UNTERSUCHUNGEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON ALKOHOLEN SOWIE ZUR PARTIALOXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN IN ÜBERKRITISCHEM WASSER

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte
Dissertation
vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Thomas Richter
aus Rüdesheim

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H.J. Lindner
Tag der Einreichung:	19.12.2001
Tag der mündlichen Prüfung:	11.02.2002

Darmstadt 2002
D 17

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1998 bis Dezember 2001 am Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr.-Ing. H. Vogel, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte. Seine Diskussionsbereitschaft und sein Interesse waren bei der Durchführung der Arbeit stets förderlich.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises, besonders Herrn Dipl.-Ing. Joachim Hirth, Herrn Dipl.-Ing. Matthias Jung, Herrn Dipl.-Ing. Wolfgang Henk sowie Herrn Dr.-Ing. Dirk Bröll und Herrn Dr.-Ing. Alexander Krämer danke ich für ihre Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft in fachlichen und in weniger fachlichen Dingen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Dipl.-Ing. Simone Hain, die die Messungen zur Partialoxidation von *m*-Xylol sowie die Präparation der Katalysatoren für mich durchführte und die mir in allen Lagen immer helfend zur Seite stand.

Danke auch an Herrn Dipl.-Ing. Ralf Loschek für die Vermessung der Phasengleichgewichte.

Bei den Mitarbeitern der Institutswerkstätten und besonders bei den Herren R. Wendel und H. Jung möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die prompte Erledigung meiner Aufträge bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die finanzielle Unterstützung und bei der BASF AG Ludwigshafen für die Bereitstellung von Chemikalien und Geräten.

Teile dieser Arbeit wurden bereits vorgetragen, veröffentlicht oder als Patent eingereicht:

T. Richter,
Anorganische Materialien unter dem Einfluss von Reaktanten in überkritischen wässrigen Lösungen,
Vortrag anlässlich des dritten Kolloquiums des DFG Schwerpunktprogramms „Überkritische Fluide als Lösungs- und Reaktionsmittel“ 1999 in Siegen.

T. Richter,
The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Sub- and Supercritical Water,
Vortrag anlässlich des International Meeting of the GVC-Fachausschuß Hochdruckverfahrenstechnik on High Pressure Chemical Engineering 1999 in Karlsruhe.

T. Richter,
The Partial Oxidation of tert-*Butanol in Supercritical Water,*
Posterbeitrag anlässlich des 3rd European Congress of Chemical Engineering 2001 in Nürnberg.

T. Richter,
Chemische Reaktionen unter dem Einfluss von anorganischen Materialien in überkritischen wässrigen Lösungen,
Vortrag anlässlich des fünften Kolloquiums des DFG Schwerpunktprogramms "Überkritische Fluide als Lösungs- und Reaktionsmittel" 2001 in Berlin.

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner,
Chemie in überkritischem Wasser,
Angew. Chem. 111, **1999**, 3180-3196.

D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner
Chemistry in Supercritical Water,
Angew. Chem. Int. Ed. 38, **1999**, 2998-3014.

T. Richter, H. Vogel,
The dehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran in sub- and supercritical water,
Proceedings of the International Meeting of the GVC-Fachausschuß Hochdruckverfahrenstechnik on High Pressure Chemical Engineering, **1999**, 115-117.

T. Richter, H. Vogel,
The dehydration of 1,4-butanediol to tetrahydrofuran in sub- and supercritical water,
Wiss. Ber. FZKA 6271 High pressure chemical engineering, **1999**, 119-121.

T. Richter, H. Vogel,
Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in überkritischem Wasser,
Max-Buchner-Forschungsberichte, **1999**, 198-202.

T. Richter, H. Vogel,
Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran in überkritischem Wasser,
Chem. Ing. Tech. 73, Nr. 1+2, **2001**, 90-93.

T. Richter, H. Vogel,
The Dehydration of 1,4-Butanediol to Tetrahydrofuran in Supercritical Water,
Chem. Eng. Technol. 24, **2001,** 340-343.

T. Richter, H. Vogel,
The Partial Oxidation of tert-*Butanol in Supercritical water,*
Proceedings of the ECCE 2001, **2001**, on CD-ROM.

T. Richter, H. Vogel,
Die Partialoxidation von Cyclohexan in überkritischem Wasser,
Chem. Ing. Tech. 73 Nr. 9, **2001**, 1165-1168.

T. Richter, H. Vogel,
The Partial Oxidation of Cyclohexane in Supercritical Water,
Chem. Eng. Technol., **2001**, im Druck.

T. Richter, H. Vogel,
The dehydration of tert-*butanol and the following partial oxidation of the formed isobutene in sub- and supercritical water,*
J. Supercrit. Fluids, **2001**, submitted for publication.

T. Richter, H. Vogel, R. Böhling,
Verfahren zur Herstellung von aromatischen Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe,
Patenteinreichung in Kooperation mit der BASF AG, NAE 250/01/Wa, Prioritätsdatum 20.06.**2001**.

Zusammenfassung

Im Rahmen der Abschätzung des Synthesepotenzials in und mit überkritischem Wasser wurden in dieser Arbeit Dehydratisierungen und Partialoxidationen in überkritischem Wasser untersucht. Bei diesen Reaktionen kommen zwei wichtige Vorteile des überkritischen Wassers zum Tragen. Zum einen die sauren bzw. basischen Eigenschaften des nahkritischen Wassers (Katalyse von Dehydratisierungen), zum anderen die Möglichkeit, Oxigenate durch Ausbildung einer Hydrathülle vor Weiterreaktion zu schützen. Es wurden Reaktionen ausgewählt, an denen ein wirtschaftliches Interesse besteht und / oder die hinsichtlich Umsatz und Selektivität bzgl. der Wunschprodukte noch unbefriedigend sind. Dies waren im Einzelnen:

1. Dehydratisierungen:
   - die **Dehydratisierung von 1,4-Butandiol** (ohne Zusatz sowie unter dem Einfluss von Essigsäure und Natriumsulfat)
   - die **Dehydratisierung von *tert*-Butanol** (ohne Zusatz).

2. Partialoxidationen:
   - die **Partialoxidation von Cyclohexan** als Beispiel für einen gesättigten Kohlenwasserstoff (ohne Zusatz sowie unter dem Einfluss von Kupfer, Silber und Platin),
   - die **Partialoxidation von *i*-Buten** als Beispiel für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (ohne Zusatz sowie unter dem Einfluss von Platin und Natriumsulfat),
   - die **Partialoxidation von Benzol** als Beispiel für einen aromatischen Kohlenwasserstoff (ohne Zusatz sowie unter dem Einfluss von Essigsäure, Natronlauge und Natriumsulfat) und
   - die **Partialoxidation von *m*-Xylol** als Beispiel für einen aromatisch / gesättigten Kohlenwasserstoff (ohne Zusatz).

Neben dem Umsatz-Selektivitäts-Verhalten aller Reaktionen in Abhängigkeit von den Prozessparametern wurden die Aktivierungsenergien und Aktivierungsvolumina der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bestimmt und deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen dargelegt. Die Partialoxidationen liefen größtenteils so schnell

ab, dass sie mit den vorhandenen Apparaturen nicht kinetisch verfolgt werden konnten. Ein Einfluss verschiedener Katalysatoren auf ausgesuchte Reaktionen konnte gezeigt werden. Zum Einsatz kamen Kupfer- und Silber-Vollkatalysatoren in Form von zylindrischen Pellets und Platin als geträgerter Katalysator auf Alumina, ebenfalls als zylindrische Pellets.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen wurde eine kontinuierlich arbeitende **Versuchsanlage** aufgebaut, die Reaktionen von unter Normalbedingungen flüssigen und gasförmigen Stoffen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 45 MPa und Temperaturen bis 450 °C erlaubt. Herzstück dieser Versuchsanlage ist ein austauschbarer Strömungsrohrreaktor, der je nach Größe Verweilzeiten bis in den unteren Sekundenbereich zulässt. Die Analyse der flüssigen Reaktionsprodukte erfolgte mittels GC-MS, GC-FID und HPLC. Gasförmige Produkte wurden zum Teil online mittels eines Infrarot-Absorptionsmessgerätes und eines Sauerstoffsensors oder mittels GC-FID analysiert. Für die direkte Aufgabe der anfallenden wässrigen Proben in den Injektor wurden die Gaschromatographen mit einer speziellen Probenaufgabetechnik mit Vorverdampfungssystem ausgestattet.

Parallel zu den kinetischen Untersuchungen wurden in einer **Hochdrucksichtzelle** die Phasenübergänge binärer wässriger Mischungen der Edukte und Produkte unter den Reaktionsbedingungen sowie deren Dichten untersucht. Dadurch konnte gezeigt werden, dass bei den gewählten Reaktionsbedingungen jederzeit eine homogene Reaktionsmischung vorlag, so dass Stofftransportlimitierungen an der Phasengrenze zwischen Gas und Flüssigkeit nicht auftreten konnten.

1,4-Butandiol dehydratisiert in überkritischem Wasser selektiv zu Tetrahydrofuran. Der Umsatz der Reaktion hängt stark von den eingestellten Reaktionsbedingungen ab, da Wasser nur im nahkritischen Bereich (350 bis 380 °C) aufgrund des erniedrigten pK_W-Wertes als saurer bzw. basischer Katalysator fungieren kann (pK_W(350 °C, 25 MPa) = 12,2; pK_W(400 °C, 25 MPa) = 21,0). Ein Zusatz von Essigsäure und die damit verbundene Erhöhung der Protonenkonzentration bewirkt einen deutlichen Umsatzanstieg bei allen untersuchten Temperaturen. Ebenso günstig wirkt sich ein Zusatz von Natriumsulfat auf den Umsatz aus. Die Reaktionsordnung bezüglich 1,4-Butandiol liegt bei eins. Dies steht im Einklang zum aus der Literatur bekannten

Mechanismus.[81] Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 77 bis 116 kJ mol^{-1}. Mit erhöhtem Druck steigt die Aktivierungsenergie an. Auch diese Werte stimmen gut mit Literaturwerten im Bereich von 90 bis 123 °C überein.[81]

Die Dehydratisierung von ***tert*-Butanol** in überkritischem Wasser verläuft analog zur Dehydratisierung in „heißem Wasser“ selektiv zum *i*-Buten.[88] Das Gleichgewicht wird sehr schnell erreicht (< 10 s) und zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol. Das Umsatzmaximum liegt auch hier bei 380 °C.

Die anschließende Oxidation des entstandenen ***i*-Butens** erfolgt selektiv am C_1-Atom und führt zu *i*-Butyraldehyd als Hauptprodukt. Nebenprodukte dieser Oxidation sind *i*-Butanol, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan. Weiterhin wurden Spuren an Propan, Propylen und *i*-Buttersäure nachgewiesen. Oxidationsprodukte, die auf eine Oxidation des C_3-Atoms hindeuten wie Methacrolein oder Methacrylsäure wurden nicht gefunden. *I*-Butanol sowie *i*-Buttersäure wurden jeweils unter oxidativen Bedingungen separat untersucht. Hauptprodukt der Partialoxidation von *i*-Butanol ist *i*-Butyraldehyd. *I*-Buttersäure wird hauptsächlich zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid abgebaut. Ausgehend von diesen Beobachtungen kann das in Abb. 0-1 dargestellte Reaktionsschema angenommen werden.

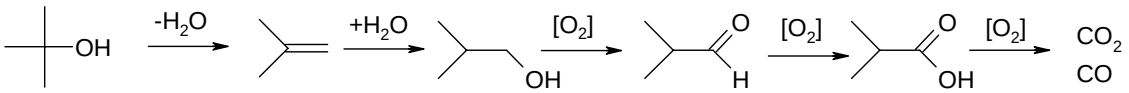


Abb. 0-1 Möglicher Reaktionsweg der Oxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten in SCW.

Die Oxidation verläuft sehr schnell, so dass mit der vorhandenen Apparatur die Kinetik nicht verfolgt werden konnte. Platin katalysiert die Totaloxidation des Eduktes zu Kohlendioxid. Unter dem Einfluss der Platinpellets wurde *i*-Butan als Produkt nachgewiesen. *I*-Butan wurde ohne Platin bei keinem Versuch detektiert. Da bei allen Versuchen Wasserstoff qualitativ nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass *i*-Buten unter dem Einfluss von Platin teilweise zu *i*-Butan hydriert wird.

Cyclohexan kann in überkritischem Wasser ohne Zugabe eines Katalysators zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen umgesetzt werden. Da die Reaktion außerordentlich schnell ist, konnten keine kinetischen Messungen durchgeführt werden.

Es konnten eine Vielzahl von Produkten nachgewiesen werden (Abb. 0-2). Dies spricht für einen Radikalmechanismus, der auch unter konventionellen Bedingungen abläuft. Die Wertprodukte Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen entstehen mit einer Gesamtselektivität von ca. 30 % bei einem Cyclohexanumsatz von ca. 10 % (Sauerstoffumsatz: 100 %). Im Gegensatz zur Flüssigphasenoxidation spielt die Oxidation zu Adipinsäure nur eine untergeordnete Rolle und es werden hauptsächlich Monocarbonsäuren, in erster Linie Ameisensäure, gebildet.

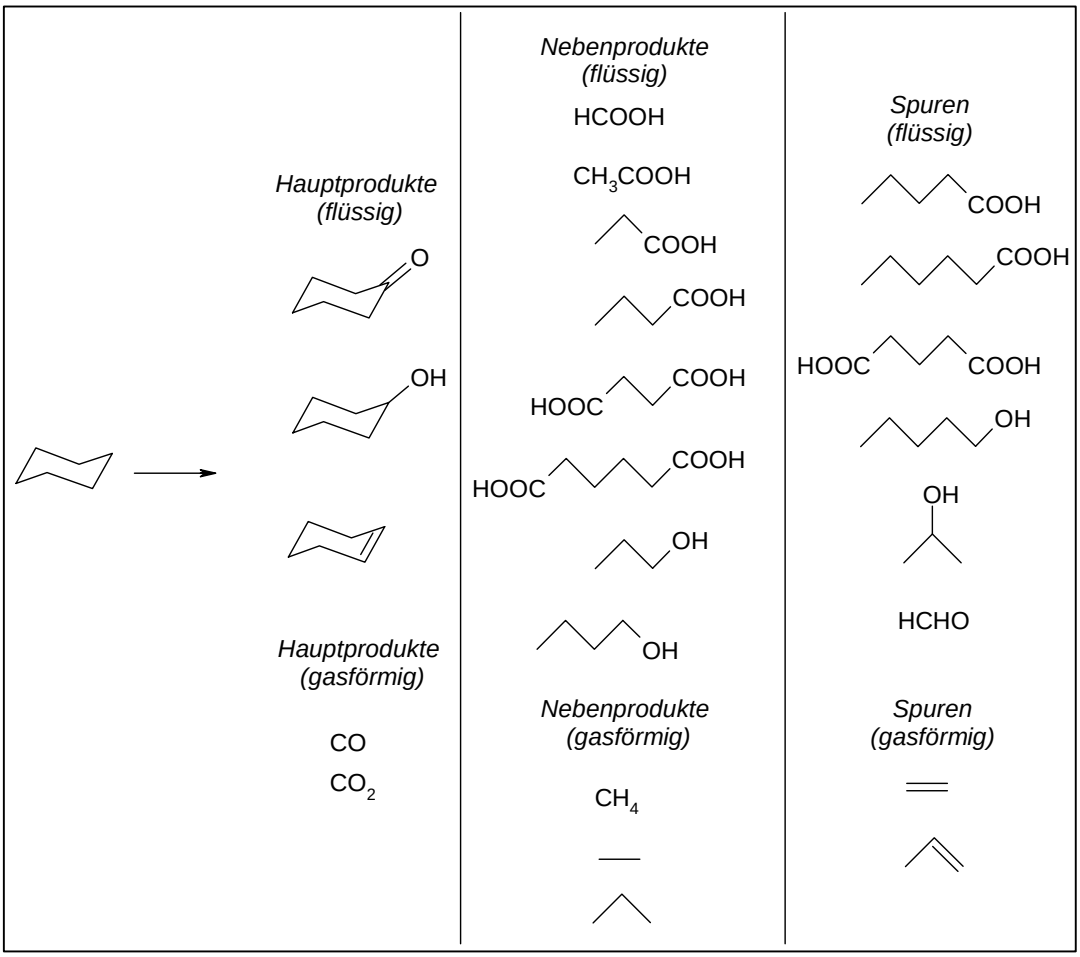


Abb. 0-2 Produktspektrum der Oxidation von Cyclohexan in SCW.

Im überkritischen Bereich und dort besonders bei längeren Verweilzeiten konnten nur noch Spuren an Ameisensäure detektiert werden. Dies liegt an der Unbeständigkeit der Ameisensäure in überkritischem Wasser, die separat untersucht wurde. Cyclohexanol dehydratisiert in überkritischem Wasser zu Cyclohexen. *Crittendon* fand, dass Cyclohexanol nur in Anwesenheit einer Säure in überkritischem Wasser nach einem E2-Mechanismus bevorzugt zum Alken dehydratisiert wird.[100] Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Dehydratisierung auch ohne den Einfluss einer Säure nachgewiesen werden.

Silber und Platin katalysieren die Totaloxidation des Cyclohexans. Kupfer verhält sich inert. Somit zeigten alle untersuchten Katalysatoren keine Verbesserung der Ausbeute an Wertprodukten.

Benzol kann mit Hilfe von überkritischem Wasser mit molekularem Sauerstoff ohne Hilfe eines Katalysators direkt zu Phenol oxidiert werden. Phenol wurde neben Kohlendioxid als Hauptprodukt identifiziert. Der Umsatz an Benzol ist allerdings mit etwa 3 % sehr gering, so dass eine technische Realisierung dieser Reaktion ohne eine Umsatzsteigerung nicht sinnvoll erscheint. Mit längerer Verweilzeit nimmt die Selektivität bzgl. Phenol deutlich ab. Die Totaloxidation tritt in den Vordergrund. Noch kürzere Verweilzeiten könnten die Phenolselektivität stark erhöhen, allerdings sinkt dadurch der Benzolumsatz. Hoher Druck und niedrige Temperatur wirken der Totaloxidation des Benzols entgegen. Ein Zusatz von Säure, Lauge oder Salz hat die Ausbeute an Phenol nicht verbessert. Kohlenmonoxid wurde unter dem Einfluss der Lauge nur noch in sehr geringen Anteilen gefunden. Es reagiert mit der eingesetzten Natronlauge zu Natriumformiat.

Im Gegensatz zu Arbeiten von Holliday et al.,[120] die keine Reaktion von ***m*-Xylol** mit Sauerstoff in nahkritischem Wasser ohne Katalysatorzusatz beobachteten, konnte innerhalb dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Oxidation von *m*-Xylol sowohl im nah- als auch im überkritischen Wasser unkatalysiert abläuft. Auch diese Reaktion erfolgt sehr schnell. Der Umsatz an *m*-Xylol lag bei 60 bis 70 %, der Umsatz an Sauerstoff war auch bei den kürzesten Verweilzeiten (~ 10 s) quantitativ. Eine kinetische Auswertung war aus diesen Gründen nicht möglich. Hauptprodukte der Partialoxidation sind *m*-Toluylaldehyd mit Selektivitäten bis zu 55 % und *m*-Toluylsäure mit Selektivitäten bis zu 20 %. Wie aus dem Amoco-Verfahren bekannt, sind dies stabile Zwischenprodukte, die ohne katalytische Aktivierung nicht weiter oxidiert werden. Isophthalsäure konnte in geringen Mengen nachgewiesen werden. Als Nebenprodukt wurde Isophthalaldehyd identifiziert. Des Weiteren entstehen die Abbauprodukte Benzoesäure, Toluol, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Ausgehend von den oben genannten Ergebnissen, wird der in Abb. 0-3 dargestellte Reaktionsweg vorgeschlagen.

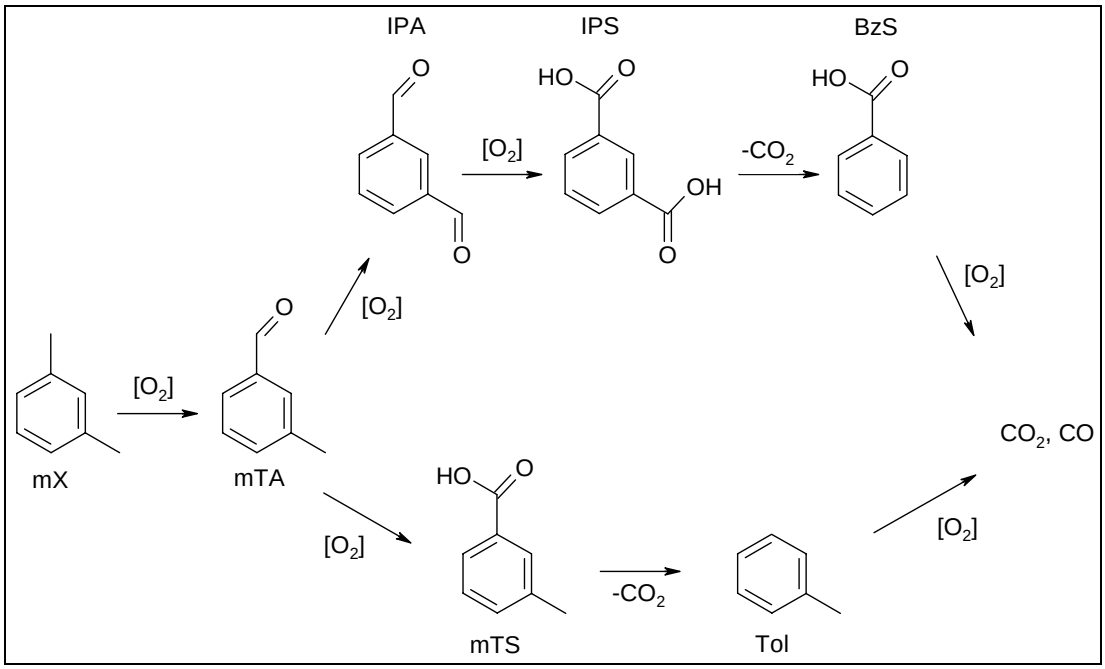


Abb. 0-3 Möglicher Reaktionsweg der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW.

Durch die Untersuchungen in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Dehydratisierungen und Partialoxidationen in überkritischem Wasser bereits ohne die Verwendung von Katalysatoren mit vergleichsweise hohen Ausbeuten ablaufen. Die eingesetzten Katalysatoren zur Partialoxidation können die Selektivität bezüglich der gewünschten Produkte jedoch nicht erhöhen sondern begünstigen meist die Totaloxidation. Es muss eine Aufgabe zukünftiger Forschungen sein, geeignete Katalysatoren zu entwickeln.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

2 AUFGABENSTELLUNG 3

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN 5

3.1 DER ÜBERKRITISCHE ZUSTAND 5

3.2 ÜBERKRITISCHES WASSER 8

3.2.1 Die Struktur des Wassers 8

3.2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser 11

3.2.2.1 Allgemeines 11

3.2.2.2 Die Dichte 12

3.2.2.3 Die Dissoziationskonstante 13

3.2.2.4 Der Diffusionskoeffizient 14

3.2.2.5 Die dynamische Viskosität 15

3.2.2.6 Die (relative) Dielektrizitätskonstante 16

3.2.3 Zusammenfassung 17

3.3 KINETISCHE GRUNDLAGEN 19

3.3.1 Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit 19

3.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 20

3.3.3 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit 21

3.3.4 Die Ermittlung der Reaktionsordnung 24

3.3.5 Die Kinetik von Folge- und Parallelreaktionen 26

3.4 VERWEILZEITVERHALTEN EINES STRÖMUNGSROHRES 29

3.4.1 Allgemeines 29

3.4.2 Verweilzeitverhalten realer Strömungsrohre 30

3.4.3 Strömungszustand eines Fluids 33

3.5 HETEROGENE KATALYSE 34

3.5.1 Grundlagen 34

3.5.2 Katalysatorcharakterisierung 36

3.5.3 Heterogene Katalyse in überkritischem Wasser 38

3.6 STAND DER FORSCHUNG UND TECHNISCHE VERFAHREN 40

3.6.1 Die Dehydratisierung von Alkoholen in überkritischem Wasser 40

3.6.1.1 Allgemeines 40

3.6.1.2 Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran 41

3.6.1.3 Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol zu *i*-Buten 43
3.6.2 Die Partialoxidation von i-*Buten 44*
3.6.3 Die Partialoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/ol 45
3.6.4 Die Partialoxidation von Benzol zu Phenol 48
3.6.5 Die Partialoxidation von m-*Xylol 50*

4 EXPERIMENTELLER TEIL 53

4.1 VERSUCHSANLAGE 53
4.2 VERWEILZEITVERHALTEN DES REAKTORS 56
4.3 SICHTZELLE - PHASENGLEICHGEWICHTSAPPARATUR 60
4.4 ALLGEMEINE VORGEHENSWEISE BEI DEN VERSUCHEN 63
4.5 ANALYSENMETHODEN 64
4.5.1 Flüssigphasenanalytik 64
4.5.1.1 GC-MS 64
4.5.1.2 GC-FID 67
4.5.1.3 HPLC 68
4.5.1.4 Titrationen 69
4.5.2 Gasphasenanalytik 69
4.5.2.1 IR-Spekroskopie & elektrochemische und magnetomechanische Sauerstoffanalyse 69
4.5.2.2 GC-FID 70

5 ERGEBNISSE 71

5.1 DIE DEHYDRATISIERUNG VON 1,4-BUTANDIOL 71
5.1.1 Allgemeines & Voruntersuchungen 71
5.1.2 Einfluss der Temperatur auf den Umsatz 72
5.1.3 Einfluss des Druckes auf den Umsatz 73
5.1.4 Einfluss der Protonenkonzentration auf den Umsatz 74
5.1.5 Einfluss eines Salzes auf den Umsatz 76
5.1.6 Einfluss der Anfangskonzentration auf den Umsatz 77
5.1.7 Bestimmung der Reaktionsordnung 78
5.1.8 Geschwindigkeitskonstanten 79
5.1.9 Aktivierungsenergien 81
5.1.10 Aktivierungsvolumina 81
5.2 DIE OXIDATION VON CYCLOHEXAN 82

5.2.1 Allgemeines & Voruntersuchungen 82
5.2.2 Konzentration-Zeit-Kurven 84
5.2.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten 85
5.2.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten 86
5.2.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten 88
5.2.6 Einfluss von Metallen auf die Selektivitäten 88
5.3 DIE DEHYDRATISIERUNG VON *TERT*-BUTANOL 90
5.3.1 Allgemeines 90
5.3.2 Einfluss der Temperatur auf den Umsatz 90
5.4 DIE PARTIALOXIDATION VON *TERT*-BUTANOL BZW. VON *I*-BUTEN 92
5.4.1 Allgemeines 92
5.4.2 Konzentration-Zeit-Kurven 93
5.4.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten 94
5.4.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten 96
5.4.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten 97
5.4.6 Einfluss von Platin auf die Selektivitäten 98
5.4.7 Einfluss eines Salzes auf die Selektivitäten 99
5.5 DIE OXIDATION VON BENZOL 100
5.5.1 Allgemeines 100
5.5.2 Konzentration-Zeit-Kurven 101
5.5.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten 102
5.5.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten 103
5.5.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten 104
5.5.6 Einfluss von verschiedenen Zusätzen auf die Selektivitäten 105
5.6 DIE OXIDATION VON *M*-XYLOL 106
5.6.1 Allgemeines 106
5.6.2 Konzentration-Zeit-Kurven 107
5.6.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten 108
5.6.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten 109
5.6.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten 110

6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE 111

6.1 DIE DEHYDRATISIERUNG VON 1,4-BUTANDIOL 111
6.2 DIE OXIDATION VON CYCLOHEXAN 118
6.3 DIE DEHYDRATISIERUNG VON *TERT*-BUTANOL 121

6.4 DIE PARTIALOXIDATION VON *TERT*-BUTANOL BZW. VON *I*-BUTEN 123
6.5 DIE OXIDATION VON BENZOL 126
6.6 DIE OXIDATION VON *M*-XYLOL 127

7 AUSBLICK 129

8 LITERATURVERZEICHNIS 132

9 ANHANG 141

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen	
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AcOH	Essigsäure
AD	Außendurchmesser
BASF	Badische Anilin und Soda Fabriken
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Verfahren)
BTD	1,4-Butandiol
BzS	Benzoesäure
EtOH	Ethanol
GAS	Gas-anti-solvent
GC-FID	Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatograph mit Massenspektrometer
HPLC	High performance liquid chromatography
ID	Innendurchmesser
IPA	Isophthalaldehyd
IPS	Isophthalsäure
IR	Infrarot
jato	Jahrestonnen
kRK	kontinuierlicher Rührkessel
MAGNOS	Magnetomechanischer Sauerstoffanalysator
mTA	m-Toluylaldehyd
mTS	m-Toluylsäure
MV	Magnetventil
mX	m-Xylol
NV	Nadelventil
ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RESS	Rapid expansion of supercritical solutions
RKK	Rührkesselkaskade
SCF	Supercritical fluid
SCW	Supercritical water
SCWO	Supercritical water oxidation
SFC	Supercritical fluid chromatography
SR	Strömungsrohr
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Toluol
URAS	Ultrarot-Absorptionsspektrometer
UV-VIS	Ultravioletter bis sichtbarer Wellenlängenbereich

Lateinische Formelzeichen		Dimension
A	Ausbeute	% (mol mol^{-1})
a	effektiver hydrodynamischer Radius	m
A	Fläche	m^2
Bo	Bodenstein-Zahl	-
c	molare Konzentration	mol L^{-1}
C	Konstante	-
D	Selbstdiffusionskoeffizient	m^2 s^{-1}
d	Durchmesser	m
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient	m^2 s^{-1}
E_a	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
$\Delta G^{\neq}$	freie Aktivierungsenthalpie	kJ mol^{-1}
h	Plancksche Konstante	$6{,}62618 \cdot 10^{-34}$ J s
$H(t)$	Verweilzeit-Summenfunktion	-
$h(t)$	Verweilzeitspektrum	s^{-1}
k	Geschwindigkeitskonstante	(verschieden)
k_0	Stoß- oder Frequenzfaktor	(verschieden)
k_B	Boltzmann-Konstante	$1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}
K_S	Dissoziationskonstante	(verschieden)
K_W	Ionenprodukt des Wassers	mol^2 L^{-2}
L	Länge	m
M	Molare Masse	g mol^{-1}
m; $\dot{m}$	Masse; Massenstrom	g; g min^{-1}
n; $\dot{n}$	Stoffmenge; Stoffmengenstrom	mol; mol min^{-1}
N_A	Avogadro-Konstante	$6{,}02205 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}
p	Druck	Pa
q	Kesselzahl in einer Rührkesselkaskade	-
r	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
R	Allgemeine Gaskonstante	8,31441 J mol^{-1} K^{-1}
Re	Reynoldszahl	-
S	Selektivität	% (mol mol^{-1})
t	Zeit	s
T	Temperatur	K, °C
U	Umsatz	%
u	Geschwindigkeit	m s^{-1}
$\Delta V^{\neq}$	Aktivierungsvolumen	cm^3 mol^{-1}
V; $\dot{V}$	Volumen; Volumenstrom	m^3; m^3 min^{-1}
V_R	Reaktorvolumen	m^3
w	Massenanteil	% (g g^{-1})
x	Stoffmengenanteil	% (mol mol^{-1})

Griechische Formelzeichen		Dimension
ρ	Dichte	g cm^{-3}
η	Dynamische Viskosität	Pa s
λ	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	mW m^{-1} K^{-1}
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ν	Kinematische Viskosität	m^2 s^{-1}
τ	mittlere Verweilzeit	s
ε_r	Relative statische Dielektrizitätskonstante	-

Indices	
0 (Null)	Kennzeichnung des Ausgangszustandes
A	Kennzeichnung der Komponente A
ad	adsorbiert
i	Kennzeichnung der Komponente i
k	kritisch
max	maximal
R	reaktionsspezifisch
S	solvensspezifisch
t	bezüglich der Zeit
V	bezüglich des Volumens
z	bezüglich der Richtung z

1 Einleitung

Im Jahre 1821 entdeckte *Baron Charles Cagniard de la Tour* eine Temperatur oberhalb der die Phasengrenze (flüssig / gasförmig) einer Substanz verschwindet. Er nannte diese Temperatur die kritische Temperatur einer Substanz.[1] Die nähere Erforschung überkritischer Fluide und deren technischer Einsatz erfolgte erst ab Mitte des 20. Jahrhunderts. Die ersten Anwendungen waren Extraktionsverfahren mit überkritischem Kohlendioxid wie beispielsweise Koffein-, Nikotin- oder Hopfenextraktion.[2, 3, 4] Mittlerweile werden überkritische Fluide auch für chemische und biochemische Reaktionen[5, 6] sowie zur Erzeugung von Mikropartikeln (RESS-Prozess, *R*apid *E*xpansion of *S*upercritical *S*olution oder GAS-Prozess, *G*as-*A*nti-*S*olvent)[7, 8] und zur Chromatographie (*S*upercritical *F*luid *C*hromatography, SFC)[9] immer häufiger eingesetzt. Eine gute Übersicht über Anwendungsgebiete überkritischer Fluide geben *Marr* und *Gamse*.[10] Wasser als überkritisches Reaktionsmedium hat erst in den letzten zehn Jahren das Interesse der Forschung und der Industrie auf sich gezogen.

Wasser ist in vieler Hinsicht ein optimales Lösungsmittel, Reaktionspartner und / oder Katalysator. Es ist billig, nicht toxisch, weder brennbar noch explosiv und umweltverträglich. Die Reaktionsträgheit, die Wasser gegenüber organischen Substanzen unter normalen Bedingungen aufweist, verschwindet bei Temperaturerhöhung teilweise oder ganz. Ein wesentlicher Vorteil der Chemie in überkritischem Wasser ist die Möglichkeit, ohne Lösungsmittelwechsel die Eigenschaften des Reaktionsmediums Wasser allein durch Druck- und Temperaturänderungen in weiten Bereichen einzustellen und die Reaktion so zu optimieren bzw. bestimmte Reaktionen erst zu ermöglichen.

Das Interesse an überkritischem Wasser als Reaktionsmedium lag in erster Linie im Bereich Abfallentsorgung bzw. Abwasserreinigung, was auf neue Zielvorgaben zurückzuführen war. So entstanden Pilotanlagen zur überkritischen Nassoxidation (*S*uper*c*ritical *W*ater *O*xidation, SCWO) organisch belasteter Abwässer der Pharma- und Petrochemie.[11, 12, 13] Diesen Verfahren standen hohe Anforderungen an das Reaktormaterial entgegen, da nah- und überkritisches Wasser (*S*uper*c*ritical *W*ater, SCW) gerade in Anwesenheit von Sauerstoff oder Halogenen stark korrosiv wirkt.[14] Mit Hilfe neuerer Verfahren wie dem SUWOX-Verfahren (*Su*perkritische *W*asser

*Ox*idation) konnte der Korrosionsproblematik durch verfahrenstechnische Verbesserungen entgegengesteuert werden.[15]

Viele unpolare organische Stoffe wie z. B. Xylol oder Cyclohexan und Gase wie Sauerstoff sind in überkritischem Wasser vollständig löslich, so dass bei Reaktionen Stofftransportlimitierungen durch Phasengrenzen entfallen. Aufgrund des relativ hohen Ionenproduktes K_w von Wasser im nahkritischen Bereich (pK_w(350 °C, 25 MPa) = 12,2) können sauer- oder basenkatalysierte Reaktionen wie z. B. Dehydratisierungen ohne Säure/Base-Zusatz ablaufen. Weiterhin ist überkritisches Wasser ein geeignetes Medium für die Partialoxidation von Alkanen zu Oxigenaten, da die polaren Zwischenprodukte stabilisiert und so vor Weiteroxidation geschützt werden.[16]

Aufgrund fehlender physikochemischer Daten wie etwa Dichten oder Phasengrenzkurven der zu untersuchenden Systeme unter den Bedingungen des überkritischen Wassers und fehlender Stabilitäts- bzw. Korrosionsdaten potenzieller Katalysatoren oder Reaktormaterialien darf die Erforschung neuer Reaktionswege nicht nur auf kinetische Messungen beschränkt bleiben.

Da Dehydratisierungen und Partialoxidationen in überkritischem Wasser ein großes Potenzial zugetraut wird, wurden diese Reaktionsklassen im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Es wurden Reaktionen ausgewählt, an denen ein wirtschaftliches Interesse besteht und / oder die hinsichtlich Umsatz und Selektivität bzgl. der Wunschprodukte noch unbefriedigend sind. Dies sind im Einzelnen:

- Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol (Zielprodukt: Tetrahydrofuran),
- die Dehydratisierung von *tert*-Butanol (Zielprodukt: *i*-Buten),
- die Partialoxidation von Cyclohexan als Beispiel für einen gesättigten Kohlenwasserstoff (Zielprodukte: Cyclohexanol und Cyclohexanon),
- die Partialoxidation von *i*-Buten als Beispiel für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff,
- die Partialoxidation von Benzol als Beispiel für einen aromatischen Kohlenwasserstoff (Zielprodukt: Phenol) und
- die Partialoxidation von *m*-Xylol als Beispiel für einen aromatisch / gesättigten Kohlenwasserstoff (Zielprodukt: Isophthalsäure).

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten zuerst die Produktspektren ausgesuchter Dehydratisierungs- und Oxidationsreaktionen als Funktion der Prozessparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit herausgearbeitet werden. Anschließend sollten kinetische Messungen zu diesen Reaktionen durchgeführt werden. Es sollten sowohl Druck- und Temperatureinflüsse als auch Einflüsse von Säuren-, Laugen- oder Salzzusätzen untersucht werden. Weiterhin sollte der Einfluss verschiedener Metalle (geträgert und ungeträgert) auf das Umsatz / Selektivitätsverhalten geprüft werden.

Zur Durchführung dieser Untersuchungen ist es erforderlich, eine Versuchsapparatur aufzubauen, die es ermöglicht, die Bedingungen des überkritischen Wassers (T_k = 374 °C, p_k = 22,1 MPa) einzustellen. Geeignete Probenentnahmestellen für Gas- und Flüssigkeitsproben müssen ebenso vorhanden sein wie ein anschließendes, auf die jeweilige Reaktion abgestimmtes Analysensystem. Dazu müssen passende Analysensysteme aufgebaut bzw. vorhandene modifiziert werden. Da zur Auswertung der kinetischen Daten Dichten der Reaktionssysteme benötigt werden, müssen diese vorher in einer geeigneten Apparatur bestimmt werden. Außerdem müssen potenzielle Katalysatormaterialien für den Einsatz im gewählten Reaktor präpariert werden.

Die folgende Gliederung gibt eine Übersicht über die zu untersuchenden Reaktionssysteme:

- **Dehydratisierungen:**
  1. *Dehydratisierung von 1,4-Butandiol*

     Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran wird großtechnisch unter Säurezusatz durchgeführt, welcher mit Einsatz von SCW als Reaktionsmedium vermieden werden soll.
  2. *Dehydratisierung von* tert-*Butanol*

     Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol zu *i*-Buten wird untersucht, um vorhandene Literaturdaten über den Bereich „heißes Wasser“ auf den überkritischen Bereich zu erweitern. Das gewonnene *i*-Buten soll im nächsten Schritt oxidiert werden.

- **Partialoxidationen:**
  1. *Partialoxidation von Cyclohexan (gesättigter Kohlenwasserstoff)*

     Die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol/on ist eine wirtschaftlich bedeutende Reaktion in der Reaktionskette zu Nylon bzw. Perlon, die allerdings bzgl. Selektivitäts-/Umsatzverhalten sehr unbefriedigend ist.
  2. *Partialoxidation von* i-*Buten (ungesättigter Kohlenwasserstoff)*

     Im Rahmen dieser Arbeit soll die Frage geklärt werden, welche Produkte bei der Partialoxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten in SCW entstehen bzw. welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird.
  3. *Partialoxidation von Benzol (aromatischer Kohlenwasserstoff)*

     Die direkte Oxidation von Benzol zu Phenol stellt eine ökonomisch sehr reizvolle Reaktion dar. Überkritisches Wasser könnte eine stabilisierende Wirkung auf das Phenol ausüben und so vor Weiteroxidation schützen.
  4. *Partialoxidation von* m-*Xylol (aromatisch / gesättigter Kohlenwasserstoff)*

     Bei der Darstellung von Isophthalsäure durch Partialoxidation von *m*-Xylol erhofft man sich ebenfalls eine stabilisierende Wirkung des Wassers.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Der überkritische Zustand

Ein Reinstoff befindet sich per Definition im überkritischen Zustand, wenn dessen kritische Parameter Druck und Temperatur überschritten werden. Im *p*-*T*-Diagramm eines Reinstoffes endet die Dampfdruckkurve im sogenannten kritischen Punkt. Dieser ist durch den jeweiligen kritischen Druck p_k und die jeweilige kritische Temperatur T_k gekennzeichnet (Abb. 3-1). Ab dem kritischen Punkt beginnt das sogenannte überkritische Gebiet, in dem zwischen Gas- und Flüssigphase nicht mehr unterschieden werden kann – ihre Dichten sind ab dem kritischen Punkt identisch und die Phasengrenze verschwindet. Befindet sich ein Stoff im überkritischen Zustand, so wird er als überkritisches Fluid oder englisch als *S*uper*c*ritical *F*luid (SCF) bezeichnet.

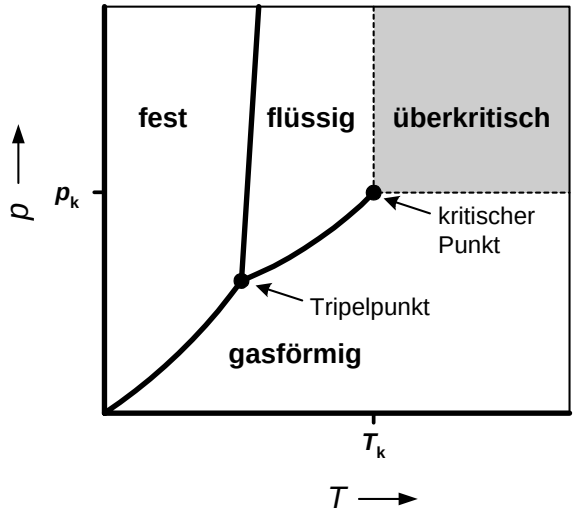


Abb. 3-1 Der überkritische Zustand im Phasendiagramm (schematisch).

Betrachtet man die Vorgänge beim Erhitzen einer Flüssigkeit in einem teilweise gefüllten und luftdicht verschlossenen Gefäß, so wird der Begriff des überkritischen Fluids besser verständlich. Bei Umgebungsbedingungen herrscht zwischen Flüssig- und Gasphase ein dynamisches Gleichgewicht. Die Flüssigkeit steht unter ihrem eigenen Dampfdruck. Dieser Zustand stellt im Phasendiagramm (Abb. 3-1) einen Punkt auf der Dampfdruckkurve dar. Wird nun die Flüssigkeit erhitzt, diffundieren unter gleichzeitigem Druckanstieg mehr Moleküle in den Dampfraum und die Dichte im Dampfraum steigt an. Gleichzeitig wird die Dichte in der Flüssigphase geringer. Dies

bedeutet im Phasendiagramm eine Bewegung auf der Dampfdruckkurve in Richtung des kritischen Punktes. Erwärmt man nun immer weiter, so gelangt man zu einem Punkt an dem die Dichten der Gas- und Flüssigphase gleich sind, dem kritischen Punkt, und die Phasengrenze verschwindet. Die kritischen Daten sind stoffspezifische Konstanten. Die meisten unpolaren Stoffe weisen kritische Drücke zwischen 2 und 5 MPa auf, während bei polaren Stoffen diese Drücke höher liegen. Tab. 3-1 gibt die kritischen Daten einiger Substanzen wieder.[17]

Tab. 3-1 Kritische Größen einiger Substanzen.[17]

Substanzname	T_k / °C	p_k / MPa	ρ_k / kg L^{-1}	V_k / cm^3 mol^{-1}
Wasserstoff	-240,2	1,29	0,031	64
Sauerstoff	-118,6	5,04	0,436	73
Methan	-82,8	4,60	0,162	99
Kohlendioxid	31,0	7,38	0,469	94
Ammoniak	132,4	11,35	0,235	73
Methanol	239,5	8,09	0,272	118
Wasser	374,2	22,12	0,315	57

Überkritische Fluide vereinen die Vorteile von Gas- und Flüssigphase, nämlich niedrige Viskosität und hohe Diffusionskoeffizienten mit hohen Teilchendichten. Die Besonderheit überkritischer Fluide liegt in der Möglichkeit ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften über einen weiten Bereich durch Variation der Dichte zu verändern, da diese Stoffeigenschaften von der Dichte abhängen. Die Dichte lässt sich in überkritischen Fluiden sehr leicht durch die Parameter Temperatur und Druck einstellen. Da auch das Lösungsvermögen im überkritischen Gebiet stark variiert werden kann, können z. B. Stoffe, die unter Normalbedingungen schlecht löslich sind, im Überkritischen sehr gut gelöst werden. Dies begründet z. B. den Einsatz überkritischer Fluide als Extraktionsmittel.[18]

Liegt ein Gemisch aus zwei (oder mehreren) Stoffen vor, werden die Phasendiagramme und somit auch die thermodynamische Beschreibung des Systems beliebig komplex, da für jeden Stoff noch ein weiterer Freiheitsgrad hinzukommt. So hat ein Phasendiagramm eines Zweistoffsystems keinen kritischen Punkt mehr, sondern eine

kritische Kurve. Diese Kurve entsteht im einfachsten Fall, indem man die kritischen Punkte jeder Zusammensetzung sowie die der reinen Substanzen verbindet. Sie kann je nach den Eigenschaften der Komponenten sehr unterschiedlich verlaufen. Ihre Lage in der *p*-*T*-Projektion wird in der Literatur dazu verwendet, die Systeme in sechs Typen nach *Van Konynenburg* und *Scott* zu klassifizieren.[19] Abb. 3-2 zeigt den einfachsten Fall eines Phasendiagramms für ein Zweistoffsystem.[20] Im gezeigten Diagramm hat der Zweiphasenbereich etwa die Form eines Flugzeugflügels. Oberhalb des „Flügels" liegt der homogene Flüssigkeitsbereich, unterhalb der homogene Gasbereich. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten sind mit C_α und C_β gekennzeichnet, die Dampfdrücke der reinen Komponenten mit A_α und A_β.

