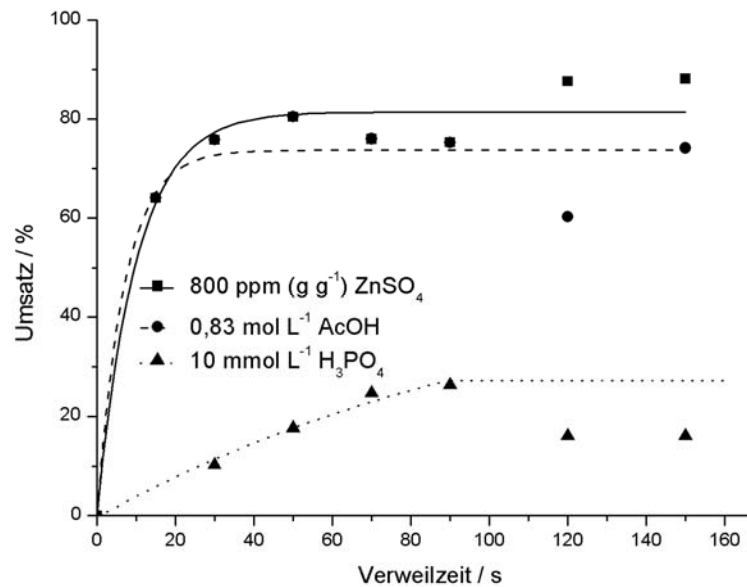


Abbildung 4-10: Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit unter Zugabe von verschiedenen Zusätzen bei 380 °C und 34 MPa.

Während die Zugabe von Essigsäure und Zinksulfat zu ähnlichen Umsätzen führt, ist der Einfluss der Phosphorsäure gering. Maximaler Umsatz von ca. 88 % wird nach Zugabe von Zinksulfat und bei einer Verweilzeit von 150 s erreicht.

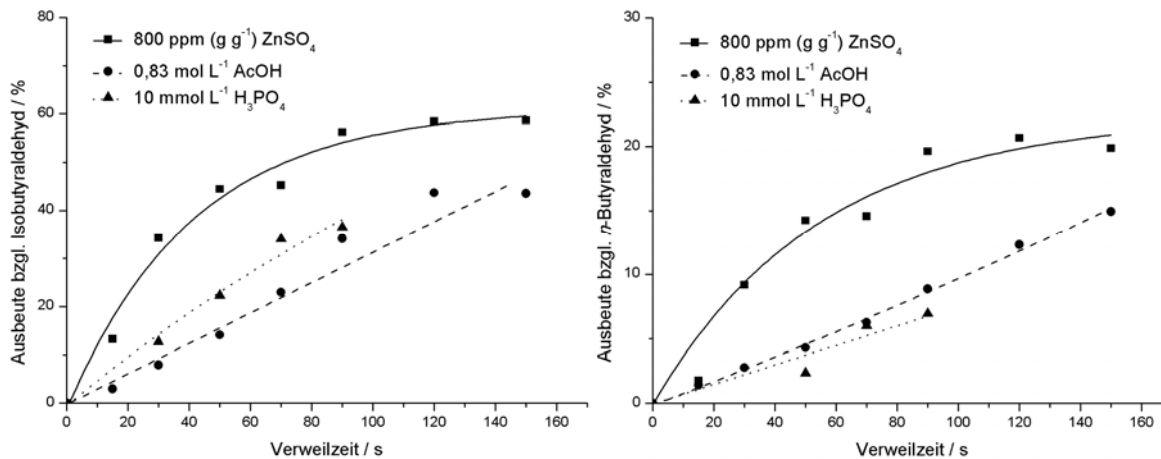


Abbildung 4-11: Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd (rechts) und n-Butyraldehyd (links) in Abhängigkeit der Verweilzeit unter Zugabe verschiedener Zusätze bei 380 °C und 34 MPa.

Die Zugabe von Essig- und Phosphorsäure führt zu ähnlichen Ausbeuten bzgl. beider Produkte. Erst in Gegenwart von Zinksulfat ist eine Ausbeutesteigerung bzgl. beider zu erkennen. Die maximale Ausbeute

an Isobutyraldehyd beträgt ca. 59% und an n-Butyraldehyd ca. 20%. Der geringe Einfluss der Phosphorsäure auf die Umsetzung ist wie bereits erwähnt auf eine geringere Dissoziation von H_3PO_4 zurückzuführen. In nah- und überkritischem Wasser nimmt mit steigender Temperatur die Dissoziation von H_3PO_4 stark ab. Die Lösung enthält vermehrt undissoziiertes H_3PO_4 und wenig Dihydrogenphosphat [Eco 1975; Schock, 1997]. Dihydrogenphosphat reagiert unter hohen Temperaturen zu $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ [Eco 1975; Schock, 1997]. Weiterhin wurde der Einfluss weiterer Sulfatsalze untersucht, um ein besseres Verständnis für den Elektrolyteinfluss auf die Dehydratisierungsreaktionen zu erlangen. Als Sulfatsalze wurden Eisen-, Zink-, Nickel-, Mangan-, und Kupfersulfat verwendet. In Abb. 4-12 ist der Einfluss dieser Salze auf den Umsatz bei 380 °C und 34 MPa dargestellt.

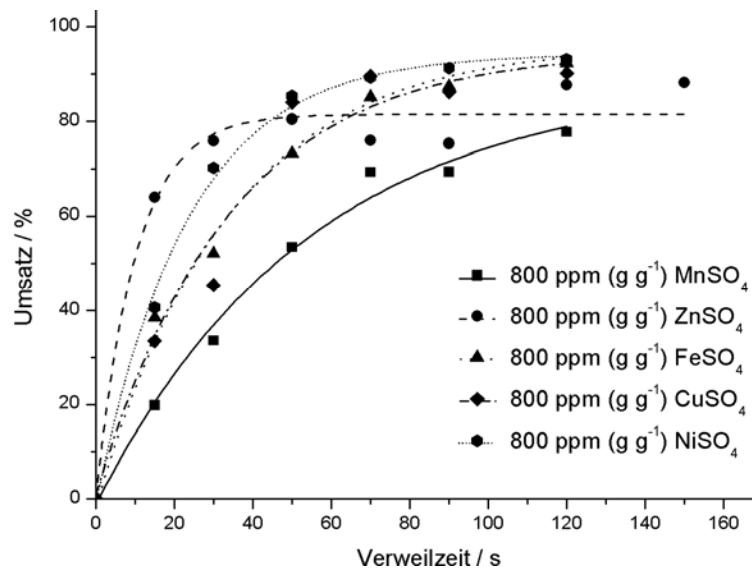


Abbildung 4-12: Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit für verschiedene Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Den geringsten Einfluss zeigt Mangansulfat gefolgt von Zinksulfat. Eisen-, Kupfer- und Nickelsulfat führen zu ähnlichen Umsätzen von maximal ca. 93% nach 150 s.

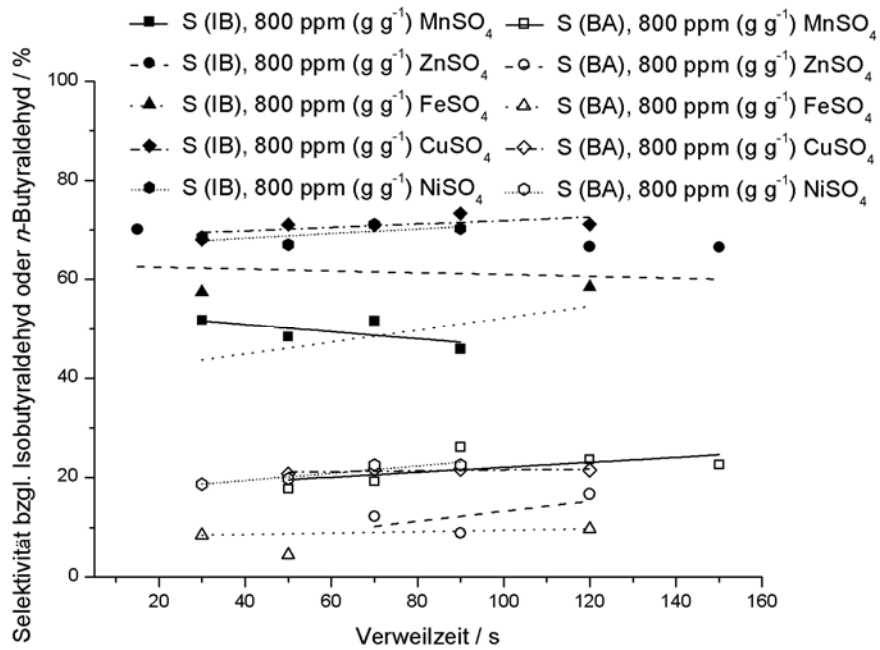


Abbildung 4-13: Selektivitäten bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 380 °C und 34 MPa.

In Gegenwart von Eisen-, Zink- und Mangansulfat werden die geringere Selektivitäten erhalten und Nickel- und Kupfersulfat erzielen maximale Selektivitäten von ca. 70 % bzgl. Isobutylaldehyd und ca. 20 %. Umsatz und Ausbeute bzgl. beider Produkte steigt entsprechend der folgenden Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} \cong \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$.