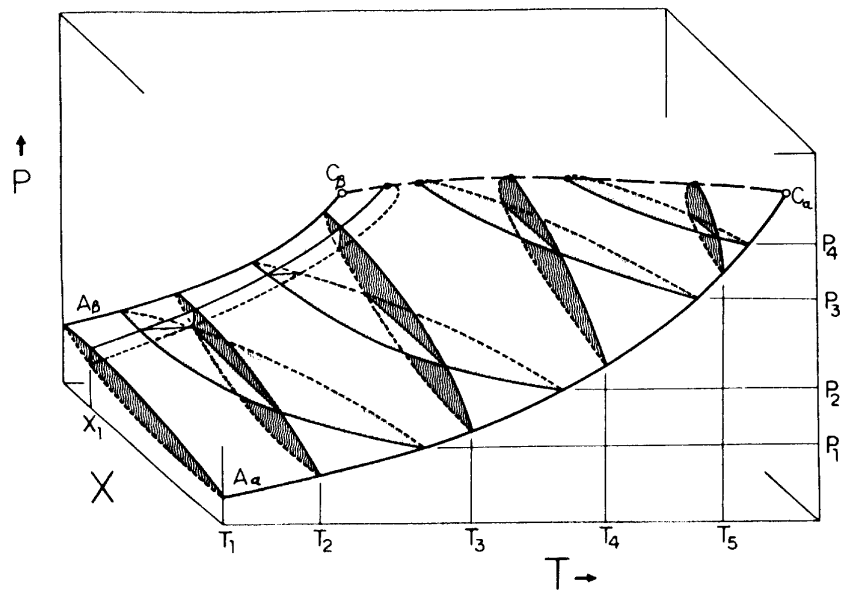


Abb. 3-2 Dampf-Flüssig-Phasendiagramm in *p*-*T*-*x*-Darstellung.[20]

Im binären System ist die Koexistenz von Gas- und Flüssigphase bei Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes möglich. Dieses Phänomen kann bei Komponenten auftreten, die sich chemisch und in der Flüchtigkeit stark unterscheiden. In diesem Fall sieht das Phasendiagramm komplexer aus. Die kritische Kurve verbindet dann nicht mehr die kritischen Punkte der reinen Stoffe, sondern ist unterbrochen.[21] In der Mischphasenthermodynamik ist es daher oft sinnvoller von ein- und mehrphasig zu sprechen als von überkritisch.

3.2 Überkritisches Wasser

3.2.1 Die Struktur des Wassers

Wasser ist das wichtigste Lösungsmittel in Natur und Technik. Es besitzt ideale sicherheitstechnische, toxikologische und ökonomische Eigenschaften. Die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften von Wasser (und wässrigen Lösungen) wie z. B. die Dichteanomalie oder der hohe Schmelz- und Siedepunkt beruhen auf der Fähigkeit, ein dreidimensionales Netz über Wasserstoffbrücken-bindungen ausbilden zu können. Somit ist die Kenntnis der Struktur des Wassers Voraussetzung, um die physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch im überkritischen Zustand, zu verstehen. Die Ermittlung der Wasserstrukturen war und ist somit ein wichtiger Bestandteil der Forschung.[22, 23, 24]

Hexagonales Eis Ih, welches die stabilste Modifikation von Eis unter Atmosphärendruck darstellt, besitzt die Struktur eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerks. Ein Sauerstoffatom ist hier tetraedrisch von vier weiteren umgeben; die Wasserstoffatome befinden sich entlang der O-O-Achsen.[25] Im flüssigen Zustand geht diese Fernordnung zwar verloren, die Nahordnung und die Orientierung der Moleküle bleiben jedoch erhalten. Mit zunehmender Temperatur und zunehmendem Druck wird dieses Netzwerk immer stärker deformiert.

Selbst im überkritischen Gebiet bleibt die Struktur weitgehend erhalten. Dies geht aus Untersuchungen mit Infrarot- und Ramanspektroskopie hervor.[26] Eine Temperaturerhöhung allein bewirkt keine Auflösung der Nahordung. Erst bei Dichten kleiner als ungefähr 0,1 g cm^{-3} brechen die Wasserstoffbrücken auf und es entstehen Wassercluster, an denen freie OH-Gruppen identifiziert werden konnten.[27] Neben diesen Clustern, die aus drei bis fünf Wassermolekülen bestehen, geht die Nahordnung verloren.[28, 29] Im Vergleich zur idealen tetraedrischen Wasserstoffbrückenstruktur in Eis, reduziert sich der Grad der Bindungen von 3,13 je Molekül Wasser unter Normalbedingungen auf 0,46 bei einer Dichte von 0,115 g cm^{-3}.

Nach *Gupta*[30] lässt sich der Anteil an Wasserstoffbrücken über den Wasser-Monomeranteil bestimmen. In Abb. 3-3 ist der Monomeranteil von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur aufgetragen. Man erkennt z. B. bei 450 °C und 25 MPa

(dies entspricht einer Dichte von 0,109 kg L^{-1}) einen Monomeranteil von 85 %. Dies bedeutet, dass nur 15 % der Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind.

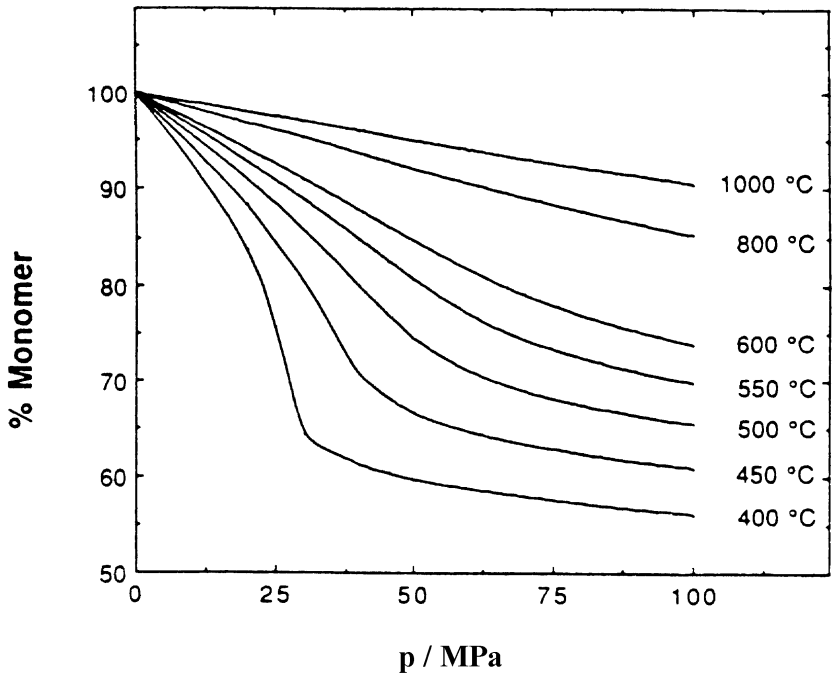


Abb. 3-3 Monomeranteil des Wassers als Funktion von Druck und Temperatur.[30]

Durch die Änderung der Struktur des Wassers ändert sich die Dichte, welche für die Variation der physikochemischen Eigenschaften verantwortlich ist. Abb. 3-4 stellt die Strukturänderung des Wassers in Abhängigkeit der Dichte schematisch im Phasendiagramm dar. Man erkennt bei hohen Dichten die dreidimensionale Netzverknüpfung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Bei niederen Dichten wird dieses Netzwerk aufgeweitet und bei Dichten kleiner als 0,1 g cm^{-3} erkennt man Wassercluster mit „freien“ OH-Gruppen. Im gasförmigen Zustand liegt Wasser als Monomer vor.

Viele Stoffeigenschaften von Wasser sind in hohem Maße von der Dichte abhängig. Diese lässt sich besonders in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser (Tab. 3-1) von gasähnlichen bis zu flüssigkeitsähnlichen Werten durch Variation von Druck und Temperatur verändern.

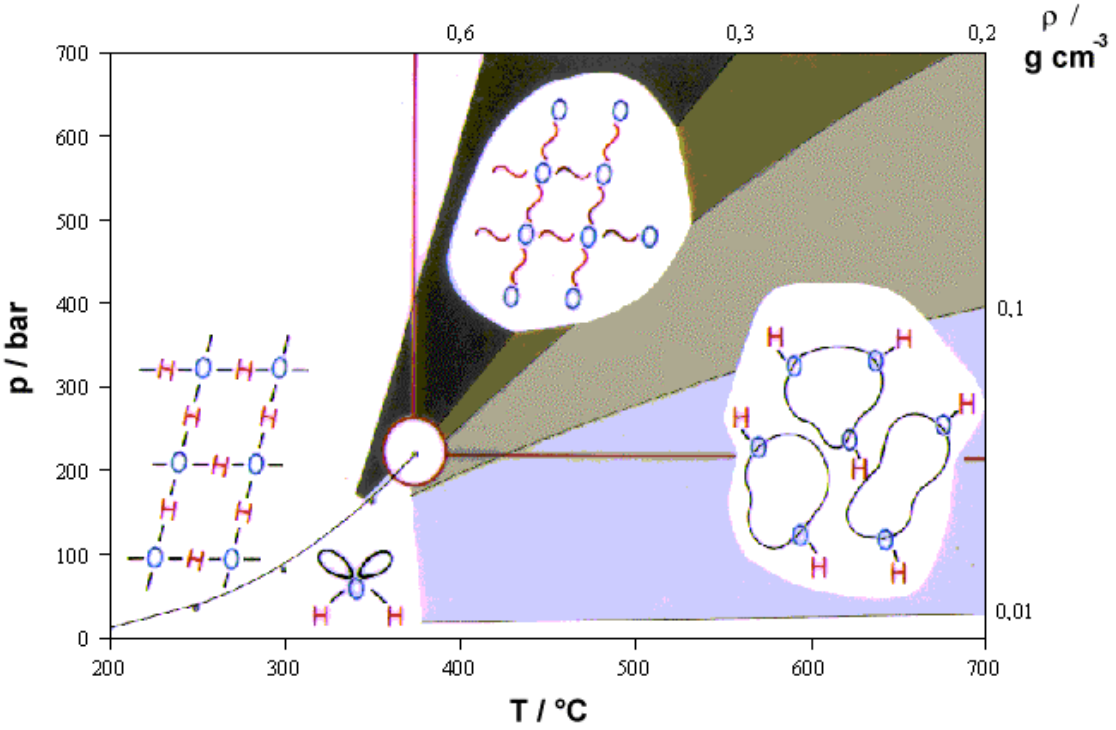


Abb. 3-4 Schematische Darstellung der Struktur des Wassers in Abhängigkeit von der Dichte im Phasendiagramm.

3.2.2 Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser

3.2.2.1 Allgemeines

Überkritisches Wasser vereint die Vorteile von Gas- und Flüssigphase, nämlich gute Transporteigenschaften (hoher Diffusionskoeffizient und niedrige Viskosität) bei hoher Teilchendichte. Überkritisches Wasser schließt somit die Lücke zwischen Gas und Flüssigkeit. In Tab. 3-2 sind einige Eigenschaften von Wasser unter verschiedenen Bedingungen gegenübergestellt.

Tab. 3-2 Stoffeigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.[31, 32]

	„Normales“ Wasser	Unterkritisches Wasser	Überkritisches Wasser		Überhitzter Dampf
T / °C	25	250	400	400	400
p / MPa	0,1	5	25	50	0,1
ρ / g cm^{-3}	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
ε_r	78,5	27,1	5,9	10,5	1
pK_W	14,0	11,2	19,4	11,9	-
η / mPa s	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02

Ein weiterer Vorteil von überkritischem Wasser ist die große Variationsbreite der Lösungsmitteleigenschaften allein durch Druck und Temperatur, zwei Größen, die verfahrenstechnisch sehr einfach zu handhaben sind. Somit kann man nicht nur durch die klassischen Parameter Druck, Temperatur und Konzentration Einfluss auf die Kinetik einer Reaktion nehmen, sondern auch durch die damit veränderbaren Lösungsmitteleigenschaften. So ist es auch z. B. möglich, Stoffe zu lösen und an anderer Stelle etwa durch einen Druckwechsel wieder abzuscheiden. Die Lösungseigenschaften können somit innerhalb eines Prozesses verändert werden, ohne das eigentliche Lösungsmittel zu wechseln.

Da sich in überkritischem Wasser organische Stoffe und Permanentgase wie Sauerstoff komplett lösen (s. Kap. 3.2.2.6) können Reaktionen ohne Stoffübergangslimitierungen ablaufen. Die Kombination aus flüssigkeitsähnlichen Dichten und gasähnlichen Viskositäten führt zu einer hohen Teilchenmobilität im überkritischen Medium und lässt

hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erwarten. In den folgenden Kapiteln werden einige wichtige physikalisch-chemische Parameter von Wasser näher erläutert.

3.2.2.2 Die Dichte

Bei der Betrachtung der Stoffeigenschaften des überkritischen Wassers kommt der Dichte ρ eine entscheidende Bedeutung zu, da viele andere Eigenschaften mit ihr verknüpft sind. Die Dichte ist in hohem Maße von den Parametern Temperatur und Druck abhängig und besitzt besonders im Bereich des kritischen Punktes eine hohe Sensitivität gegenüber diesen Parametern.

In Abb. 3-5 ist der Verlauf der Dichte als Funktion von Druck und Temperatur dargestellt. Die Dichtedaten von Wasser wurden der Literatur entnommen.[32] Mit steigender Temperatur fällt die Dichte isobar ab und nimmt isotherm mit steigendem Druck zu. Am kritischen Punkt ist der Gradient maximal, die Dichte beträgt dort 0,32 g cm^{-3}.[32] Mit Vorgabe der Dichte lassen sich bestimmte Stoffeigenschaften einstellen, von denen einige in den nächsten Abschnitten erläutert werden.

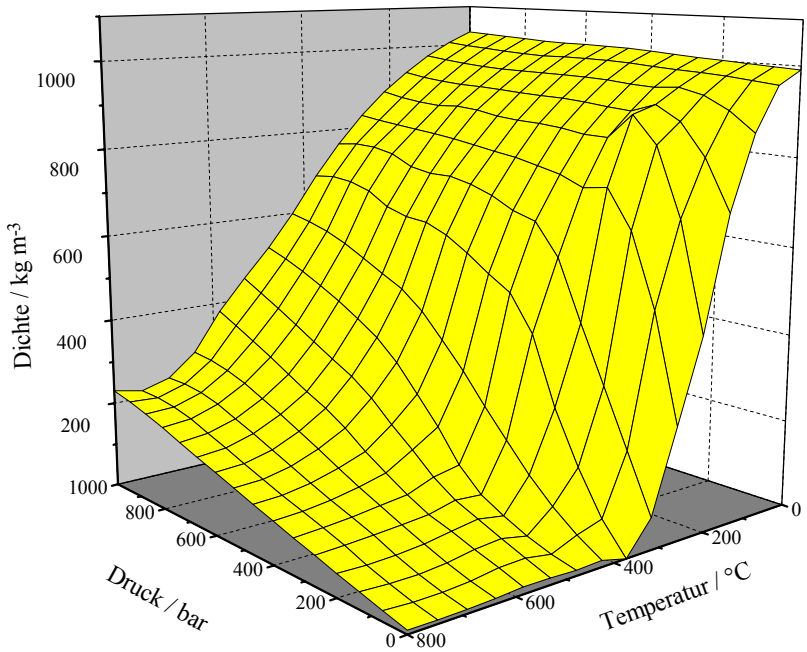


Abb. 3-5 Die Dichte von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.

3.2.2.3 Die Dissoziationskonstante

Die Eigendissoziation des Wassers wird durch das Ionenprodukt:

$$K_W/\mathrm{mol}^2\mathrm{L}^{-2} = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} \qquad \textbf{(3-1)}$$

beschrieben. Bei 25 °C und 0,1 MPa hat es den Zahlenwert $K_W = 1{,}0 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{mol}^2\,\mathrm{L}^{-2}$. Zur handlicheren Beschreibung der Dissoziation bedient man sich des negativen dekadischen Logarithmus des K_W - Wertes, des pK_W - Wertes. In Abb. 3-6 ist die Abhängigkeit des pK_W - Wertes von Druck und Temperatur dargestellt. Die Daten wurden durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von *Marshall* und einer daraus abgeleiteten Gleichung ermittelt.[33] Ein Temperaturanstieg bis zur kritischen Temperatur bewirkt eine stärkere Eigendissoziation, der pK_W - Wert fällt ab. Im Bereich von Temperaturen > T_k steigt der pK_W - Wert stark an, d. h. die Eigendissoziation nimmt stark ab. Eine Druckerhöhung führt in jedem Fall zu einer Abnahme des pK_W-Wertes. Eine Absenkung des pK_W - Wertes wirkt sich günstig auf säuren- / basenkatalysierte Reaktionen aus. Ebenso können ionische Mechanismen in stärker dissoziiertem Wasser bevorzugt gegenüber nichtionischen (radikalischen) Mechanismen ablaufen.

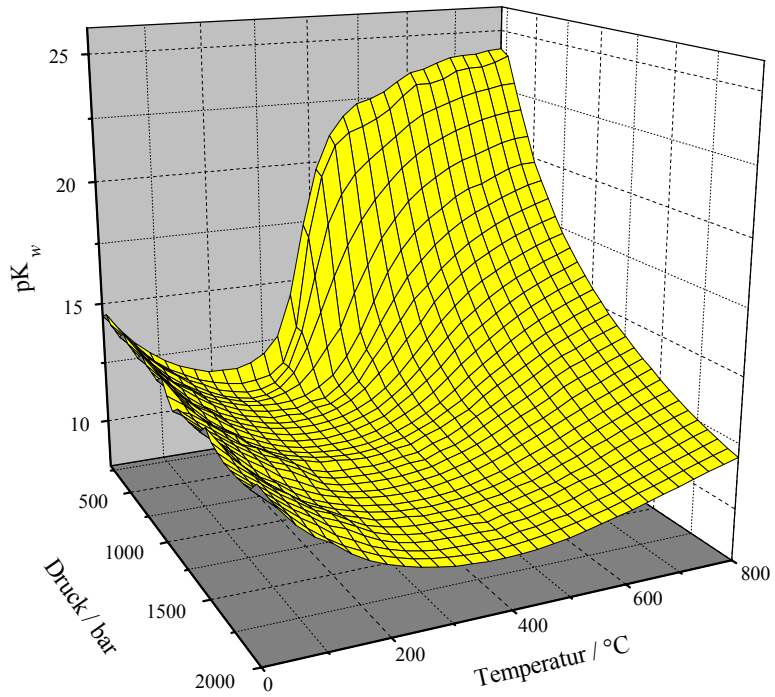


Abb. 3-6 Der pK_w - Wert des Wassers als Funktion von Druck und Temperatur.

3.2.2.4 Der Diffusionskoeffizient

Der Selbstdiffusionskoeffizient D beschreibt, wie schnell sich Moleküle innerhalb eines Mediums bewegen und gibt somit Auskunft über die Teilchenmobilität. Er hat die Dimension $m^2\ s^{-1}$. D ist mit der dynamischen Viskosität η über Gleichung 3-2 verknüpft (*Stokes-Einstein-Beziehung*):[34]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \qquad \textbf{(3-2)}$$

mit k_B : Boltzmann-Konstante = $1{,}38066 \cdot 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

T : Temperatur in K

η : Dynamische Viskosität in Pa s

a : effektiver hydrodynamischer Radius (kugelförmiges Teilchen) in m.

In Abb. 3-7 ist der Verlauf von D in Abhängigkeit von Druck und Temperatur dargestellt. Die Werte wurden mit Hilfe einer empirischen Gleichung von *Lamb et al.* berechnet.[35] Diese Gleichung gilt für Temperaturen > 250 °C. Der Diffusionskoeffizient hat unter Umgebungsbedingungen den Wert $2{,}30 \cdot 10^{-9}\ m^2\ s^{-1}$ und nimmt erwartungsgemäß mit steigender Temperatur zu und mit steigendem Druck ab.[38] Er geht bei kleinen Dichten in gasähnliche Werte über.

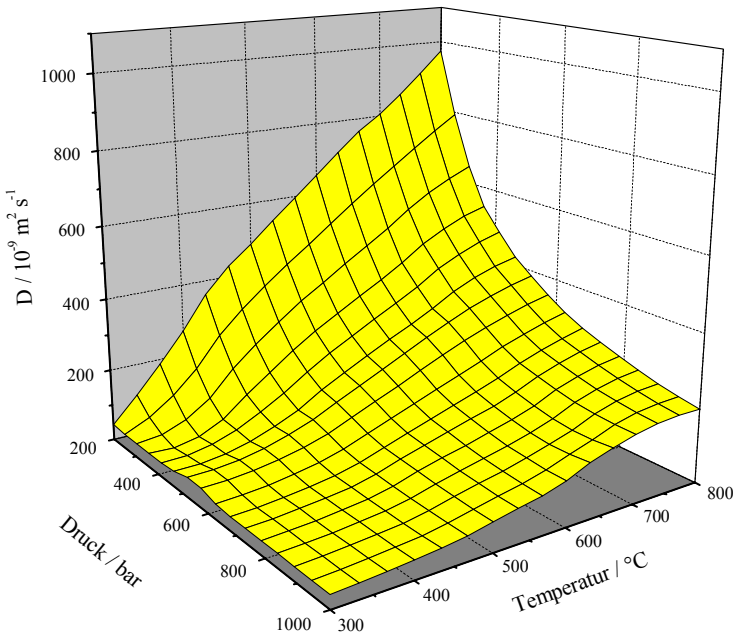


Abb. 3-7 Der Diffusionskoeffizient von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.

3.2.2.5 Die dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität η beschreibt die innere Reibung eines Mediums. Sie ist ein Maß für Scherkräfte, verursacht durch den Impulstransport innerhalb eines Fluids. Der Wert von η für Wasser bei Umgebungsbedingungen ist 0,89 mPa s.[38] Er nimmt bis in die Nähe des kritischen Punktes mit steigender Temperatur stark ab. Dies entspricht dem normalen Verhalten einer Flüssigkeit. Oberhalb der kritischen Temperatur nimmt η, besonders bei kleinen Dichten, mit steigender Temperatur wie bei einem Gas zu. Temperatur- und Druckverlauf der dynamischen Viskosität sind in Abb. 3-8 wiedergegeben. Die Daten wurden der Literatur entnommen.[36, 37]

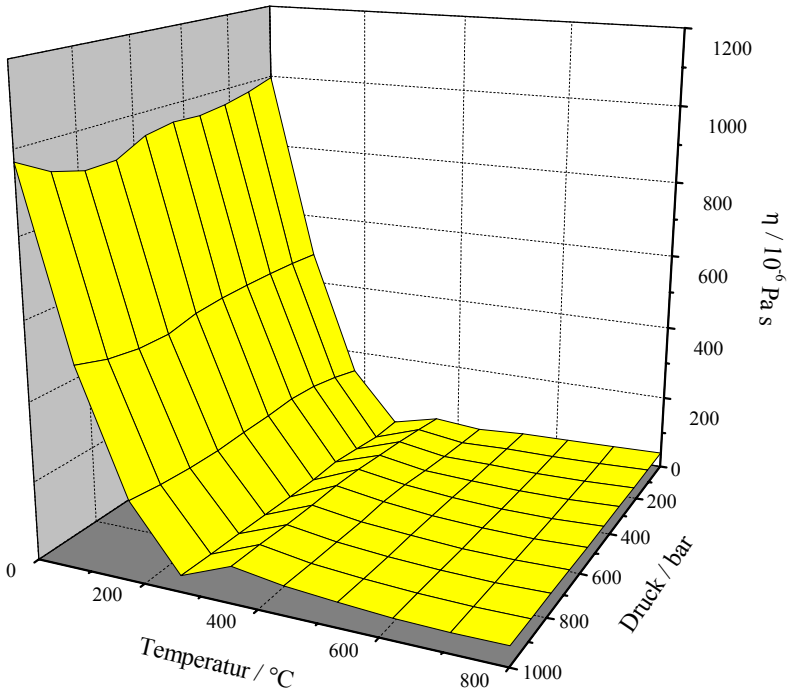


Abb. 3-8 Die Viskosität von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.

3.2.2.6 Die (relative) Dielektrizitätskonstante

Die statische relative Dielektrizitätskonstante ε_r ist ein Maß für die Polarität eines Stoffes. Sie hat für Wasser unter Umgebungsbedingungen (25 °C; 0,1 MPa) den Wert von 78,46.[38] Damit stellt Wasser eine sehr polare Verbindung dar, die hervorragende Lösungseigenschaften für polare Substanzen und Salze besitzt.

Die Dielektrizitätskonstante fällt mit steigender Temperatur (und fallender Dichte) stark ab und steigt mit zunehmender Dichte an. So ist ihr Wert bei 350 °C und 25 MPa (nahkritisches Wasser) nur noch 20,5 und liegt somit im Bereich leicht polarer organischer Lösungsmittel wie z. B. Aceton mit ε_r = 20,7 (bei 25 °C und 0,1 MPa).[39] Erhöht man die Temperatur weiter, so nimmt ε_r Werte von unpolaren organischen Lösungsmitteln an, z. B. 2,4 bei 400 °C und 25 MPa.[39] In diesem Bereich lösen sich unpolare organische Stoffe, wie z. B. Kohlenwasserstoffe oder auch Gase wie Sauerstoff (Löslichkeit unter Umgebungsbedingungen 8 mg L^{-1})[40] oder Wasserstoff vollständig[41] - anorganische Salze lösen sich dagegen sehr schlecht. Die Löslichkeit von Kochsalz fällt von 26 % (g g^{-1}) bei Raumtemperatur und 0,1 MPa auf 120 ppm (g g^{-1}) bei 550 °C und 25 MPa.[42] Mit steigendem Druck nimmt die Dielektrizitätskonstante wieder zu.

So lässt sich über Variation von Druck und Temperatur und somit letztendlich über die Dichte das Löslichkeitsverhalten von Wasser über sehr große Bereiche einstellen.

Mit Hilfe einer Interpolationsgleichung von *Uematsu*, die auf experimentellen Daten beruht, wurden Werte für ε_r über einen großen Temperatur- und Druckbereich berechnet.[39] Diese Werte sind in Abb. 3-9 dargestellt.

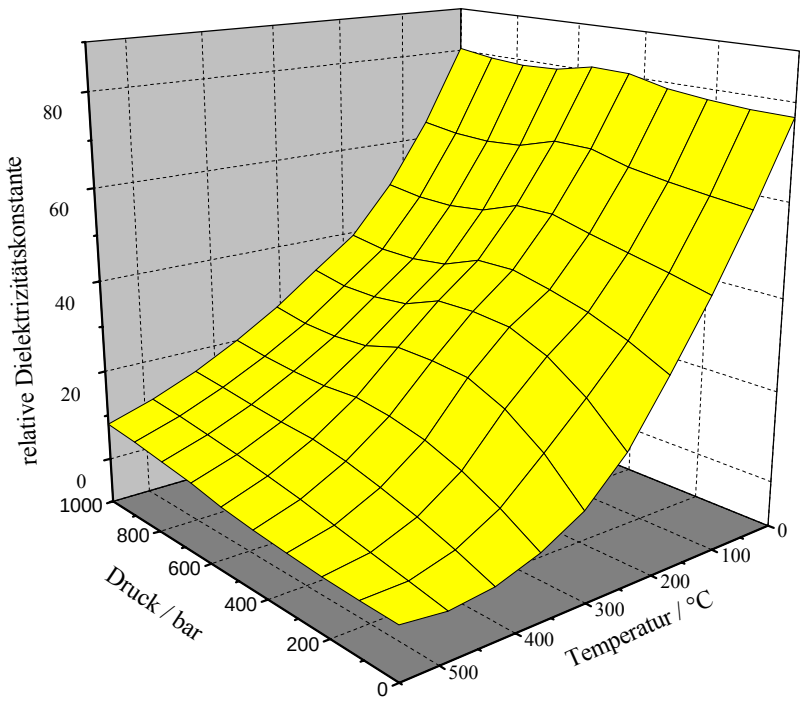


Abb. 3-9 Die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser als Funktion von Druck und Temperatur.

3.2.3 Zusammenfassung

Überkritisches Wasser bietet wie oben dargestellt in vieler Hinsicht Vorteile als Reaktionsmedium und -partner und konnte schon vielfach erfolgreich in Versuchsanlagen eingesetzt werden. Eine gute Übersicht über Reaktionen, die in überkritischem Wasser möglich sind, wie Dehydratisierungen, Partialoxidationen, Diels-Alder Reaktionen, u. a. bietet z. B. *Vogel et al.*[16] oder *Savage*[43].

Es liegt in der Natur der Sache, dass das Arbeiten in und mit SCW neben Vorteilen auch einige Nachteile, die allein schon bedingt durch die drastischen kritischen Bedingungen des Wassers entstehen, mit sich bringt. In Tab. 3-3 sind die Vor- und Nachteile bzgl. überkritischen Wassers zusammengefasst.

Tab. 3-3 Zusammenfassung der Vor- und Nachteile des technischen Einsatzes überkritischen Wassers.

Vorteile	Nachteile
• Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften durch Temperatur- und Druckvariation ohne das Lösungsmittel Wasser verlassen zu müssen.	• Hohe Korrosivität in Anwesenheit von Chlor- oder Schwefelverbindungen, Sauerstoff oder org. Säuren.
• Löslichkeit und Selektivität des Lösungsmittels beeinflussbar.	• Mangel an physikochemischen Daten unter diesen Bedingungen.
• Hohe Wärmekapazität, daher geringe Temperaturerhöhung bei exothermen Reaktionen, Vermeidung von Hot-Spots.	• Mangel an grundlegenden Daten zum Verständnis des komplexen Phasenverhaltens.
• Einphasiger Reaktionsablauf, daher keine Limitierung durch Transportvorgänge zwischen den Phasen.	• Hohe Investitionskosten der Anlagenteile (hoher Druck und Korrosion).
• Ermöglichung alternativer Reaktionsmechanismen und somit Erschließung neuer Reaktionswege.	• Mangelnde Stabilität einiger Stoffe in überkritischem Wasser.
• Gasähnliche Transporteigenschaften bei flüssigkeitsähnlichen Dichten → hohe Raum-Zeit-Ausbeuten.	• Höheres Gefahrenpotenzial durch Hochdruckanlagen.
• Toxikologisch, ökologisch und sicherheitstechnisch optimal.	• Mangel an Scale-up Daten.

3.3 Kinetische Grundlagen

3.3.1 Die Definition der Reaktionsgeschwindigkeit

Die (absolute) Reaktionsgeschwindigkeit r ist definiert als:[44]

$$r / mol\ s^{-1} = \frac{dn_i}{\nu_i dt} \tag{3-3}$$

mit n_i : Stoffmenge der Komponente i in mol

ν_i : stöchiometrischer Faktor der Komponente i

t : Zeit in s.

Setzt man $n_i = c_i \cdot V$, so ergibt sich:

$$\nu_i \cdot r = \frac{V dc_i}{dt} + \frac{c_i dV}{dt} \tag{3-4}$$

mit c_i : Konzentration der Komponente i in mol m^{-3}

V : Volumen in m^3.

Da man in der Kinetik von Homogenreaktionen nicht die Änderung der Stoffmenge sondern die der Konzentration verfolgen möchte, definiert man eine volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit r_V als:

$$r_V / mol\ m^{-3}\ s^{-1} = \frac{r}{V}, \tag{3-5}$$

somit ergibt sich:

$$r_V \cdot \nu_i = \nu_i \frac{r}{V} = \frac{dc_i}{dt} + c_i \frac{dV}{Vdt}. \tag{3-6}$$

Liegt eine volumenkonstante Reaktion vor, so vereinfacht sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu:

$$r_V / mol\ s^{-1} = \frac{dc_i}{\nu_i dt}. \tag{3-7}$$

Im Folgenden wird nur dieser einfache Fall weiter betrachtet.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich mit voranschreitender Reaktion. Die Momentangeschwindigkeiten können bestimmt werden, indem man die Konzentration

in Abhängigkeit der Zeit darstellt und an die so erhaltene Kurve Tangenten anlegt. Dies wird in Abb. 3-10 verdeutlicht. Aus der Steigung der Tangente ergibt sich die Momentangeschwindigkeit. Legt man eine Sekante durch zwei Konzentrationen ergibt sich aus deren Steigung die Durchschnittsgeschwindigkeit.

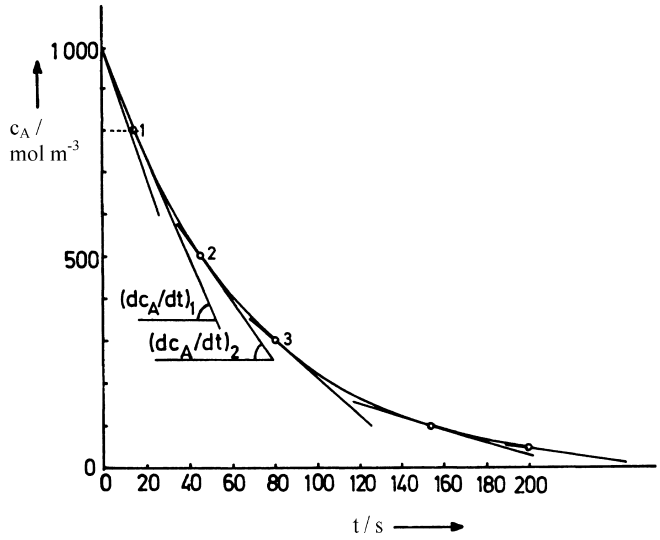


Abb. 3-10 Konzentration eines Reaktionspartners A als Funktion der Zeit.[45]

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion von vielen Einflüssen, wie Konzentrationen der Reaktionspartner, Temperatur, Druck, Lösungsmittel, Salzeffekte oder Katalysatoren.[46] An dieser Stelle soll nur auf die Parameter Temperatur und Druck eingegangen werden.

3.3.2 Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Empirisch wurde beobachtet, dass sich die Geschwindigkeitskonstante *k* und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei den meisten Reaktionen mit der Temperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung ändert:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/\mathrm{R}T} \qquad \textbf{(3-8)}$$

mit k_0 : Frequenz- oder Stoßfaktor

E_a : Aktivierungsenergie in kJ mol^{-1}

R : allg. Gaskonstante = 8,31441 J K^{-1} mol^{-1}

T : Temperatur in K.

k_0 ist eine reaktionsspezifische Konstante, die experimentell bestimmt werden muss. Wie aus der Arrhenius-Gleichung zu erkennen ist, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (bei den meisten Reaktionen) mit steigender Temperatur exponentiell zu. Dies lässt sich aus der Stoßtheorie herleiten.[34]

Nach Gleichung 3-8 erhält man eine Gerade, wenn man ln k gegen $1/T$ aufträgt. Aus der Steigung der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie ermitteln. Sie ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten; je größer die Aktivierungsenergie ist, umso stärker ist die Temperaturabhängigkeit von k. Typische Werte von E_a liegen zwischen 60 und 250 kJ mol^{-1}.[47] Aus dem Verlauf des Graphen von ln k gegen $1/T$ kann man noch weitere Rückschlüsse über den Verlauf der Reaktion ziehen, wie z. B. einen Mechanismenwechsel bei Änderung der Steigung.

3.3.3 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Eine Druckerhöhung führt zu einer Erhöhung der Reaktantenkonzentration und damit zu höheren Raum-Zeit-Ausbeuten. Weiterhin kann so die Lage eines Gleichgewichts beeinflusst werden. Dieser thermodynamische Druckeffekt ist seit langem bekannt und wird vor allem bei Gasphasenreaktionen genutzt.[47] In Flüssigkeiten ist das Reaktionsmedium nahezu inkompressibel und eine Beeinflussung der Reaktionskinetik ist nur noch indirekt möglich. Mit der Theorie des Übergangszustandes lässt sich dieser Einfluss erklären.

Nach der Theorie des Übergangszustandes[48] gilt für die Geschwindigkeitskonstante k:

$$k = \frac{\mathrm{k_B} T}{\mathrm{h}} e^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{\mathrm{R}T}} \qquad \textbf{(3-9)}$$

mit $\mathrm{k_B}$: Boltzmann-Konstante = $1{,}38066 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1}

T : Temperatur in K

h : Plancksche Konstante = $6{,}62618 \cdot 10^{-34}$ J s

$\Delta G^{\neq}$: freie Aktivierungsenthalpie in kJ mol^{-1}

R : allg. Gaskonstante = 8,31441 J K^{-1} mol^{-1}.

Daraus ergibt sich nach partiellem Differenzieren nach dem Druck bei konstanter Temperatur:[46, 49]

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{\mathrm{R}T}\left(\frac{\partial G^{\neq}}{\partial p}\right)_T . \qquad \textbf{(3-10)}$$

Mit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad \text{(Molvolumen)} \qquad \textbf{(3-11)}$$

folgt daraus:

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\neq}}{\mathrm{R}T} . \qquad \textbf{(3-12)}$$

Die Größe $\Delta V^{\neq}$ wird als Aktivierungsvolumen bezeichnet und ergibt sich als Differenz zwischen dem Molvolumen des aktivierten Komplexes und der Summe der Molvolumina der Edukte:

$$\Delta V^{\neq} = \overline{V}^{\neq} - \sum \overline{V}_i . \qquad \textbf{(3-13)}$$

Das Aktivierungsvolumen ist negativ, wenn eine Bindung neu gebildet wird, z. B. Diels-Alder Reaktionen (A + B → A·····B → AB) und positiv, wenn eine Bindung gebrochen wird, z. B. Radikalbildung von Peroxiden (AB → A·····B → A + B). Tritt bei einer Reaktion sowohl Bindungsbruch als auch Bindungsneubildung auf (A + BC → A·····B·····C → AB + C), so hat die Neubildung einer Bindung meist einen größeren Einfluss auf das Aktivierungsvolumen, d. h. es ist dann meist negativ. Ist das Aktivierungsvolumen negativ, wird die Reaktion durch Druckerhöhung beschleunigt, ist es positiv, wird sie verlangsamt.

Zur Erläuterung des Aktivierungsvolumens zeigt Abb. 3-11 einen schematischen Verlauf des Volumens entlang der Reaktionskoordinate für eine Reaktion A + B → AB.

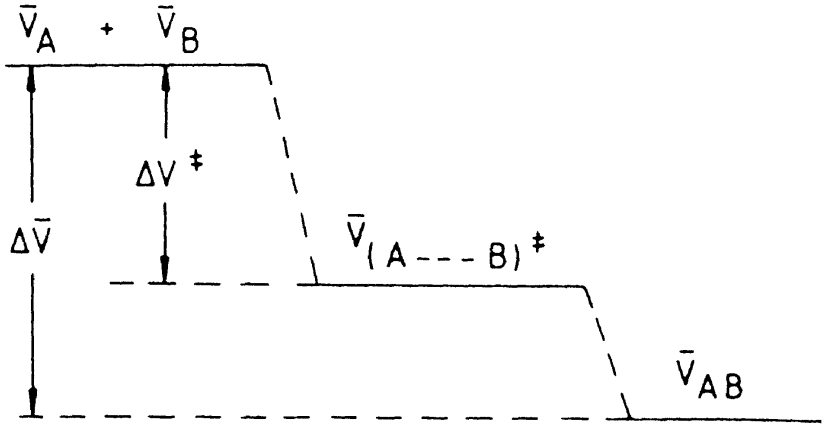


Abb. 3-11 Schematischer Verlauf eines Volumenprofils für ein negatives Aktivierungsvolumen.[50]

Das Aktivierungsvolumen lässt sich in zwei Teile aufspalten; in einen reaktionsspezifischen Term $\Delta V_R^{\neq}$, der Bindungsänderungen (Dehnungen oder Stauchungen bzw. Winkeländerungen) im aktivierten Molekül berücksichtigt,[1] und in einen solvensspezifischen Term $\Delta V_S^{\neq}$, der Lösungsmittel- bzw. elektrostatische Effekte beschreibt. Letzterer spaltet sich nach *Wu* wiederum in vier Terme auf.[51] So ergibt sich das Aktivierungsvolumen zu:

$$\Delta V^{\neq} = \Delta V_R^{\neq} + \Delta V_{comp}^{\neq} + \Delta V_{diff}^{\neq} + \Delta V_{elec}^{\neq} + \Delta V_p^{\neq} \qquad \textbf{(3-14)}$$

mit $\Delta V_R^{\neq}$: reaktionsspezifischer Term

$\Delta V_{comp}^{\neq}$: kompressibilitätsspezifischer Term

$\Delta V_{diff}^{\neq}$: diffusionsspezifischer Term

$\Delta V_{elec}^{\neq}$: elektrostatikspezifischer Term

$\Delta V_p^{\neq}$: spezifischer Term des Phasenverhaltens.

Während unter normalen Bedingungen der solvensspezifische Term aufgrund der Inkompressibilität der Flüssigphase vernachlässigbar ist, spielt er unter überkritischen Bedingungen eine große Rolle und kann den Wert des Aktivierungsvolumens, das unter normalen Bedingungen für Elementarreaktionen zwischen -50 und 30 $cm^3\ mol^{-1}$ liegt[52], bis auf einige Tausend $cm^3\ mol^{-1}$ ansteigen bzw. abfallen lassen.[53] Da der solvensspezifische Term wie oben gezeigt aus weiteren Termen besteht, ist eine

Interpretation des Aktivierungsvolumens hier nur bedingt möglich. Es kann nur Tendenzen wiedergeben. Das Aktivierungsvolumen lässt sich bei einfachen Reaktionen nach Gleichung 3.12 bestimmen, indem man ln k gegen p aufträgt und aus der Steigung $\Delta V^{\neq}$ ermittelt.

3.3.4 Die Ermittlung der Reaktionsordnung

Kann man die Kinetik einer Reaktion durch einen Potenzansatz anpassen, geht man zur Ermittlung der Ordnung dieser Reaktion von Gleichung 3-15 aus:

$$\ln r = \ln k + a \cdot \ln c_A + b \cdot \ln c_B ... \qquad \textbf{(3-15)}$$

Nach der Überschussmethode wählt man eine Komponente in so großem Überschuss, dass sich deren Konzentration im Verlauf der Reaktion quasi nicht ändert. Sie kann somit mit in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen werden. Nach Gleichung 3-14 erhält man die Ordnung bezüglich A bei großem Überschuss von B durch Auftragung von ln r gegen ln c_A. Die Ermittlung der Ordnung kann auf zwei Arten erfolgen:

Die Ordnung in der Konzentration

Man ermittelt bei gerade beginnender Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit r_V aus der Steigung an der Stelle $c_{0,A}$ bei verschiedenen Anfangskonzentrationen und trägt dann ln r_V gegen ln $c_{0,A}$ auf (siehe Abb. 3-12). Aus der Steigung gewinnt man die Reaktionsordnung, welche man auch „wahre“ Ordnung nennt, da sich noch keine die Geschwindigkeit beeinflussenden Produkte gebildet haben. Diese Methode zur Bestimmung der Ordnung nennt man auch die Methode der Anfangskonzentrationen.

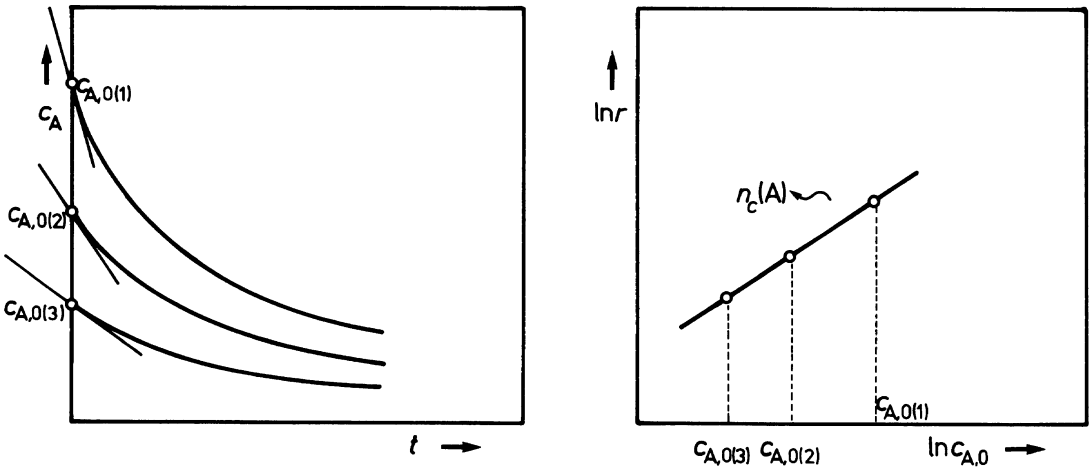


Abb. 3-12 Ermittlung der „wahren“ Reaktionsordnung.[54]

Die Ordnung in der Zeit

Man ermittelt die Reaktionsgeschwindigkeit nach verschiedenen Reaktionszeiten und trägt ln r_V gegen ln $c_{A,t}$ auf. Dies ist in Abb. 3-13 dargestellt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich die Reaktionsordnung.

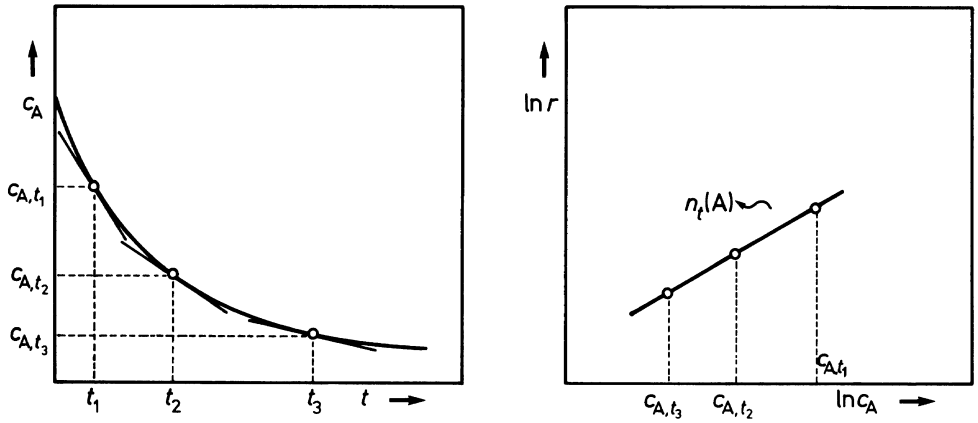


Abb. 3-13 Ermittlung der Reaktionsordnung in der Zeit.[54]

Die Ordnung in der Zeit kann verschieden von der „wahren“ Ordnung sein, da sich im Verlaufe der Reaktion Produkte gebildet haben können, die die Geschwindigkeit hemmen oder beschleunigen. Dadurch kann sich die Ordnung einer chemischen Reaktion während einer Reaktion ändern. Liegt eine Inhibierung durch die Reaktionsprodukte vor, nimmt die Ordnung zu und die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Katalysieren die Reaktionsprodukte die Reaktion (Autokatalyse) so steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ordnung nimmt ab. Abb. 3-14 gibt den Verlauf einer Inhibierung bzw. einer Autokatalyse wieder.