Weiterhin wurde der Einfluss weiterer Sulfatsalze untersucht; verwendet wurden Eisen(III)-, Aluminium(III)- und Cer(IV)sulfat. Hierbei gilt es zu erwähnen, dass zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Verfahrens die Messungen mit Aluminium(III)- und Eisen(III)-sulfat nur in Gegenwart von 5 % (g g⁻¹) Essigsäure möglich war. Die Säurezugabe verminderte das Ausfallen von Feststoffen wie zum Beispiel Eisenhydroxid. Die Reaktorproben unter Zugabe von Aluminiumsulfat enthielten trotz der Essigsäurezugabe einen weißen Feststoff. Dieser konnte durch weitere Säurezugabe nicht gelöst werden. Die verzeichneten Umsätze in Abhängigkeit der Verweilzeit sind in Abb. 4-14 dargestellt.

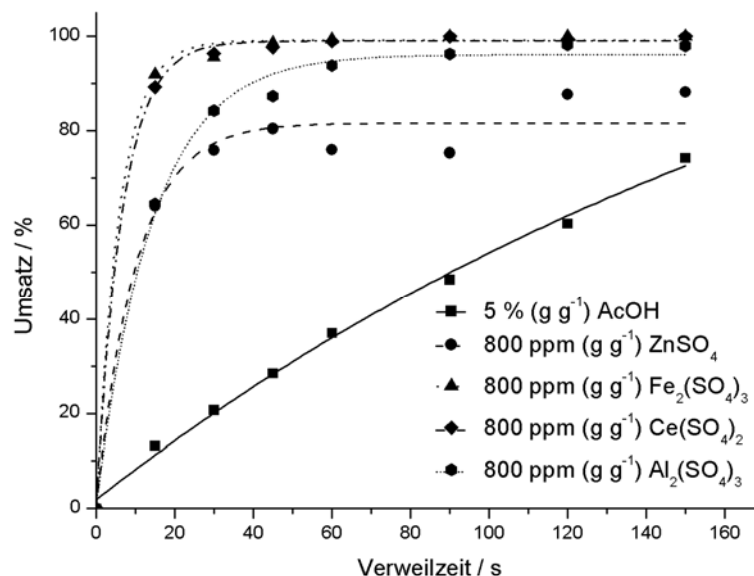


Abbildung 4-14: Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit unter Zugabe weiterer Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Es zeigt sich eine deutliche Aktivitätserhöhung durch Zugabe der dreiwertigen Metallsulfate im Vergleich zum Zinksulfat und es wird schon nach einer Verweilzeit von 60 s vollständiger Umsatz erreicht. Auch in Gegenwart von Cer(IV)sulfat werden nahezu vollständige Umsätze erreicht, aber erst nach längeren Verweilzeiten. Um zu verifizieren, ob der positive Einfluss auf das Salz oder die Säure zurückzuführen ist, wird zum Vergleich die Umsatz-Verweilzeit-Kurve in 5 % (g g⁻¹) Essigsäure ohne Elektrolyt zusätzlich gezeigt. Bei einer Verweilzeit von 60 s wird unter diesen Reaktionsbedingungen lediglich ein Umsatz von 40 % erreicht. Folglich weist die Essigsäure nur einen geringen positiven Einfluss auf die Umsetzung auf. Eisen(III)- und Aluminium(III)sulfat führen zu den besten Ergebnissen. Dies ist vermutlich auf die Lewis-Acidität von Eisen und Aluminium zurückzuführen. Analog zu FeCl₃ und AlCl₃ könnten die Fe³⁺- und Al³⁺-Kationen Hydroxid-Ionen aufnehmen und somit eine zusätzliche pH-Wert-Verschiebung zu sauren pH-Werten bewirken. Messungen des pH-Werts unter Standardbedingungen bei 25 °C ergaben einen pH-Wert von 2 für den Eluenten und die Reaktorprobe der Eisen- und Aluminiumsulfatlösungen. Während der pH-Wert der Essigsäurelösung unter Standardbedingungen bei 25 °C bei 2 für den Feed und 2,5 für die Reaktorprobe bestimmt wurde. Die Messungen unter diesen Reaktionsbedingungen führen folglich zu einer Säureabnahme.