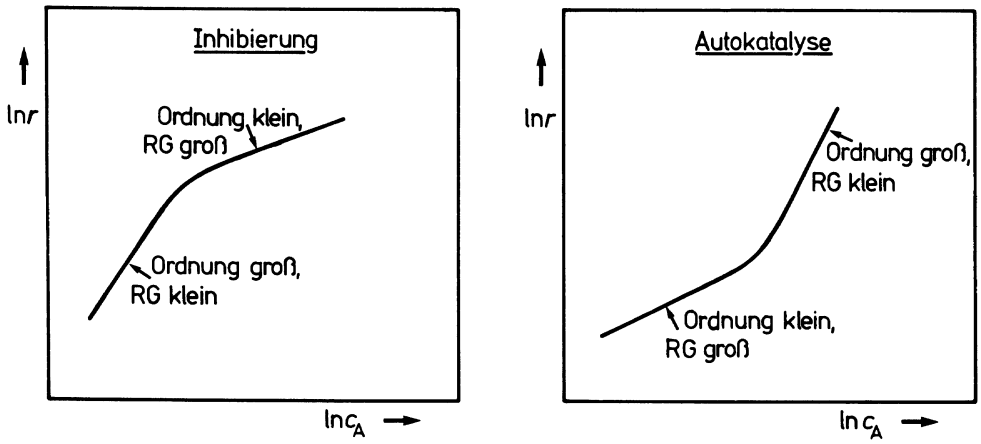


Abb. 3-14 Änderung der Reaktionsordnung durch Inhibierung bzw. Autokatalyse.[54]

3.3.5 Die Kinetik von Folge- und Parallelreaktionen

Zur kinetischen Beschreibung von Reaktionsnetzwerken werden zunächst die wichtigen dimensionslosen Kennzahlen Umsatz U_i und Selektivität S_i definiert. Die Ausbeute A_i ergibt sich als Produkt aus U_i und S_i.

Der Umsatz U_i ist definiert als die umgesetzte Stoffmenge der Substanz i bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge (Gl. 3-16):

$$U_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \qquad \textbf{(3-16)}$$

mit $n_{i,0}$: eingesetzte Stoffmenge an i in mol

n_i : Stoffmenge an i in mol.

Die (integrale) Selektivität S_i bzgl. des Produktes i ist definiert als die gebildete Stoffmenge bezogen auf die umgesetzte Menge des Eduktes (hier A) unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse (Gl. 3-17):

$$S_i = \frac{(n_i - n_{i,0})/\nu_i}{(n_{A,0} - n_A)/\nu_A} \qquad \textbf{(3-17)}$$

mit $\nu_{i,A}$: stöchiometrische Koeffizienten.

Die Kinetik einer Folgereaktion sei beispielhaft an folgender irreversiblen, unimolekularen Reaktion erster Ordnung beschrieben:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C\,. \qquad \textbf{(3-18)}$$

Sind die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ungefähr gleich groß, ergibt sich für A, B und C der in Abb. 3-15 dargestellte Konzentrationsverlauf.

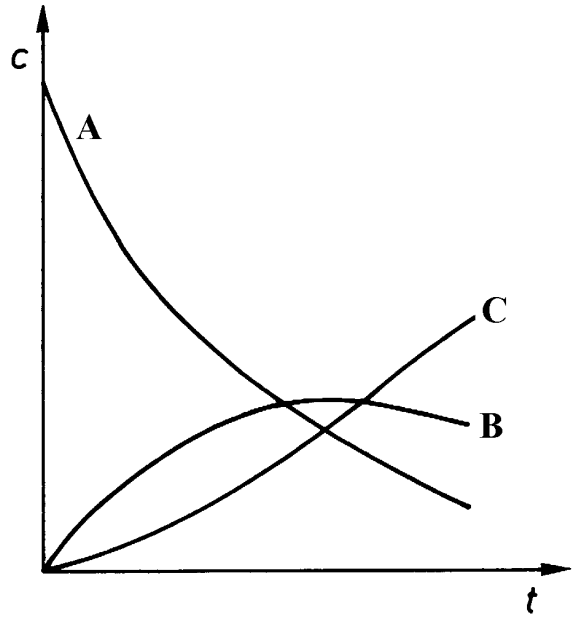


Abb. 3-15 Der Konzentrationsverlauf einer Folgereaktion.[55]

Die Konzentration des reaktiven Zwischenproduktes B besitzt nach einer bestimmten optimalen Verweilzeit ein Maximum, welches durch das Differential $dc(B)/dt = 0$ bestimmt ist. Wie in Abb. 3-16 zu erkennen, ist eine hohe Selektivität bzgl. B zu erreichen, wenn der Umsatz U_A und das Verhältnis von k_2/k_1 möglichst klein sind. Man erkennt außerdem, dass die Selektivitäten im idealen Strömungsrohr (SR) immer größer sind als im idealen Rührkessel (kRK). Ursache dafür ist die im idealen Strömungsrohr exakt einstellbare optimale Verweilzeit, bei der das Konzentrationsmaximum an B liegt, im Gegensatz zum idealen Rührkessel, bei dem immer nur eine mittlere Verweilzeit vorgegeben werden kann. Diese Streuung der Verweilzeit im Verweilzeitspektrum ist für eine Abnahme der Ausbeute und somit auch der Selektivität bzgl. B verantwortlich. Beim Übergang in reale Systeme ist auch beim Strömungsrohr aufgrund von z. B. Rückvermischung keine maximale, theoretisch mögliche Selektivität erreichbar.

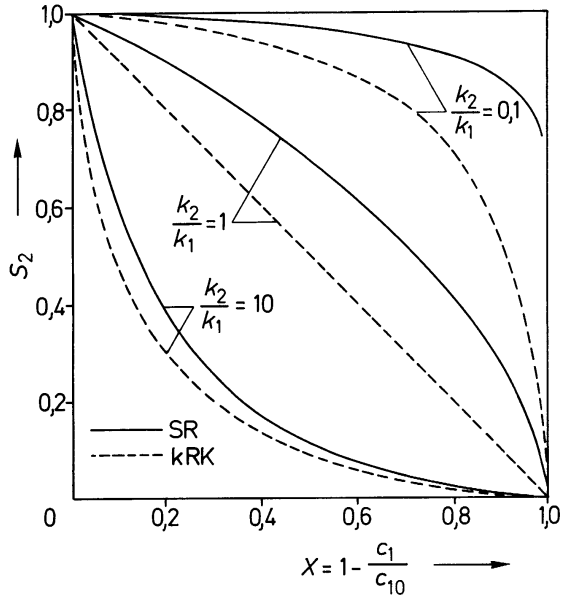
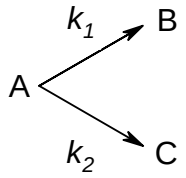


Abb. 3-16 Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für Folgereaktionen.[55]

Der Konzentrationsverlauf einer typischen irreversiblen Parallelreaktion (Gl. 3-19) ist in Abb. 3-17 dargestellt.



(3-19)

Im Gegensatz zu Folgereaktionen findet man vom Eduktumsatz unabhängige Produktselektivitäten.

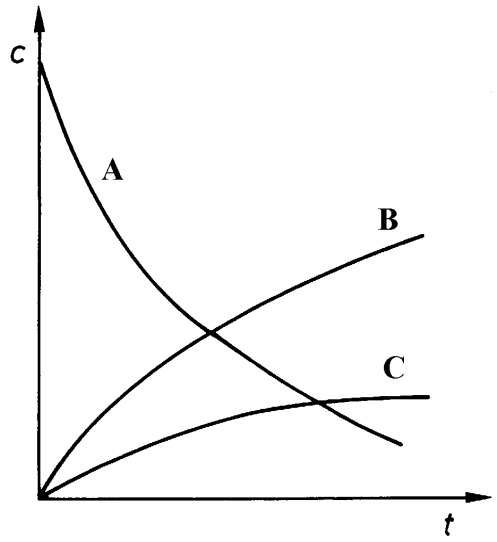


Abb. 3-17 Der Konzentrationsverlauf einer Parallelreaktion.[55]

3.4 Verweilzeitverhalten eines Strömungsrohres

3.4.1 Allgemeines

Für kinetische Messungen ist es wichtig, den Fehler der Verweilzeit τ durch nicht ideales Verhalten des Strömungsrohrreaktors abzuschätzen. Im idealen Falle sollte eine sogenannte ideale Kolbenströmung vorliegen. In der Praxis kommt eine turbulente Rohrströmung und eine großes Verhältnis von Reaktorlänge zu Reaktorinnendurchmesser den idealen Verhältnissen am nächsten.

Um die mittlere Verweilzeit τ zu bestimmen, muss ein Verweilzeitspektrum aufgenommen werden, welches bei vorgegebenen Parametern (Temperatur, Druck, Strömungsgeschwindigkeit) Aufschluss über die Zeit, die sich ein Volumenelement im Reaktor befindet, gibt. Zur experimentellen Aufnahme des Verweilzeitspektrums können sowohl Stoß- als auch Verdrängungsmarkierungsversuche unternommen werden. Da im Rahmen dieser Arbeit das Verweilzeitverhalten via Verdrängungsmarkierung bestimmt wurde, wird nur diese im Folgenden näher besprochen.

Bei der Verdrängungsmarkierung erhält man, nach graphischer Auftragung der Markersubstanzkonzentration am Reaktorausgang gegen die Zeit, die Verweilzeit-Summenfunktion *H(t)* als Ergebnis. Nach Differentiation der Verweilzeitsummenkurve *H(t)* nach *t* erhält man das Verweilzeitspektrum *h(t)*:

$$h(t) = \frac{dH(t)}{dt} . \qquad \textbf{(3-20)}$$

Die mittlere Verweilzeit τ im Verweilzeitspektrum *h(t)* ergibt sich aus Gleichung 3-21:

$$\tau = \int_0^\infty t\, h(t)\, dt . \qquad \textbf{(3-21)}$$

Im idealen Strömungsrohr besitzen alle Teilchen exakt die gleiche Verweilzeit τ. Abb. 3-18 gibt das Verweilzeitspektrum und die Verweilzeitsummenkurve eines idealen Strömungsrohres wieder.

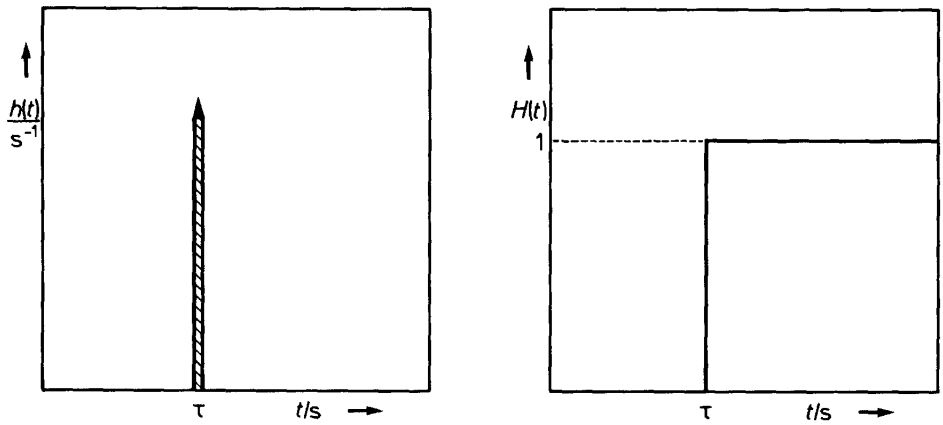


Abb. 3-18 Verweilzeitspektrum (links) und Verweilzeitsummenkurve (rechts) des idealen Strömungsrohres.

3.4.2 Verweilzeitverhalten realer Strömungsrohre

Da sich in realen Strömungsrohren keine idealen Verhältnisse einstellen lassen, sind auch in den Verweilzeitsummenkurven und Verweilzeitspektren von realen Strömungsrohrreaktoren Abweichungen vom idealen Verhalten zu finden. So findet man zum Beispiel in der Verweilzeitsummenkurve des realen Strömungsrohres keine Sprungfunktion, sondern eher eine s-förmige Funktion und somit eine Verweilzeitverteilung. Die Ursache für die Abweichung vom idealen Verhalten ist eine axiale Vermischung des strömenden Mediums.

Folgenden Effekte sind für die axiale Vermischung verantwortlich:

- Konvektive Rückvermischung (durch Wirbelbildung bei turbulenter Strömung; Stofftransport entgegen der Strömungsrichtung)
- Ausbildung von segregierter Strömung (unterschiedliche Strömungswege mit ungleichen Strömungsgeschwindigkeiten vor allem bei laminarer Strömung)
- die molekulare Diffusion.

Zur mathematischen Beschreibung der Verweilzeitspektren von realen, kontinuierlich betriebenen Strömungsrohren kommen hauptsächlich zwei Modelle zur Anwendung: Das Diffusions- und das Kaskadenmodell.

Das *Diffusionsmodell* (Dispersionsmodell) geht von einer vorherrschenden Kolbenströmung aus, an deren Front eine gleichmäßige Rückvermischung vor allem durch Wirbelbildung auftritt, welche überall im Rohr gleich groß und somit ortsunabhängig ist. Aufgrund dieser Annahmen wird ein axialer Dispersionskoeffizient D_{ax} eingeführt. Außerdem wird die dimensionslose Bodenstein-Zahl *Bo* nach Gleichung 3-22 definiert, die das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion darstellt:

$$Bo = \frac{u_z L}{D_{ax}} \qquad \textbf{(3-22)}$$

mit u_z : Geschwindigkeit in z – Richtung in m s^{-1}

L : Länge der Messstrecke in m

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient in m^2 s^{-1}.

Für vernachlässigbare Dispersion geht *Bo* gegen unendlich und das Verhalten des Reaktors geht in das eines idealen Strömungsrohres über. Bei sehr großer Vermischung geht *Bo* gegen null und der Reaktor verhält sich wie ein ideal durchmischter Rührkessel. Nach dem Diffusionsmodell ist nun das reale Verweilzeitspektrum eines Strömungsrohres das Ergebnis einer Überlagerung der Kolbenströmung mit einer axialen Dispersion, verursacht durch die Rückvermischung.

Das *Kaskadenmodell* (Zellenmodell) betrachtet ein reales Strömungsrohr als eine Rührkesselkaskade mit *q* idealen Einzelkesseln, in denen jeweils vollständige Durchmischung eintritt. Das Gesamtvolumen der Rührkesselkaskade entspricht dem des Strömungsrohres. Zur Anpassung an ein experimentell aufgenommenes Verweilzeitspektrum eines realen Strömungsrohres muss nun die Anzahl der notwendigen Stufen *q* einer idealen Rührkesselkaskade ermittelt werden, die annähernd das gleiche Verweilzeitspektrum liefert (Abb. 3-19).

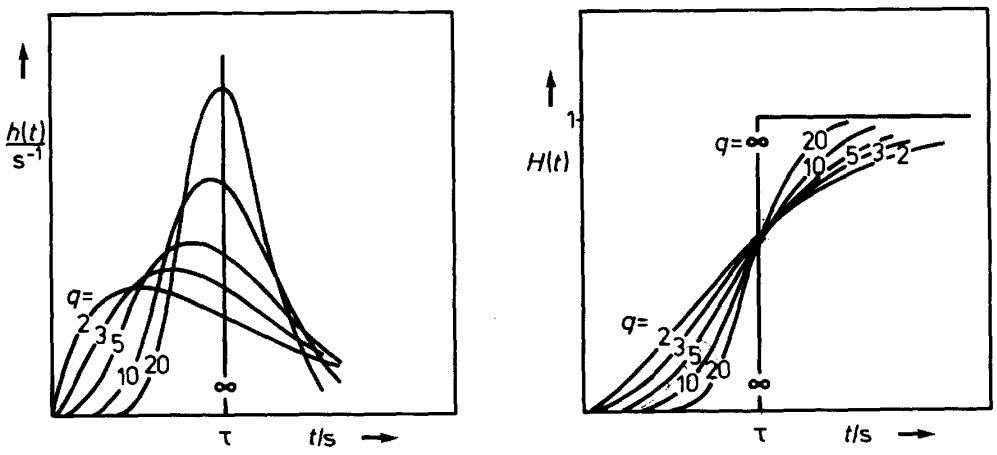


Abb. 3-19 Verweilzeitspektrum (links) und Verweilzeitsummenkurve (rechts) der Reaktorkaskade mit der Kesselzahl q als Parameter.

Die Verweilzeitfunktion *h(t)* einer idealen Rührkesselkaskade entspricht einer Poisson-Verteilung:

$$h(t/\tau) = \frac{q}{(q-1)!} e^{-\frac{q}{(t/\tau)}} \cdot \left(q \cdot (t/\tau)\right)^{q-1} \qquad \textbf{(3-23)}$$

mit τ : mittlere Verweilzeit pro Kessel in s

q : Anzahl der Rührkessel.

3.4.3 Strömungszustand eines Fluids

Der Strömungszustand eines Fluids in einer bestimmten Anordnung wird durch die dimensionslose Reynoldszahl beschrieben. Die Reynoldszahl *Re* ist nach Gl. 3-24 definiert zu:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad \text{mit} \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} \qquad \textbf{(3-24)}$$

mit u : mittlere lineare Geschwindigkeit des Fluids in m s^{-1}

d : Rohr-Innendurchmesser in m

ν : kinematische Viskosität in m^2 s^{-1}

η : dynamische Viskosität in Pa s

ρ : spezifische Dichte in kg m^{-3}.

Die kritische Reynoldszahl Re_k liegt im Strömungsrohr bei 2300; im Bereich von 2300 bis 10000 schlägt die Strömung von laminarer Strömung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil in turbulente Strömung um.

Im zeitlichen, statistischen Mittel entspricht das Strömungsprofil der turbulenten Strömung dem der idealen Kolbenströmung, wobei jedoch eine oszillierende Wirbelbildung ständig für Rückvermischung sorgt.

3.5 Heterogene Katalyse

3.5.1 Grundlagen

Bereits im Jahre 1835 führte *Berzelius* den Begriff der Katalyse ein, um Reaktionen zu beschreiben, bei denen ein an der Reaktion beteiligter Stoff nicht verbraucht wurde. Wilhelm Ostwald definierte dann gegen Ende des 19. Jahrhunderts einen Katalysator als einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne im Endprodukt aufzutauchen. Einige Jahre später ergänzte *Bredig* diese Definition um den Zusatz, dass der Katalysator sich bei der Reaktion nicht verändern darf oder zumindest am Ende der Reaktion in gleicher Art und Menge wie zu Beginn vorliegen muss.[56, 57]

Die Wirkungsweise eines Katalysators sei an dieser Stelle nur kurz skizziert. Die Reaktionspartner gehen kurzfristig mit dem Katalysator eine Bindung ein. Dadurch steht ihnen ein Reaktionsweg offen, den sie insgesamt schneller durchlaufen können als den Weg ohne Katalysator. Ein Katalysator vermag somit Reaktionen zu beschleunigen, nicht aber chemische Gleichgewichte zu verschieben oder thermodynamisch nicht mögliche Reaktionen ablaufen zu lassen.[57] Befinden sich Katalysator und reagierende Teilchen im gleichen Aggregatszustand spricht man von homogener Katalyse. Sehr oft ist allerdings der Katalysator ein Festkörper; in solchen Fällen spricht man von heterogener Katalyse. Die Edukte einer Reaktion beziehen die feste Phase in das Reaktionsgeschehen mit ein, indem sie auf dem Katalysator eine bevorzugte Konfiguration einnehmen. Durch diesen alternativen Reaktionsweg wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt und die Bildung des Produktes erleichtert. Dies führt dann letztendlich zu einer Beschleunigung der Reaktion. Die Bindung an die feste Phase geschieht entweder durch Physisorption (schwache Bindung) oder durch Chemisorption (starke Bindung).[54]

Zwei häufig verwendete Modelle in der heterogenen Katalyse sind der *Langmuir-Hinshelwood-* und der *Eley-Rideal-Mechanismus*. Der *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* geht davon aus, dass für die heterogene Umsetzung der Stoffe A und B zum Produkt C beide Edukte auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert sein müssen. Daraus ergibt sich bei konstantem Partialdruck an B ein Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdrucks von A mit einem Maximum (Abb. 3-20). Bei hohen Partialdrücken an A ist die Oberfläche des Katalysators

weitgehend mit A belegt und wird somit blockiert. Demzufolge fällt die Reaktionsgeschwindigkeit.

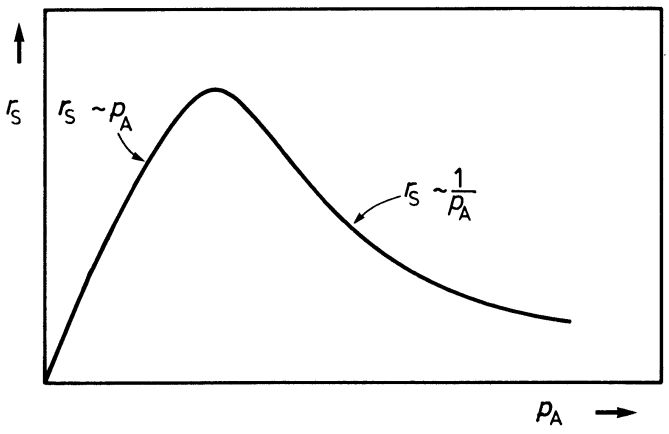


Abb. 3-20 Verlauf der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdrucks an A bei konstantem Partialdruck an B im Falle des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.[58]

Im Gegensatz dazu geht der *Eley-Rideal-Mechanismus* davon aus, dass nur eine Komponente auf der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und die andere aus dem Gasraum heraus reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdrucks von A bei konstantem Partialdruck an B folgt somit der Langmuir-Isotherme und läuft in einen konstanten Wert ein (Abb. 3-21).

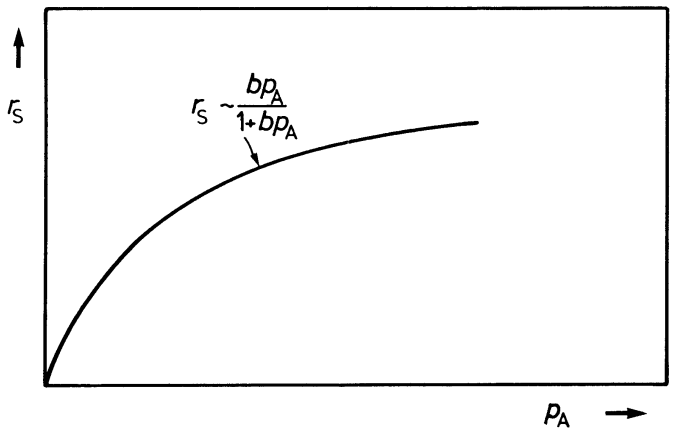


Abb. 3-21 Verlauf der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Partialdrucks an A bei konstantem Partialdruck an B im Falle des Eley-Rideal-Mechanismus.[58]

Die bisher dargestellten Zusammenhänge berücksichtigen noch nicht die Einbeziehung des Stoffübergangs an die Katalysatoroberfläche in das Reaktionsgeschehen. Das Edukt muss erst per Diffusion durch die gebildete hydrodynamische Grenzschicht und das Porensystem an den eigentlichen Reaktionsort gelangen. So entsteht eine komplexe Kinetik, die als Makrokinetik bezeichnet wird. Sie gliedert sich auf in neun katalytische Einzelschritte:[58]

1. Konvektiver Transport der Edukte im Gasraum
2. Diffusion der Edukte durch die Grenzschicht
3. Porendiffusion der Edukte
4. Physisorption und / oder Chemisorption der Edukte
5. Oberflächenreaktion
6. Desorption der Produkte
7. Porendiffusion der Produkte
8. Grenzschichtdiffusion der Produkte
9. Konvektiver Transport der Produkte im Gasraum.

3.5.2 Katalysatorcharakterisierung

Die Struktur der porösen Feststoffe kann von entscheidender Bedeutung für das Umsatz- und Selektivitätsverhalten eines katalytischen Systems sein, da oft, wie oben erwähnt, neben der eigentlichen chemischen Oberflächenreaktion Stoff- und Wärmetransporteinflüsse eine wichtige Rolle spielen. Daher spielen u. a. die für die Reaktion zur Verfügung stehende Oberfläche sowie damit zusammenhängende Parameter eine wichtige Rolle in der Katalysatorcharakterisierung. Den größten Beitrag zur Oberfläche eines Katalysators liefert die innere Oberfläche, d. h. die Oberfläche aller inneren Poren. Die äußere Oberfläche, die durch die Partikeldimensionen gekennzeichnet ist, kann normalerweise vernachlässigt werden. Ein wichtiges experimentelles Verfahren zur Aufklärung der Mikrostruktur poröser Feststoffe beruht auf der Physisorptionsmessung.[59]

Die spezifischen Oberflächen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden via BET-Messungen bestimmt. Bei diesem nach *Brunauer*, *Emmett* und *Teller* benannten Verfahren wird die Oberfläche durch die Messung der auf einem porösen Feststoff physisorbierten Gasmenge – in diesem Falle Stickstoff – gemessen. Die

Adsorbatmenge wird aus der Differenz von zugeführter Adsorptivmenge und der im Probenraum um den Feststoff verbliebenen Gasmenge durch Anwendung der allgemeinen Gasgleichung bestimmt. Daraus lassen sich dann Adsorptionsisotherme, die durch Auftragung der Adsorbatmengen gegen den Relativdruck p / p_0 dargestellt werden, ermitteln.[60] Für die BET-Isotherme gilt Gl. 3-25:

$$\frac{p/p_0}{n_{ad}\cdot(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_{mo}\cdot \mathrm{C}} + \frac{(\mathrm{C}-1)\cdot p/p_0}{n_{mo}\cdot \mathrm{C}} \qquad \textbf{(3-25)}$$

mit p : Dampfdruck des Adsorptivs im Probenraum in Pa

p_0 : Sättigungsdampfdruck des reinen flüssigen Adsorptivs in Pa

n_{mo} : adsorbierte Stoffmenge in der Monoschicht in mol

n_{ad} : gesamte adsorbierte Stoffmenge in mol

C : Konstante.

Durch geeignete Auftragung können sowohl die adsorbierte Stoffmenge in der Monoschicht wie auch die Konstante C errechnet werden. Aus n_{mo} lässt sich dann nach Gl. 3-26 die spezifische Oberfläche der Probe ermitteln.[60]

$$s_{BET} = \frac{n_{mo}\cdot S_{mo}\cdot \mathrm{N_A}}{m} \qquad \textbf{(3-26)}$$

mit s_{BET} : spezifische Oberfläche der Probe in $m^2\ g^{-1}$

S_{mo} : Oberflächenäquivalent des Adsorptivs = $16{,}2\cdot10^{-20}$ m^2 (Stickstoff bei 77 K)

$\mathrm{N_A}$: Avogadro-Konstante = $6{,}02205\cdot10^{23}$ mol^{-1}

m : Probenmasse in g.

Die selbstpräparierten Katalysatorpellets wurden außerdem via Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Dabei werden beschleunigte Elektronen zur Bilderzeugung genutzt. Mit Hilfe magnetischer Linsen wird der Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe fokussiert und die austretenden Elektronen oder Röntgenstrahlen gemessen. Um ein Bild der Probe zu erhalten, wird der Elektronenstrahl zeilenweise über das Objekt gelenkt, die emittierten Sekundärelektronen durch ein schwaches elektrisches Feld abgesaugt, nachbeschleunigt und durch einen Elektronenmultiplier nachgewiesen.[61]

3.5.3 Heterogene Katalyse in überkritischem Wasser

Ein potenzieller Heterogenkatalysator muss den drastischen Bedingungen des überkritischen Wassers standhalten. Sowohl Metalle wie auch Träger müssen gleichzeitig eine Temperaturbeständigkeit bis etwa 600 °C und eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber sauren, halogen- oder sauerstoffhaltigen wässrigen Lösungen aufweisen. In der Literatur sind zahlreiche Metalle[62, 63, 64] sowie Trägermaterialien[65, 66] auf ihre Stabilität hin untersucht worden.

Es zeigte sich, dass reines Aluminiumoxid (α-Al_2O_3) die beste Stabilität unter den untersuchten Keramiken in SCW besitzt und somit als potenzielles Trägermaterial in Frage kommt.[66] Als sehr stabil erwies sich auch CeO_2-stabilisiertes Zirkonoxid.[63] Einschränkend kommt allerdings hinzu, dass die Stabilität mit steigender innerer Oberfläche abnimmt. Da aber bevorzugt poröse Materialien als Träger verwendet werden, muss hier ein Mittelweg gefunden werden. Andere herkömmliche Träger wie Aktivkohle oder Zeolithe sind instabil unter den Bedingungen des überkritischen Wassers.

Verschiedene Metalle wie Kupfer, Silber, Palladium[62] sowie Platin und Gold[63] sind in reinem sowie essigsaurem SCW hinreichend stabil. In sauerstoffhaltiger Lösung sind Platin, Palladium oder Gold stabil. Kupfer bildet dort eine passivierende Oxidschicht aus, die das Metall vor einer fortschreitenden Korrosion schützt. Silber weist in sauerstoffhaltigem SCW deutliche Korrosionserscheinungen auf. Dies ist auf die Instabilität der Silberoxide unter diesen Bedingungen zurückzuführen.[62] Dieser Effekt ist im unterkritischen Bereich aufgrund der erhöhten Ionenkonzentration erwartungsgemäß am stärksten. Insgesamt konnte eine starke Abhängigkeit der Korrosion bei allen untersuchten Metallen von den Stoffeigenschaften des Wassers, insbesondere pK_W –Wert und Dichte, beobachtet werden.

Ein großer Vorteil von heterogen katalysierten Oxidationsreaktionen in überkritischem Wasser ist die Möglichkeit, den Reaktant in einer homogenen Phase zusammen mit dem Sauerstoff am heterogenen Katalysator vorliegen zu haben. Es entfallen somit Stoffübergangslimitierungen durch Phasengrenzen zwischen einer Gas- und Flüssigkeitsphase. Ebenso wird der Stoff- und Wärmetransport an den Katalysator und in den Katalysatorporen durch den Einsatz überkritischen Wassers verbessert. In

flüssigen Lösungsmitteln unter konventionellen Bedingungen ist bei exothermen Reaktionen eine gute Wärmeabfuhr durch hohe Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten gewährleistet. Nachteilig ist jedoch der im Gegensatz zu Gasen um Größenordnungen niedriger liegende Diffusionskoeffizient von Flüssigkeiten. Somit kann es hier zu Stofftransportlimitierungen kommen. Dies wird bei einer Reaktionsführung in der Gasphase vermieden, allerdings hat man hier wieder Probleme mit der Wärmeabfuhr und Bildung von Hot-Spots.

Da überkritisches Wasser die Vorteile von Gas- und Flüssigphase vereint und eine gute Löslichkeit für organische Stoffe besitzt (Vermeidung von Verkokungserscheinungen auf der Katalysatoroberfläche), ist es idealerweise als Lösungsmittel für die Heterogene Katalyse geeignet – vorausgesetzt man besitzt stabile Katalysatorsysteme.

3.6 Stand der Forschung und technische Verfahren

3.6.1 Die Dehydratisierung von Alkoholen in überkritischem Wasser

3.6.1.1 Allgemeines

Es wurden bisher zahlreiche Arbeiten zur Dehydratisierung von Alkoholen in überkritischem Wasser durchgeführt. Oft wurden Mineralsäuren als Katalysator zugesetzt. Diese Untersuchungen konzentrierten sich meist auf einwertige Alkohole, wie z. B. Ethanol[67, 68, 69] oder Propanol[70, 71], seltener auf mehrwertige Alkohole, wie z. B. Ethylenglykol[68], Glycerin[68] oder 1,3-Butandiol[72]. Als Reaktionsprodukte erhält man meist die entsprechenden Olefine.

Xu untersuchte die Dehydratisierung von Ethanol mit katalytischen Mengen an Schwefelsäure.[67, 73] Als Produkte konnten über weite Bereiche von Verweilzeit, Säurekonzentration und Eduktkonzentration nur Ethen und Diethylether nachgewiesen werden. Es wurde ein maximaler Umsatz von 50 % (T = 385 °C, p = 34,5 MPa) erreicht.

Ramayya bestimmte den Einfluß von Mineralsäuren auf die Dehydratisierung von Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol und Glycerin in SCW.[68] Alle Dehydratisierungen verliefen äußerst schnell (τ < 1 min) und selektiv. Ethanol und Methanol bleiben ohne Einwirkung von Mineralsäuren bis 500 °C und 34,5 MPa stabil. Produkte der Dehydratisierung von Ethanol mit Schwefelsäurezusatz sind Ethen und Diethylether. Das Umsatzmaximum liegt bei 400 °C (0,5 M EtOH; 34,5 MPa; 0,01 M H_2SO_4). Eine Steigerung der Temperatur verringert den Umsatz. Ab einer Temperatur von 500 °C verliert die Schwefelsäure ihre katalytische Wirkung. SCW hat bei diesen hohen Temperaturen eher unpolare Eigenschaften und die Dissoziation der Säure wird behindert.[68]

Ähnliche Ergebnisse erhielt *Antal* bei seinen Experimenten mit Ethanol.[69] Bei der Dehydratisierung von Ethanol ohne Katalysator wurden nur sehr geringe Umsätze (bis 3 %) erzielt und als Produkte Ethylen, Ethan, Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erhalten. Aus dem Produktspektrum wurde auf einen radikalischen Mechanismus geschlossen. Der Einsatz von Schwefelsäure oder Essigsäure führt zur

selektiven Bildung von Ethen und steigert den Umsatz. Bei höheren Temperaturen (500 °C) verläuft die Reaktion wieder unselektiver. Die Ergebnisse wurden in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstante und der Dichte von Wasser interpretiert. Ionische Reaktionen laufen demnach vor allem bei Dichten > 0,3 g mL^{-1} und K_W-Werten oberhalb von 10^{-14} ab (bis 400 °C), während homolytische (radikalische) Reaktionen ab K_W-Werten deutlich unterhalb von 10^{-14} überwiegen (T > 500 °C). Im Bereich von K_W-Werten oberhalb von 10^{-14} können Mineralsäuren genügend dissoziieren und damit die Reaktion beschleunigen.

Die Dehydratisierung von 1-Propanol liefert als Produkte Propen und 2-Propanol. Die Reaktion verläuft nach *Ramayya* reversibel und ist 1. Ordnung.[68]

Narayan untersuchte ebenfalls die säurekatalysierte 1-Propanoldehydratisierung in SCW.[70, 71] Eine Drucksteigerung von 22,1 MPa auf 34,5 MPa bei 375 °C bewirkt eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 3. Dem Autor nach verläuft die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten umgekehrt proportional zur Dielektrizitätskonstanten von Wasser.

Ethylenglykol verhält sich in SCW stabil, erst durch Zusatz von Schwefelsäure wird Acetaldehyd gebildet.[68]

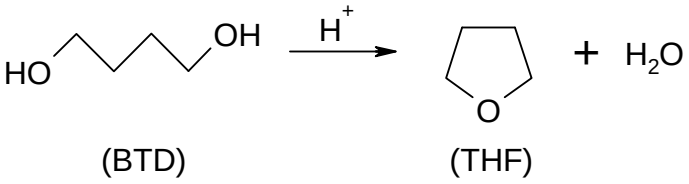
Glycerin zersetzt sich unkatalysiert mit geringem Umsatz (max. 6 %) zu gasförmigen Produkten wie CO_2 und Ethylen. Durch Zusatz von Schwefelsäure wird der Umsatz erhöht und die Bildung von Acrolein setzt ein. Bei Temperaturerhöhung wird der Umsatz weiter gesteigert, die Acroleinselektivität nimmt jedoch ab und es wird vermehrt Acetaldehyd nachgewiesen.[68]

3.6.1.2 Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran (THF) ist ein wichtiges Lösungsmittel für viele Polymere (PVC, Kautschuk, Buna S, u. a.). Außerdem dient es zunehmend (1995: 80 % des THF-Verbrauchs) zur Herstellung von Polytetramethylenglykol (Poly-THF), einem Zwischenprodukt für Polyurethane und Spandexfasern. Die Herstellkapazität für THF betrug 1994 weltweit ca. 186000 jato. Wichtigste Hersteller weltweit sind u. a. DuPont und BASF.[74] Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol (BTD) zur Darstellung von

Tetrahydrofuran erfolgt heute technisch in Flüssigphase bei erhöhter Temperatur in Anwesenheit eines wasserabspaltenden Katalysators wie z. B. Schwefel- oder Phosphorsäure[75, 76, 77], saure Salze[78], saure Ionenaustauscher[79], u. a. Häufig wird in einen Rührkesselreaktor, in dem der Katalysator vorgelegt wurde, das BTD eingeleitet, erhitzt (ca. 100 bis 150 °C) und das Reaktionsgemisch abdestilliert. In dem Maße wie abdestilliert wird, wird BTD wieder zugeführt. Das Destillat, bestehend aus THF, Wasser, unumgesetztem BTD und Nebenprodukten, wird anschließend rektifiziert. Alternativ wird das BTD zusammen mit der gelösten Säure bei 300 °C und 10 MPa in einem Rohrreaktor umgesetzt.[74] Der Einsatz von Mineralsäuren besitzt einige Nachteile wie z. B. hohe Kosten für einen korrosionsfesten Reaktor, der bedingt durch niedrige Raum-Zeit-Ausbeuten ein sehr großes Volumen haben muss, sowie die Entsorgung der verunreinigten Säure.

Die sauer katalysierte Dehydratisierung von BTD erfolgt formal nach folgender Reaktionsgleichung:[80]



(3-27)

Der Mechanismus unter konventionellen Bedingungen ist hinreichend geklärt. Zuerst bildet sich in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht ein Oxonium-Ion; im zweiten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt geht das Molekül eine intramolekulare nucleophile Substitution ein.[81] Der Angriff am Oxonium-Ion und die Wasserabspaltung laufen konzertiert ab.[82, 83] Abschließend wird durch Protonenabspaltung THF gebildet. Abb. 3-22 gibt den Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung wieder.

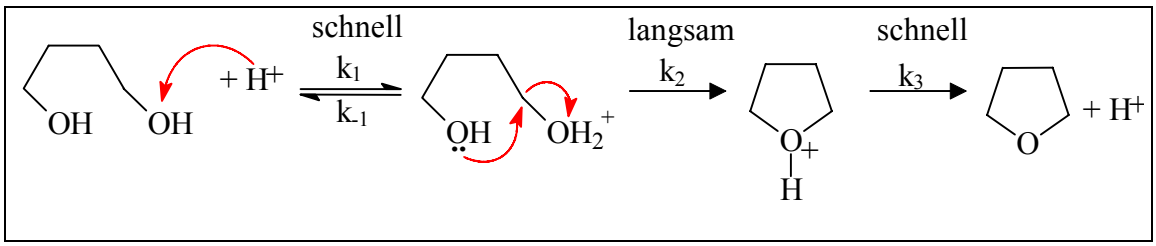


Abb. 3-22 Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF.

Nach *Reppe* ist die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF schwach exotherm (-13,3 kJ mol^{-1}).[84] Die mögliche Folgereaktion von THF zu 1,3-Butadien ist endotherm (+111,1 kJ mol^{-1}) und läuft nur erschwert ab.

1,4-Butandiol kann erfolgreich in überkritischem Kohlendioxid zu THF dehydratisiert werden.[85] Dazu wurden feste, saure Ionentauscher als Katalysatoren eingesetzt. Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol via SCW ist in der Literatur bis dato nicht beschrieben.

3.6.1.3 Die Dehydratisierung von tert-*Butanol zu* i-*Buten*

Es ist bekannt, dass *i*-Buten durch katalytische Dehydratisierung aus *tert*-Butanol erhalten werden kann.[86] Ein industriell genutztes Verfahren der Dehydratisierung von *tert*-Butanol stammt von der Firma Arco. Dieses Verfahren läuft in der Gasphase bei 260 bis 370 °C und ca. 1,4 MPa in Gegenwart eines Al_2O_3-Katalysators ab. Andere Verfahren laufen in der Flüssigphase unter 150 °C und heterogen katalysiert ab.[74] Der überwiegend Teil an *i*-Buten wird in Raffinerien bei der Treibstoffgewinnung und bei verschiedenen Crack-Verfahren von Butan, Naphtha oder Gasöl gewonnen. Es ist eine wichtige Grundchemikalie zur Darstellung folgender chemischer Zwischenprodukte:

- C_5-Aldehyde und -Alkohole durch Hydroformylierung
- Methyl-*tert*-butylether durch Addition von Methanol
- Methacrylnitril durch Ammonoxidation
- Methacrylsäure durch Oxidation
- *tert*-Butanol durch Hydratisierung

Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol in „heißem Wasser“ wurde von *Xu* und *Antal* im Temperaturbereich von 225 bis 320 °C untersucht.[87, 88] In dieser Arbeit zeigte sich, dass *i*-Buten das einzige Produkt der unkatalysierten Dehydratisierung von *tert*-Butanol unter den gewählten Bedingungen (225, 250, 320 °C und 34,5 MPa) ist. Das Gleichgewicht wird nach ca. 30 s erreicht. Es wurde ein heterolytischer (ionischer) Reaktionsmechanismus gefunden, bei dem Hydroniumionen aus der gewöhnlichen Dissoziation von Wasser die primäre katalytische Spezies darstellen. Als Intermediate konnten sowohl protonierter Alkohol, das Carbokation sowie Di-*tert*-Butylether und der protonierte Ether nachgewiesen werden.[88]

3.6.2 Die Partialoxidation von *i*-Buten

Die Oxidation von *i*-Buten (1) bzw. tert-Butanol (1a) kann prinzipiell über zwei Wege ablaufen (Abb. 3-23). Zum einen kann die Oxidation am C_1-Atom erfolgen und man gelangt über das *i*-Butanol (2) zum *i*-Butyraldehyd (3) und weiter zur *i*-Buttersäure (4). Zum anderen kann die Oxidation am C_3-Atom erfolgen und man erhält Methacrolein (5) bzw. Methacrylsäure (6) als mögliche Produkte.

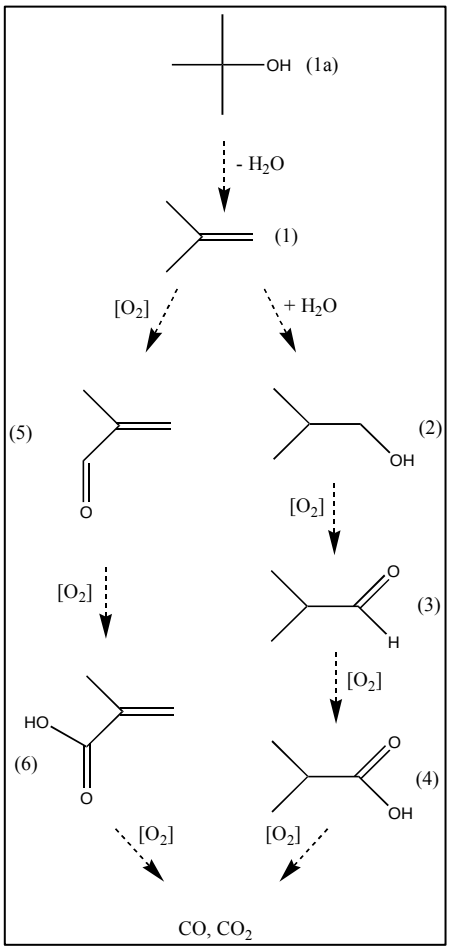


Abb. 3-23 Schematische Darstellung möglicher Reaktionswege der Partialoxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten.

Im technischen Maßstab wird nur Weg zwei beschritten, bei dem *tert*-Butanol bzw. *i*-Buten an Bi/Mo-Mischoxidkatalysatoren zu Methacrolein und weiter zur Methacrylsäure oxidiert wird. Um zum *i*-Butyraldehyd zu gelangen, bedient man sich technisch der Hydroformylierung von Propen via Co-, Rh- oder Ru-Komplexen. Durch ein mildes Oxidationsmittel wie Luft kann *i*-Butyraldehyd zu *i*-Buttersäure oxidiert werden.[74] Im Rahmen dieser Arbeit soll die Frage geklärt werden, welche Produkte bei der Partialoxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten in SCW entstehen.