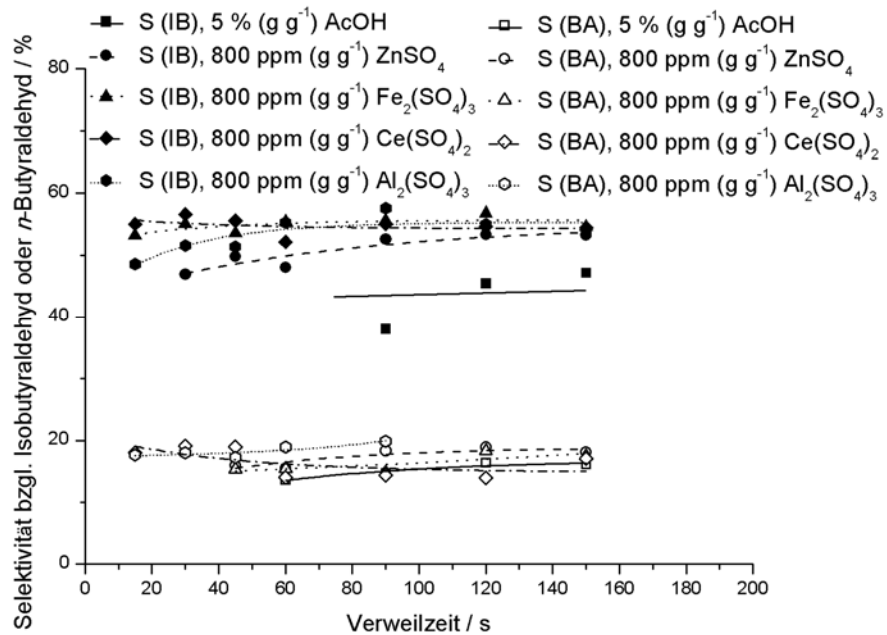


Abbildung 4-15: Selektivität bzgl. beider Produkte in Abhängigkeit der Verweilzeit für verschiedene weitere Sulfatsalze bei 380 °C und 34 MPa.

Aus Abbildung 4- ist ersichtlich, dass Cer(IV)-, Aluminium(III)- und Eisen(III)-sulfat keine Selektivitätserhöhungen bzw. -änderungen im Vergleich zum Zinksulfat bewirken. Die maximale Selektivität bzgl. Isobutyraldehyd ca. 60 % und bzgl. *n*-Butyraldehyd ca. 20 % beträgt. Um die Vermutung der Bildung gasförmiger Nebenprodukte zu bestätigen, wurde die Gasphase mittels FT-IR-Spektroskopie analysiert.

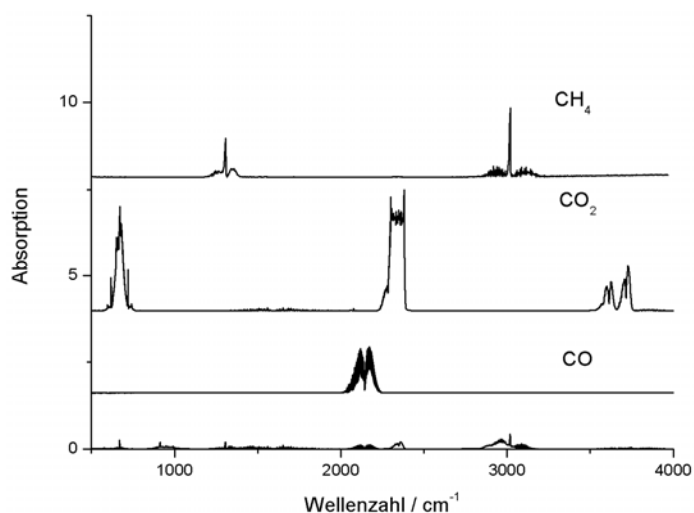


Abbildung 4-16: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer Reaktorprobe in Gegenwart von Aluminumsulfat bei 400 °C und 34 MPa und den Referenzspektren von Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan.

Ein Vergleich des FT-IR-Spektrums der Gasphase mit dem Referenzspektrum von Stickstoffmonoxid in Abbildung 4- zeigt, dass unter diesen Reaktionsbedingungen Kohlenstoffmonoxid und -dioxid sowie Methan entsteht. Ein Vergleich mit den Referenzspektren der Butene in Abbildung 4- legt die Vermutung nahe, dass auch 1-Buten und *iso*-Buten als Zersetzungsprodukte gebildet werden.