3.6.3 Die Partialoxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanon/ol

Etwa 63 % der Weltproduktion von Cyclohexanon/ol erfolgt durch homogenkatalysierte (Mn- oder Co-Salze) Flüssigphasenoxidation von Cyclohexan bei 125 bis 165 °C und 0,8 bis 1,5 MPa mit Luft als Oxidationsmittel.[74] Diese Reaktion stellt einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Herstellung von Polyamidfasern (über Adipinsäure zu Nylon 6.6 bzw. über ε-Caprolactam zu Nylon 6) dar. Da die Wertstoffe nur reaktive Zwischenprodukte sind - sie werden leicht unter Ringöffnung und Kettenabbau zu Carbonsäuren überoxidiert - wird die Reaktion bei Umsätzen von nur 5 bis 10 % betrieben, um noch wirtschaftliche Selektivitäten von 80 bis 85 % zu erreichen.[89] Ansätze zur Erhöhung des Umsatzes bei ähnlicher Selektivität sind z. B. im Borsäureverfahren verwirklicht. Die technische Darstellung von Cyclohexanon/ol ist trotz aller Verbesserungen hinsichtlich Selektivität / Umsatz ein immer noch unbefriedigendes Verfahren.[74]

Bei der Partialoxidation von Cyclohexan handelt es sich um einen komplexen Radikalkettenmechanismus, der in Abb. 3-24 schematisch dargestellt ist. Der exakte Reaktionsablauf ist bis heute allerdings noch nicht vollständig geklärt.[90] Der Kettenstart erfolgt mit Sauerstoff als Initiator. Als Primärprodukt entsteht das Cyclohexylhydroperoxid, das unter dem Einfluss des Katalysators zu Cyclohexanol (unimolekularer Zerfall) und Cyclohexanon in einer bimolekularen Reaktion mit einem Radikal oder unter Wasserabspaltung weiterreagiert. Diese Parallelreaktion ist die langsamste Teilreaktion und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion.[91] Wie aus Abb. 3-24 ersichtlich, sind Cyclohexanol und Cyclohexanon nur reaktive Zwischenprodukte der Reaktionskette, die leichter oxidiert werden als Cyclohexan.[92] Als Nebenprodukte entstehen vor allem Monocarbonsäuren, daneben auch Dicarbonsäuren. Der größte Teil entfällt dabei auf Ameisen-, Essig-, Valerian-, Capron- und Adipinsäure.[93, 94]

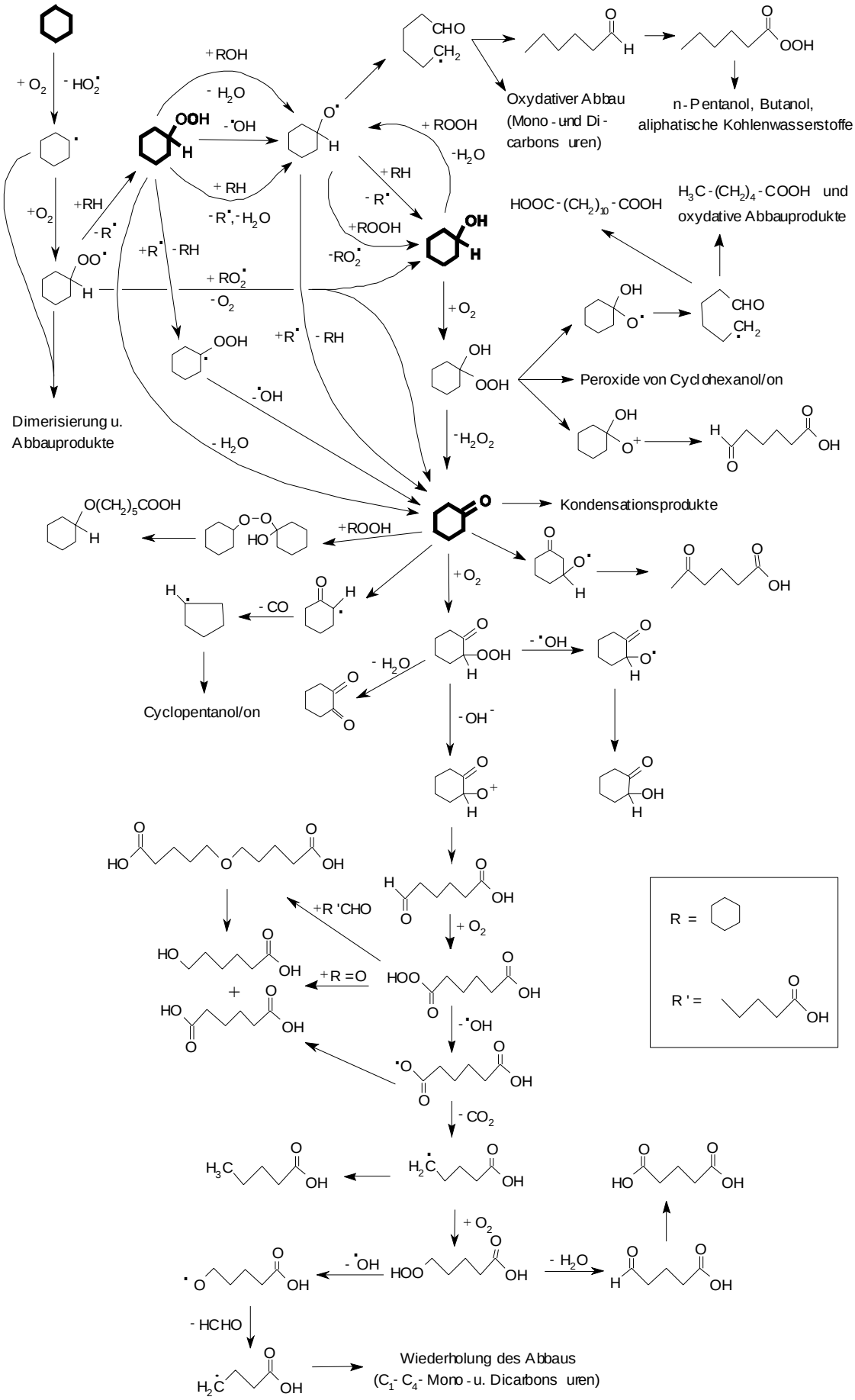


Abb. 3-24 Reaktionsnetzwerk der Cyclohexanoxidation (schematisch).[91, 95, 96]

In der Literatur ist die Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol und Cyclohexanon in überkritischem CO_2[97, 98, 99], bis dato aber nicht in überkritischem Wasser, beschrieben. *Crittendon* untersuchte eine Reihe von Cyclohexanderivaten in SCW hinsichtlich Dehydratisierungs- bzw. Hydratisierungsreaktionen sowie Dehydrierungs- bzw. Hydrierungsreaktionen.[100] Er ermittelte den Einfluss von Katalysatoren und anderen Additiven wie Säuren oder Basen auf verschiedene funktionelle Gruppen. Das von ihm aufgestellte Schema in Abb. 3-25 verdeutlicht mögliche Hydratisierungs- und Dehydratisierungs- sowie Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen in überkritischem Wasser.

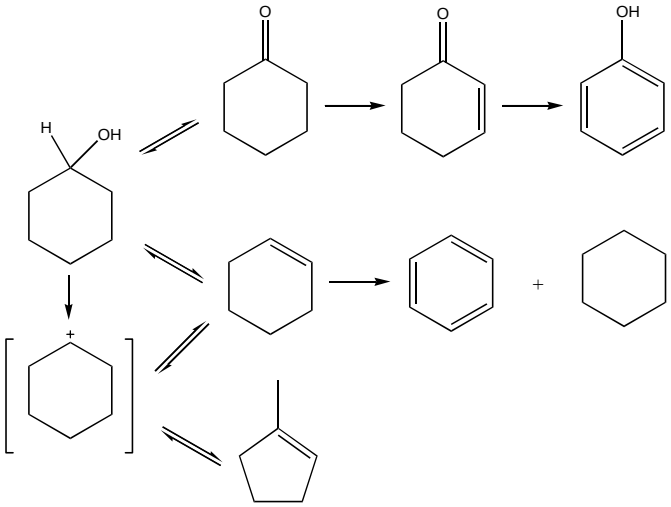


Abb. 3-25 Mögliche Reaktionswege der Hydrolyse von Cyclohexanol in überkritischem Wasser durch Hydratisierungs- und Dehydratisierungs- sowie Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen.[100]

Crittendon fand, dass in Anwesenheit von 0,6 mmol HCl Cyclohexanol in überkritischem Wasser nach einem E2-Mechanismus bevorzugt zum Alken dehydratisiert wird. Bei 140 °C nimmt der Anteil an gebildetem Cyclohexen ab und bei 25 °C ist kein Umsatz feststellbar. Die Rückreaktion des Alkens zum Alkohol findet bei hohen Temperaturen nicht statt. Bei 25 °C wird es jedoch quantitativ zu Cyclohexanol umgesetzt.

3.6.4 Die Partialoxidation von Benzol zu Phenol

Phenol ist ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie und findet hauptsächlich in der Herstellung von Phenolharzen (Phenoplaste) und Bisphenol-A (2.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan) seine Anwendung. Die Herstellkapazität für Phenol betrug 1996 weltweit etwa 4,9 Mio. jato.[74] Obwohl eine Direktoxidation des Benzols der wirtschaftlichste Weg sein könnte, haben sich bis jetzt nur indirekte Herstellverfahren durchsetzen können, da die Totaloxidation des Phenols gegenüber der partiellen Oxidation des Benzols bevorzugt ist und sich außerdem größere Mengen Diphenyl als Nebenprodukt bilden.

Versuche, Phenol auch auf direktem Wege aus Benzol darzustellen, gibt es zum einen via Flüssigphasenoxidation[101], zum anderen via Gasphasenoxidation[102, 103, 104]. In diesen Verfahren wird in den wenigsten Fällen Sauerstoff oder Luft als Oxidationsmittel verwendet, sondern andere z. T. teure Oxidationsmittel wie N_2O[103] oder sicherheitstechnisch nicht unbedenkliche Oxidationsmittel wie Knallgas[104]. Katalytische Systeme mit dem Ziel der Direktoxidation von Benzol zu Phenol unter Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel erreichen zum größten Teil nur Phenolausbeuten von 1 %.[105] Technische Bedeutung erlangten nur Verfahren zur indirekten Herstellung von Phenol aus:

a) Benzol über die Zwischenstufe Benzolsulfonsäure (klassisches Verfahren),
b) Benzol über die Zwischenstufe Chlorbenzol (Dow und Bayer sowie Raschig Hooker),
c) Benzol und Propen über die Zwischenstufe Cumol (Hock-Verfahren),
d) Toluol über die Zwischenstufe Benzoesäure (Dow und California Research) und
e) Cyclohexan über die Zwischenstufen Anolon (Scientific Design),

wobei das Hock-Verfahren mit über 90 % des weltweit erzeugten Phenols den wichtigsten Teil aller Verfahren einnimmt.[74]

Alle Verfahren besitzen mehr oder weniger große Nachteile: Nachteilig an Variante a ist der große Zwangsanfall an Salzen (Natriumsulfit und Natriumsulfat) sowie ein hoher Energieaufwand bei einzelnen Verfahrensschritten. Variante b verwendet Chlor als ökologisch und ökonomisch kritisches Einsatzmaterial, welches auch noch einem

vollständigen Verlust in Form von Kochsalz unterliegt. Modifizierungen des Verfahrens nach Raschig-Hooker bringen sehr hohe Investitionskosten für korrosionsfeste Anlagen mit sich. Variante c beinhaltet nachteilig einen hohen Anteil an Nebenprodukten. Sollte der zwangläufige Anfall an Aceton nicht mehr vom Markt aufgenommen werden, hätte dieses Verfahren einen weiteren Nachteil. An Verfahren d ist die Bildung größerer Mengen an Teer und somit die notwendige Regenerierung des Katalysators nachteilig. Variante e kann nicht ökonomisch sinnvoll durchgeführt werden.

Yamanaka et al. fanden, dass ein Zusatz von Wasserdampf während der Gasphasenoxidation von Benzol im untersuchten Katalysatorsystem (VMo-Oxid/SiO_2) die Bildung von CO und CO_2 stark herabsetzt und die Bildung von Phenol begünstigt.[106]

Über die Herstellung von Phenol bzw. Phenolderivaten in überkritischem Wasser ist Folgendes aus der Literatur bekannt:

- Thermische Zersetzung von Kresolen, Hydroxybenzaldehyden, Nitrophenolen und Benzoldiolen unter Sauerstoffausschluss in Wasser bei 460 °C und 25,3 MPa ergibt als Hauptprodukt Phenol und Hydroxyphenole. Unter oxidativen Bedingungen entsteht aus den analogen Edukten Phenol nur als Nebenprodukt.[107, 108]
- Umsetzung von Kohle und Kohlenmonoxid in Wasser bei 22 bis 40 MPa und 374 bis 650 °C ergibt unter Alkalihydroxid-Katalyse u. a. Phenol, Hydroxyphenole und Kresole.[109]
- Phenol kann durch Hydrolyse von Bisphenol-A-Teer in Wasser bei 400 °C und 28 bis 38 MPa gewonnen werden. Die maximale Phenolausbeute liegt bei rund 40 % (g g^{-1}) bezogen auf den Rohteer.[110]
- 5-*tert*-butyl-2-Fluorophenol kann durch Umsetzung von 4-*tert*-butyl-2-bromo-1-Fluorobenzol mit Wasser und einem basischen Salz bei 100 bis 300 °C und 14 MPa erhalten werden.[111]

Zahlreiche Autoren befassten sich mit kinetischen Untersuchungen zur Oxidation von Phenol in überkritischem Wasser.[112, 113, 114] Phenol diente in den meisten Fällen als Modellsubstanz zur SCWO von Abwässern. *Krajnc* und *Levec* formulierten die in Abb. 3-26 dargestellten Reaktionswege der Phenoloxidation in SCW (380 bis 450 °C; 23 bis 26,5 MPa).[115]

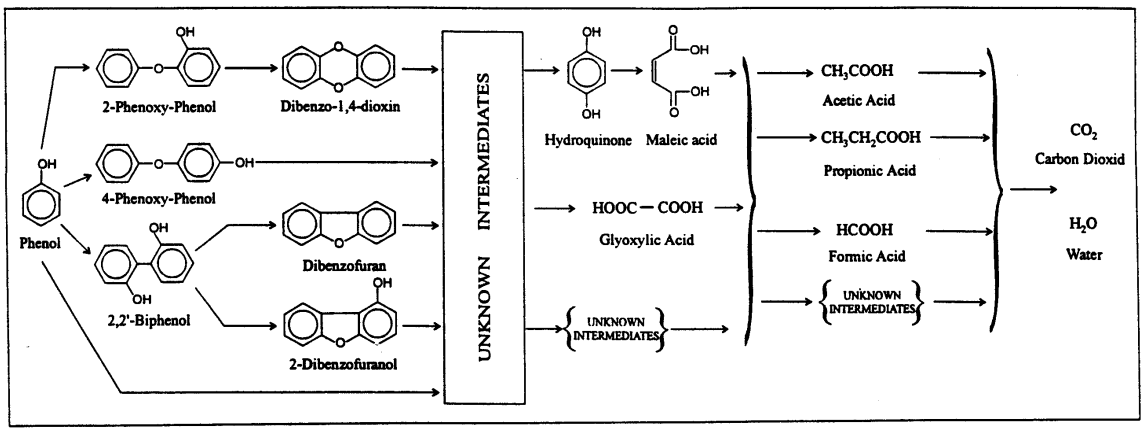


Abb. 3-26 Mögliche Reaktionswege der Phenoloxidation in überkritischem Wasser.[115]

3.6.5 Die Partialoxidation von *m*-Xylol

Isophthalsäure, das Produkt der großtechnischen Partialoxidation von *m*-Xylol, wird zu über 50 % zu ungesättigten Polyesterharzen verarbeitet, welche durch Polykondensation von Isophthalsäure, einer ungesättigten Dicarbonsäure und einem Glycol dargestellt werden. Isopolyester sind aufgrund höherer Produktions- und Eduktkosten deutlich teurer als Polyester auf Basis von Phthalsäure (bzw. Phthalsäureanhydrid), zeichnen sich aber durch einige Vorteile aus. Diese sind vor allem bessere Chemikalienresistenz, höhere Schlagfestigkeit, größere Flexibilität und eine höhere Erweichungstemperatur.[116] Eine weitere Verwendung von Isophthalsäure ist die Polykondensation mit Diaminen zu Polyamiden. Die weltweite Herstellkapazität für Isophthalsäure lag 1996 bei 340000 jato.[74]

Die Darstellung von Isophthalsäure durch Partialoxidation von *m*-Xylol verläuft analog der Darstellung von Terephthalsäure durch Partialoxidation von *p*-Xylol nach dem Amoco-Verfahren. Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine einstufige Flüssigphasenoxidation des *p*-Xylols bei 190 bis 205 °C und 1,5 bis 3 MPa durch Luft mit Hilfe eines Co- und Mn-Acetat Katalysators in 95 %iger Essigsäure aus. Ein Cokatalysator (eine Mischung aus Ammoniumbromid und Tetrabrommethan) ist

notwendig, damit die Reaktion nicht auf der Stufe der *p*-Toluylsäure stehen bleibt. Der *p*-Xylol-Umsatz ist größer als 95 %, die Selektivität zur Isophthalsäure erreicht über 90 %. Nach diesem Verfahren können nicht nur *p*- und *m*-Xylol zur entsprechenden Säure oxidiert werden, sondern weitere Methylbenzole und Methylnaphthaline zu aromatischen Carbonsäuren wie z. B. Toluol zu Benzoesäure (99 % Umsatz, 96 % Selektivität).[74] Nebenprodukte der *m*-Xylol-Oxidation sind u. a. Benzoesäure, 3-Formylbenzoesäure (Isophthalaldehydsäure), *m*-Toluylsäure und *m*-Toluylaldehyd.[116] Letztere Verbindung, der *m*-Toluylaldehyd, entsteht als Hauptprodukt bei der Oxidation von *m*-Xylol mit Luft in Gegenwart von Wasser und Vanadiumpentoxid bei 3 bis 4 MPa und 220 °C.[117, 118] Er dient in Verbindung mit Benzaldehyd zur Darstellung von künstlichem Kirscharoma für z. B. Backwaren, Bonbons und Getränke.[119]

Die Oxidation verschiedener Alkylaromaten in nahkritischem Wasser untersuchten *Holliday et al.*[120] Die Untersuchungen erstreckten sich über einen Temperaturbereich von 300 bis 355 °C und wurden in einem 10 mL Batchautoklaven bei einem Druck von ca. 24 MPa unter Sauerstoffüberschuss vorgenommen. Bei den verschiedenen Reaktionen wurden diverse Katalysatoren eingesetzt. Ohne Katalysator wurden die Edukte unverändert zurückerhalten. Bei Verweilzeiten zwischen 30 und 60 min und unter $MnBr_2$-Katalyse wurden für die Partialoxidation von *m*-Xylol je nach Bedingungen sowohl Isophthalsäure, *m*-Toluylsäure als auch *m*-Toluylaldehyd als Hauptprodukte identifiziert. Tab. 3-4 zeigt eine Zusammenfassung der Messergebnisse aller Xylol-Isomere.

Auffallend sind die kleinen Ausbeuten an Dicarbonsäure bei der *m*-Xylol-Oxidation sowie das Auftreten von Benzoesäure anstatt Phthalsäure bei der *o*-Xylol-Oxidation. Ersteres, d. h. die schlechte Oxidierbarkeit des *m*-Xylols, erklärten die Autoren mit der fehlenden Resonanzstabilisierung der radikalischen Intermediate im Gegensatz zum *o*- oder *p*-Xylol. Das Auftreten von Benzoesäure anstatt Phthalsäure bei der *o*-Xylol-Oxidation konnte durch die Instabilität der Phthalsäure unter nahkritischen Bedingungen erklärt werden. Sie decarboxyliert zu Benzoesäure und CO_2.

Tab. 3-4 Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Oxidation verschiedener Xylol-Isomere in nahkritischem Wasser.[120]

Reaktant	Katalysator / mol. Äquival.	O_2 / mol. Äquival.	Zeit / min	Temp. / °C	Ausbeute / %
p-Xylol	0,05 $MnBr_2$	4,0	40	~ 333	Terephthalsäure: 64
					p-Toluylsäure: 14
					p-Toluylaldehyd: 3
p-Xylol	0,05 $Co(OAc)_2$	3,0	25	~ 300	*p*-Toluylsäure: 24
					p-Toluylaldehyd: 24
o-Xylol	0,06 $MnBr_2$	4,0	60	~ 352	Benzoesäure: 62
					o-Toluylsäure: 26
					o-Toluylaldehyd: 1
m-Xylol	0,05 $MnBr_2$	3,2	60	~ 352	Isophthalsäure: 16
					m-Toluylaldehyd: 4
m-Xylol	0,025 $MnBr_2$	3,0	30	~ 313	*m*-Toluylaldehyd: 20
m-Xylol	0,01 $Mn(OAc)_3$	3,0	30	~ 313	*m*-Toluylsäure: 10

4 Experimenteller Teil

4.1 Versuchsanlage

Zur Durchführung der Versuche wurde eine vorhandene kontinuierliche Hochdruckanlage umgebaut. Das Herzstück der Anlage bilden zwei gegeneinander austauschbare Strömungsrohrreaktoren aus Inconel 625 mit folgenden Abmaßen:

- Reaktor A: Länge: 100 cm; ID: 5/16 ″; AD: 9/16 ″; Reaktorvolumen: 49,5 ml
- Reaktor B: Länge: 115 cm; ID: 2,0 mm; AD: 6,4 mm; Reaktorvolumen: 3,6 ml

Folgende Versuchsbedingungen sind mit der Hochdruckanlage realisierbar:

- Drücke bis max. 50 MPa
- Temperaturen bis max. 450 °C
- Verweilzeiten von ca. 1 bis 500 s je nach Reaktorgröße und Dichte des Fluids unter Reaktionsbedingungen
- Durchsätze bis max. 4 kg h^{-1}.

Ein Fließbild der Anlage ist in Abb. 4-1 zu sehen. Beheizte Teile der Anlage sind rot gekennzeichnet. Über eine Hochdruckmembranpumpe wird Wasser - im Falle von Dehydratisierungsreaktionen - oder eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung - im Falle von Oxidationsreaktionen - aus einem Vorratsbehälter auf Reaktionsdruck gebracht. Für die organische Phase steht eine zweite Membranpumpe zur Verfügung. Die Vorratsbehälter, die zum Betrieb der Pumpen über einen Stickstoff-Vordruck von 0,2 MPa verfügen müssen, stehen auf Waagen, die via serieller Schnittstellen mit einer Computereinheit verbunden sind. Mit Hilfe der Software Visual Designer® ist somit eine kontinuierliche Erfassung des Massenstromes in der Anlage möglich.

Von den Membranpumpen gelangen die Reaktanten in elektrische Vorheizungen, die die Lösungen auf Reaktionstemperatur erhitzen. Auf der Wasserseite kann optional ein beheizbarer Vorreaktor vorgeschaltet werden, um die Wasserstoffperoxidlösung mittels eines Silberkatalysators thermisch in Sauerstoff und Wasser zu zersetzen. Die Zersetzung erfolgt quantitativ, was durch Überprüfung der Reaktionslösung nach dem

Vorreaktordurchgang mit Ti^{2+}-Ionen gezeigt wurde. Es bildeten sich keine Peroxotitankationen als gelbe bis orange Verfärbung.[121] Nach den Vorheizungen werden die Lösungen über einen Mischkopf vereinigt und gelangen in den Rohrreaktor. Um die Reaktionstemperatur nachzuregeln, bzw. konstant zu halten, ist dieser mit einer Rohrheizung aus Keramik, auf die Heizdrähte gewickelt sind, umgeben. Die Rohrheizung ist zur thermischen Isolierung in Schamott eingebettet. Nach dem Passieren des Reaktors wird die Reaktionsmischung über einen gewendelten Doppelrohrwärmetauscher gekühlt und anschließend mehrstufig auf Umgebungsdruck entspannt. Die Regelung des Druckes erfolgt über ein pneumatisch gesteuertes Regelventil, dem ein Überströmer nachgeschaltet ist.

Nachdem die Reaktionslösung das Regelventil passiert hat, gelangt es in einen auf 4 °C gekühlten Phasenseparator aus Glas, in dem Flüssig- und Gasphase getrennt werden. Aus dem Flüssigkeitsstrom können Proben gezogen werden, die der Analytik zugeführt werden. Mit Hilfe einer Edelstahl-Gasmaus können dem Gasstrom ebenfalls Proben entnommen und der Gasanalytik zugeführt werden. Weiterhin können online Kohlendioxid und Kohlenmonoxid via URAS® (über IR-Absorption) und Sauerstoff mit Hilfe eines magnetomechanischen Sauerstoffanalysators (Magnos®) im Gasstrom analysiert werden. Die verschiedenen Analysensysteme werden in Abschnitt 4.5 dargestellt. Die aus dem Separator kommenden Gasströme wurden mit Hilfe eines Seifenblasenzählers bzw. einer Gasuhr ermittelt.

Außerdem verfügt die Hochdruckanlage, um Reaktionen mit Edukt-Gasen durchführen zu können, über eine Gasdosiereinheit, die es ermöglicht, einen bestimmten Gasfluss in den Reaktor zu befördern. Sie ist wie folgt aufgebaut: Über einen Kompressor wird das Gas in einen Druckbehälter gefördert und komprimiert. Der Kompressor wird über ein Relais so gesteuert, dass er den Druck im Behälter nicht unter einen vorher eingestellten Wert absinken lässt. Aus dem Druckbehälter wird mittels eines Massendurchflussreglers (Massflow) eine bestimmte Menge Gas gefördert. Druckbehälter und Massflow sind jeweils für 60 MPa ausgelegt. Nach dem Massflow gelangt das Gas über eine Vorheizung in den Mischkopf, wo es mit den anderen Reaktanten vereinigt wird.

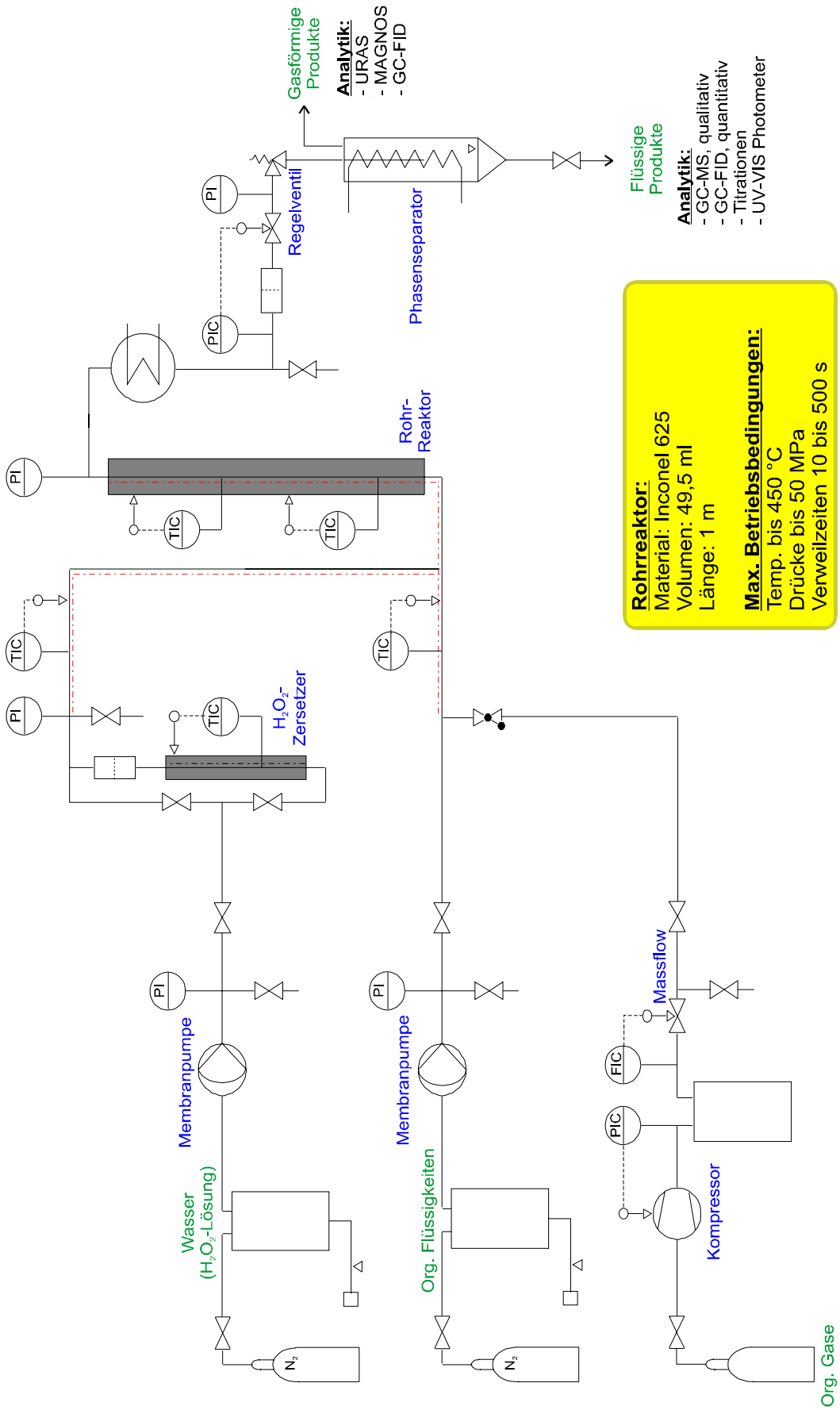


Abb. 4-1 Fließbild der kontinuierlichen Hochdruckanlage.

4.2 Verweilzeitverhalten des Reaktors

Es wurden zwei verschiedene Strömungsrohrreaktoren untersucht. Über die geometrischen Abmessungen der unterschiedlichen Strömungsrohre informiert Tab. 4-1.

Tab. 4-1 Geometrische Abmessungen der Strömungsrohrreaktoren.

Reaktor	A	B
Länge L in mm	1000	1150
Innendurchmesser d_i in mm	7,938	2,000
Querschnittsfläche A in mm^2	49,489	3,142
Reaktorvolumen V_R in mm^3	49489	3613

Die Verdrängungsmarkierungen wurden mit 5 %iger (g g^{-1}) Essigsäurelösung als Elektrolyt unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Temperatur: 25 °C
- Druck: 23 und 32 MPa
- Massenströme: 5, 10 und 20 g min^{-1}.

Ein Leitfähigkeitsmessgerät mit Platinelektroden dient der Messung der Essigsäure-Konzentration am Reaktorausgang. Die Leitfähigkeit / Zeit-Wertepaare werden im zeitlich konstanten Abstand von 5 Sekunden notiert. Die experimentell gemessenen molaren Leitfähigkeiten der Essigsäurelösung am Reaktorausgang werden mit Hilfe einer Eichkurve in die Essigsäure-Konzentration umgerechnet.

Die Verweilzeitsummenkurven sind das direkte Ergebnis der Verdrängungsmarkierung. Trägt man die Verweilzeitsummenkurve graphisch auf, so ergibt sich die mittlere Verweilzeit τ im System durch den Punkt an dem das Integral unter der Verweilzeitsummenkurve halbiert wird. Um das reale Verhalten des Strömungsrohres zu charakterisieren, wird das Verweilzeitspektrum des realen Strömungsrohres durch eine Verweilzeitverteilung einer q-stufigen, idealen Rührkesselkaskade angepasst. Das Verweilzeitspektrum der RKK wird nach Gleichung 3-23 berechnet.

Außerdem wurden die Strömungsverhältnisse in den Rohrreaktoren untersucht. Dazu werden die Reynoldszahlen *Re* berechnet, da diese den Strömungszustand des Fluids beschreiben. Aus dem Massenstrom und der Rohrquerschnittsfläche lässt sich die mittlere lineare Strömungsgeschwindigkeit berechnen:

$$u = \frac{\dot{V}}{A} = \frac{\dot{m}}{\rho A} = \frac{\dot{m}}{\rho \pi (d/2)^2} \qquad \textbf{(4-1)}$$

mit u : mittlere lineare Geschwindigkeit des Fluids in m s^{-1}

d : Rohr-Innendurchmesser in m

$\dot{V}$: Volumenstrom in m^3 s^{-1}

$\dot{m}$: Massenstrom in kg s^{-1}

A : Rohrquerschnittsfläche in m^2

Einsetzen von Gleichung 4-1 in 3-24 ergibt:

$$Re = \frac{d \cdot \dot{m}}{\eta \pi (d/2)^2} = \frac{4\dot{m}}{\eta \pi d} \qquad \textbf{(4-2)}$$

Die Werte der dynamischen Viskosität η von Wasser bei 25 °C und 23 bzw. 32 MPa wurden der Literatur entnommen.[32]

Die berechneten Reynoldszahlen sowie die experimentell bestimmten Verweilzeiten τ und die zur Anpassung von idealen Rührkesselkaskaden notwendigen Stufenzahlen q sind in Tab. 4-2 zusammengefasst.

Tab. 4-2 **Die Ergebnisse der Verweilzeituntersuchungen.**

Versuch Nr.	Reaktor	Druck / MPa	Massenstrom / g min^{-1}	Reynoldszahl	Verweilzeit / s	Stufenzahl d. idealen RKK
1	A	23	5,16	4,1	950	53
2	A	23	10,03	8,0	490	38
3	A	23	19,90	15,9	240	40
4	A	32	5,14	4,1	1015	65
5	A	32	10,12	8,1	515	55
6	A	32	19,67	15,8	242	38
7	B	23	4,82	96,4	327	31
8	B	23	9,93	198,6	188	9
9	B	23	20,00	399,8	95	11
10	B	32	4,96	99,1	355	10
11	B	32	10,10	201,9	178	10
12	B	32	19,54	390,7	92	12

Die berechneten Reynoldszahlen sind alle kleiner als die kritische Reynoldszahl für Strömungsrohre (2300). Dies bedeutet, dass bei jedem Markierungsversuch eine laminare Strömung vorliegt, welche stark von der idealen Kolbenströmung abweicht.

In Abb. 4-2 und 4-3 sind exemplarisch die Verweilzeitsummenkurve bzw. das Verweilzeitspektrum für Versuch 2 (Reaktor A; 23 MPa; $\dot{m}$ = 10,03 g min^{-1}) dargestellt. Die entsprechenden Kurven für alle anderen Versuche sind im Anhang zu finden. In nahezu allen Verweilzeitspektren sind außer dem Hauptsignal noch weitere nachfolgende, kleine Peaks bei $t/\tau > 1$ zu erkennen. Diese werden durch die Existenz von Totvolumnia in der Anlage begründet, welche dazu führen, dass diese Volumenelemente eine längere Verweilzeit besitzen.

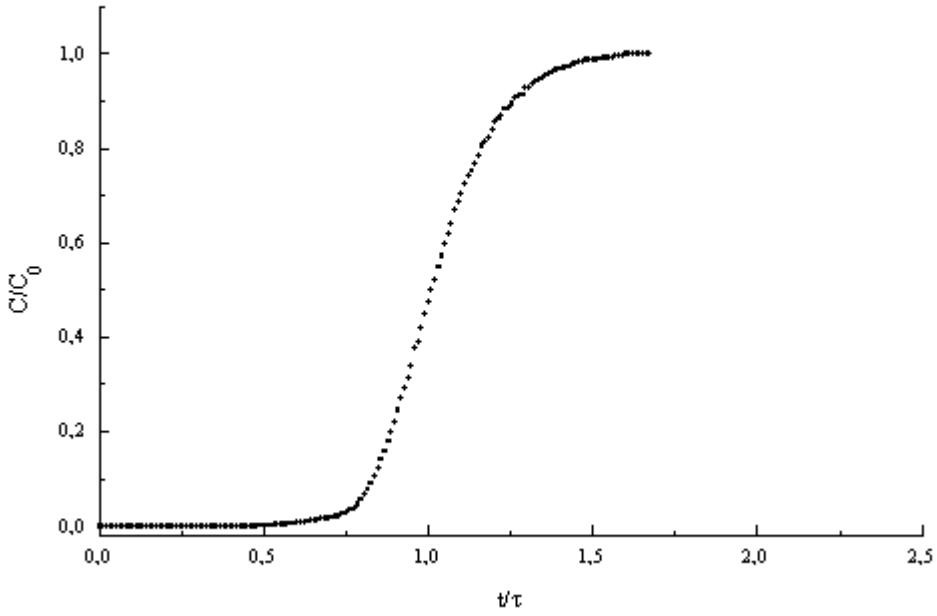


Abb. 4-2 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A; 23 MPa; 10,03 g min^{-1}.

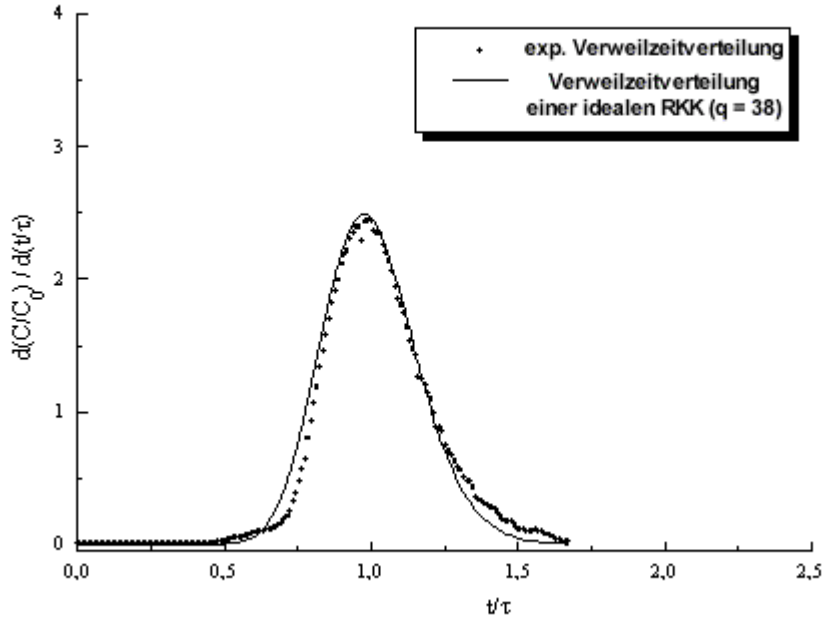


Abb. 4-3 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A; 23 MPa; 10,03 g min^{-1}.

Die Ergebnisse der einzelnen Verweilzeitversuche zeigen deutliche Differenzen zum idealen Verhalten. Dafür gibt es folgende Ursachen:

- Es bildet sich im Rohrquerschnitt ein laminares Geschwindigkeitsprofil aus.
- Molekulare Diffusion als Funktion verschiedener Parameter.
- In der Anlage existieren Totvolumina.

Die notwendigen Stufenzahlen der angepassten idealen RKK variieren von 9 bis 65, je nach Reaktortyp, Strömungsgeschwindigkeit und Druck. Reaktor A besitzt in beiden Druckbereichen und für alle Massenströme ein optimales Verweilzeitverhalten mit hohen Stufenzahlen ($38 \leq q \leq 65$). Die Halbwertsbreiten in den Verweilzeitspektren von Reaktor B sind alle relativ groß. Dieser besitzt ein sehr ungünstiges Verweilzeitverhalten, welches stark von der Verweilzeitverteilung eines idealen Strömungsrohres abweicht. Die Stufenzahlen liegen hier durchschnittlich bei $q \approx 10$. Allerdings ist bei Reaktoren mit relativ kleinem Reaktorvolumen - wie Reaktor B - der Fehler durch das zu große Volumen der Leitfähigkeitsmesszelle (ca. 20 cm^3) nicht mehr zu vernachlässigen.

4.3 Sichtzelle - Phasengleichgewichtsapparatur

Zur Überprüfung der Homogenität der Reaktionslösung unter Reaktionsbedingungen ist die Kenntnis der Phasengrenzkurven solcher Lösungen von besonderem Interesse. Zur Auslegung der Anlage und zur Berechnung der Verweilzeit im Reaktor ist es außerdem erforderlich, die Dichte der Reaktionslösung unter den jeweiligen Bedingungen zu kennen. Phasengleichgewichte und Dichtewerte von binären oder ternären wässrigen Lösungen sind jedoch oft nicht bekannt. Daher wurden für die wässrigen Lösungen der Edukte und für die der erwarteten Hauptprodukte Phasengleichgewichts- und Dichtemessungen in einer Sichtzellenapparatur durchgeführt. Abb. 4-4 zeigt die verwendete Apparatur, die für Bedingungen bis 50 MPa und 450 °C ausgelegt ist. Sie besteht im Wesentlichen aus der Sichtzelle, einem zylindrischen Autoklav aus Inconel® 625, der an beiden Stirnseiten mit Saphirfenstern verschlossen ist und elektrisch beheizt wird. Zwei Handspindelpressen dienen zur Förderung nicht mischbarer Flüssigkeiten und zur Druckerzeugung.

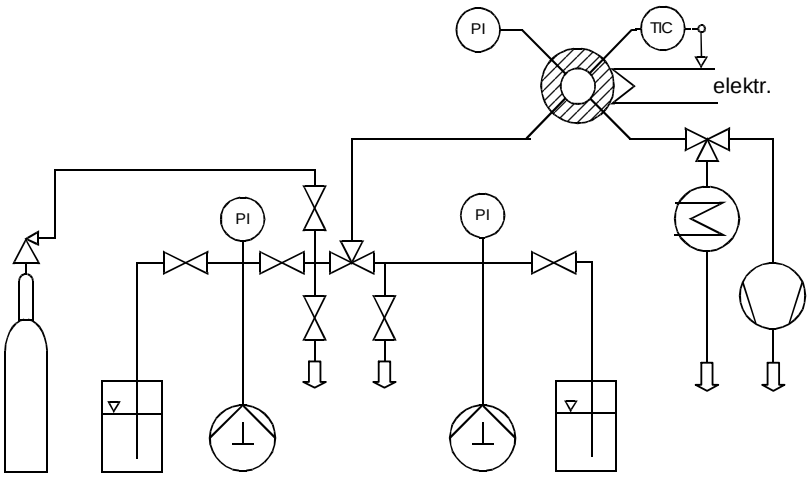


Abb. 4-4 Apparatur zur Bestimmung von Phasengleichgewichten und Dichten.[122]

Auf die Vorgehensweise bei Dichte- und Phasengrenzkurvenmessungen und den detaillierten Aufbau dieser Apparatur soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, sondern auf die Literatur verwiesen werden.[122] Abb. 4-5 zeigt exemplarisch die mit der Sichtzelle ermittelte Phasengrenzlinie des Systems Wasser / Cyclohexan im relevanten Druck-, Temperatur- und Konzentrationsbereich.

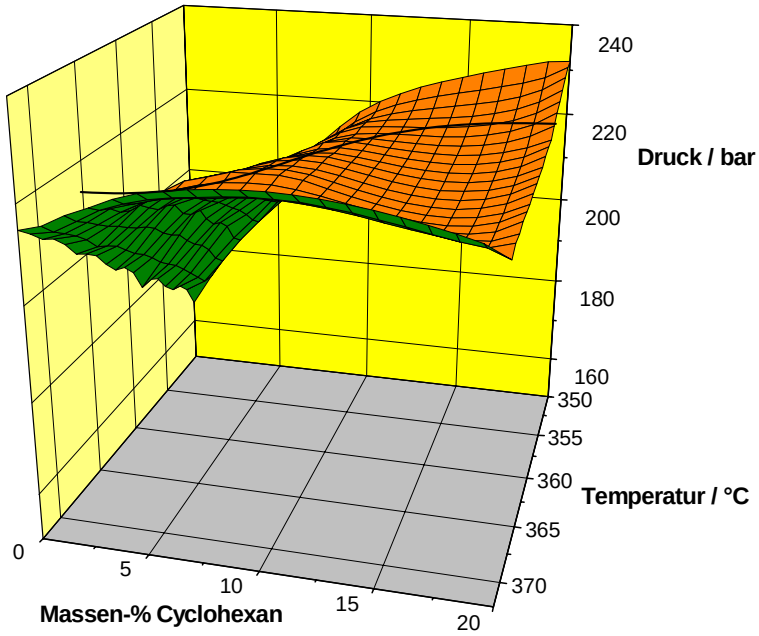


Abb. 4-5 Darstellung der Phasengrenzfläche im System Wasser / Cyclohexan in der Nähe des kritischen Punktes von Wasser.

Mit der Sichtzelle ist es ebenfalls möglich, die Lösungen visuell zu beobachten und den Übergang in den überkritischen Bereich zu verfolgen (Abb. 4-6).

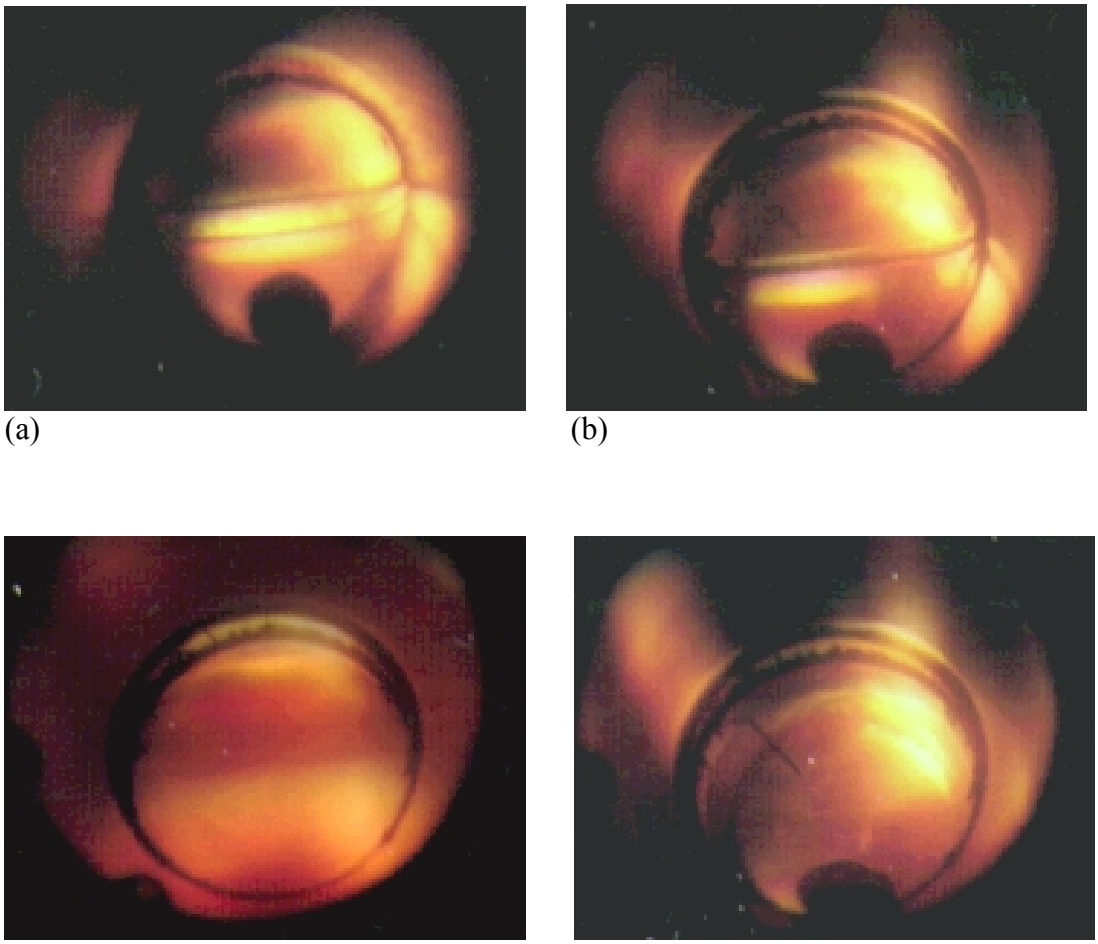


Abb. 4-6 Beobachtungssequenz im System 80% Wasser / 20% Cyclohexan:[122]

(a) Raumtemperatur

(b) Temperatur oberhalb der Entmischung der flüssigen Phasen (>250 °C)

(c) Temperatur des Phasenumwandlungspunktes

(d) Temperatur oberhalb des Phasenumwandlungspunktes.

4.4 Allgemeine Vorgehensweise bei den Versuchen

Die mittlere Verweilzeit τ wurde über den Massenfluss der Eduktströme und die Dichte im Reaktor, d. h. unter Reaktionsbedingungen, nach Gleichung 4-3 berechnet:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{V_R \cdot \rho}{\dot{m}} \qquad \textbf{(4-3)}$$

mit V_R : Reaktorvolumen in mL

$\dot{V}$: Volumenfluss in L s^{-1}

$\dot{m}$: Massenfluss in kg s^{-1}

ρ : Dichte unter Reaktionsbedingungen in kg L^{-1}

Als Reaktionsdichte wurde entweder die Dichte von Wasser unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen der Literatur[32] entnommen oder die in der Sichtzelle gemessene Dichte des Reaktionssystems verwendet. Die gemessenen Dichten weichen unterschiedlich stark von der Dichte reines Wassers unter den jeweiligen Bedingungen ab. So ist die Dichte des Reaktionssystems *tert*-Butanol / Wasser ähnlich der Wasserdichte[123], dagegen die des Systems Cyclohexan / Wasser stark abweichend von der Wasserdichte[124]. Es wurde bei allen Systemen gefunden, dass sich die Dichtekurven der Reaktionsmischungen bei einer Temperaturerhöhung den Wasserdichtekurven annähern. Die Dichten der Systeme werden an dieser Stelle nicht aufgeführt und können der Literatur entnommen werden.[122, 123, 124, 125]

Für die Versuche in der kontinuierlichen Strömungsrohrapparatur wird entionisiertes Wasser verwendet, dessen Sauerstoffgehalt 6,5 mg L^{-1} (ppm) beträgt. Dieser wurde titrimetrisch nach der Methode von *Winkler*[126] mit Hilfe des Aquamerck® Sauerstoff-Tests der Firma Merck bestimmt.