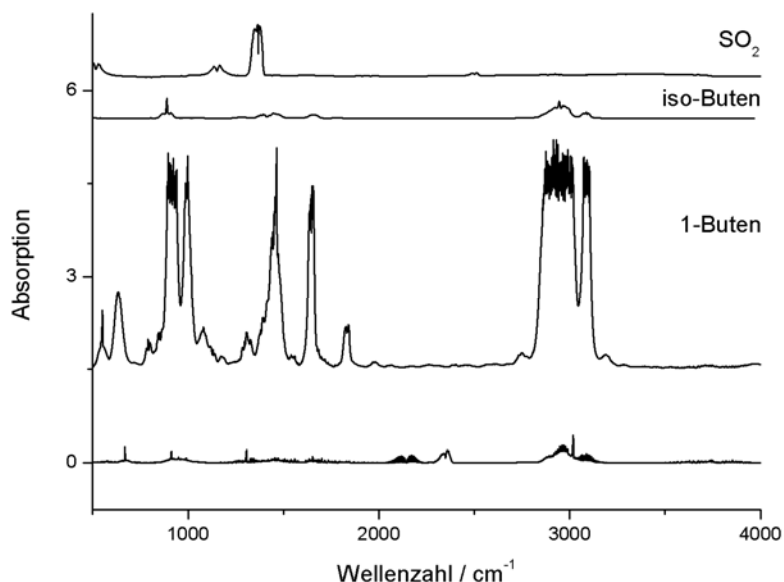


Abbildung 4-17: FT-IR-Spektrum der Gasphase einer Reaktorprobe in Gegenwart von Aluminiumsulfat bei 400 °C und 34 MPa und den Referenzspektren von 1-Buten und *iso*-Buten, sowie Schwefeldioxid.

Eine Zersetzung des Sulfat-Ions kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da ein schwefelhaltiger Geruch während der Probe nicht festgestellt wurde. Ein Vergleich mit dem Referenzspektrum des Schwefeldioxids gestaltet sich als schwierig, da die Banden des 1-Butens und des Schwefeldioxids bei ca. 1500 cm⁻¹ überlagern. Um die Zersetzung zu untersuchen, müssten Messungen der wässrigen Aluminiumsulfatlösung ohne Edukt erfolgen.

Um die Vermutung einer pH-Verschiebung zu bestätigen, wurde der Einfluss verschiedener Zink-, Kupfer- und Nickelsalze mit unterschiedlichen Anionen untersucht. Als Anion fungierte Sulfat, Nitrat und Acetat. Die Konzentration der Zinksalze betrug jeweils 5 mmol L⁻¹ unter Standardbedingungen.

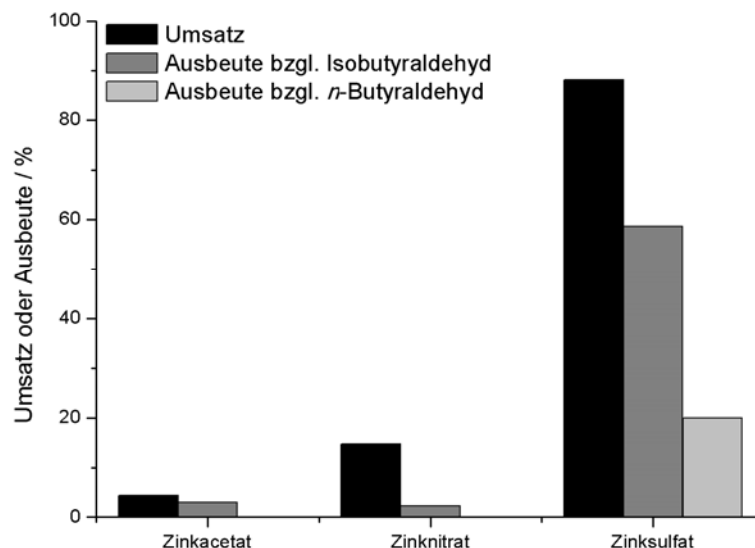


Abbildung 4-18: Einfluss verschiedener Zinksalze auf Umsatz und Ausbeute bei 380 °C, 34 MPa und nach 90 s.

Umsatz und Ausbeute sind in Anwesenheit des Zinksulfats maximal. Der maximale Umsatz liegt bei ca. 88% und die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd beträgt ca. 60% und bzgl. n-Butyraldehyd ca. 20%. Entsprechend ihrer Säurestärke steigt Umsatz und Ausbeute gemäß der nachfolgenden Reihe $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 < \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 < \text{ZnSO}_4$. Ähnliches Verhalten konnte auch in Anwesenheit der verschiedenen Kupfer- und Nickelsalze festgestellt werden.

.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Auf der Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen zeigt der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen zur stofflichen Verwertung großes Potential. Besonders die Dehydratisierung von Mono-, Di- und Triolen in nah- und überkritischem Wasser zu technisch wichtigen Zwischenprodukten scheint eine aussichtsreiche nachhaltige Synthesestrategie zumindest aus Sicht der Forschungsarbeiten [Henk, 2004; Lehr, 2008; Ott, 2006; Richter, 2002; Vogel, 2007] zu sein. Die Dehydratisierung der Modellsubstanz 2-Methyl-1,3-Propandiol führt zu Isobutyraldehyd und n-Butyraldehyd, das Reaktionsschema ist in Abbildung dargestellt.

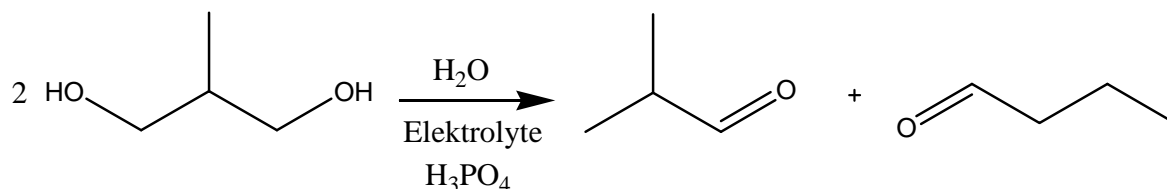


Abbildung 5-1: Schema zur Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol.

Die Experimente wurden in einer Hochdruckanlage mit einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel als Reaktoreinheit durchgeführt. Als Reaktoreinheit wurde ein Rührkessel mit einem Volumen von 5 (Inconel[®]625) verwendet, welches Messungen über einen Verweilzeitbereich von 10 bis 150 s ermöglichte.

Die durchgeführten Experimente erfolgten in einem Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei Drücken von 20 - 40 MPa. Als Katalysatoren wurden verschiedene zweiwertige Übergangsmetallsulfate, -nitrate und -acetate und Phosphorsäure gewählt.

Die entstandene Gasphase wurde qualitativ mittels eines FT-IR-Spektrometers untersucht. Als gasförmige Produkte entstanden Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Methan und 1-Buten sowie *iso*-Buten. Mittels des FT-IR-Spektrometers wurde die Stabilität von Zinknitrat und -acetat untersucht. Zersetzungsreaktionen zu gasförmigen Produkten konnte erst ab einer Temperatur von 400 °C und bei 34 MPa festgestellt werden.

Die qualitative Charakterisierung der flüssigen Phase erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und HPLC-Chromatographie, welches auch

gleichzeitig zur Konzentrationsbestimmung der Edukte und Produkte verwendet wurde.

Besonders gute Ergebnisse wurden in Gegenwart von Aluminium(III)-, Cer(IV)- und Eisen(III)sulfat erreicht und stellen eine kostengünstigere Alternative zum Zinksulfat dar. Eine Umsetzung war ohne Zusatz nicht möglich. Die Dehydratisierung von 2-Methyl-1,3-Propandiol als Edukt liefert bei 380 °C, 34 MPa und nach 120 s einen Umsatz von 88 % und eine Selektivität von 66 % bzgl. Isobutyraldehyd und 20 % bzgl. *n*-Butyraldehyd. Es wurde die Aktivierungsenergie nach Arrhenius $209 \pm 3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und für den präexponentiellen Faktor sich ein Wert von $1,8 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ für einen Temperaturbereich von 300 - 400 °C bei 34 MPa und in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bestimmt. Untersuchungen in Gegenwart von 800 ppm (g g^{-1}) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ergaben bei 380 °C, 34 MPa und nach 30 s einen Umsatz von 100 % und eine Ausbeute von 70 % bzgl. Isobutyraldehyd und 20 % bzgl. *n*-Butyraldehyd.

Es muss jedoch erwähnt werden, dass die Durchführung mit Aluminium(III)- und Eisen(III)sulfat aufgrund erhöhter Feststoffbildung nur in Gegenwart von 5 % (g g^{-1}) Essigsäure kontinuierlich durchführbar war.

Der unterschiedliche Einfluss von Zinkacetat, -nitrat und sulfat auf die Dehydratisierung von 2-Methyl,1-3-Propandiol legt die Vermutung einer pH-Veränderung als Ursache des Elektrolyten nahe. Entsprechend der Säurestärke liefert der Zusatz von Zinksulfat die besten Ergebnisse (Umsatz: 87 %, Ausbeute: 58 % (IB), 20 % (BA)) und in Anwesenheit von Zinkacetat liegt der Umsatz nur bei 4 % und die Ausbeute bzgl. Isobutyraldehyd bei 3 %. Um die Ursache des positiven Einfluss von Zinksulfat endgültig eindeutig zu klären, müssten mit der konstruierten Sichtzelle in-situ-spektroskopische Ramanuntersuchungen unter Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.