Nachdem die mit Wasser gefüllten Vorratsbehälter auf den benötigten Vordruck von 0,2 MPa gebracht wurden, werden die Membranpumpen angeschaltet und das geförderte Wasser auf Reaktionsdruck gebracht. Anschließend werden die Massenflüsse der gewünschten Verweilzeit angepasst. Massenflüsse, Temperatur (vor und nach dem Reaktor) und Druck (vor und nach dem Reaktor) werden kontinuierlich erfasst und mit

Hilfe eines PC's und der Software Visual Designer® aufgezeichnet. Anschließend werden zuerst die Vorheizungen und, sobald die Reaktionstemperatur der Vorheizungen erreicht ist, der Rohrofen um den Reaktor eingeschaltet. Ist die gewünschte Reaktionstemperatur über den gesamten Reaktor erreicht und isotherm, werden die Wasserbehälter gegen Vorratsbehälter mit den Reaktanten getauscht.

Je nach eingestellten Massenflüssen wird zwischen 45 und 120 Minuten bis zur Stationarität der Anlage gewartet, um dann Flüssigkeits- bzw. Gasproben zu entnehmen. Diese werden anschließend den Analysensystemen zugeführt, welche im nächsten Kapitel dargestellt sind. Nachdem der Gasfluss ermittelt und der Gehalt an Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Sauerstoff online bestimmt wurde, wird eine neue Verweilzeit durch Variation der Massenflüsse eingestellt. Auf diese Art und Weise wird bei allen Versuchen verfahren.

Die Druckschwankungen während der Versuchszeit lagen bei etwa ± 0,2 MPa. Die Temperaturschwankungen bewegten sich im Bereich von ± 2 °C. Die Temperaturdifferenz zwischen Reaktorein- und Reaktorausgang lag abhängig vom untersuchten Reaktionssystem im Bereich von 1 °C, bei Oxidationsreaktionen bei 2 bis 3 °C .

Als Sicherheitseinrichtung fungiert eine Notabschaltung der Anlage, die bei Betriebstemperaturen über 500 °C oder Drücken über 50 MPa die Stromzufuhr zur Anlage über eine Relaisschaltung ausschaltet.

4.5 Analysenmethoden

4.5.1 Flüssigphasenanalytik

4.5.1.1 GC-MS

Zur qualitativen Analyse der flüssigen Proben steht ein Gaschromatograph mit gekoppeltem Massenspektrometer zur Verfügung (Firma Fisons, GC 8060 MS CB). Der hohe Wassergehalt der Proben (mehr als 95 % ($g\ g^{-1}$)) erwies sich hinsichtlich der Analysen-Reproduzierbarkeit als problematisch. Bei der herkömmlichen Probenaufgabe kommt es zu einer Abkühlung des Injektors und somit zu einer unvollständigen bzw.

inhomogenen Verdampfung der Probe. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Analysen zu gewährleisten, wurde in Anlehnung an *Deans*[127] ein spezielles Probenaufgabesystem mit dem Gasdosiersystem UniVap und vorgeschalteter Verdampfungsbirne entwickelt.[128] In Abb. 4-7 ist eine schematische Darstellung des Vorverdampfungs- und Gasdosiersystems gezeigt.

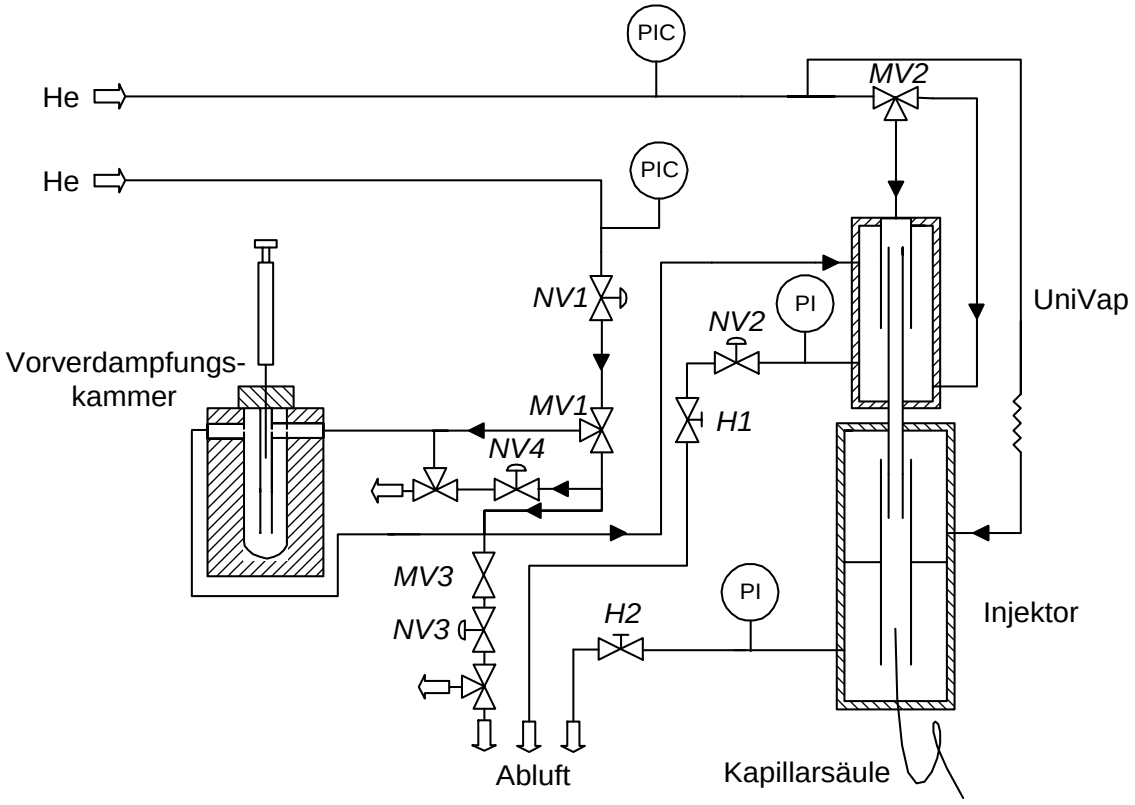


Abb. 4-7 Schematische Darstellung des Vorverdampfungs- und Gasdosiersystems der Gaschromatographen.

Das Gasdosiersystem besteht aus drei Timer-gesteuerten Magnetventilen (MV 1, MV 2 und MV 3) und dem zentralen UniVap. Dieses Bauteil ist aus zwei ineinandergreifenden Kapillaren in einem Gehäuse mit mehreren Anschlüssen aufgebaut. Über den Ringspalt zwischen den Kapillaren entsteht im strömenden System ein Druckabfall. Durch Schaltung der Magnetventile im Sinne einer Umkehr der Druckverhältnisse wird dies zur Probenaufgabe genutzt.

Im Normalzustand fließt der Trägergasstrom über MV 2 durch die Kapillare des UniVap dem Druckgefälle nach teils durch den Ringspalt über den Außenraum und teils

über den Injektor auf die Kapillarsäule. Nach einer Probeninjektion in die Vorverdampfungskammer wird MV 1 umgeschaltet, so dass die Probe in der Kammer eine definierte Zeit verweilt und vollständig verdampfen kann. Danach schaltet MV 1 zurück und die Probe wird aus der Vorverdampfungskammer über eine beheizte Leitung in das Gasdosiersystem gespült. Dort gelangt sie zunächst in den Außenraum des Gasdosiersystems und erst durch kurzzeitiges Umschalten von MV 2, was eine Einleitung des Trägergasstromes in den Außenraum bewirkt, wird Probensubstanz von dort durch den Ringspalt in die Kapillare gespült und somit auf die Säule aufgegeben. Die Probenmenge kann über die Schaltdauer dieses Vorgangs beliebig eingestellt werden. Nach der Probenaufgabe wird zum Spülen der Vorverdampfungskammer MV 3 für eine gewisse Zeit geöffnet. Danach steht das System für die nächste Probenaufgabe bereit.

Analysenbedingungen des GC-MS, Fisons, GC 8060 MS CB:

- Säule: Fused Silica FFAP-Kapillarsäule der Firma CS GmbH, 50 m, ID: 0,32 mm, AD: 0,46 mm
- Trägergas: Helium
- Detektor: Quadrupol, Fisons MD 800
- Injektortemperatur: 250 °C
- Quellentemperatur: 280 °C
- Säulentemperatur: verschieden
- Temperatur des Gasaufgabesystems: 250 °C
- Temperatur der Vorverdampfungskammer: 225 °C
- Automatischer Probengeber: LS 20, Firma Siemens
- Probenaufgabedauer: 2 s.

Die Chromatogramme wurden mit der Software Masslab® 1.27 der Firma Fisons ausgewertet.

4.5.1.2 GC-FID

Zur quantitativen Analyse flüssiger Reaktionsprodukte steht ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) der Firma DANI (Modell 3800) zur Verfügung. Dieser verfügt wie das GC-MS über die oben beschriebene Vorverdampfungs- und Dosiereinheit für wässrige Proben. Bei den quantitativen Analysen wurde den Proben als interner Standard 5 % (g g^{-1}) 1,4-Dioxan zugesetzt und über diesen kalibriert und ausgewertet.

Analysenbedingungen des GC-FID, DANI Modell 3800:

- Säule: Fused Silica FFAP-Kapillarsäule der Firma CS GmbH, 25 m, ID: 0,32 mm, AD: 0,46 mm
- Trägergas: Stickstoff
- Detektor: Flammenionisationsdetektor, Fisons EL 980
- Injektortemperatur: 250 °C
- Detektortemperatur: 280 °C
- Säulentemperatur: verschieden
- Temperatur des Gasaufgabesystems: 250 °C
- Temperatur der Vorverdampfungskammer: 225 °C
- Interner Standard: 5 % (g g^{-1}) 1,4-Dioxan
- Automatischer Probengeber: LS 20, Firma Siemens
- Probenaufgabedauer: 1 s.

Die Chromatogramme wurden mit der Software Flexichrom II® der Firma SIR Consulting ausgewertet.

4.5.1.3 HPLC

Zur Analyse hochsiedender Reaktionsprodukte sowie zur Quantifizierung aller entstandenen Carbonsäuren bei der Cyclohexanoxidation stehen zwei HPLC-Systeme zur Verfügung.

Zur Quantifizierung der Carbonsäuren wird ein HPLC-System der Firma Varian benutzt. Das System verfügt über eine Pumpe, einen Degaser, einen automatischen Flüssigprobengeber und einen Brechungsindex-Detektor. Vewendung findet eine stark saure Kationen-Austauschersäule, die auf 35 °C temperiert wird. Um eine Schädigung der Säule durch Metallkationen auszuschließen wurden je 2,5 mL Probe mit 200 mg eines Ionenaustauschers (Amberlite IR-120®) versetzt. Nach 30 min Durchmischung und anschließendem Filtrieren wurden die so vorbehandelten Proben der HPLC zugeführt. Mit diesem System konnten die entstandenen Säuren durch Retentionszeitenvergleich sowie durch Zugabe einer geringen Menge Reinsubstanz zur Probe identifiziert und nach einer Kalibrierung quantitativ bestimmt werden.

Analysenbedingungen des HPLC-Systems, Varian:

- Eluentpumpe: Pro Star 210, Firma Varian
- Eluent: 0,001 mol L^{-1} Schwefelsäure in Wasser
- Eluent Durchfluss: 0,5 mL min^{-1}
- Degaser: Degasys, Firma Uniflows Co.
- Säule: ION-300 Kationen-Austauschersäule, Firma Interaction Chromatography Inc.
- Säulentemperatur: 35 °C
- Automatischer Probengeber: Marathon, Firma Spark
- Brechungsindex Detektor: Pro Star 350, Firma Varian.

Zur Quantifizierung hochsiedender Reaktionsprodukte, die z. B. bei der Partialoxidation von *m*-Xylol entstehen, wird ein HPLC-System der Firma Hewlett Packard mit einer Reversed-Phase C18 Säule und einem UV-VIS Detektor benutzt.

Analysenbedingungen des HPLC-Systems, Hewlett Packard:

- HPLC mit Probengeber und UV-VIS Detektor (Filter, λ = 210 nm): HP 1090 Series L
- Eluent: 70 % (L L^{-1}) Methanol / 30 % (L L^{-1}) verdünnte (wässrige) Schwefelsäure (0,0025 mol L^{-1})
- Eluent Durchfluss: 0,4 mL min^{-1}
- Säule: Prontosil 120-3-C18-ace-EPS 3,0 µm, Firma Bischoff Chromatography
- Säulentemperatur: 30 °C.

Die Chromatogramme wurden bei beiden HPLC-Systemen mit der Software Star Chromatography Workstation, Version 5, der Firma Varian ausgewertet.

4.5.1.4 Titrationen

Entstandene Säuren werden mit 0,1 M bzw. 0,001 M Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator titriert. Diese Ergebnisse dienen zur Überprüfung der HPLC-Analysen.

Der Gehalt an Wasserstoffperoxid wird cerimetrisch bestimmt.[129] Als Indikator wird Ferroin verwendet.

4.5.2 Gasphasenanalytik

4.5.2.1 IR-Spekroskopie & elektrochemische und magnetomechanische Sauerstoffanalyse

Sauerstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden direkt nach der Phasenseparation im Gasstrom online mit Hilfe eines modular aufgebauten Gerätesystems analysiert. Es werden jeweils die Volumenanteile dieser Gase im Gasstrom gemessen. Zur Sauerstoffbestimmung steht ein elektrochemischer Sauerstoff-Analysator mit einem

Analysenbereich bis 35 % (L L^{-1}) und ein magnetomechanischer Sauerstoff-Analysator (Magnos 16®, Firma Hartmann & Braun) mit einem Analysenbereich bis 100 % (L L^{-1}) zur Verfügung. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden mit Hilfe eines Infrarot-Absorptionsmessgeräts (Uras 14®, Firma Hartmann & Braun) bis zu einem Gehalt von 100 % (L L^{-1}) quantifiziert.

4.5.2.2 GC-FID

Zur Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe, die sich in der Gasphase befinden, steht ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor der Firma Varian (Modell 3700) zur Verfügung. Die Probe wird zur Analyse mittels eines Gassammelbehälters aus dem Reaktorgas entnommen, ein internes Standardgas (Ethylen oder 1-Buten) hinzugegeben und sofort danach in die Probenschleife des GC-FID eingesetzt und analysiert. Dazu wird über das automatisierte Gasdosiersystem die Probe aus dem Gassammelbehälter ausgespült und auf die Säule aufgegeben. Die Kalibrierung erfolgt mit Eichgasmischungen der Firma Linde. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt mit der Software Flexichrom II® der Firma SIR Consulting.

Analysenbedingungen des GC-FID, Varian Modell 3700:

- Säule: Firma Hewlett Packard, HP-Plot Q (Divinylbenzol/Styrol-Copolymer), 30 m, ID: 0,32 mm
- Trägergas: Helium
- Detektor: Flammenionisationsdetektor, Varian
- Injektortemperatur: 200 °C
- Detektortemperatur: 250 °C
- Säulentemperatur: 100 °C
- Probenaufgabedauer: 1 s.

5 Ergebnisse

5.1 Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol

5.1.1 Allgemeines & Voruntersuchungen

Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol (BTD) wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 23 bis 35 MPa
- Temperatur: 300 bis 400 °C
- Verweilzeit: 15 bis 165 s
- Eingangskonzentration an BTD: 5 % (g g^{-1})

Als Produkte konnten nur unumgesetztes BTD und Tetrahydrofuran (THF) gefunden werden. Bei den Analysen der Gasphasen konnten keine Kohlenwasserstoffe und nur Spuren von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid gefunden werden. Die Selektivität der Reaktion unter den verschiedenen Bedingungen lag bezüglich THF somit bei nahezu eins.

Um eine Weiterreaktion des THF auszuschließen, wurden Stabilitätsmessungen von THF vorgenommen. Bei einer mittleren Verweilzeit von 2 min konnten bei 25 MPa und Temperaturen von 250 bis 450 °C keine Zersetzungs- oder Folgeprodukte nachgewiesen werden.

Im Folgenden sind die Umsätze der Dehydratisierung von BTD bei verschiedenen Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Einflüsse von verschiedenen Parametern auf den Umsatz sollen damit herausgestellt werden. Anschließend wird auf kinetische Auswertungen, wie auf die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien, eingegangen.

5.1.2 Einfluss der Temperatur auf den Umsatz

Bei einer Erhöhung der Temperatur im Temperaturbereich von 300 bis 380 °C ist bei allen Drücken ein Anstieg der Umsätze zu erkennen. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 400 °C sinken die Umsätze wieder. Die Umsätze steigen mit steigender Verweilzeit. Abb. 5-1 gibt exemplarisch den Umsatzverlauf bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen als Funktion der Verweilzeit wieder.

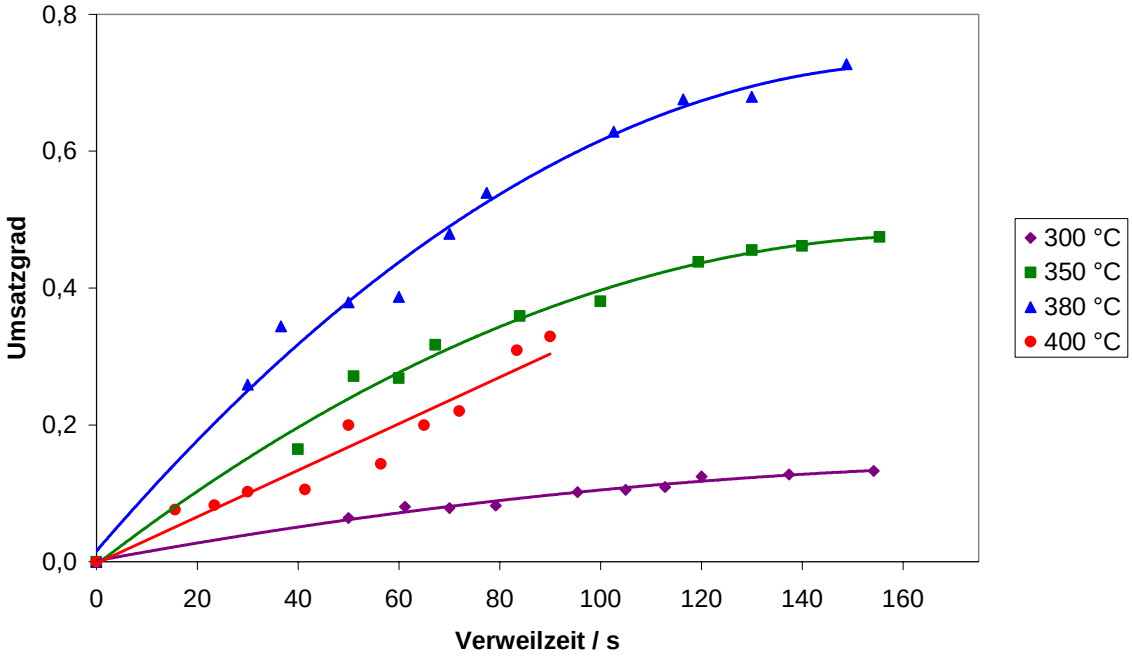


Abb. 5-1 Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung bei 25 MPa und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

In Abb. 5-2 wird noch einmal die Temperaturabhängigkeit der Reaktion dargestellt. Sie zeigt den Umsatz bei einer mittleren Verweilzeit von 60 bzw. 90 s in Abhängigkeit der Temperatur bei 25 MPa. Man erkennt auch hier deutlich bei beiden Verweilzeiten, dass das Umsatzmaximum bei 380 °C liegt. Der Abfall des Umsatzes bei 380 °C auf den von 400 °C ist bei höheren Drücken (30 und 35 MPa) nicht so stark ausgeprägt wie bei den niederen Drücken.

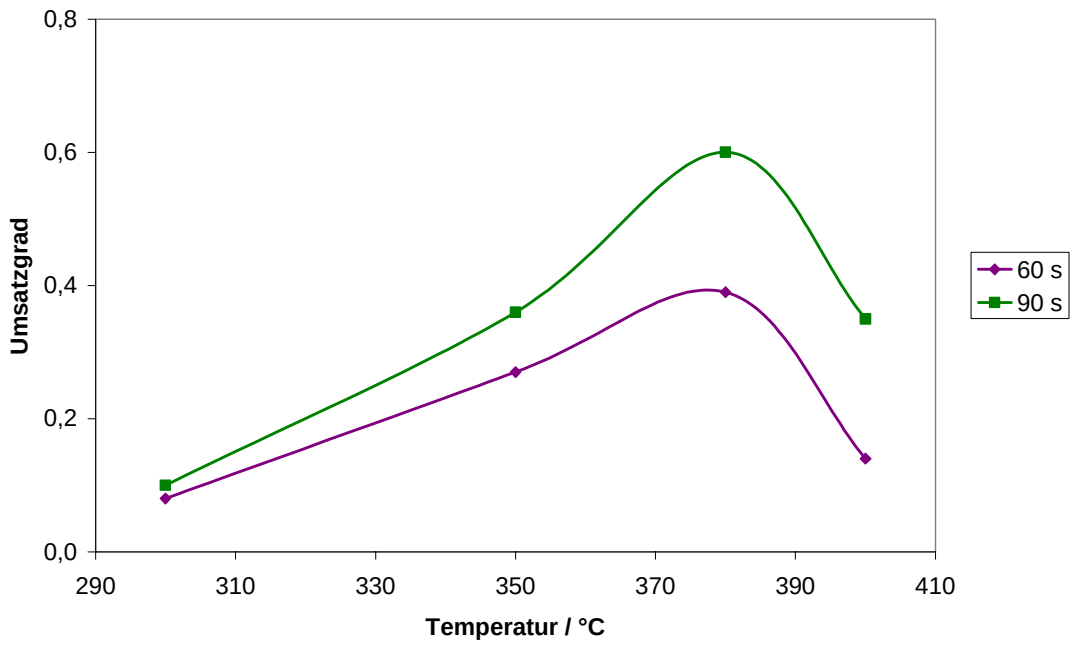


Abb. 5-2 Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung bei einer mittleren Verweilzeit von 60 bzw. 90 s und einem Druck von 25 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.1.3 Einfluss des Druckes auf den Umsatz

Um den Einfluss des Druckes auf den Umsatz zu überprüfen, wurden die Umsatzverläufe bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Verweilzeit als Funktion des Druckes dargestellt. Abb. 5-3 zeigt exemplarisch diesen Verlauf bei einer Verweilzeit von 60 s. Das Umsatzmaximum verschiebt sich in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die Umsatzverläufe bei 300 und 350 °C, also unterhalb der kritischen Temperatur, zeigen ein Umsatzmaximum bei einem Druck von 25 MPa. Eine weitere Druckerhöhung über diesen Bereich bewirkt einen Umsatzrückgang.

Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes (380 und 400 °C) verschiebt sich das Umsatzmaximum auf einen Reaktionsdruck von 30 MPa. Die Umsätze bei 35 MPa liegen etwas, die bei 23 bis 25 MPa deutlich, tiefer.

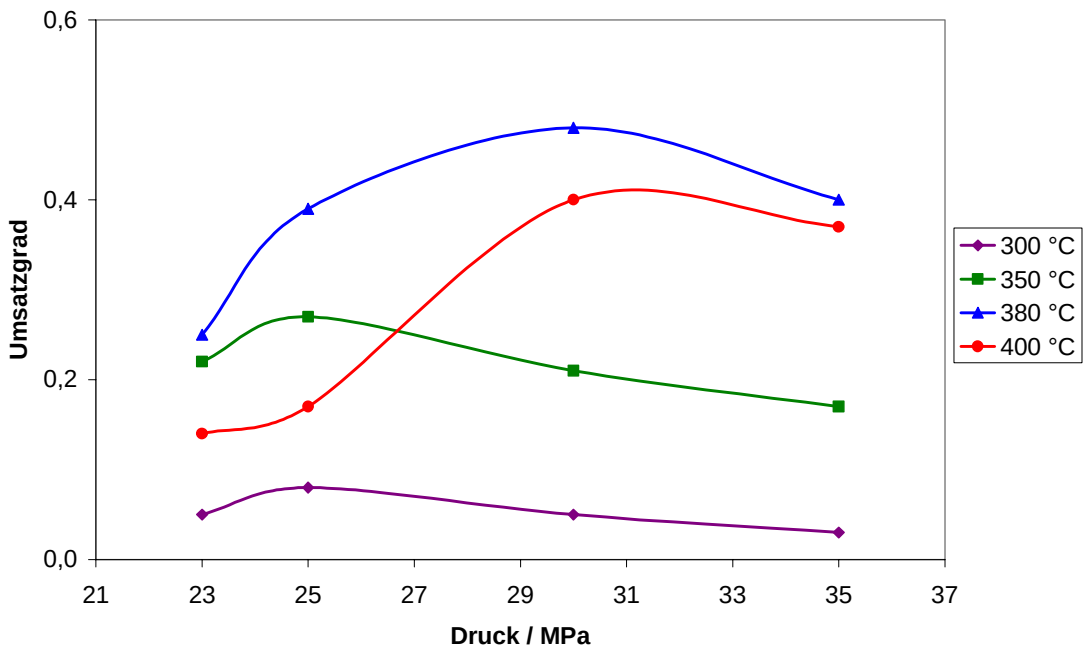


Abb. 5-3 Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung bei einer mittleren Verweilzeit von 60 s und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck.

5.1.4 Einfluss der Protonenkonzentration auf den Umsatz

Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol verläuft über eine protonierte Zwischenstufe (siehe Mechanismus Kap. 3.6.1.2). Das Proton wird nach der Dehydratisierung wieder frei. Die Konzentration an Wasserstoffionen ist also während der Reaktion konstant. Sie hängt praktisch nur vom K_W-Wert des Wassers ab, der wiederum von den Reaktionsbedingungen abhängig ist (siehe Kap.3.2.2.3). Es wurde nun untersucht, ob sich durch einen Zusatz von Protonen in Form von Essigsäure der Umsatz der Reaktion ändert. Die Konzentration an Essigsäure betrug 1 % (g g^{-1}). Es wurden Messungen bei 30 MPa und Temperaturen von 350, 380 und 400 °C durchgeführt und mit den Ergebnissen ohne Essigsäurezusatz verglichen.

Die Umsatzverläufe der Messungen im Vergleich zu denjenigen ohne Essigsäure sind in Abb. 5-4 zu sehen. Die Erhöhung der H^+-Ionenkonzentration bewirkt einen deutlichen Umsatzanstieg bei allen untersuchten Temperaturen. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Anstieg bei einer Temperatur von 350 °C. Der Verlauf des Umsatzgrades bei 350 °C nähert sich dem bei 380 °C durch die Essigsäurezugabe stark an. Dies wird noch einmal durch Abb. 5-5 verdeutlicht. Hier ist der Umsatz bei einer mittleren Verweilzeit

von 60 s und einem Druck von 30 MPa in Abhängigkeit von der Temperatur jeweils mit und ohne Essigsäurezusatz dargestellt.

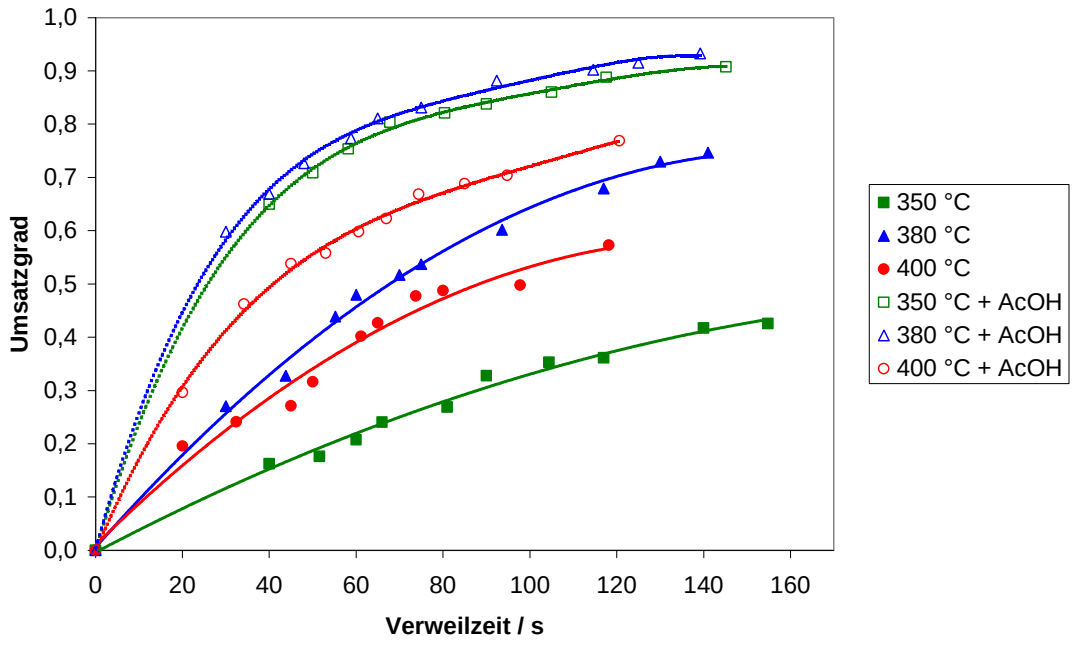


Abb. 5-4 Vergleich der Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung mit und ohne Essigsäure (1 % (g g^{-1})) bei 30 MPa und verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

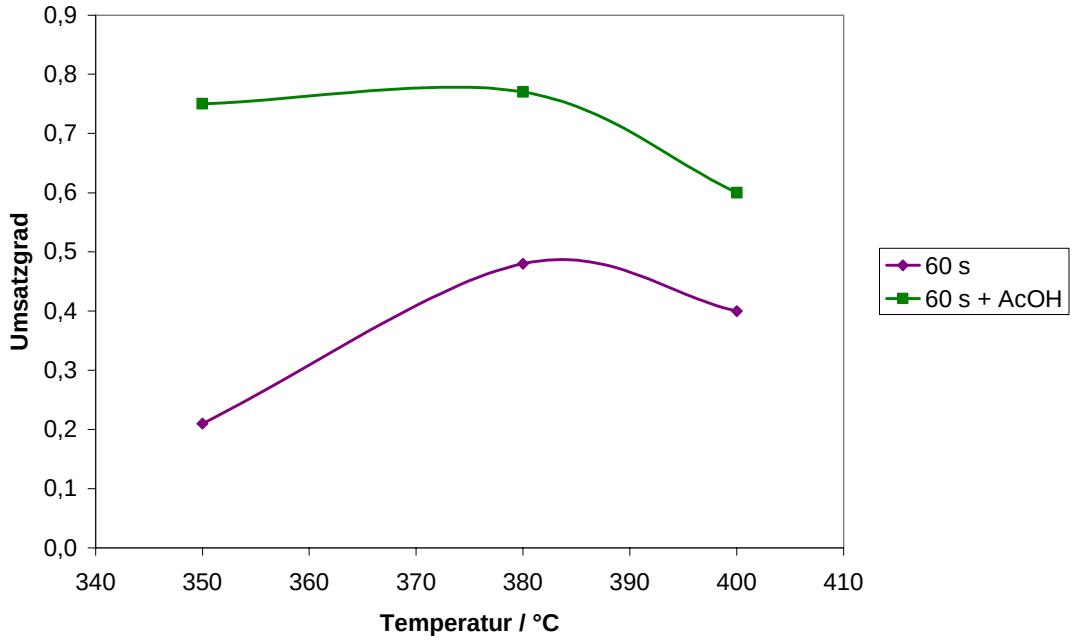


Abb. 5-5 Vergleich der Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung mit und ohne Essigsäure (1 % (g g^{-1})) bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 60 s in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.1.5 Einfluss eines Salzes auf den Umsatz

Eine Möglichkeit die Wassereigenschaften im nah- und überkritischen Bereich zu beeinflussen, ist der Zusatz von Salzen. Diese bewirken eine Polaritätsänderung und können einen Einfluss auf die Stabilität von Zwischenprodukten und Übergangszuständen ausüben. Im nahkritischen Bereich dominieren ionische Reaktionen gegenüber homolytischen (radikalischen) Reaktionen (vgl. Kap. 3.2.2.3). Salzlösungen verstärken noch diese Tendenz. Einen positiven Einfluss von Salzen auf den Umsatz bei Hydrolysen in SCW konnte *Krammer* nachweisen.[16] *Hirth* fand heraus, dass durch einen Zusatz von Salzen das Produktspektrum von Zuckerdehydratisierungen in SCW deutlich beeinflusst werden kann.[130]

Um den Einfluss eines Salzes auf die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu untersuchen, wurden Messungen mit einem Na_2SO_4-Zusatz (1 % (g g^{-1})) durchgeführt. Als Versuchsbedingungen wurden 30 MPa und 380 °C eingestellt. Abb. 5-6 zeigt den Verlauf des Umsatzes mit der Verweilzeit im Vergleich zur Reaktion ohne Salzzusatz. Eine deutliche Steigerung des Umsatzes im Vergleich zur Reaktion ohne Salzzugabe ist erkennbar.

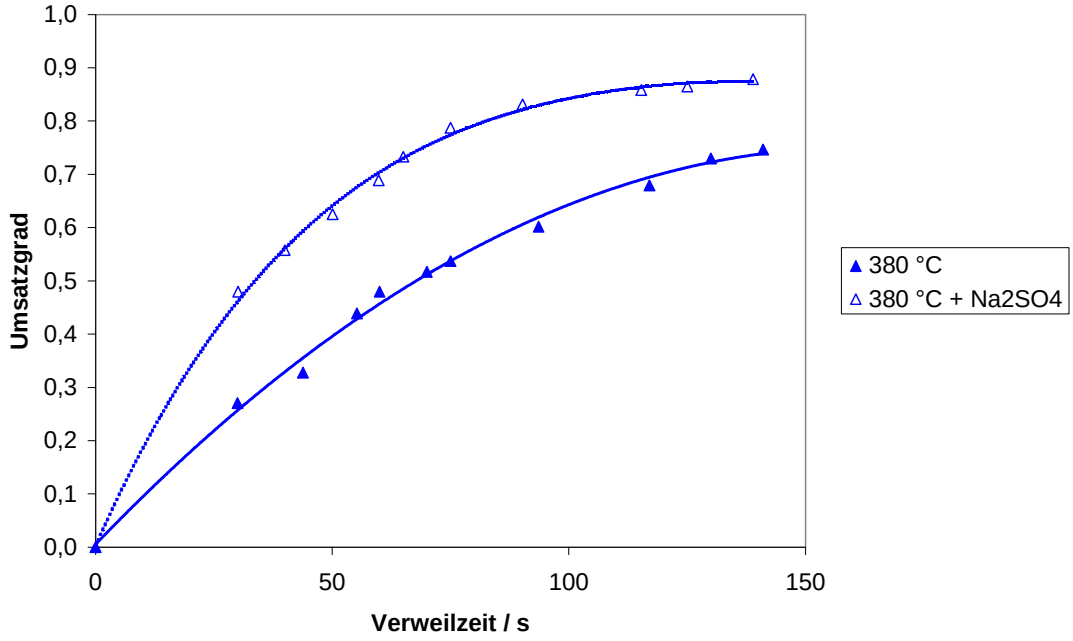


Abb. 5-6 Vergleich der Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung mit und ohne Salzzusatz bei 30 MPa und 380 °C in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

5.1.6 Einfluss der Anfangskonzentration auf den Umsatz

Um den Einfluss der eingesetzten Konzentration auf den Verlauf der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu untersuchen, wurden Versuche mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an 1,4-Butandiol (3 bis 7 % (g g^{-1})) bei einer Temperatur von 350 °C, einem Reaktionsdruck von 30 MPa und unter Variation der Verweilzeit durchgeführt. In Abb. 5-7 ist ein Vergleich der Umsätze mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen dargestellt. Die Kurvenverläufe und die erzielten Umsätze sind nahezu identisch. Die Konzentration der eingesetzten Stammlösung (im Rahmen der Untersuchungen) beeinflusst demnach den Verlauf und die erzielten Umsätze der Reaktion nicht.

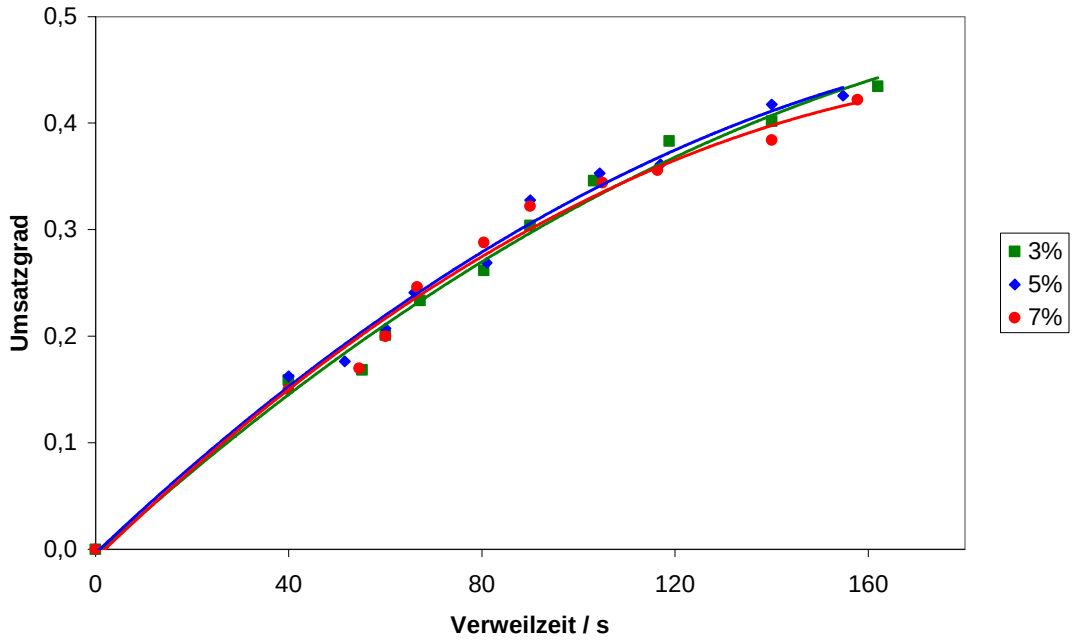


Abb. 5-7 Vergleich der Umsätze der 1,4-Butandioldehydratisierung bei 30 MPa und 350 °C in Abhängigkeit von der Verweilzeit unter Variation der Eingangskonzentration von 1,4-Butandiol.

5.1.7 Bestimmung der Reaktionsordnung

Aus den Versuchen mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen wurde die Reaktionsordnung der 1,4-Butandioldehydratisierung nach der Methode der Anfangskonzentrationen ermittelt. In Tab. 5-1 sind die Anfangskonzentrationen sowie deren Logarithmen zusammen mit den Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zur Zeit t_0 entspricht der ersten Ableitung der Konzentrationsverläufe an der Stelle $t = 0$.

Tab. 5-1 Anfangskonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeiten zur Berechnung der Reaktionsordnung.

$c(BTD)_0$ / mol l^{-1}	ln $c(BTD)_0$	$r_{V,0}$ / mol l^{-1} s^{-1}	ln $r_{V,0}$
0,215	-1,54	0,0008	-7,18
0,358	-1,03	0,0011	-6,84
0,501	-0,69	0,0019	-6,28

Die Auftragung von ln $r_{V,0}$ gegen ln $c(BTD)_0$ ergibt eine Gerade, deren Steigung die Reaktionsordnung darstellt. Abb. 5-8 gibt diese Auftragung wieder. Die Steigung der Geraden und somit die Reaktionsordnung ergeben nahezu eins. Die Dehydratisierung von BTD zu THF in SCW ist somit eine Reaktion erster Ordnung bezüglich BTD.

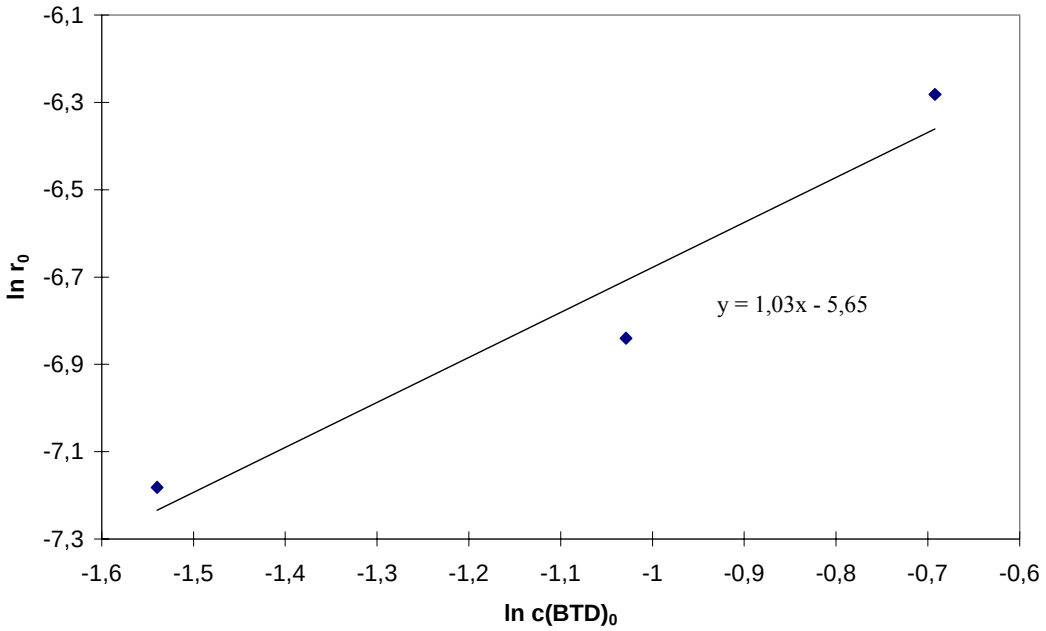


Abb. 5-8 Ermittlung der Reaktionsordnung aus der Auftragung von ln $r_{V,0}$ gegen ln $c(BTD)_0$.

5.1.8 Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstante für einen Druck und eine Temperatur wurde durch eine graphische Auftragung von $\ln \frac{c(BTD)}{c_0(BTD)}$ gegen die Reaktionszeit ermittelt. Gemäß einer Reaktion erster Ordnung erhält man eine Gerade, aus deren Steigung sich die Geschwindigkeitskonstante ergibt. In Abb. 5-9 ist diese Auftragung exemplarisch für die Reaktionen bei einem Druck von 30 MPa dargestellt.

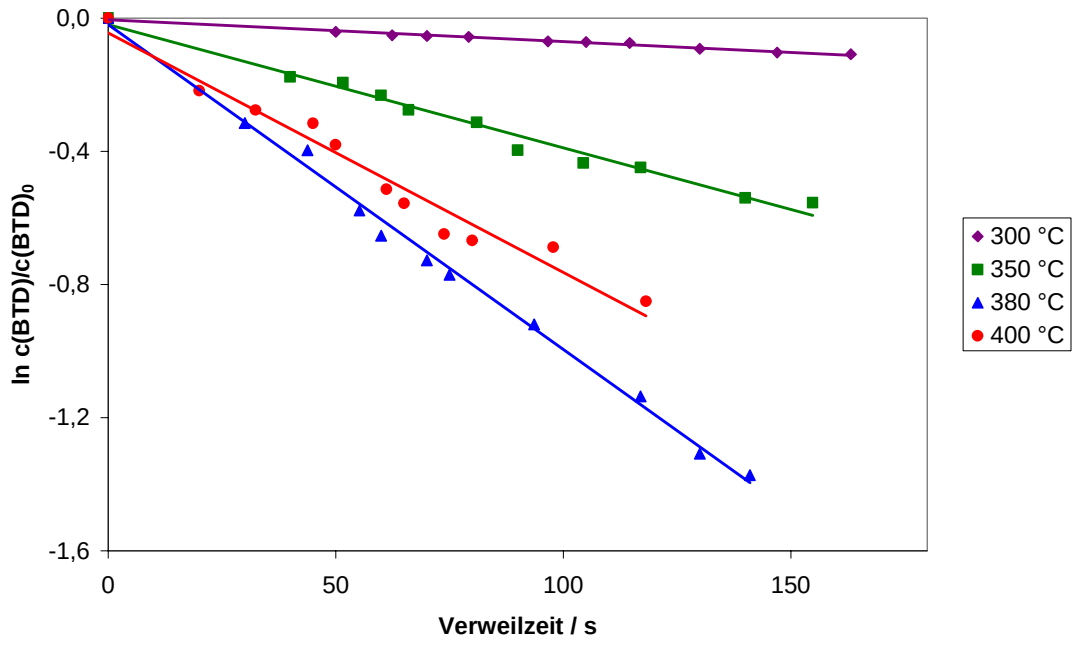


Abb. 5-9 Auftragung zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten bei einem Druck von 30 MPa.

In Tab. 5-2 sind alle auf diese Weise ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Eine graphische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur gibt Abb. 5-10 wieder. Die Geschwindigkeitskonstanten haben analog zu den Umsätzen bei 380 °C ihr Maximum. Im unterkritischen Temperaturbereich ist die Beeinflussung der Geschwindigkeitskonstanten über den Druck sehr gering. Im überkritischen Temperaturbereich sind die Unterschiede bei Druckvariation größer, wobei eine Steigerung von 30 auf 35 MPa keine weitere Erhöhung von *k* mit sich bringt.

Tab. 5-2 Geschwindigkeitskonstanten der 1,4-Butandioldehydratisierung.