Die folgende Abbildung zeigt Fotografien der Sichtzelle (Abbildung). Die linke Fotografie ist aus der Perspektive von oben und zeigt den Aluminiumblock und das Saphirfenster. In der rechten Aufnahme ist die Zelle von unten abgebildet.

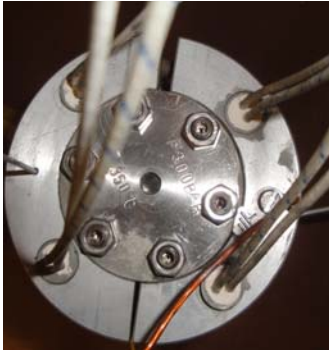


Abbildung 5-2: Fotografien der Sichtzelle.

6. Literaturverzeichnis

[Abeln, 2004]

J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schneider, *Supercritical Water Oxidation (SCWO): A process for the treatment of industrial waste effluents*, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, **2004**.

[Abeln2005]

J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schneider, *Waste Treatment by SCWO Using a Pipe and a Transpiring Wall Reactor*, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, **2005**.

[Anikev 2003]

V.I. Anikeev, A. Ermakova, *The Influence of the Density of Supercritical Water on the Rate Constant for the Dehydration of Isopropanol*, Russ. J. Phys. Chem. **2003**, Vol. 77, No. 2.

[Antal, 1987]

M.J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, J.C. Roy, *Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water*, ACS Symposium Series **1987**, Vol. 329.

[Antal 1995]

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

[Atkins, 2001]

P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2001**.

[Baumgartner, 1996]

A. Baumgartner, H.-J. Liebscher, *Allgemeine Hydrologie - Quantitative Hydrologie. - In: Lehrbuch der Hydrologie Bd. 1, 2. Auflage*, Gebr. Borntraeger, Berlin-Stuttgart, **1996**.

[Bicker, 2005]

M. Bicker, *Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide - 5-Hydroxymethylfurfural und Milchsäure*, Dissertation, TU Darmstadt, **2005**.

[Brölll, 1999]

D. Brölll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner *Chemistry in Supercritical Water*, Angewandte Chemie Int. Ed. 38 - Wiley VCH, **1999**.

[COR 2005]

B. Cornils, R.W. Fischer, C. Kohlpaintner, *Ullmann's Encyclopedia: Butanals*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.

[Dai, 2004]

Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaye, *Catalytic Dehydration of propylene glycol with salts in near-critical water*, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Yamagata University, Applied Catalysis A **2004**, Vol. 258, No. 2.

- [Franck 1961]
E. U. Franck, *Überkritisches Wasser als elektrolytisches Lösungsmittel*, *Angewandte Chemie*, 73. Jahrgang, **1961**, Nr. 10.
- [Ganss, 2009]
S. Ganss, *Dehydratisierung von 2,3-Butandiol in heißem Hochdruckwasser*, Hauptverteifungsprotokoll, TU Darmstadt, **2009**.
- [Gill, 1980]
Gill et al., *Acetone-N,N-Dimethylformamide Solvent System, Part I. Properties of Acetone-N,N-Dimethylformamide Binary Mixtures*, *Indian Journal of Chemistry, Sec. A Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical*, **1980**, Vol. 19, No. 4.
- [Haar, 1984]
C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, S., *NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*, Hemisphere Publishing Washington D.C., **1984**.
- [Hazi, 2009]
G. Hazi, I. Farkas, *On the Pressure Dependency of Physical Parameters in Case of Heat Transfer Problems of Supercritical Water*, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **2009**, Vol. 131 / 012904-1 - 012904-6, Online-Veröffentlichung: 2. Oktober 2008.
- [Henk, 2004]
W. Henk, *Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser*, Dissertation, TU Darmstadt, **2004**.
- [Hubert, 1997]
R. van Eldik, C. D. Hubbard, *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions*, John Wiley & Sons Inc and Spektrum Akademischer Verlag Co-Publication, **1997**.
- [Hudson, 1967]
B.G. Hudson, R. Barker, *The Conversion of Acyclic Carbohydrates to Tetrahydrofuran Derivates. The Acid-Catalyzed Dehydration of Tetrityls and Pentityls*, *J. Org. Chem.* **1967**, Vol. 32.
- [Hurst, 2004]
W. S. Hurst, W. J. Bowers Jr., *Salt Solubility and Deposition in High Temperature and Pressure Aqueous Systems*, American Institute of Chemical Engineers, **2004**, Vol. 50, No. 9.
- [Kruse, 2001]
A. Kruse, *Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser*, *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe Jahrgang. 33 1/2001*, **2001**.
- [Kruse, 2005]
A. Kruse, E. Dinjus, *Influence of Salts During Hydrothermal Biomass Gasification: The Role of the Catalysed Water-Gas Shift Reaction*, Forschungszentrum Karlsruhe, *Z. Phys. Chem.*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag München, **2001**.
- [Lamb, 1981]
W. J. Lamb, G. A. Hoffmann, J. Jonas, *Self-diffusion in compressed supercritical water*, *J. Chem. Phys.* **1981**, Vol. 74, No.12.
- [Lehr, 2005-a]