Druck *p* / MPa	Temperatur *T* / °C	Geschwindigkeitskonstante *k* / s^{-1}
23	300	0,00090(9)
23	350	0,0044(1)
23	380	0,0060(4)
23	400	0,0032(4)
25	300	0,00091(7)
25	350	0,0042(3)
25	380	0,0088(4)
25	400	0,0041(4)
30	300	0,00065(3)
30	350	0,0037(2)
30	380	0,0098(2)
30	400	0,0072(5)
35	300	0,00050(6)
35	350	0,0036(2)
35	380	0,0099(3)
35	400	0,0071(5)

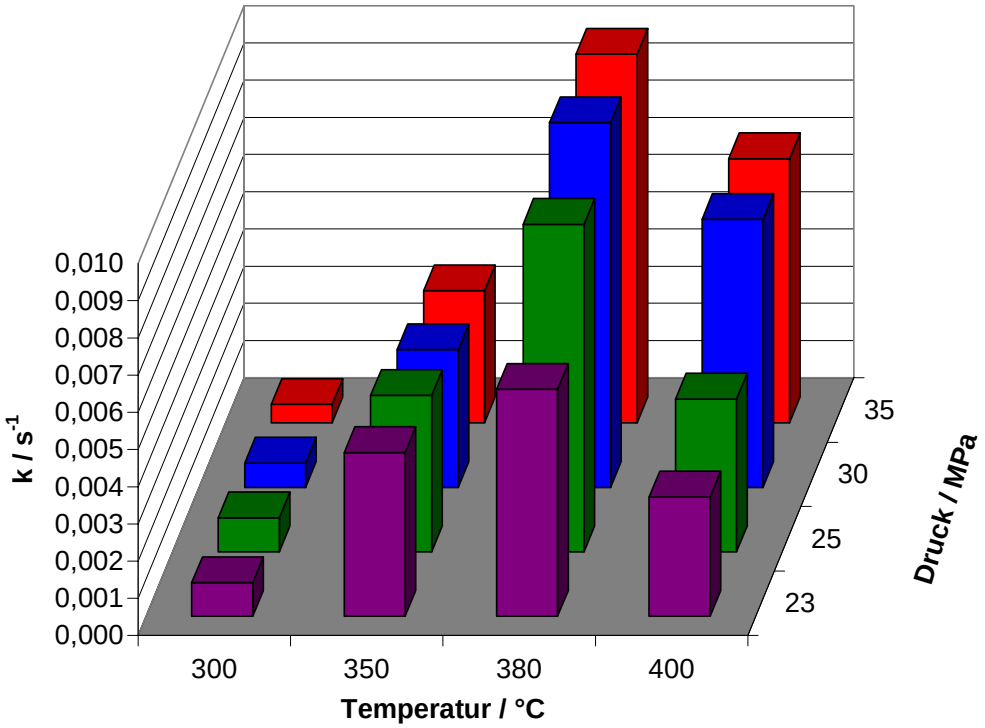


Abb. 5-10 Vergleich der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in SCW.

5.1.9 Aktivierungsenergien

Nach Arrhenius nimmt mit steigender Temperatur die Geschwindigkeit einer Reaktion zu. Die Aktivierungsenergie E_a kann graphisch aus der Steigung der Auftragung von ln k gegen 1/T ermittelt werden (Kap. 3.3.2). Da k nur im Temperaturbereich von 300 bis 380 °C zunimmt, konnte nur in diesem Bereich E_a bestimmt werden. Die aus der Arrhenius-Auftragung ermittelten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren sind in Tab. 5-3 zusammengefasst. Die Aktivierungsenergie steigt mit dem Druck an.

Tab. 5-3 Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der 1,4-Butandioldehydratisierung im Temperaturbereich von 300 bis 380 °C bei verschiedenen Drücken.

Druck / MPa	E_a / kJ mol^{-1}	Stoßfaktor k_0 / s^{-1}
23	77	1,0 x 10^4
25	89	1,1 x 10^5
30	105	2,5 x 10^6
35	116	1,9 x 10^7

5.1.10 Aktivierungsvolumina

Wie in Kap. 3.3.3 beschrieben, kann mit Hilfe der Geradensteigung der Auftragung von ln k gegen den Druck das Aktivierungsvolumen bestimmt werden. Die daraus ermittelten Aktivierungsvolumina sind in Tab. 5-4 zusammengefasst. Das Aktivierungsvolumen nimmt kontinuierlich mit der Temperatur ab. Im unterkritischen Bereich nimmt das Aktivierungsvolumen positive Werte und im überkritischen Bereich negative Werte an.

Tab. 5-4 Aktivierungsvolumina der 1,4-Butandioldehydratisierung im Druckbereich von 23 bis 35 MPa bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur / °C	Aktivierungsvolumen / cm^3 mol^{-1}
300	249
350	99
380	-182
400	-387

5.2 Die Oxidation von Cyclohexan

5.2.1 Allgemeines & Voruntersuchungen

Die Oxidation von Cyclohexan wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 25 bis 30 MPa
- Temperatur: 350 bis 420 °C
- Verweilzeit: ~ 1 bis 80 s
- Eingangskonzentration an Cyclohexan: 5 % (g g^{-1})
- Verhältnis O_2 / Cyclohexan = 0,5 / 1 (mol mol^{-1}), d. h. stöchiometrisch bzgl. der Bildung von Cyclohexanol.

Unter diesen Bedingungen sind Cyclohexan[122] und Sauerstoff (ab T_K) vollständig mit Wasser mischbar, so dass die Reaktion in einem homogenen System ohne Stofftransportlimitierung durch Phasengrenzflächen erfolgt.

Es konnten insgesamt 24 verschiedene Produkte identifiziert und quantifiziert werden. Als Hauptprodukte wurden Cyclohexen, Cyclohexanol/on, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Carbonsäuren (hauptsächlich kurzkettige Monocarbonsäuren) gefunden. Außerdem fanden sich in der Flüssigphase noch diverse Alkohole wie 1-Propanol, 1-Butanol oder 1-Pentanol. In der Gasphase konnten sowohl gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan oder Ethan wie auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Ethen, Propen) nachgewiesen werden. In Abb. 5-11 sind alle identifizierten Produkte zusammengefasst.

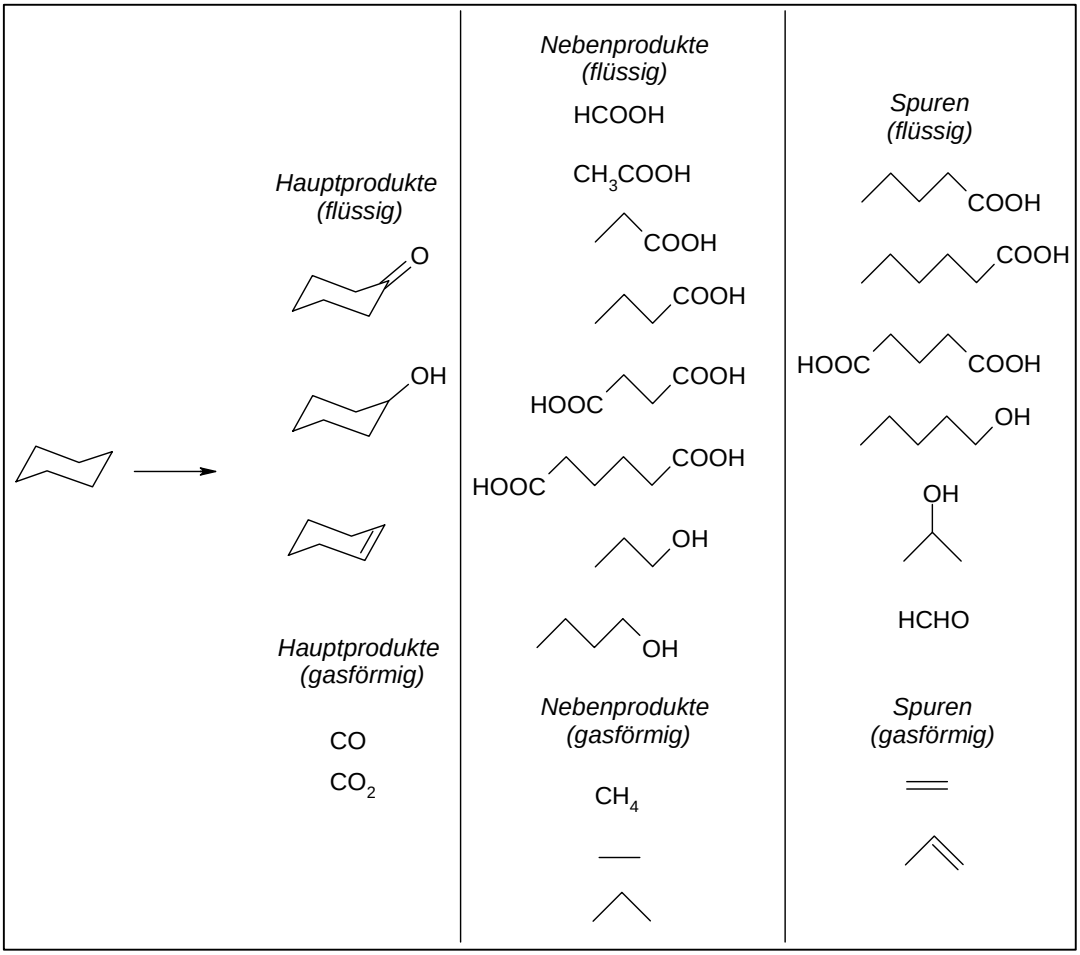
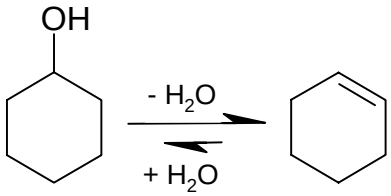


Abb. 5-11 Produktspektrum der Oxidation von Cyclohexan in SCW.

Es wurden Stabilitätsuntersuchungen von Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexanol und Cyclohexanon vorgenommen. Dabei wurde untersucht, ob die betreffenden Substanzen in SCW unter verschiedenen Bedingungen stabil gegen Hydrolyse oder Zerfall sind.

Sowohl Cyclohexan als auch Cyclohexanon erwiesen sich in SCW unter Sauerstoffausschluss unter den für die Untersuchungen relevanten Bedingungen (≤ 35 MPa und 420 °C) als stabil. Es konnten keine anderen Substanzen nachgewiesen werden.

Die Untersuchung von Cyclohexen unter hydrolytischen Bedingungen ergibt nur geringe Mengen an Cyclohexanol, während bei Einsatz von Cyclohexanol als Edukt bei genügend langen Verweilzeiten (~ 200 min) fast nur Cyclohexen gefunden wird. Daraus lässt sich schließen, dass das in Gleichung 5-1 dargestellte Gleichgewicht trotz Wasserüberschuss zugunsten des Alkens verschoben ist.



(5-1)

Bezogen auf die Cyclohexanoxidation bedeutet dies, dass das gebildete Cyclohexanol bei höheren Verweilzeiten zum Cyclohexen weiterreagiert.

5.2.2 Konzentration-Zeit-Kurven

Der Umsatz an Cyclohexan liegt bei allen Versuchen im untersuchten Verweilzeitbereich konstant bei ca. 10 %, da der Sauerstoff praktisch vollständig verbraucht wird, d. h. der Sauerstoffumsatz lag auch bei den kürzesten einstellbaren Verweilzeiten bei nahezu 100 %. Eine nähere kinetische Auswertung war aus diesen Gründen nicht möglich. Abb. 5-12 zeigt exemplarisch für 380 °C und 25 MPa, dass ab einer Verweilzeit von > 1 s praktisch keine Änderung des Produktspektrums mehr auftritt mit Ausnahme von Cyclohexanol und Cyclohexen (s. Gl. 5-1). Ein Sauerstoffüberschuss begünstigt die Totaloxidation des Cyclohexans. Daher wurde auf eine Erhöhung des Sauerstoffanteils verzichtet.

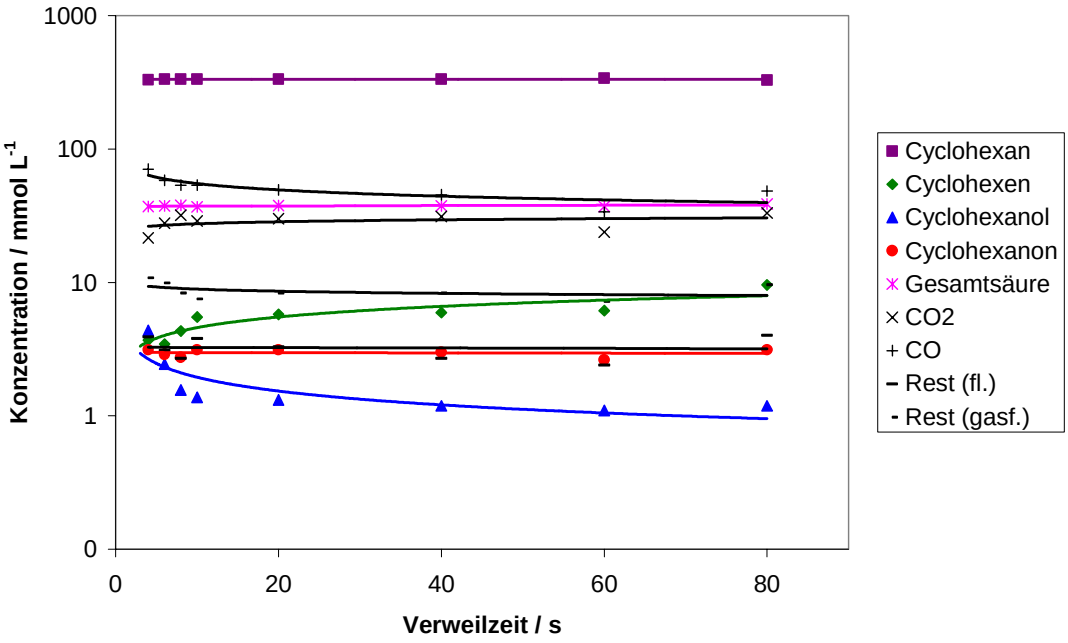


Abb. 5-12 Konzentration-Zeit-Kurven der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW bei 350 °C und 25 MPa (logarithmische Auftragung).

5.2.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten

Abb. 5-13 zeigt exemplarisch den Verlauf der Selektivitäten der flüssigen Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei einer Temperatur von 350 °C und einem Druck von 25 MPa. Die Selektivität bezüglich der Carbonsäuren und des Cyclohexanons bleibt über das gesamte Verweilzeitspektrum wie erwartet nahezu konstant, da kein Sauerstoff zur Weiteroxidation zur Verfügung steht. Mit steigender Verweilzeit fällt die Selektivität des Cyclohexanols bei gleichzeitigem Anstieg der Cyclohexenselektivität (vgl. Kap. 5.2.1).

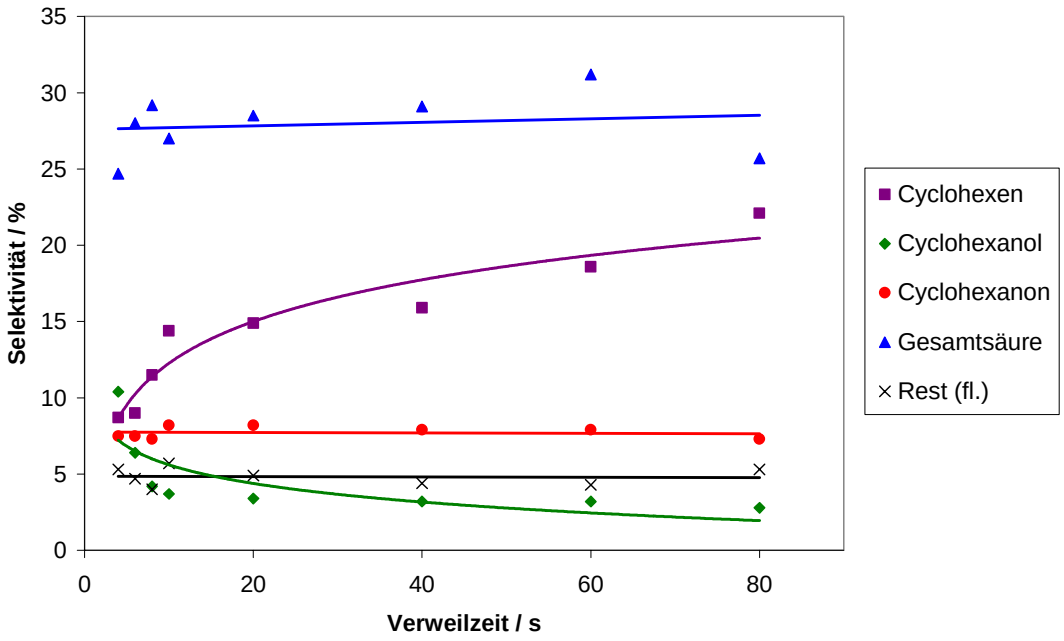


Abb. 5-13 Selektivitäten der flüssigen Produkte der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 350 °C und 25 MPa.

Die Selektivitäten bzgl. der Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie der übrigen gasförmigen Produkte in Abhängigkeit von der Verweilzeit sind in Abb. 5-14 dargestellt (350 °C, 25 MPa). Die Selektivität bezüglich Kohlenmonoxid sinkt, während die Kohlendioxidselektivität tendenziell mit der Verweilzeit ansteigt.

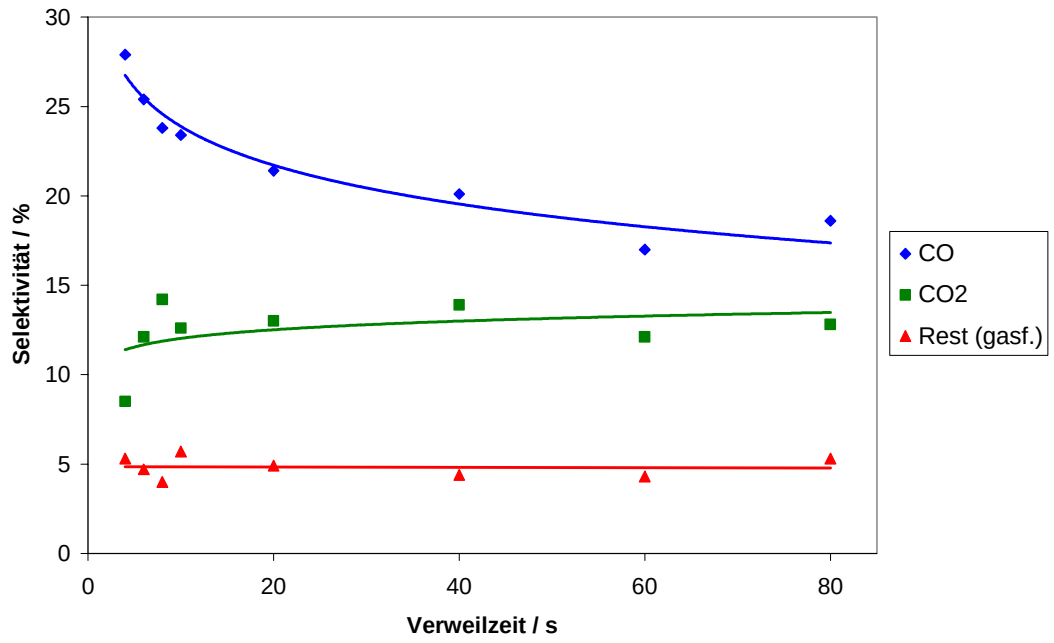


Abb. 5-14 Selektivitäten der gasförmigen Produkte bei der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 350 °C und 25 MPa.

5.2.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten

In Abb. 5-15 ist die Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten bei einem Druck von 25 MPa und einer Verweilzeit von 10 s dargestellt. Die Selektivität bzgl. der Carbonsäuren nimmt bis zu einer Temperatur von 400 °C stark ab und bleibt dann weitestgehend konstant. Die Selektivität bzgl. Kohlenmonoxid steigt mit der Temperatur stark an während die Selektivitäten der restlichen Produkte praktisch unabhängig von der Temperatur sind.

Der Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Wertprodukte (Cyclohexen / Cyclohexanon / Cyclohexanol) im Vergleich zu den Nebenprodukten ist in Abb. 5-16 (25 MPa, 10 s) dargestellt. Die Selektivität bzgl. der Wertprodukte liegt unabhängig von der Temperatur im Bereich von 30 %. Um die Selektivität der Totaloxidationsprodukte Kohlenmonoxid und Kohlendioxid möglichst klein zu halten empfiehlt es sich, die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen durchzuführen.

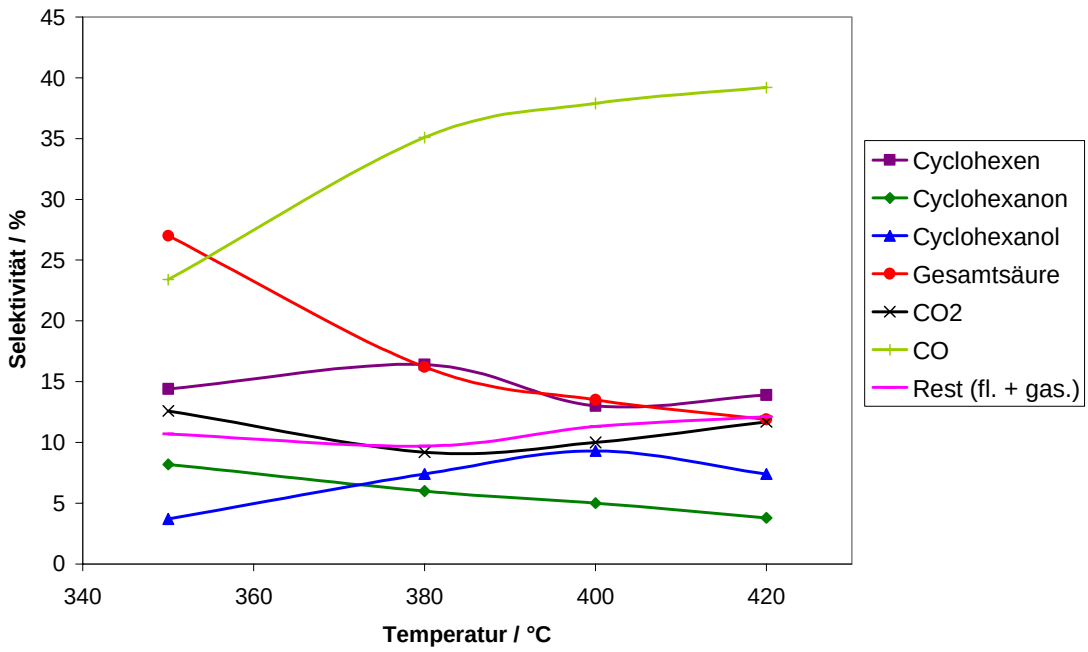


Abb. 5-15 Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW bei 25 MPa und einer Verweilzeit von 10 s.

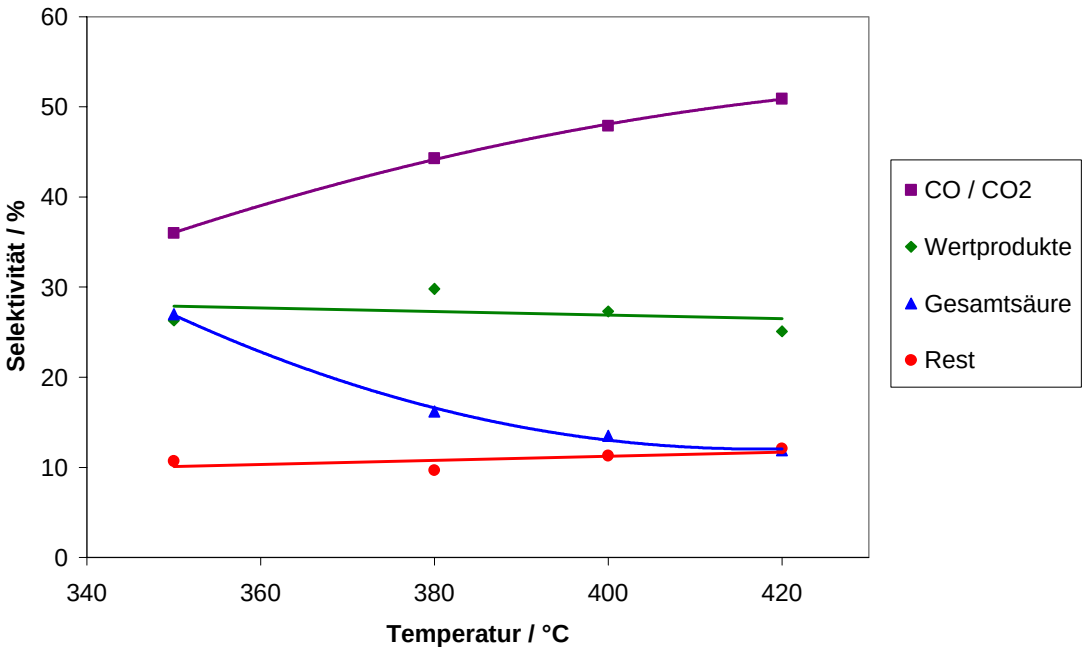


Abb. 5-16 Temperaturabhängigkeit der Selektivitäten bzgl. der Wert- und Nebenprodukte der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW bei 25 MPa und einer Verweilzeit von 10 s.

5.2.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten

In Abb. 5-17 ist exemplarisch die Druckabhängigkeit der Selektivitäten bei einer Temperatur von 350 °C und einer Verweilzeit von 10 s dargestellt. Es kann kein Druckeinfluss auf die Reaktion festgestellt werden.

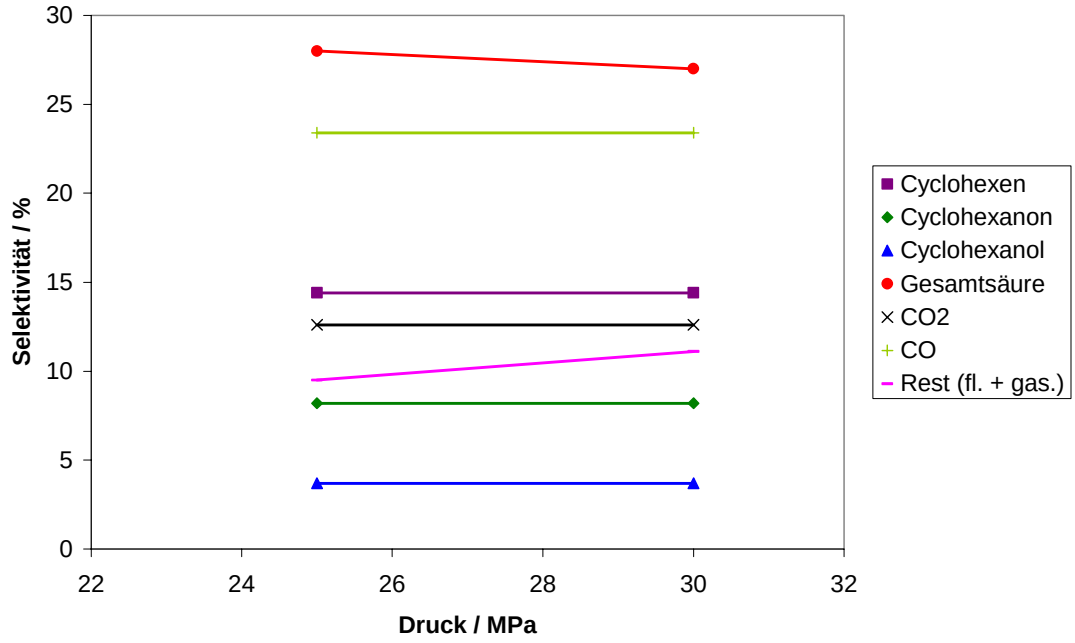


Abb. 5-17 Druckabhängigkeit der Selektivitäten bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Cyclohexan in SCW bei 350 °C und einer Verweilzeit von 10 s.

5.2.6 Einfluss von Metallen auf die Selektivitäten

Bei einer Temperatur von 400 °C und einem Druck von 25 MPa wurde der Einfluss von Platin, Silber und Kupfer auf die Reaktion untersucht. Von Silber und Kupfer wurden jeweils Sinterpresslinge hergestellt,[131] Platin wurde in Form von Pellets (3,2 mm, 1 % (g g^{-1}) Pt auf Alumina) eingesetzt und geprüft, welchen Einfluss diese Metalle auf die Selektivität der Wertprodukte ausüben.

Kupfer verhält sich inert. Silber und insbesondere Platin katalysieren die Totaloxidation des Cyclohexans. Abb. 5-18 zeigt die Selektivitäten der unkatalysierten Reaktion im Vergleich zur platinkatalysierten Reaktion in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

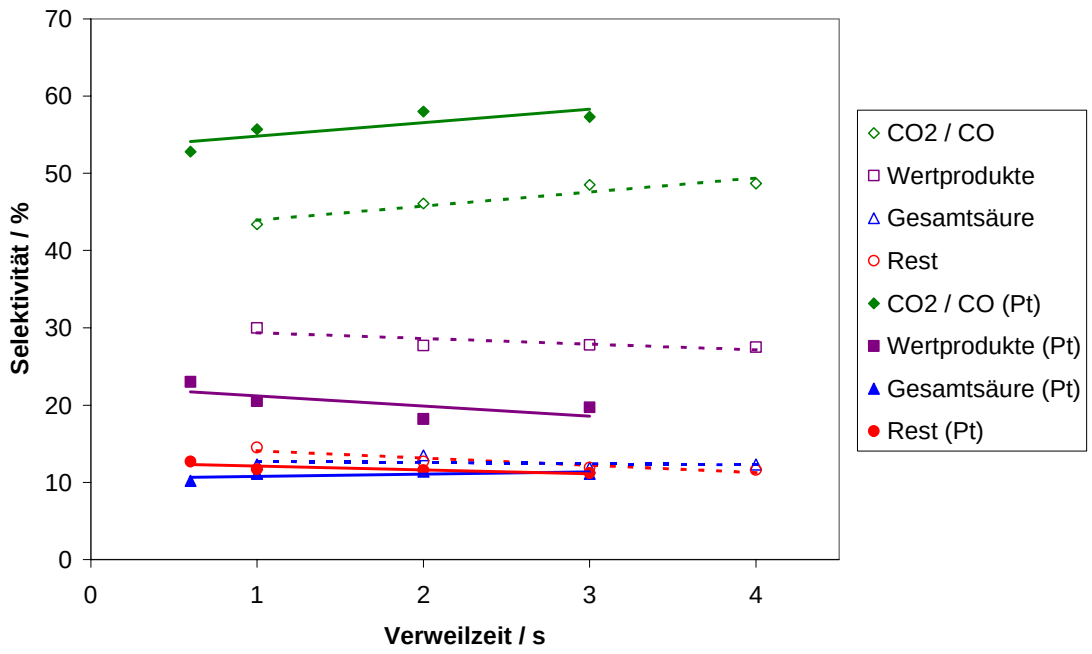


Abb. 5-18 Selektivitäten der unkatalysierten Partialoxidation von Cyclohexan in SCW im Vergleich zur platinkatalysierten Reaktion bei 400 °C und 25 MPa in Abhängigkeit von der Verweilzeit.

5.3 *Die Dehydratisierung von* tert-*Butanol*

5.3.1 Allgemeines

Wie in Kap. 3.6.1.3 dargestellt wurde ist *i*-Buten das einzige Produkt der unkatalysierten Dehydratisierung von *tert*-Butanol in „heißem Wasser“ (225 bis 320 °C; 34,5 MPa). Das Gleichgewicht wird nach ca. 30 s erreicht.[88] Die Reaktionsbedingungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auf den nah- und überkritischen Bereich erweitert. Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 25 MPa
- Temperatur: 350 bis 420 °C
- Verweilzeit: 1 bis 80 s
- Eingangskonzentration an *tert*-Butanol: 5 % (g g^{-1})

Als Produkte konnten nur unumgesetztes *tert*-Butanol und *i*-Buten gefunden werden. Bei den Analysen der Gasphasen konnten keine Kohlenwasserstoffe und nur Spuren von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid gefunden werden. Die Selektivität der Reaktion unter den verschiedenen Bedingungen lag bezüglich *i*-Buten somit bei nahezu eins.

5.3.2 Einfluss der Temperatur auf den Umsatz

In Abb. 5-19 ist die Abhängigkeit des Umsatzgrades der Dehydratisierung von *tert*-Butanol in SCW von der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Zwei Dinge lassen sich daran erkennen: Nahe des kritischen Punktes sind die höchsten Umsätze zu erzielen (380 °C, bis zu 93 % Umsatz) und in nah- und überkritischem Wasser sind die Gleichgewichte sehr viel schneller erreicht (< 10 s) als bei niederen Temperaturen.

Der Umsatzgrad bei einer konstanten Verweilzeit von 10 s in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 5-20 dargestellt. Man erkennt deutlich die Erhöhung des Umsatzes bei steigender Temperatur und den Abfall des Umsatzes nach dem Übergang in den überkritischen Bereich (400 °C). Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur steigt der Umsatz wieder an (420 °C).

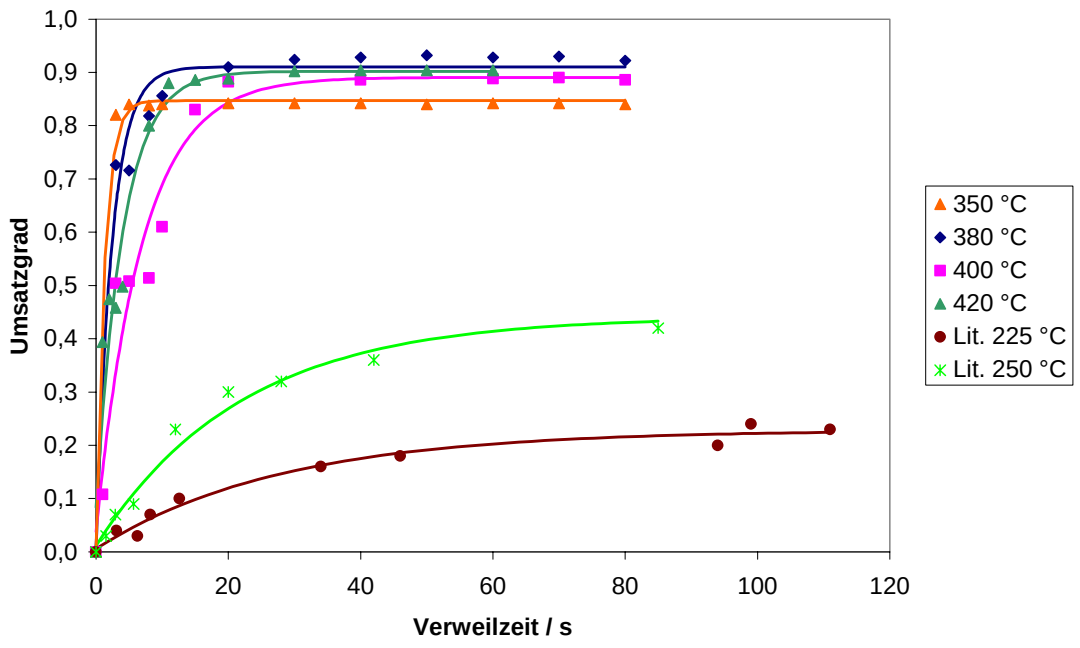


Abb. 5-19 Umsatzgrad der Dehydratisierung von *tert*-Butanol in SCW bei einem Druck von 25 MPa in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen (Lit.: *Xu* und *Antal*[88]).

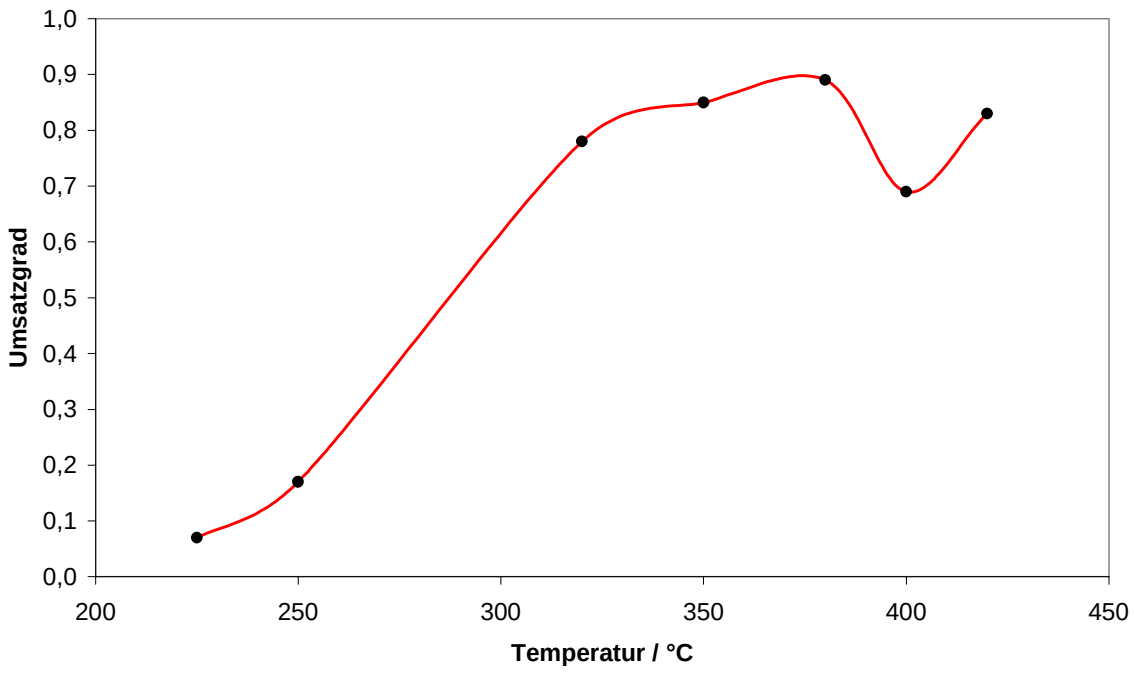


Abb. 5-20 Umsatzgrad der Dehydratisierung von *tert*-Butanol in SCW bei einem Druck von 25 MPa und einer Verweilzeit von 10 s in Abhängigkeit von der Temperatur.

5.4 Die Partialoxidation von tert-*Butanol bzw. von* i-*Buten*

5.4.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Frage geklärt werden, welche Produkte bei der Partialoxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten in SCW entstehen. Prinzipiell können die zwei in Kap. 3.6.2 vorgestellten Reaktionswege eingeschlagen werden. Als Edukt wurde *tert*-Butanol verwendet, welches in überkritischem Wasser wie oben beschrieben selektiv zum *i*-Buten dehydratisiert. Das so gebildete *i*-Buten wurde anschließend in situ oxidiert.

Die Partialoxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 25 bis 35 MPa
- Temperatur: 350 bis 420 °C
- Verweilzeit: 1 bis 80 s
- Eingangskonzentration an *tert*-Butanol: 5 % (g g^{-1})
- Verhältnis O_2 / *tert*-Butanol = 0,5 / 1 (mol mol^{-1})

Das aus der Dehydratisierung von *tert*-Butanol gebildete *i*-Buten oxidiert selektiv am C_1-Atom. Hauptprodukt dieser Oxidation ist *i*-Butyraldehyd, Nebenprodukte sind *i*-Butanol, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan. Weiterhin wurden noch Spuren an Propan, Propylen und *i*-Buttersäure nachgewiesen. Oxidationsprodukte, die auf eine Oxidation des C_3-Atoms hindeuten wie Methacrolein oder Methacrylsäure wurden nicht gefunden.

Im Temperaturbereich von 350 bis 380 °C bildete sich außer den oben erwähnten Nebenprodukten noch in geringen Mengen eine braun-gelbe ölige Phase, die nicht identifiziert und quantifiziert werden konnte. Sie wurde bei der weiteren Auswertung nicht beachtet.

5.4.2 Konzentration-Zeit-Kurven

Die Oxidation von *tert*-Butanol in SCW verläuft ähnlich schnell wie die Oxidation von Cyclohexan. Der Sauerstoff wird praktisch vollständig verbraucht, d. h. der Sauerstoffumsatz lag auch bei den kürzesten einstellbaren Verweilzeiten bei nahezu 100 %. Eine nähere kinetische Auswertung war aus diesen Gründen nicht möglich. Abb. 5-21 zeigt exemplarisch für 380 °C und 25 MPa den Konzentrationsverlauf der verschiedenen Reaktanten mit der Verweilzeit. Alle Oxidationsprodukte des *i*-Butens zeigen einen nahezu waagrechten Konzentrationsverlauf. Einzige Ausnahme davon ist Kohlenmonoxid, welches bei höheren Verweilzeiten einen Konzentrationsrückgang aufweist. *tert*-Butanol und *i*-Buten zeigen den schon bei der Dehydratisierung von *tert*-Butanol erkennbaren Konzentrationsverlauf.

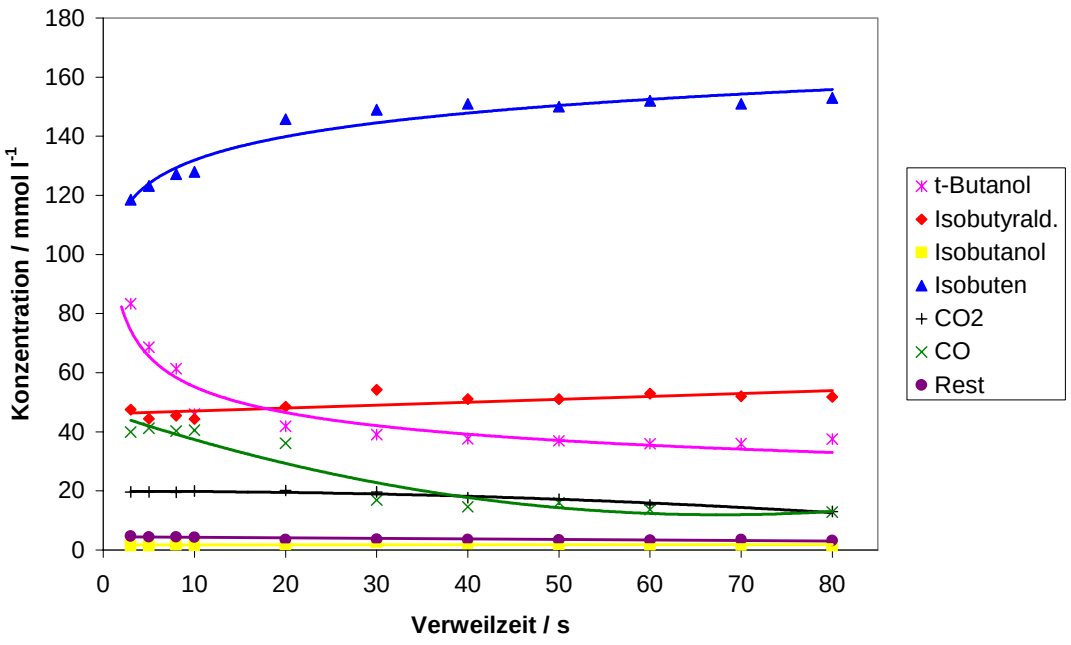


Abb. 5-21 Konzentration-Zeit-Kurven der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bei 380 °C und 25 MPa.

5.4.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten

Wie aus Abb. 5-22 und 5-23 ersichtlich, ist kein Anstieg der Selektivitäten zu erkennen. Schon nach etwa 3 s sind sämtliche Produkte der Partialoxidation gebildet. Die Selektivität bzgl. Kohlenmonoxid nimmt mit steigender Verweilzeit leicht ab.

Abb. 5-22 zeigt den Verlauf der Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *tert*-Butanol mit der Verweilzeit exemplarisch bei einen Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 380 °C. In Abb. 5-23 ist die gleiche Auftragung der Produktselektivitäten bezogen auf *i*-Buten dargestellt.

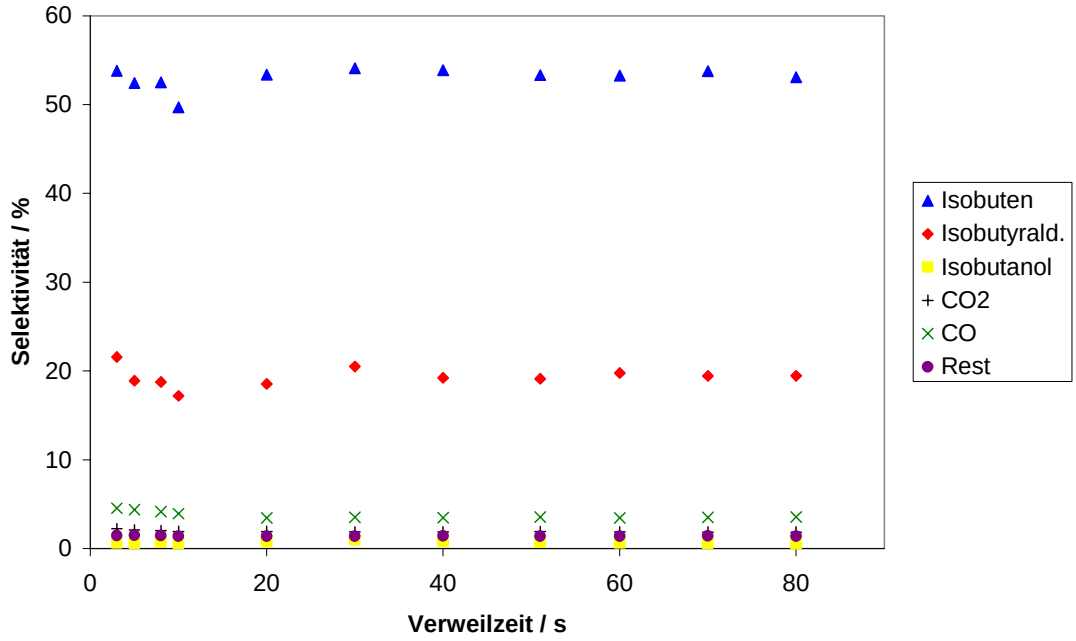


Abb. 5-22 Selektivitäten der Produkte bei der Oxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *tert*-Butanol in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 380 °C.

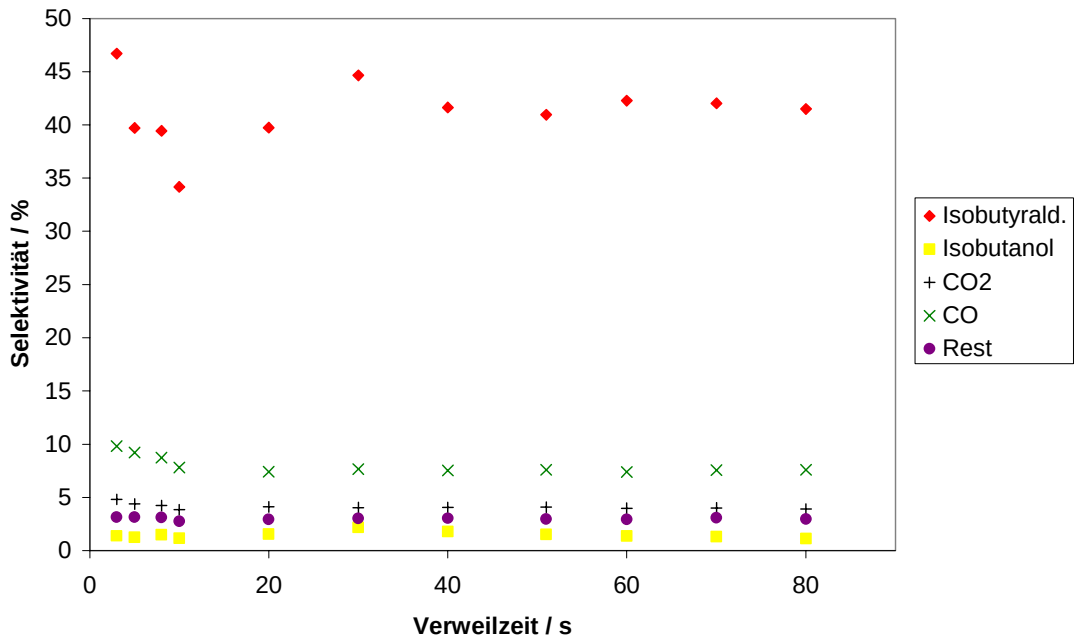


Abb. 5-23 Selektivitäten der Produkte bei der Oxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *i*-Buten in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 380 °C.

5.4.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten

Im Rahmen der untersuchten Reaktionsbedingungen nimmt mit steigender Temperatur die Selektivität bzgl. des *i*-Butyraldehyds und der Totaloxidationsprodukte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zu, wobei der Anstieg der Kohlendioxid-Selektivität nur schwach ausgeprägt ist. Abb. 5-24 gibt einen Überblick über die Selektivitätsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen, 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 3 s. Ab einer Temperatur von 400 °C ist kein *i*-Butanol bzw. nur noch in Spuren zu finden. Ebenfalls trat bei Temperaturen ab 400 °C die in Kap. 5.4.1 erwähnte ölige organische Phase nicht mehr auf.

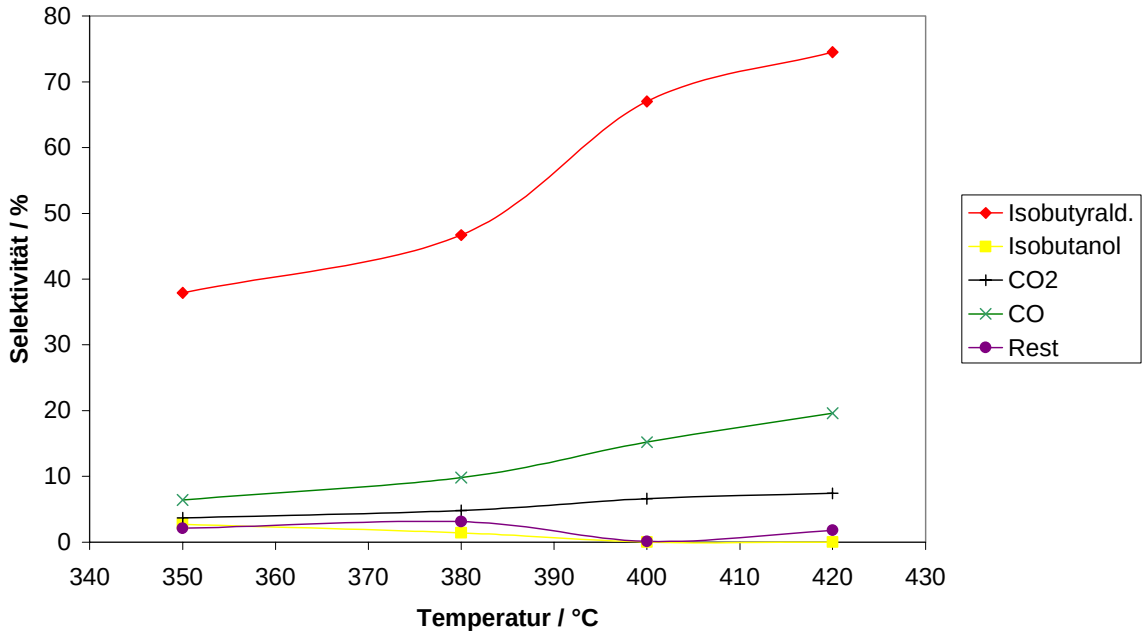


Abb. 5-24 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *i*-Buten bei verschiedenen Temperaturen, 25 MPa und einer Verweilzeit von 3 s.

5.4.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten

Um den Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten bzgl. der Produkte der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW zu untersuchen, wurde bei einer konstanten Temperatur von 380 °C der Reaktionsdruck zwischen 25 und 35 MPa variiert. In Abb. 5-25 sind die Selektivitätsverhältnisse bei einer mittleren Verweilzeit von 3 s und einer Temperatur von 380 °C in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Es ist praktisch keine Druckabhängigkeit der Reaktion zu erkennen. Tendenziell steigt die Selektivität des *i*-Butyraldehyds mit dem Druck leicht an.

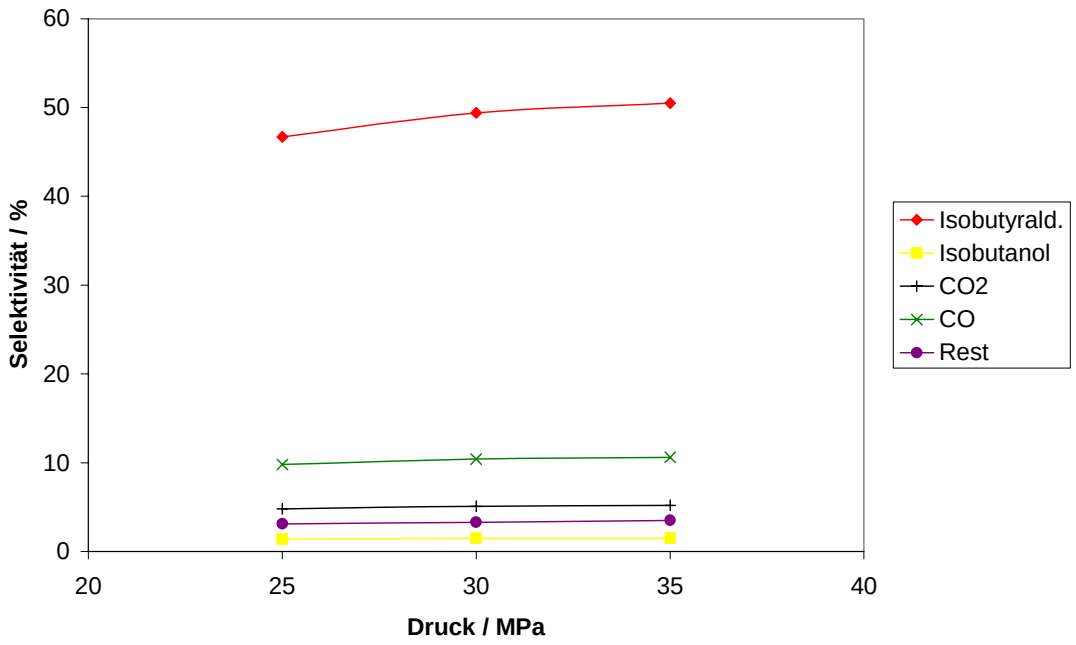


Abb. 5-25 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *i*-Buten bei verschiedenen Drücken, 380 °C und einer Verweilzeit von 3 s.

5.4.6 Einfluss von Platin auf die Selektivitäten

Bei einer Temperatur von 380 °C und einem Druck von 25 MPa wurde der Einfluss von Platin auf die Reaktion untersucht. Platin wurde in Form von Pellets (3,2 mm; 1 % (g g^{-1}) Pt auf Alumina) eingesetzt und geprüft, welcher Einfluss auf die Selektivität der Wertprodukte ausgeübt wird.

Platin scheint die Totaloxidation von *tert*-Butanol zu katalysieren und steigert somit die Selektivität bzgl. Kohlendioxid bei gleichzeitiger Verringerung der Kohlenmonoxid-Selektivität. Die Selektivität bzgl. des *i*-Butyraldehyds konnte durch den Platineinsatz ein wenig gesteigert werden. Überraschenderweise wurde bei den Oxidationsversuchen unter Platinkatalyse Butan als Nebenprodukt gefunden. Butan konnte bei keinem Versuch ohne Platin nachgewiesen werden. In dem Maße wie Butan nachgewiesen wurde, wurde ein Rückgang der Selektivität bzgl. *i*-Buten beobachtet. In Abb. 5-26 sind die Selektivitäten bzgl. der Produkte der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW mit und ohne Platinkatalyse in Abhängigkeit von der Verweilzeit dargestellt (380 °C, 25 MPa). Nebenprodukte mit sehr kleinen Selektivitäten sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

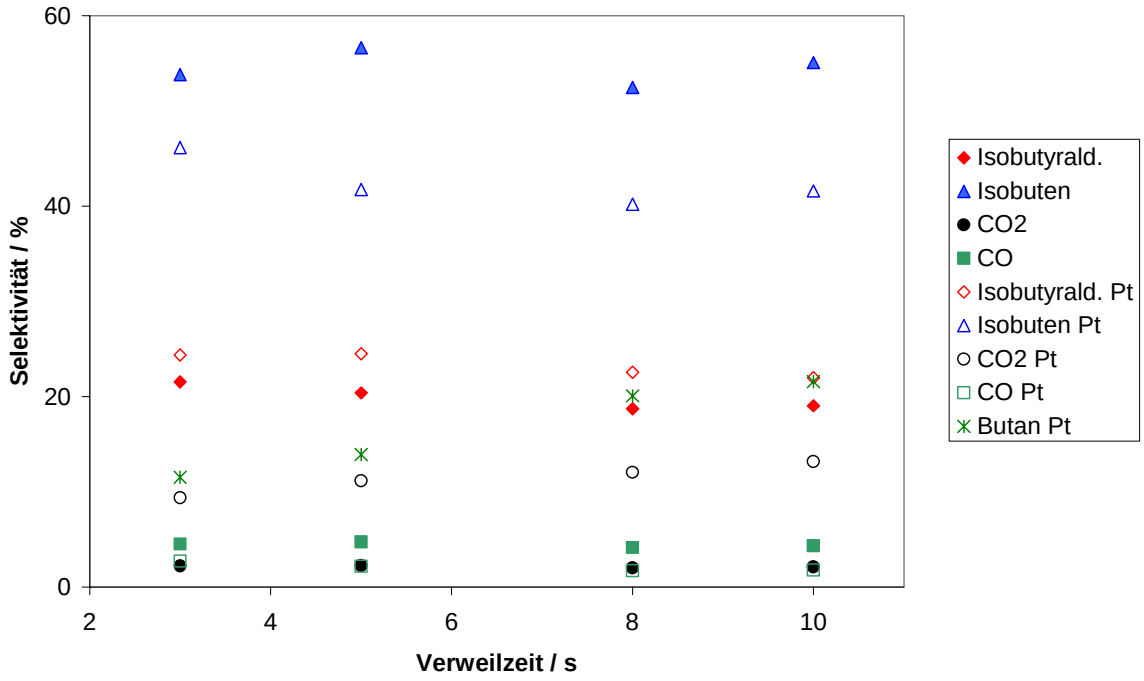


Abb. 5-26 Selektivitäten der Produkte bei der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *tert*-Butanol mit und ohne Platinkatalyse in Abhängigkeit von der Verweilzeit (380 °C, 25 MPa).

5.4.7 Einfluss eines Salzes auf die Selektivitäten

Um den Einfluss eines Salzes auf die Reaktion zu untersuchen, wurden Messungen mit einem 0,15 %-igen (g g^{-1}) Natriumsulfat-Zusatz bei einer Temperatur von 380 °C und einem Druck von 25 MPa vorgenommen. Abb. 5-27 gibt die entsprechenden Selektivitätsverläufe im Vergleich zu denen ohne Salzzusatz wieder. Ein Zusatz von Natriumsulfat verschlechtert die Selektivitäten bzgl. der Wertprodukte *i*-Butyraldehyd und *i*-Butanol (unter Salzeinfluss nur noch in Spuren nachweisbar) und erhöht den Anteil am Totaloxidationsprodukt Kohlendioxid sowie an *i*-Buten.

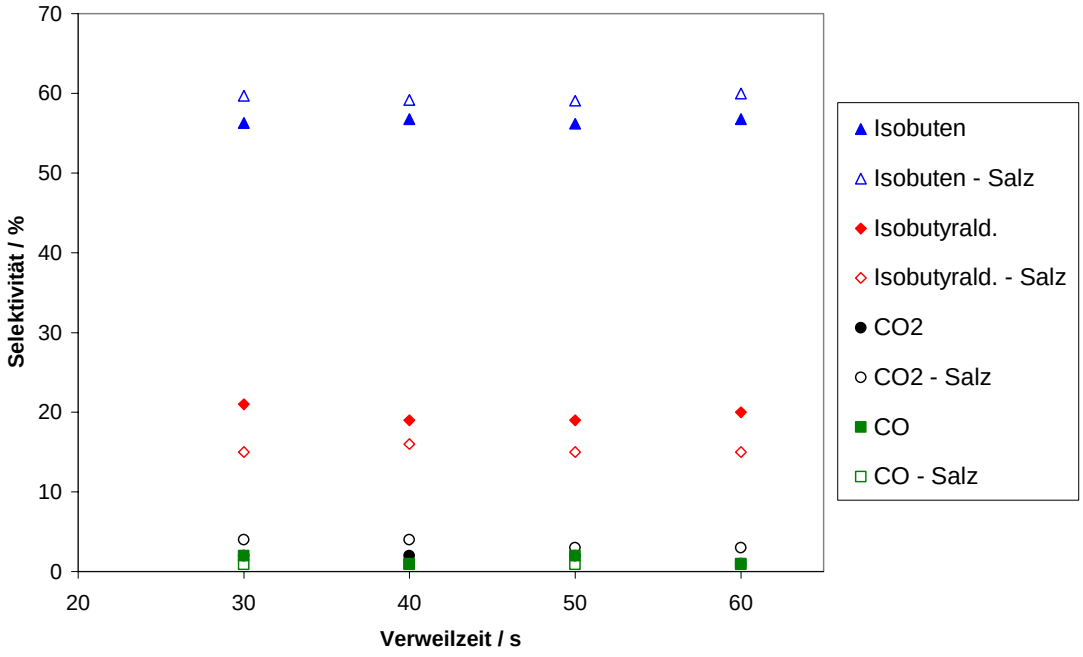


Abb. 5-27 Selektivitäten der Produkte bei der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW bezogen auf *tert*-Butanol mit und ohne Zusatz von 0,15 % (g g^{-1}) Natriumsulfat in Abhängigkeit von der Verweilzeit (380 °C, 25 MPa).

5.5 Die Oxidation von Benzol

5.5.1 Allgemeines

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, Benzol mit Hilfe von überkritischem Wasser mit molekularem Sauerstoff direkt zu Phenol zu oxidieren, da diese Reaktion bis dato noch nicht in befriedigendem Maße gelungen ist (s. Kap. 3.6.4).

Die Partialoxidation von Benzol wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 25 und 30 MPa
- Temperatur: 380 und 420 °C
- Verweilzeit: 10 bis 70 s
- Eingangskonzentration an Benzol: 5 % (g g^{-1})
- Verhältnis O_2 / Benzol = 0,5 / 1 (mol mol^{-1}), d. h. stöchiometrisch bzgl. Der Bildung von Phenol

Unter diesen Bedingungen ist sowohl Benzol[132] als auch Sauerstoff (ab T_K) vollständig mit Wasser mischbar, so dass die Reaktion in einem homogenen System ohne Stofftransportlimitierung durch Phasengrenzflächen durchgeführt wurde.

Phenol konnte neben Kohlendioxid als Hauptprodukt der Oxidation von Benzol in SCW identifiziert werden. Als einziges Nebenprodukt in größeren Mengen entsteht Kohlenmonoxid. Höher oxidierte aromatische Systeme wie Dihydroxybenzole oder Benzochinone konnten nur im Spurenbereich identifiziert werden. Oxidative Spaltprodukte des Benzols wie Carbonsäuren wurden nicht gefunden.

5.5.2 Konzentration-Zeit-Kurven

In Abb. 5-28 ist der Konzentrationsverlauf der verschiedenen Reaktanten der Oxidation von Benzol in SCW in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 380 °C und 25 MPa dargestellt. Mit steigender Verweilzeit erhöht sich der Anteil der Totaloxidation, erkennbar am Anstieg der Kohlendioxidkonzentration. Gleichzeitig fällt die Konzentration an Phenol. Der Sauerstoffumsatz steigt von 40 auf 49 %, der Benzolumsatz nur gering von 2,3 auf 2,7 %.

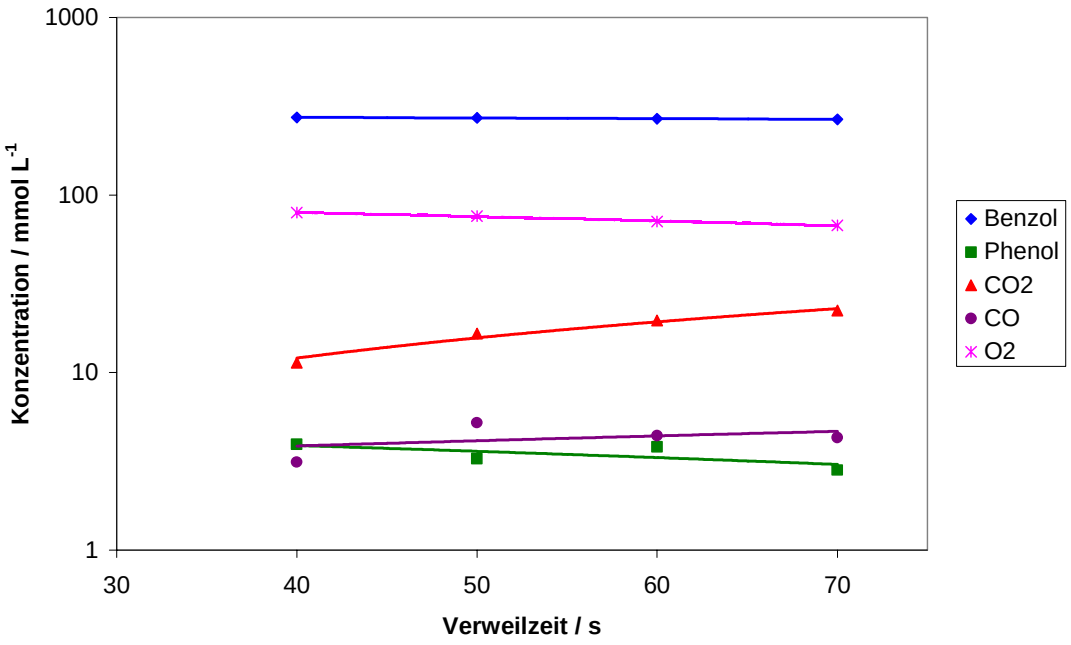


Abb. 5-28 Konzentration-Zeit-Kurven der Partialoxidation von Benzol in SCW bei 380 °C und 25 MPa (logarithmische Auftragung).

5.5.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten

Wie aus Abb. 5-29 ersichtlich nimmt mit steigender Verweilzeit die Totaloxidation des Benzols immer mehr zu, während die Partialoxidation zum Phenol abnimmt. Die Selektivitäten bzgl. Kohlenmonoxid bleiben nahezu konstant.

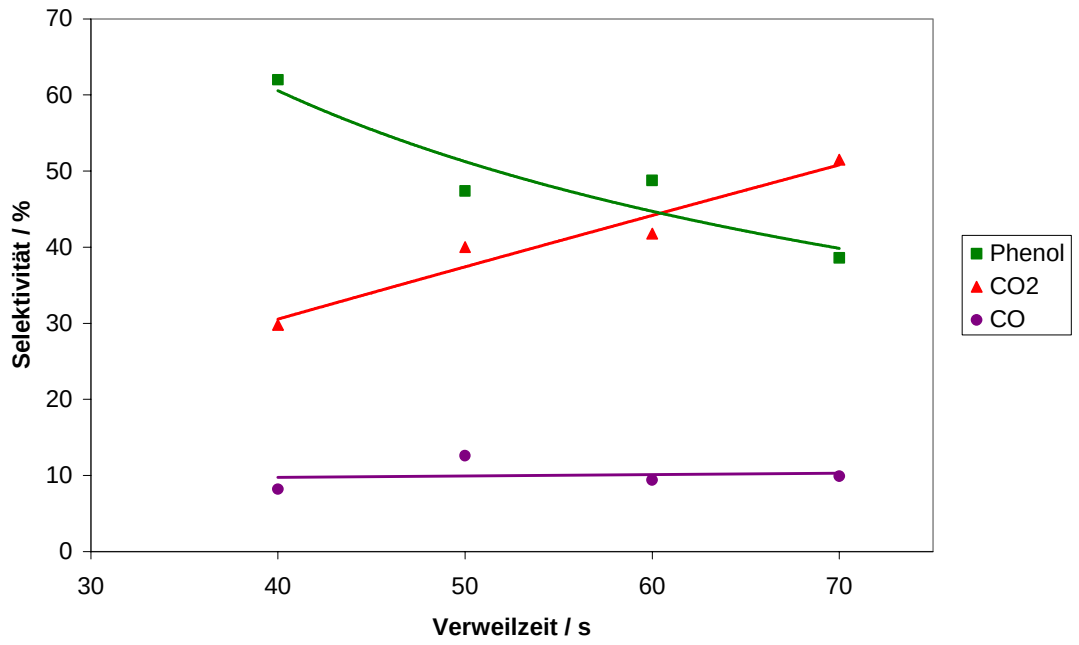


Abb. 5-29 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von Benzol in SCW in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 380 °C und 25 MPa (Benzolumsatz ~ 3 %).

5.5.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten

Eine Erhöhung der Temperatur von 380 °C auf 420 °C führt zu einer drastischen Abnahme der Selektivität bzgl. Phenol. Bei höheren Temperaturen tritt die Totaloxidation des Benzols in den Vordergrund, erkennbar an der deutlichen Zunahme der Kohlendioxidselektivität. Die Selektivität bzgl. Kohlenmonoxid ist praktisch unverändert geblieben. Abb. 5-30 gibt die Selektivitätsverhältnisse bei 380 und 420 °C, 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 40 s wieder. Der Umsatz an Benzol liegt bei etwa 3 %.

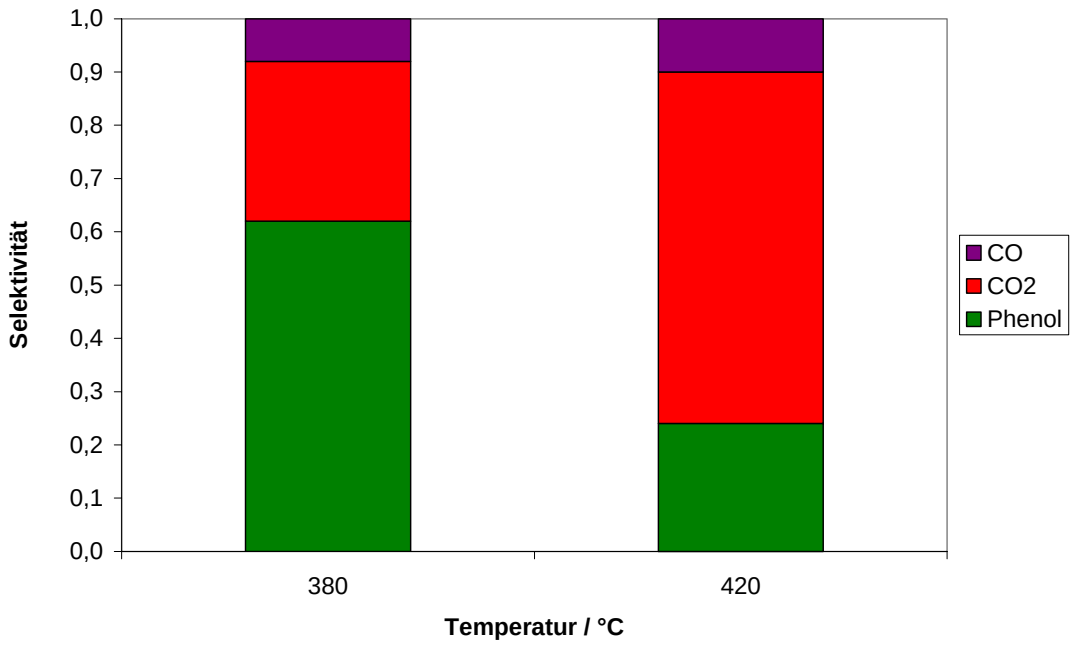


Abb. 5-30 Selektivitätsverhältnisse bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Benzol in SCW bei verschiedenen Temperaturen, 25 MPa und einer Verweilzeit von 40 s (Benzolumsatz ~ 3 %).

5.5.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten

In Abb. 5-31 ist die Druckabhängigkeit der Selektivitäten bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Benzol in SCW dargestellt. Der Umsatz an Benzol liegt bei etwa 3 %. Eine Erhöhung des Druckes von 25 auf 30 MPa bewirkt eine Zunahme der Selektivität bzgl. Phenol bei gleichzeitiger Erniedrigung der Kohlendioxidselektivität. Eine Druckerhöhung wirkt demnach der Totaloxidation von Benzol entgegen. Die Selektivität bzgl. Kohlenmonoxid nimmt mit dem Druck zu.

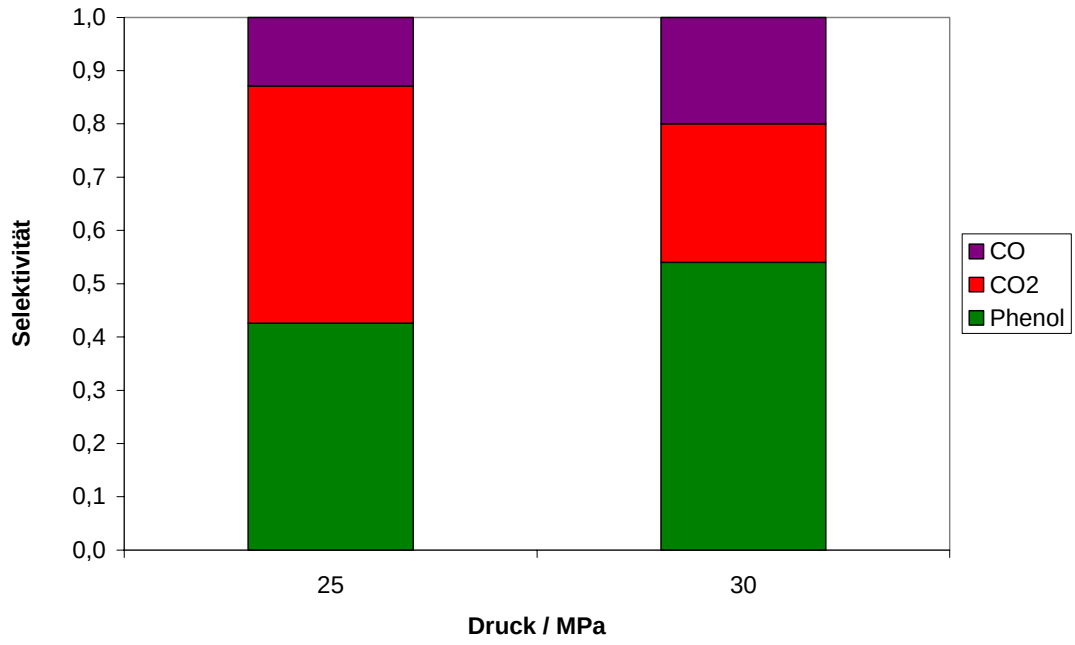


Abb. 5-31 Selektivitätsverhältnisse bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Benzol in SCW bei verschiedenen Drücken, 420 °C und einer Verweilzeit von 20 s (Benzolumsatz ~ 3 %).

5.5.6 Einfluss von verschiedenen Zusätzen auf die Selektivitäten

Die Partialoxidation von Benzol in SCW wurde mit einem Salzzusatz (0,15 % (g g^{-1}) Natriumsulfat), einem Säurezusatz (0,5 % (g g^{-1}) Essigsäure) und einem Basenzusatz (0,1 % (g g^{-1}) Natriumhydroxid) bei einem Druck von 25 MPa und einer Temperatur von 380 °C untersucht. Der Einfluss auf die Selektivitäten bzgl. der Reaktionsprodukte bei einer mittleren Verweilzeit von 70 s ist in Abb. 5-32 dargestellt. Der Umsatz an Benzol liegt bei etwa 3 %. Keiner der Zusätze bewirkte eine Selektivitätssteigerung bzgl. des Wunschproduktes Phenol. Essigsäure fördert in hohem Maße die Totaloxidation des Benzols. Unter dem Einfluss von Natronlauge sinkt die Selektivität bzgl. Kohlenmonoxid drastisch ab. Gleichzeitig konnten Spuren an Ameisensäure nachgewiesen werden.

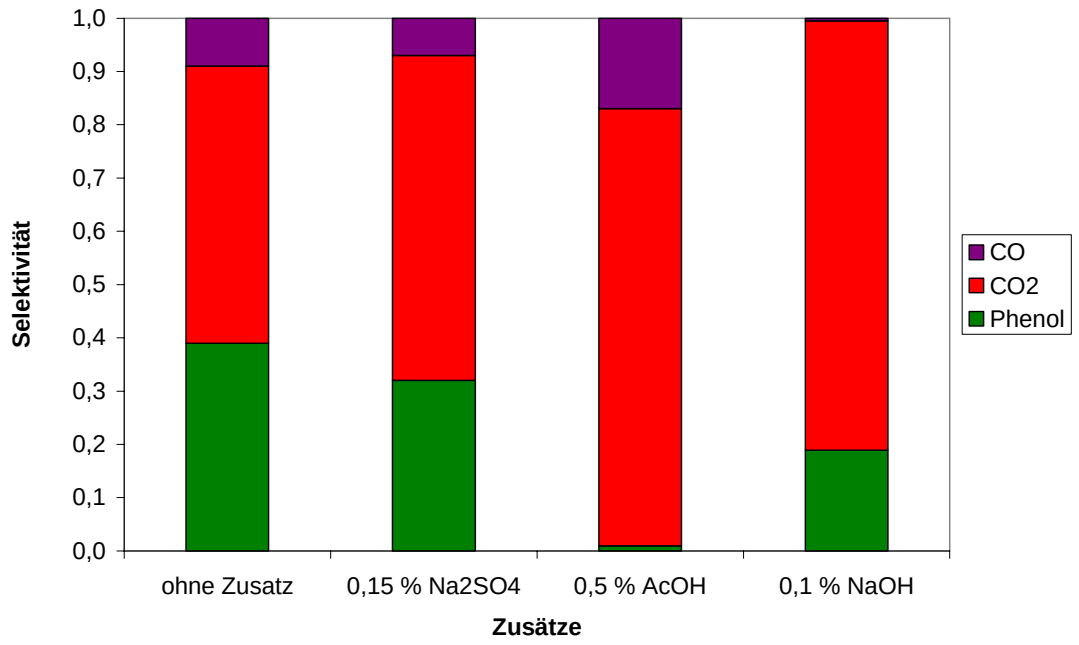


Abb. 5-32 Selektivitätsverhältnisse bzgl. der Produkte der Partialoxidation von Benzol in SCW unter dem Einfluss verschiedener Zusätze (% (g g^{-1}) bei 25 MPa, 380 °C und einer Verweilzeit von 70 s, Benzolumsatz ~ 3 %).

5.6 *Die Oxidation von* m-*Xylol*

5.6.1 Allgemeines

Die Oxidation von *m*-Xylol wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen untersucht:

- Druck: 23 bis 30 MPa
- Temperatur: 350 bis 420 °C
- Verweilzeit: ~ 10 bis 180 s
- Eingangskonzentration an *m*-Xylol: 5 % (g g^{-1})
- Verhältnis O_2 / *m*-Xylol = 1,5 / 1 (mol mol^{-1}), d. h. halbstöchiometrisch bzgl. der Bildung von Isophthalsäure.

Unter diesen Bedingungen ist sowohl *m*-Xylol[132] als auch Sauerstoff (ab T_K) vollständig mit Wasser mischbar, so dass die Reaktion in einem homogenen System ohne Stofftransportlimitierung durch Phasengrenzflächen durchgeführt wurde.

Es konnten insgesamt acht verschiedene Produkte identifiziert und quantifiziert werden. Als Hauptprodukte wurden *m*-Toluylsäure (mTS), *m*-Toluylaldehyd (mTA), Toluol (Tol) und Benzoesäure (BzS) gefunden. Nebenprodukte sind Isophthalsäure (IPS), Isophthalaldehyd (IPA), Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Außerdem wurde unumgesetztes *m*-Xylol (mX) quantifiziert. Oxidative Spaltprodukte des aromatischen Kerns wie Carbonsäuren wurden nicht gefunden. Tab. 5-5 gibt eine Übersicht über das Produktspektrum.

Tab. 5-5 Übersicht über die Produkte der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW bei einem Umsatz an *m*-Xylol von etwa 65 %.

Produkt	mTA	mTS	Tol	BzS	IPA	IPS	CO_2	CO
Max. Selektivität / %	55	20	20	10	4	1	16	7

5.6.2 Konzentration-Zeit-Kurven

Die Oxidation von *m*-Xylol in SCW verläuft ähnlich schnell wie die Oxidation von Cyclohexan. Der Sauerstoff wird praktisch vollständig verbraucht, d. h. der Sauerstoffumsatz lag auch bei den kürzesten einstellbaren Verweilzeiten bei nahezu 100 %. Es konnte kein Einfluss der Verweilzeit auf den Umsatz an *m*-Xylol festgestellt werden. Der Umsatz lag bei 60 bis 70 %. Eine nähere kinetische Auswertung war aus diesen Gründen nicht möglich. Abb. 5-33 zeigt exemplarisch für 380 °C und 25 MPa den Konzentrationsverlauf der verschiedenen Reaktanten mit der Verweilzeit. Alle Oxidationsprodukte des *m*-Xylols zeigen einen nahezu waagrechten Konzentrationsverlauf.

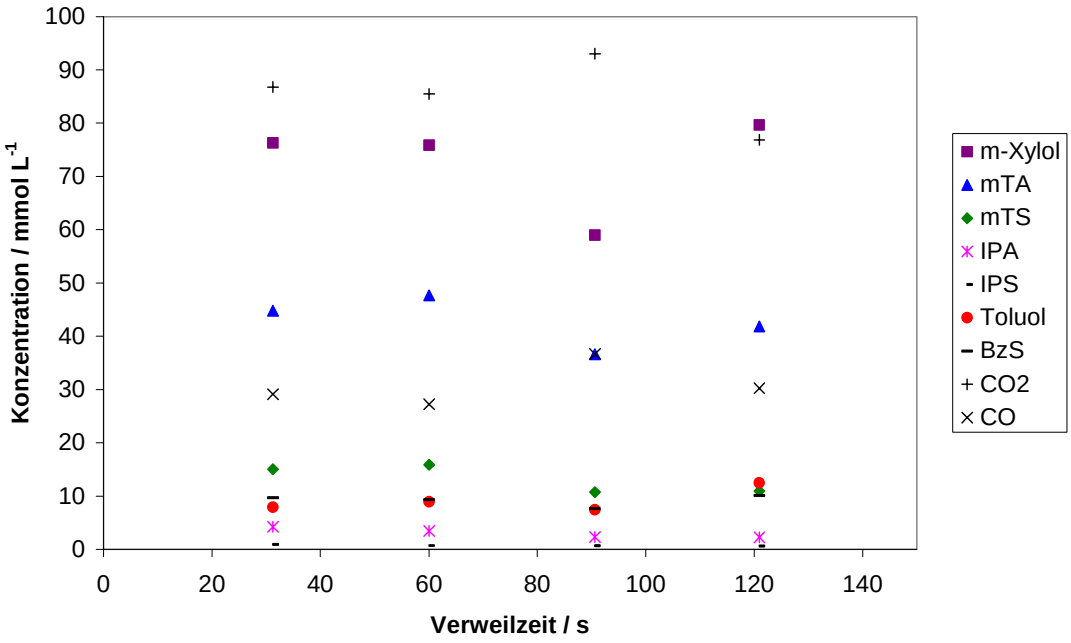


Abb. 5-33 Konzentration-Zeit-Kurven der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW bei 380 °C und 25 MPa.

5.6.3 Einfluss der Verweilzeit auf die Selektivitäten

Abb. 5-34 zeigt den Verlauf der Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW mit der Verweilzeit exemplarisch bei einen Druck von 23 MPa und einer Temperatur von 380 °C. Die Selektivität des Hauptproduktes *m*-Toluylaldehyd nimmt stark mit steigender Verweilzeit ab. Toluol als Abbauprodukt nimmt tendenziell mit steigender Verweilzeit zu. Bei allen anderen Produkten nimmt die Selektivität mit steigender Verweilzeit tendenziell leicht ab oder bleibt gleich.

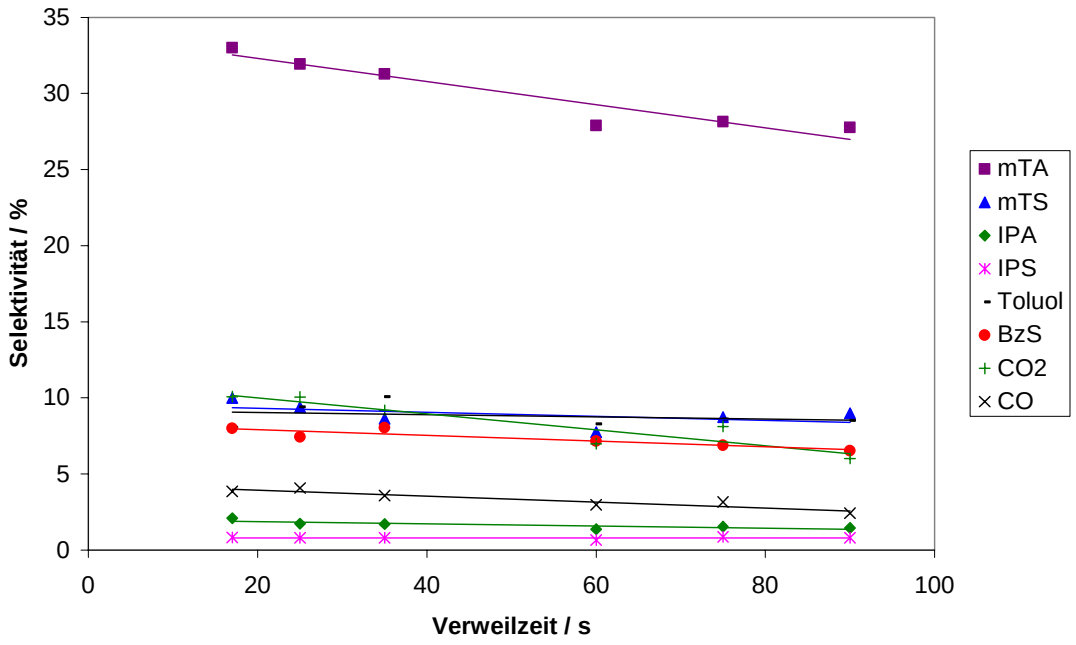


Abb. 5-34 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei 380 °C und 23 MPa (*m*-Xylolumsatz ~ 65 %).

5.6.4 Einfluss der Temperatur auf die Selektivitäten

In Abb. 5-35 ist die Temperaturabhängigkeit der Produktselektivitäten der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW exemplarisch für einen Druck von 30 MPa und eine mittlere Verweilzeit von 70 s dargestellt. Die Selektivitäten der reaktiven Zwischenprodukte wie Isophthalaldehyd, Isophthalsäure und in besonderem Maße *m*-Toluylsäure sinken mit steigender Temperatur. Im Gegensatz dazu steigen die Selektivitäten möglicher Abbauprodukte wie Toluol, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit der Temperatur an. Die Selektivität von *m*-Toluylaldehyd ist praktisch unabhängig von der Temperatur. Dies ist bei allen Drücken erkennbar.

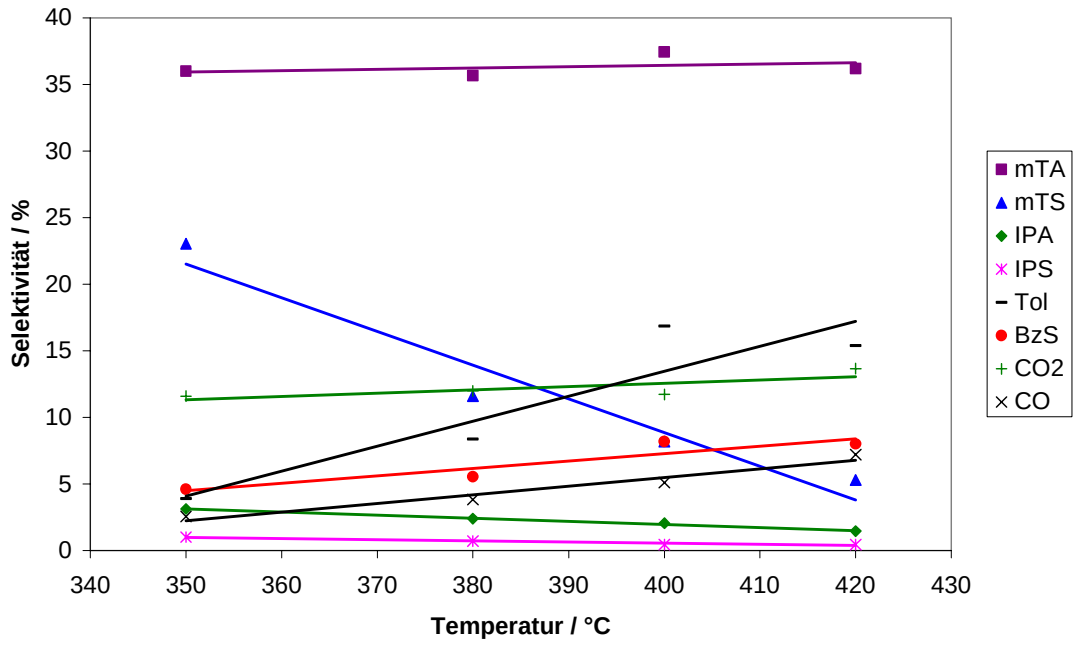


Abb. 5-35 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Verweilzeit von 70 s und einem Druck von 30 MPa (*m*-Xylolumsatz ~ 65 %).

5.6.5 Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten

Die Druckabhängigkeit der Produktselektivitäten der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW ist exemplarisch für eine Temperatur von 400 °C und einer mittleren Verweilzeit von 30 s in Abb. 5-36 dargestellt. Die Selektivitäten bzgl. Isophthalsäure, Isophthalaldehyd, Kohlenmonoxid und Benzoesäure sind praktisch unabhängig vom Druck. Ein positiver Druckeinfluss auf die Selektivitäten bzgl. Toluol und Kohlendioxid ist sehr schwach ausgeprägt. Nur die Selektivität bzgl. *m*-Toluylaldehyd steigt mit dem Druck deutlich an.

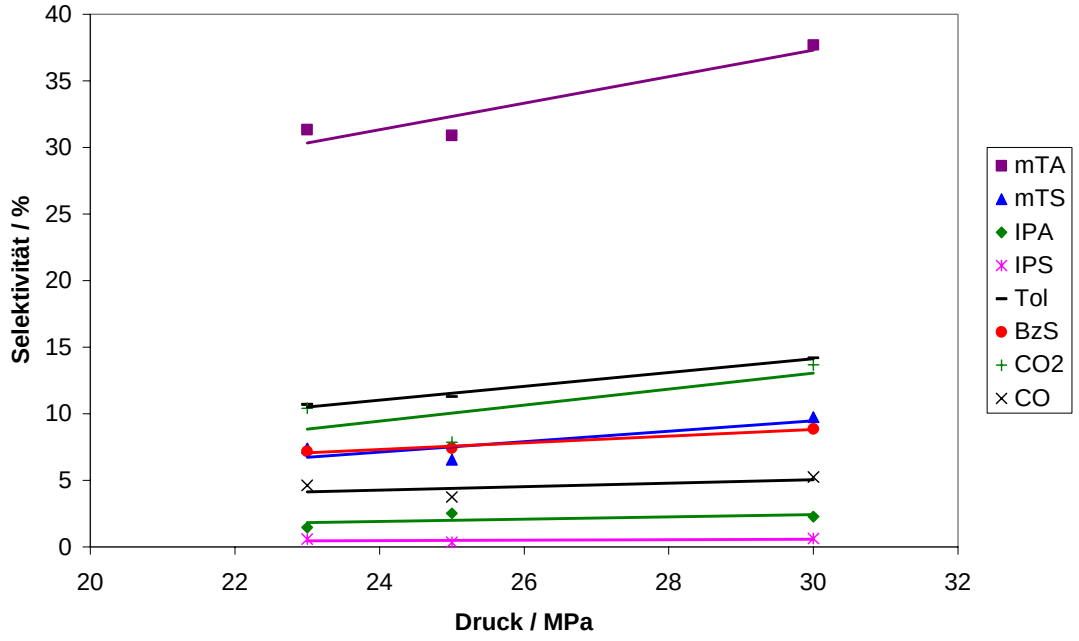


Abb. 5-36 Selektivitäten der Produkte der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW in Abhängigkeit vom Druck bei einer Verweilzeit von 30 s und einer Temperatur von 400 °C (*m*-Xylolumsatz ~ 65 %).

6 Diskussion der Ergebnisse

6.1 Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol

Die Messungen zur Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in überkritischem Wasser zeigten, dass selektiv Tetrahydrofuran gebildet wird. Die kinetischen Messungen ergaben eine Reaktionsordnung von eins bzgl. 1,4-Butandiol. Dies steht im Einklang zum dargestellten Mechanismus der Dehydratisierung (Kap. 3.6.1.2).

Der Umsatz stieg im Temperaturbereich von 300 bis 380 °C mit der Temperatur an. Bei einem weiteren Temperaturanstieg auf 400 °C sank der Umsatz wieder ab. Bedingt durch den ionischen Mechanismus der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol sollte die Dissoziationskonstante des Wassers einen Einfluss auf den Umsatz und die Geschwindigkeitskonstante ausüben. Außerdem ist für den ersten Schritt der Reaktion (die Protonierung des 1,4-Butandiols) die Anwesenheit von Protonen notwendig.

Der K_W-Wert des Wassers wird in der Nähe des kritischen Punktes und mit abnehmender Dichte immer kleiner, d. h. die Eigendissoziation des Wassers wird immer geringer. In Abb. 6-1 sind Umsatz und K_W-Wert bei 25 MPa im untersuchten Bereich aufgetragen. Man erkennt eine Korrelation des Umsatzes mit der Dissoziationskonstanten des Wassers. Im Bereich des größten Gradienten - im Abfall des K_W-Wertes - fällt auch der Umsatz stark ab.

Im unterkritischen Bereich wurde praktisch keine Druckabhängigkeit des Umsatzes festgestellt. Ein Blick auf die K_W-Werte des Wassers bei verschiedenen Drücken (Abb. 6-2) bringt hierfür eine Erklärung: Im unterkritischen Gebiet ist der K_W-Wert praktisch unabhängig vom Druck. Da die Reaktion ihrerseits stark abhängig ist vom K_W-Wert, zeigt sie konsequenterweise auch keine Druckabhängigkeit.

Dies ist anders im überkritischen Gebiet. Dort ist der K_W-Wert umso größer, je höher der Druck ist. Die Abhängigkeit des Umsatzes vom Druck ist ähnlich. Auch hier lässt sich ein positiver Einfluss des Druckes feststellen.