L. Ott, V. Lehr, S. Urfels, M. Bicker, H. Vogel, *Influence of salts on the dehydration of several biomass-derived polyols in sub- and supercritical water*, Abstract, Journal of supercritical fluids, **2005**.

[Lehr, 2005-b]

V. Lehr, *Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein*, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2005**.

[Lehr, 2008]

V. Lehr, *Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein*, Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.

[Lester, 2008]

E. Lester, T. Chudoba, W. Lojkowski, M. Poliakoff, J. Li, E. Grzanka, A. Prez, *Synthesis of nano-sized yttrium-aluminum garnet in a continuous-flow reactor in supercritical fluids*, Institute of High Pressure Physics Polish Academy of Sciences, Warsaw, Pol. Zeitschrift für Naturforschung, Chemical Sciences, **2008**, Vol. 63, Nr. 6.

[Leyendekkers, 1989]

J. v. Leyendekkers et al., *Faraday Transactivities 1: Physical Chemistry in Condensed Phases: Solutions of Organic Solutes*, Journal of the Chemical Society, **1989**, Vol. 85, No. 3.

[Lira, 1993]

C. T. Lira, P. J. McCrackin, *Conversion of Lactic Acid to Acrylic Acid in near-critical water*, Ind. Eng. Chem. Res. **1993**, Vol. 32.

[Mamata, 2000]

M. Mamata, *natural extracts using supercritical carbon dioxide*, CRC Press LLC Boca Raton, London, New York, Washington D.C., **2000**.

[Marshall, 1981]

W. L. Marshall, E. U. Franck, *Ion Product of Water Substance, 0 - 1000 °C, 1-10000 bars - New International Formulation and Its Background*, J. Phys. Chem. Data., **1981**, Vol. 10, No. 2.

[NIST, 2009]

National Institute of Standards and Technology
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>

[Ott, 2005]

L. Ott, *Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von nah- und überkritischem Wasser*, Dissertation, TU Darmstadt, **2005**.

[OXF 2009]

<http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/2-methyl-1,3-propanediol.html>

[Ramayya, 1987]

S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M.J. Antal, *Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water*, Fuel **1987**, Vol. 66.

[Richter, 2001]

T. Richter, H. Vogel, *Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran in überkritischem Wasser*, Chem. Ing. Tech. **2001**, Vol. 73.

[Richter, 2002]

T. Richter, *Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser*, Dissertation, TU Darmstadt, **2002**.

[Tam, 1998]

M.S. Tam, R. Craciun, D.J. Miller, J.E. Jackson, *Reaction and Kinetic studies of lactic acid conversion over alkali-metal salts*, Ind. Eng. Chem. Res. **1998**, Vol. 37.

[Emerson, 1982]

R.R. Emerson, M. C. Flickinger, G. T. Tsao, *Kinetics of Dehydration of Aqueous 2,3-Butanediol to Methyl Ethyl Ketone*, Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1982**, Vol. 21.

[Uematsu, 1980]

M. Uematsu, E.U. Franck, *Static Dielectric Constant of Water and Steam*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1980** Vol. 9.

[VDI, 1997]

Autorenkollektiv VDI-Wärmeatlas, *Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1997**.

[Vogel, 2004]

G. H. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie, Grundlagen verfahrenstechnischer Anlagen*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.

[Weingärtner, 2005]

H. Weingärtner, E. U. Franck, *Überkritisches Wasser als Lösungsmittel*, Angewandte Chemie, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.

[Wellig, 2003]

B. Wellig, *Transpiring Wall Reactor for Supercritical Water Oxidation*, Doctoral Thesis, ETH Zürich, Switzerland, **2003**.

[Werle, 2008]

P. Werle, M. Morawietz, S. Lundmark, K. Sörensen, E. Karvinen, J. Lehtonen, *Ullmann's Encyclopedia: Alcohols, Polyhydric*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.

[Yasuhiro, 1998]

U. Yasuhiro et al., *Effects of Pressure on the Static Relative Permittivities of 2-Methyl-1-Alkanols at 298,15 K*, Journal Of Chemical & Engineering Data, **1998**, Vol. 43, No. 5.