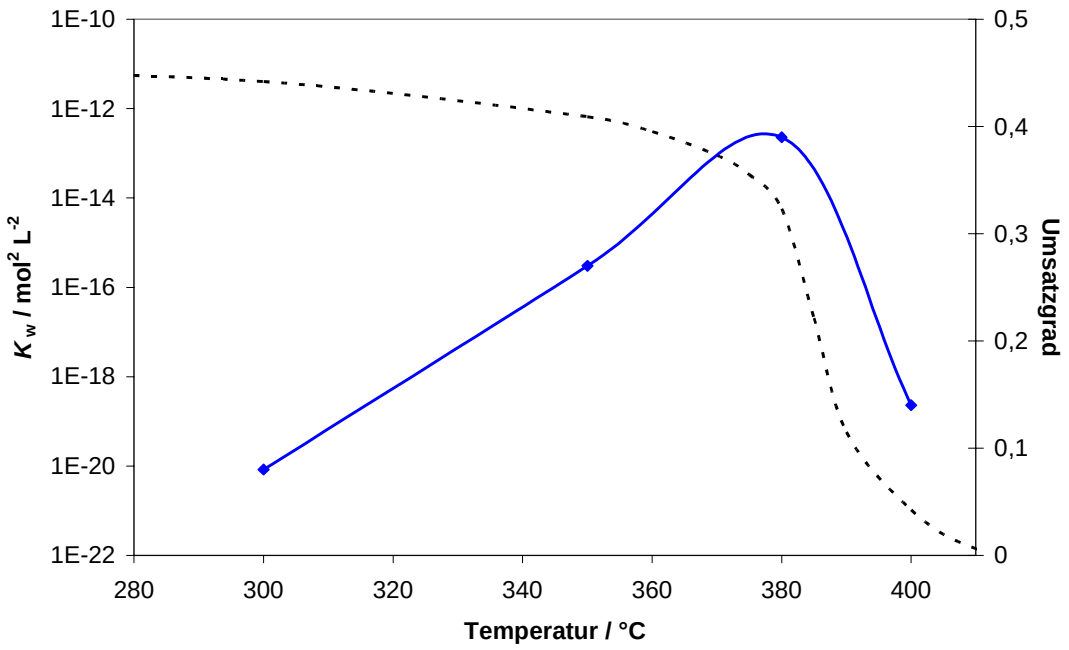


Abb. 6-1 Umsatzgrad der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF bei einem Druck von 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 60 s als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) im Vergleich zum K_W-Wert des Wassers (gestrichelte Linie).

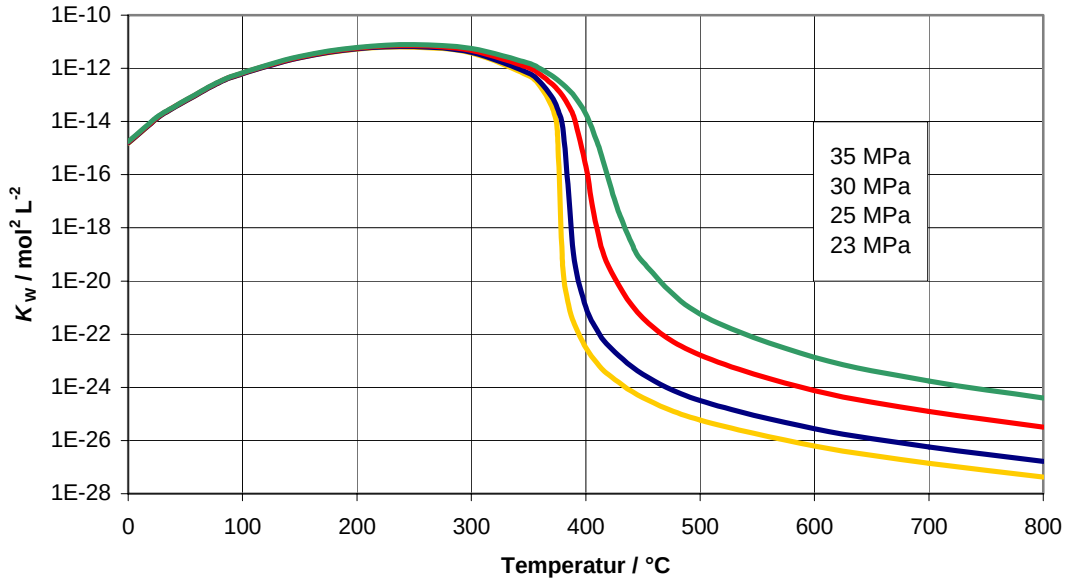


Abb. 6-2 K_W-Werte des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken.

Man kann ebenfalls eine Korrelation des Umsatzes mit der Dichte feststellen. Im Bereich des größten Gradienten im Dichteabfall fällt auch der Umsatz ab. Im unterkritischen Bereich scheint der Temperatureffekt im Vergleich zum Dichteeffekt zu überwiegen, da trotz fallender Dichte der Umsatz und die Geschwindigkeitskonstanten steigen. Dies steht im Widerspruch zur Stoßtheorie, nach der sich mit einem Anstieg der Dichte auch die Reaktionswahrscheinlichkeit und somit Umsatz und Geschwindigkeitskonstante erhöhen.[47] In Abb. 6-3 sind exemplarisch für einen Druck von 25 MPa Umsatz und Dichte im untersuchten Bereich aufgetragen.

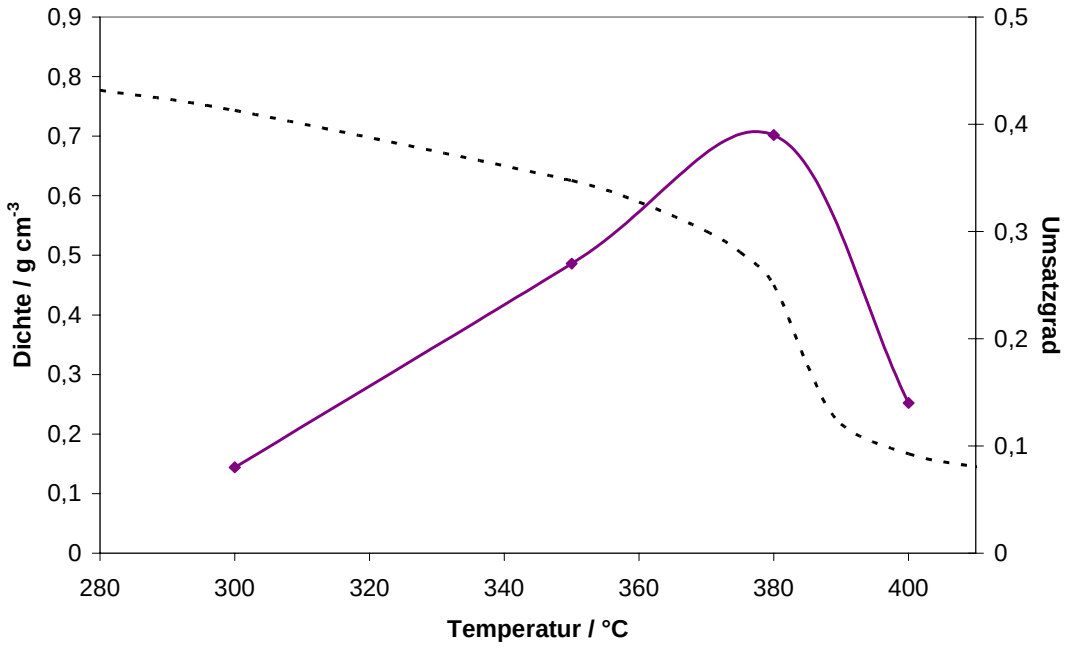


Abb. 6-3 Umsatzgrad der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF bei einem Druck von 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 60 s als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Dichte (gestrichelte Linie).

Ein Zusatz von Essigsäure und die damit verbundene Erhöhung der Protonenkonzentration bewirkt einen deutlichen Umsatzanstieg bei allen untersuchten Temperaturen. Dies kann ebenfalls wie der Einfluss des K_W - Wertes auf den Mechanismus der Reaktion (Abhängigkeit von der Protonenkonzentration) zurückgeführt werden und bestätigt ihn auch unter den Bedingungen des überkritischen Wassers. Wie der pK_W - Wert des Wassers hängt auch der pK_S - Wert der Essigsäure stark von der Dichte ab und zeigt einen ähnlichen Verlauf.[133] Dies begründet das gefundene Umsatzmaximum bei 380 °C analog den Messungen ohne Essigsäurezusatz. Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass ionische Mechanismen bevorzugt in

dissoziiertem Wasser ablaufen, d. h. bei niedrigen pK_W-Werten (vgl. Kap. 3.2.2.3). Ein Zusatz von Säure sollte eine Reaktion, die über einen ionischen Mechanismus verläuft, beschleunigen.

Diese Beschleunigung der Reaktion sollte auch durch den Zusatz eines Salzes hervorgerufen werden, da hiermit die Polarität bzw. die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, in diesem Fall des Wassers, erhöht wird. Ist der Übergangszustand einer Reaktion polarer als die Edukte steigt nach *Kirkwood* die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Dielektrizitätskonstante an.[134] Durch einen Zusatz von 1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 konnte eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet werden. Des Weiteren wird durch eine Erhöhung der Ionenstärke der Aktivitätskoeffizient der Ionen in einer Lösung und damit auch die Eigendissoziation des Wassers gesteigert.[135, 44] Der in Kap. 3.6.1.2 dargestellte Mechanismus verläuft über einen protonenkatalysierten Schritt, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit dem *sekundären Salzeffekt*[136] in Anwesenheit von Salzen positiv beeinflusst wird.

Als Ursache für die Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten *k* bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C kommt die verminderte Protonenkonzentration unter diesen Reaktionsbedingungen in Betracht. Bei dem vorgestellten Reaktionsmechanismus der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bildet sich nach der Protonierung des 1,4-Butandiols (schnelles vorgelagertes Gleichgewicht) der Übergangszustand aus. Das Sauerstoffatom der unprotonierten Hydroxygruppe greift nucleophil das C-Atom an, welches benachbart zur OH_2^+-Gruppe liegt, und es erfolgt die geschwindigkeitsbestimmende Abspaltung von Wasser. Es handelt sich hierbei um eine intramolekulare nucleophile Substitution (konzertierter Mechanismus). Die Reaktionsgleichungen der einzelnen Schritte sind in Abb. 6-4 dargestellt.

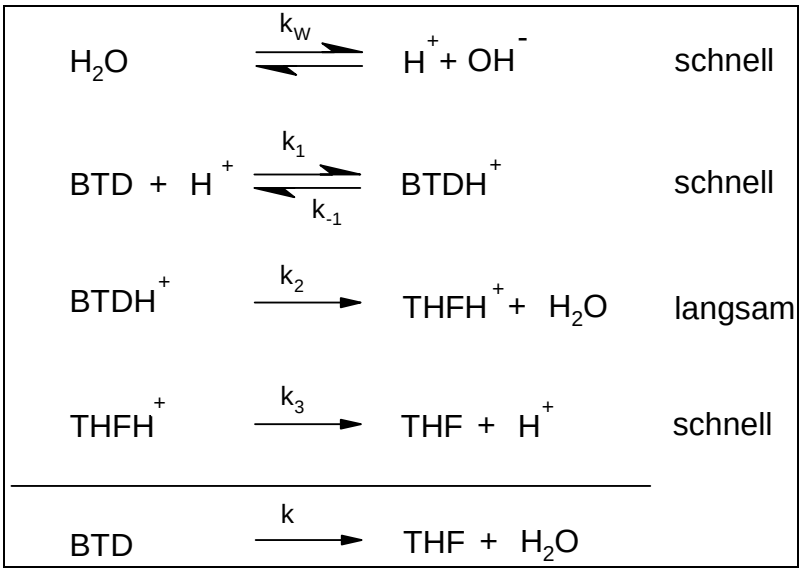


Abb. 6-4 Chemisches Modell zur Ableitung der Kinetik der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in SCW.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion wird durch den langsamsten Schritt bestimmt und ergibt sich nach Gl. 6-1 zu:

$$r_V = \frac{d\,c_{BTDH^+}}{d\,t} = k_2 \cdot c_{BTDH^+} \,. \qquad \textbf{(6-1)}$$

Das protonierte BTD wird in einem schnellen vorgelagerten Gleichgewicht gebildet, dessen Gleichgewichtskonstante K_1 nach Gl. 6-2 definiert ist zu:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{c_{BTDH^+}}{c_{BTD} \cdot c_{H^+}} \,. \qquad \textbf{(6-2)}$$

Mit

$$c_{H^+} = \sqrt{K_{\mathrm{W}}} \qquad \textbf{(6-3)}$$

folgt daraus

$$c_{BTDH^+} = K_1 \cdot c_{BTD} \cdot \sqrt{k_W} \,. \qquad \textbf{(6-4)}$$

Durch Einsetzen von Gl. 6-4 in Gl. 6-1 ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit zu:

$$r_V = k_2 \cdot K_1 \cdot \sqrt{k_W} \cdot c_{BTD} \qquad \textbf{(6-5)}$$

Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion hängt damit von der Protonenkonzentration, der Gleichgewichtskonstanten der vorgelagerten Protonierung (K_1) und der Geschwindigkeitskonstanten der Wasserabspaltung (k_2) ab:

$$k = k_2 \cdot K_1 \cdot \sqrt{k_W} \ . \qquad \textbf{(6-6)}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_1 ist nicht bekannt und kann deshalb nicht berücksichtigt werden. Wird die Änderung der Protonenkonzentration in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten einbezogen (Gl. 6-7), erhält man die in Abb. 6-5 gezeigten Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten k' von Druck und Temperatur:

$$k' = \frac{k}{\sqrt{k_W}} \ . \qquad \textbf{(6-7)}$$

Die Geschwindigkeitskonstante k' nimmt mit der Temperatur bei allen untersuchten Drücken zu. Der Abfall der aus der linearen Anpassung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k, der ab einer Reaktionstemperatur von 400 °C zu beobachten ist (s. Abb. 5-10), ist somit durch die Verringerung der Protonenkonzentration bei dieser Temperatur bedingt.

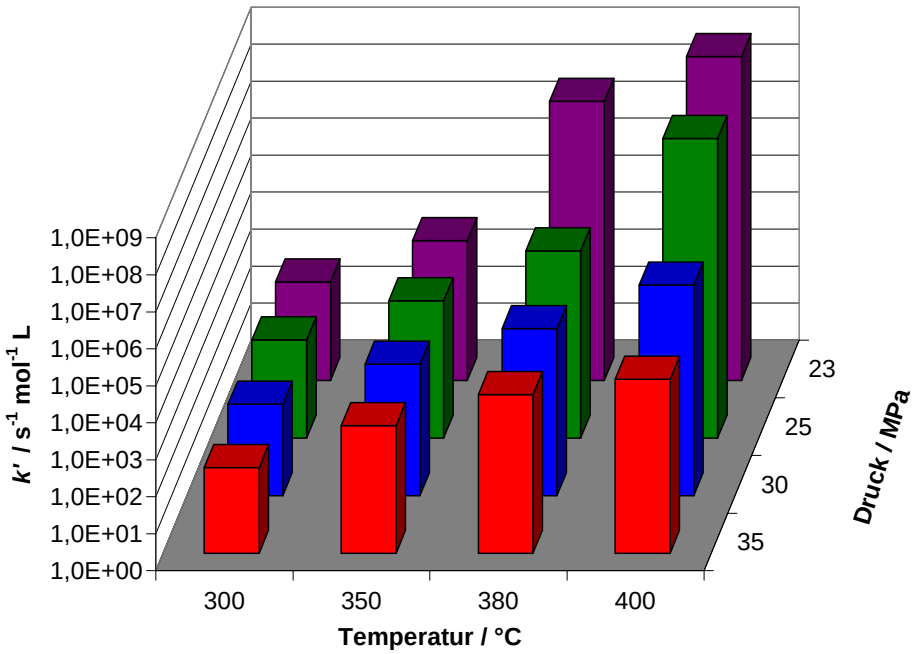


Abb. 6-5 Übersicht der berechneten Geschwindigkeitskonstanten k' der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in SCW.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergien und der Aktivierungsvolumina wurde die aus der linearen Anpassung erhaltene Geschwindigkeitskonstante *k* verwendet, da nur so die Ergebnisse mit vorhandenen Literaturdaten verglichen werden können. Es ist üblich, die Aktivierungsparameter aus der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten *k* (ohne Berücksichtigung der Protonenkonzentration) zu ermitteln.[137]

Die Aktivierungsenergien liegen im Bereich von 77 bis 116 kJ mol^{-1}. Mit erhöhtem Druck steigt die Aktivierungsenergie an. *Hudson* gibt für die Aktivierungsenergie der 1,4-Butandioldehydratiserung mit 2 M Salzsäure im Temperaturbereich von 90 bis 123 °C einen Wert von 130 kJ mol^{-1} an.[81]

Das Aktivierungvolumen der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol hat im unterkritischen Bereich positive Werte und im überkritischen Bereich negative Werte. Dies bedeutet, dass im unterkritischen Bereich die Reaktion durch Druckerhöhung verlangsamt und im überkritischen Bereich beschleunigt wird.

Die Werte im unterkritischen Bereich können durch den reaktionsspezifischen Term beschrieben werden (Kap. 3.3.3). Die Werte sollten somit nahezu null oder leicht positiv sein, wie dies für unimolekulare Reaktionen typisch ist.[138] Die Messwerte erfüllen diese Vorstellungen, liegen aber tendenziell etwas zu hoch. Die Werte im überkritischen Bereich sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig und können somit nicht zu einer Interpretation herangezogen werden. Die negativen Werte liegen aber in einem typischen Bereich für Reaktionen im überkritischen Gebiet.[51]

6.2 Die Oxidation von Cyclohexan

Es konnte gezeigt werden, dass Cyclohexan in überkritischem Wasser ohne Zugabe eines Katalysators zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen umgesetzt werden kann. Da die Reaktion außerordentlich schnell ist (vollständiger Sauerstoffumsatz bei Verweilzeiten größer einer Sekunde) konnten keine kinetischen Messungen durchgeführt werden. Ein Sauerstoffüberschuss begünstigt die Totaloxidation des Cyclohexans. Daher wurde auf eine Erhöhung des Sauerstoffanteils verzichtet. Der Umsatz an Cyclohexan lag konstant bei etwa 10 %.

Es konnten eine Vielzahl von Produkten nachgewiesen werden. Dies spricht für einen Radikalmechanismus, der auch unter konventionellen Bedingungen abläuft (Kap. 3.6.3). Die Wertprodukte Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen entstehen mit einer Gesamtselektivität von ca. 30 %. Im Gegensatz zur Flüssigphasenoxidation spielt die Oxidation zu Adipinsäure nur eine untergeordnete Rolle und es werden als Nebenprodukte hauptsächlich Monocarbonsäuren gebildet. Im unterkritischen Bereich wird als Carbonsäure größtenteils Ameisensäure gebildet. Im überkritischen Bereich und dort besonders bei längeren Verweilzeiten konnten nur noch Spuren an Ameisensäure detektiert werden. Dies liegt an der Unbeständigkeit der Ameisensäure in überkritischem Wasser, die separat untersucht wurde.

Die Messungen zur Stabilität von Ameisensäure wurden bei 30 MPa, 300 bis 450 °C und einer mittleren Verweilzeit von 2 min durchgeführt. Es zeigte sich, dass eine Zersetzung in Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Wasser erfolgt. Diese Produkte können sich nach folgenden Reaktionsgleichungen bilden:

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2 \qquad \textbf{(6-8)}$$

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O \qquad \textbf{(6-9)}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2. \qquad \textbf{(6-10)}$$

Abb. 6-6 gibt den Umsatzgrad bei verschiedenen Temperaturen wieder. Mit steigender Temperatur wird der Abbau der Ameisensäure beschleunigt. Ab 400 °C findet eine fast quantitative Zersetzung statt.

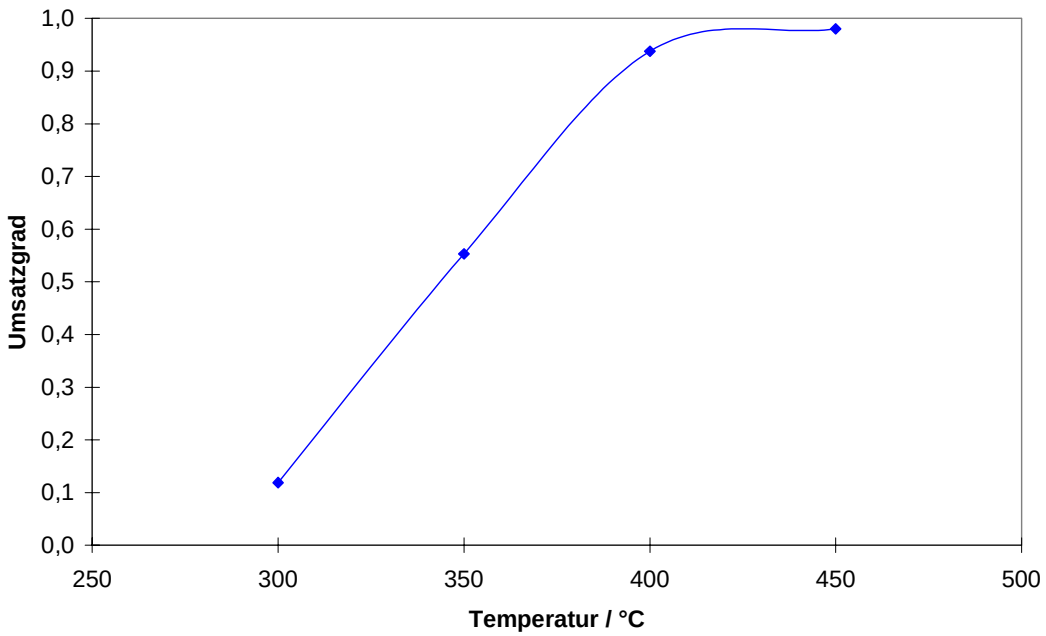


Abb. 6-6 Umsatzgrad des Ameisensäurezerfalls in SCW in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 30 MPa und einer Verweilzeit von 120 s.

In Abb. 6-7 ist zu erkennen, dass mit erhöhter Temperatur die Bildung von Kohlenmonoxid stark ab- und die von Kohlendioxid zunimmt.

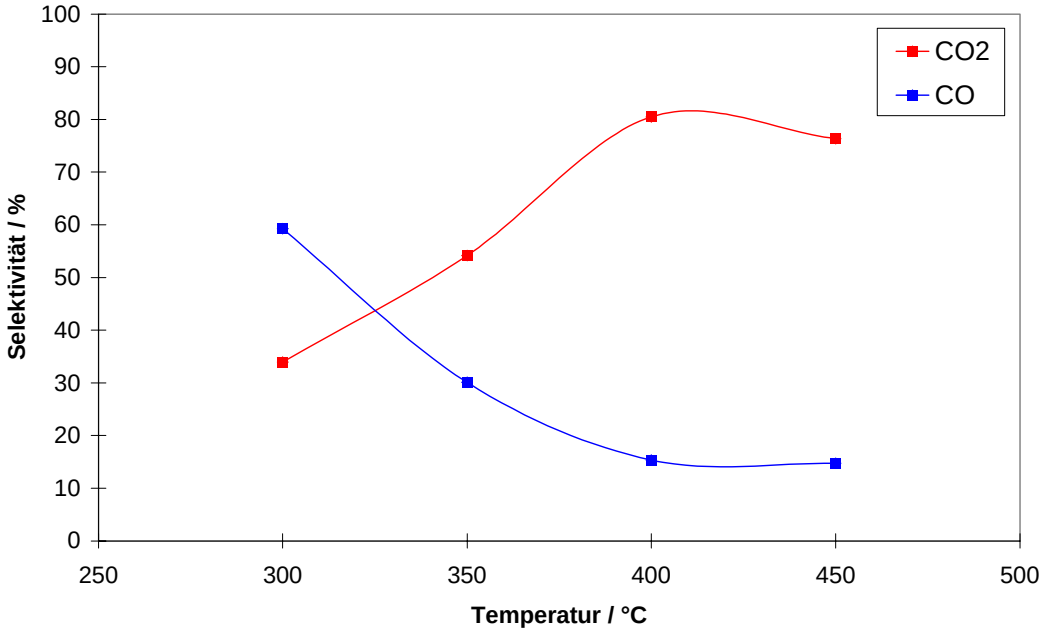


Abb. 6-7 Selektivitäten des Ameisensäurezerfalls bezüglich Kohlendioxid und Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 30 MPa und einer Verweilzeit von 120 s.

Cyclohexanol dehydratisiert in überkritischem Wasser zu Cyclohexen. Das Voranschreiten dieser Reaktion ist in den steigenden Selektivitäten bzgl. Cyclohexen im Gegensatz zu den fallenden Selektivitäten bzgl. Cyclohexanol mit der Verweilzeit zu erkennen. *Crittendon* fand, dass Cyclohexanol nur in Anwesenheit einer Säure in überkritischem Wasser nach einem E2-Mechanismus bevorzugt zum Alken dehydratisiert wird.[100] Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Dehydratisierung auch ohne den Zusatz einer Säure nachgewiesen werden.

Ein Anstieg der Kohlenmonoxidselektivität mit der Temperatur wurde beobachtet. Wasserstoff konnte bei allen Oxidationsversuchen qualitativ nachgewiesen werden. Gl. 6-11 gibt die Reaktionsgleichung der Kohlenoxidkonvertierung wieder. Das Gleichgewicht verschiebt sich gemäß Tab. 6-1 bei Temperaturerhöhung nach links. Die Gleichgewichtskonstante K fällt bei Erhöhung der Temperatur von 350 °C auf 420 °C um etwa den Faktor zehn ab. Dies könnte eine Erklärung für den Anstieg der Kohlenmonoxidselektivität mit steigender Temperatur sein.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad , \Delta_R H = -41{,}20\,\text{KJ/mol} \qquad \textbf{(6-11)}$$

Tab. 6-1 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der Kohlenoxid-konvertierung.

T / °C	ln K
25	11,6
350	2,9
420	2,1

Silber und Platin katalysieren die Totaloxidation des Cyclohexans. Kupfer verhält sich inert. Somit zeigten alle untersuchten Katalysatoren eine Verschlechterung bzw. keine Verbesserung der Ausbeute an Wertprodukten. Mit einer Gesamtselektivität an Wertstoffen (Cyclohexanon / Cyclohexanol / Cyclohexen) von etwa 30 % und einem Sauerstoffumsatz von 100 % bei gleichzeitigem Umsatz an Cyclohexan von 10 % ist die Oxidation von Cyclohexan in überkritischem Wasser im Rahmen der hier untersuchten Prozessbedingungen im technischen Maßstab nicht sinnvoll. Abhilfe könnte eine Verkürzung der Verweilzeit in den Millisekundenbereich schaffen (→ Erhöhung der Wertstoffselektivität) sowie das Auffinden eines geeigneten Katalysators.

6.3 Die Dehydratisierung von tert-Butanol

Die Dehydratisierung von *tert*-Butanol wurde von *Xu* und *Antal* im Temperaturbereich von 225 bis 320 °C („heißes Wasser“) untersucht.[87, 88] Sie fanden *i*-Buten als einziges Produkt der unkatalysierten Dehydratisierung von *tert*-Butanol unter den gewählten Bedingungen (225, 250, 320 °C und 34,5 MPa). Das Gleichgewicht wird nach ca. 30 s erreicht. Die erweiterten Messungen bis zu einer Temperatur von 420 °C im Rahmen dieser Arbeit zeigten, dass auch im überkritischen Gebiet *i*-Buten einziges Produkt der Dehydratisierung ist. So konnten in Einklang mit den Messungen von *Xu* und *Antal* keine Zersetzungsprodukte gefunden werden.

Im nah- und überkritischen Gebiet läuft die Reaktion deutlich schneller ab als in „heißem Wasser“. Das Gleichgewicht stellt sich schon nach wenigen Sekunden (< 10 s) ein. Ähnlich der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol ist auch bei der Dehydratisierung von *tert*-Butanol eine starke Temperaturabhängigkeit des Umsatzes zu erkennen. Bei beiden Dehydratisierungsreaktionen ist der Maximalumsatz bei einer Temperatur von 380 °C zu erreichen. Dies hängt wie schon in Kap. 6.1 erklärt mit dem K_W-Wert des Wassers zusammen. In Abb. 6-8 sind Umsatz und K_W-Wert bei 25 MPa im untersuchten Bereich aufgetragen.

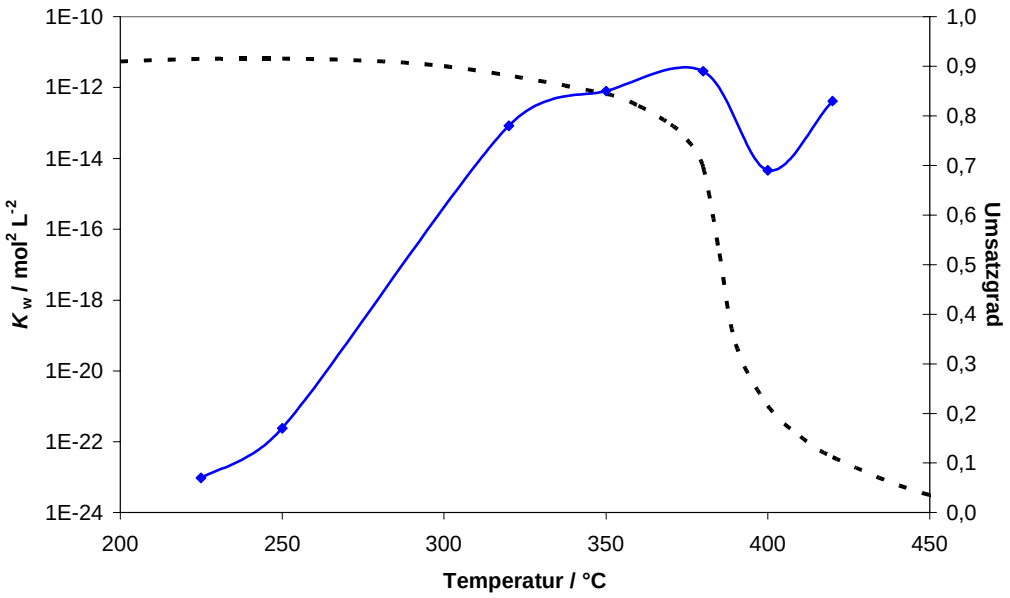


Abb. 6-8 Umsatzgrad der Dehydratisierung von *tert*-Butanol zu *i*-Buten bei einem Druck von 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 10 s als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) im Vergleich zum K_W-Wert des Wassers (gestrichelte Linie).

Man erkennt eine Korrelation des Umsatzes mit der Dissoziationskonstanten des Wassers. Im Bereich des größten Gradienten im Abfall des K_W-Wertes fällt auch der Umsatz ab. Bei weiterer Temperaturerhöhung steigt der Wert gemäß *Arrhenius* wieder an. Hier überwiegt der Temperatureffekt über den Effekt des pK_W-Wertes.

Der Reaktionsmechanismus wurde von *Xu* und *Antal* vollständig geklärt.[88] Aus den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen konnten keine Hinweise auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus gefunden werden. *Xu* und *Antal* konnten ihre Ergebnisse mit dem von ihnen vorgeschlagenen K_W / Auto / E1 / Ad_E2 / Uni / Bi Modell anpassen, welches aus 14 Einzelschritten besteht.

6.4 Die Partialoxidation von tert-Butanol bzw. von i-Buten

Das bei der Dehydratisierung von *tert*-Butanol entstandene *i*-Buten wurde in situ mit Sauerstoff umgesetzt und partiell zu *i*-Butyraldehyd als Hauptprodukt oxidiert. Oxidationsprodukte, die auf eine Oxidation des C_3-Atoms hindeuten wie Methacrolein oder Methacrylsäure wurden nicht gefunden. Das *i*-Buten oxidiert somit selektiv am C_1-Atom. Nebenprodukte sind *i*-Butanol, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methan. Weiterhin wurden Spuren an Propan, Propylen und *i*-Buttersäure nachgewiesen.

I-Butanol sowie *i*-Buttersäure wurden jeweils bei einer mittleren Verweilzeit von 40 s unter oxidativen Bedingungen separat untersucht. Hauptprodukt der Partialoxidation von *i*-Butanol ist mit einer Selektivität von etwa 70 % *i*-Butyraldehyd bei einem *i*-Butanol-Umsatz von etwa 50 %. *I*-Buttersäure wird hauptsächlich zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid abgebaut. Der Umsatz lag bei etwa 40 %.

Aus dem Produktspektrum der Partialoxidation von *tert*-Butanol bzw. *i*-Buten und den Untersuchungen zur Partialoxidation von *i*-Butanol und *i*-Buttersäure, kann der in Abb. 6-9 dargestellte Reaktionsweg der Partialoxidation von *tert*-Butanol in SCW angenommen werden.

Die Oxidation von *tert*-Butanol in SCW verläuft sehr schnell. Der Sauerstoff wird praktisch vollständig verbraucht, d. h. der Sauerstoffumsatz lag auch bei den kürzesten einstellbaren Verweilzeiten bei nahezu 100 %. Eine nähere kinetische Auswertung war aus diesen Gründen nicht möglich. Eine Erhöhung des Sauerstoffanteils erhöht den Anteil der Totaloxidation des *i*-Butens zu Kohlendioxid. Aus diesem Grund wurde auf höhere Sauerstoffkonzentrationen verzichtet.

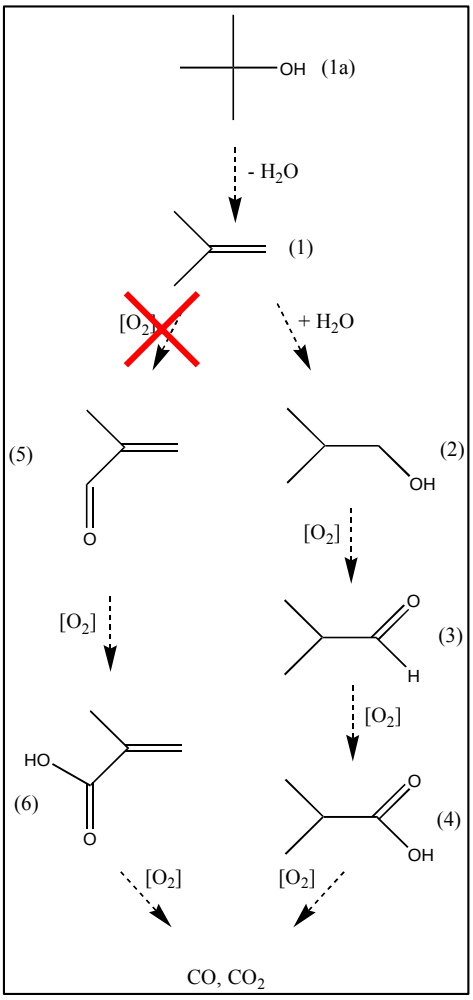


Abb. 6-9 Möglicher Reaktionsweg der Oxidation von *tert*-Butanol / *i*-Buten in SCW (Legende s. Kap. 3.6.2).

Unter unter- und nahkritischen Bedingungen (350 und 380 °C) entstand in kleinen Mengen eine braun-gelbe ölige zweite Phase. Diese Phase bestand aus einer Vielzahl von verschiedenen Komponenten (HLPC) und konnte nicht näher bestimmt werden. Beim Übergang zu höheren Temperaturen verschwand diese Phase vollständig (400 und 420 °C). Beim Übergang vom nah- in den überkritischen Bereich steigt die Selektivität bzgl. *i*-Butyraldehyd stark an (vgl. Abb. 5-24). Dies kann u. a. mit dem Wegfall der zweiten Phase erklärt werden. Der Anstieg der Kohlenmonoxidselektivität mit der Temperatur kann wie bei der Cyclohexanoxidation mit der Verschiebung des Kohlenoxidkonvertierung-Gleichgewichtes mit der Temperatur erklärt werden (Gl. 6-11). Wasserstoff wurde bei allen Oxidationsversuchen qualitativ nachgewiesen.

Auf Alumina geträgertes Platin in Form von Pellets (3,2 mm; 1 % (g g^{-1}) Pt), katalysiert ähnlich wie bei der Cyclohexanoxidation die Totaloxidation des Eduktes zu

Kohlendioxid. Bei Einsatz der Platinpellets konnte *i*-Butan als Produkt nachgewiesen werden. *I*-Butan wurde ohne Platin bei keinem Versuch detektiert. Das Auftreten des Butans geht mit einer Verringerung des *i*-Butenanteils einher. Da bei allen Versuchen wie oben erwähnt Wasserstoff qualitativ nachgewiesen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass *i*-Buten unter dem Einfluss von Platin teilweise zu *i*-Butan hydriert wird.

Unter dem Einfluss eines 0,15 %igen (g g^{-1}) Natriumsulfat-Zusatzes wurde eine Verschlechterung der *i*-Butyraldehydselektivität und eine Erhöhung des *i*-Butenanteils gefunden. Der positive Einfluss eines Salzes auf Dehydratisierungen in SCW wurde in Kap. 6.1 dargestellt. Da bei dieser Reaktion Dehydratisierung und Oxidation gekoppelt sind, könnte dieser positive Einfluss der Grund für die Erhöhung des *i*-Butenanteils sein.

6.5 Die Oxidation von Benzol

Es sollte die Frage geklärt werden, ob es möglich ist, Benzol mit Hilfe von überkritischem Wasser mit molekularem Sauerstoff ohne Hilfe eines Katalysators direkt zu Phenol zu oxidieren. Phenol konnte neben Kohlendioxid als Hauptprodukt der Oxidation von Benzol in SCW identifiziert werden. Damit konnte nochmals die stabilisierende Wirkung des Wassers auf reaktive Oxigenate gezeigt werden. Die Vorstellung ist, dass die sich um das Oxigenat bildende Hydrathülle dieses vor Weiteroxidation schützt. Der Umsatz an Benzol ist allerdings mit etwa 3 % bei einer maximalen Selektivität bzgl. Phenol von etwa 60 % sehr gering, so dass eine technische Realisierung dieser Reaktion ohne eine Umsatzsteigerung nicht sinnvoll erscheint.

Mit längerer Verweilzeit nimmt die Selektivität des Phenols deutlich ab. Die Totaloxidation tritt in den Vordergrund. Noch kürzere Verweilzeiten könnten hier die Phenolselektivität stark erhöhen, allerdings sinkt dadurch der Benzolumsatz. Hoher Druck und niedrige Temperatur wirken der Totaloxidation des Benzols entgegen. Durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration könnte bei hohem Druck und einer Temperatur von 380 °C eine höhere Ausbeute an Benzol erlangt werden. Diese Untersuchungen konnten aus verfahrenstechnischen Gründen nicht durchgeführt werden, da die verwendeten Membranpumpen für den Transport hochkonzentrierter Wassertoffperoxidlösungen nicht geeignet sind.

Durch den Zusatz von Säure, Lauge oder Salz konnte die Ausbeute an Phenol nicht verbessert werden. Durch den Zusatz einer Base in Form von 0,1 % (g g^{-1}) Natriumhydroxid erhoffte man sich durch die Deprotonierung des Phenols einen stabilisierenden Effekt. Dieser blieb allerdings aus. Kohlenmonoxid wurde unter dem Einfluss der Base nur noch in sehr geringen Anteilen gefunden. Es reagiert mit der Natronlauge zu Natriumformiat.[139] Da das Formiat unter den Bedingungen des überkritischen Wassers nicht stabil ist (s. Kap. 6.2) zerfällt es wieder in Kohlendioxid und / oder Kohlenmonoxid. Das Kohlenmonoxid kann nun wieder mit den Hydroxidionen reagieren. Somit wird der Anteil an Kohlenmonoxid immer weiter verringert und der an Kohlendioxid steigt an.

6.6 *Die Oxidation von* m-*Xylol*

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Holliday et al*. (keine Oxidation von *m*-Xylol in nahkritischem Wasser ohne Zusatz eines Katalysators)[120] konnte die Oxidation von *m*-Xylol ohne Einsatz eines Katalysators mit molekularem Sauerstoff in nah- und überkritischem Wasser nachgewiesen werden.

Der Umsatz an *m*-Xylol lag im untersuchten Bereich bei ca. 60 – 70 % und zeigte keine Abhängigkeit von der Verweilzeit. Der Sauerstoffumsatz lag auch bei den kürzesten einstellbaren Verweilzeiten bei 100 %. Der Ablauf der Reaktion erfolgte somit unter diesen Bedingungen für eine kinetische Auswertung zu schnell. Ein höherer Sauerstoffzusatz konnte aus verfahrenstechnischen Gründen nicht gewählt werden, da die verwendeten Membranpumpen für den Transport hochkonzentrierter Wassertoffperoxidlösungen nicht geeignet sind.

Die Hauptprodukte der Oxidation von *m*-Xylol sind *m*-Toluylaldehyd mit Selektivitäten bis zu 55 % und *m*-Toluylsäure mit Selektivitäten bis zu 20 %. Analog dem Amoco-Verfahren bleibt die Reaktion auf der Stufe von Aldehyd und Säure stehen.[74] Die weitere Oxidation von *m*-Toluylaldehyd und *m*-Toluylsäure ist aufgrund der Desaktivierung des aromatischen Systems durch die Carbonyl- bzw. Carboxylgruppe gehemmt. Um die Weiteroxidation zu Isophthalsäure zu erreichen ist eine katalytische Aktivierung nötig.

Isophthalsäure konnte nur in sehr kleinen Mengen nachgewiesen werden. Ob Isophthalsäure aufgrund der fehlenden Resonanzstabilisierung der Zwischenstufe des radikalischen Mechanismus nur in geringem Maße gebildet oder analog der Decarboxylierung von Phthalsäure in Wasser unter nahkritischen Bedingungen[120] sofort nach der Bildung wieder abgebaut wird, konnte nicht geklärt werden. Die dazu notwendigen Messungen zur Stabilität von Isophthalsäure unter überkritischen Bedingungen konnten nicht durchgeführt werden, da Isophthalsäure ein Feststoff ist und zur Stabilitätsbestimmung in SCW in einem Vorratsbehälter als wässrige Lösung unter Normalbedingungen vorgelegt werden muss. Dies ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von Isophthalsäure in Wasser nicht möglich. Ein Hinweis auf eine Decarboxylierung von Isophthalsäure ist das Auftreten von Benzoesäure im Produktspektrum.

Außer Benzoesäure wurde Toluol als mögliches Abbauprodukt nachgewiesen. Toluol könnte durch Decarboxylierung von *m*-Toluylsäure entstanden sein. Die Decarboxylierung wird durch hohe Temperaturen begünstigt, was im Anstieg der Toluolselektivität und dem Abfallen der *m*-Toluylsäureselektivität bei Temperaturzunahme zu erkennen ist. Daraus ergibt sich der in Abb. 6-10 vorgeschlagene Reaktionsweg.

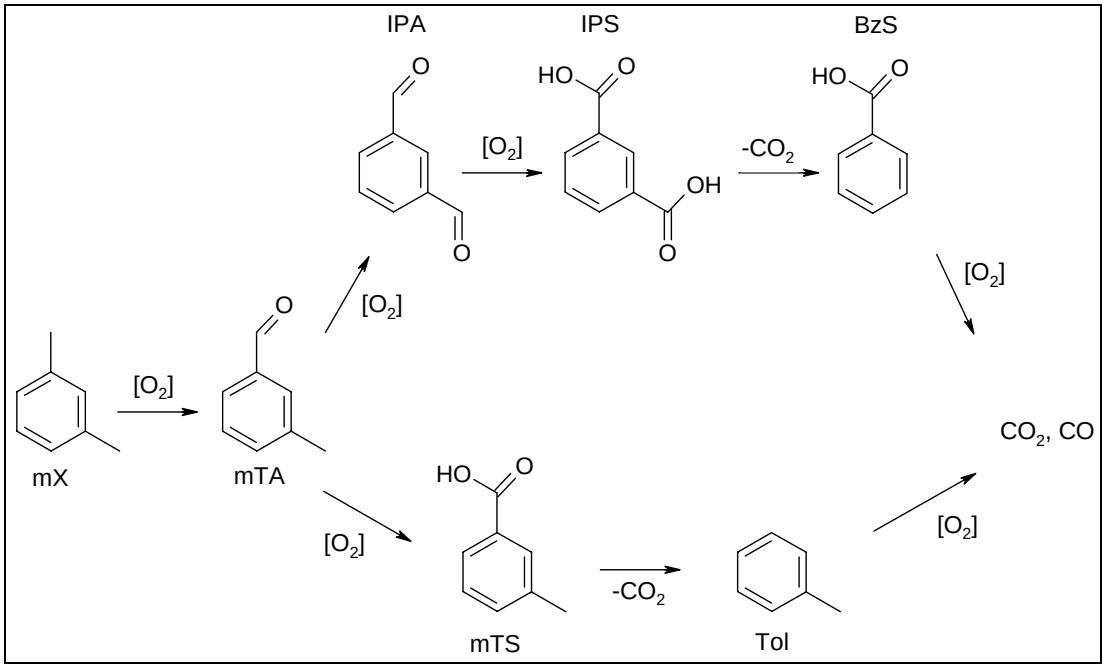


Abb. 6-10 Möglicher Reaktionsweg der Partialoxidation von *m*-Xylol in SCW.

Mit steigender Temperatur nimmt die Selektivität bezüglich Kohlendioxid ab, diejenige von Kohlenmonoxid steigt. Insgesamt liegt die Selektivität bezüglich Kohlendioxid deutlich über derjenigen bezüglich Kohlenmonoxid. Das in Gl. 6-11 gezeigte Kohlenoxid-Konvertierungsgleichgewicht wird als exotherme Reaktion mit steigender Temperatur auf die linke Seite verschoben (s. auch Tab. 6-1). Dies erklärt den Anstieg der Kohlenmonoxidselektivität mit der Temperatur.

7 Ausblick

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zu Dehydratisierungs- und Oxidationsreaktionen zeigte sich, dass die verschiedenen Reaktionen erfolgreich ohne Zugabe eines Katalysators durchführbar sind. Im Einzelfall ergaben sich jedoch einige Probleme oder es wurden neue Fragen aufgeworfen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr bearbeitet werden konnten. Diese sollen im Folgenden aufgrund der besseren Übersicht für jede Reaktion einzeln aufgeführt werden:

Die Dehydratisierung von 1,4 Butandiol

1,4-Butandiol konnte erfolgreich ohne einen sauren Katalysator selektiv und in hohen Ausbeuten zu THF umgesetzt werden. In einer Differentialkreislaufreaktor-Anlage könnten die kinetischen Daten der 1,4-Butandioldehydratisierung überprüft werden, um einen technischen Reaktor zu dimensionieren. Erste Untersuchungen zur Steigerung der Eingangskonzentration an 1,4-Butandiol auf Werte von 25 % (g g^{-1}) gingen mit einem starken Rückgang des Umsatzes einher. Höhere Eingangskonzentrationen sind aber unbedingt notwendig, um eine durch niedrige Konzentrationen bedingte Kreislaufführung großer Mengen Wasser zu verhindern. Diese hat einen großen Anteil am Energieverbrauch des SCW-Verfahrens. In zukünftigen Untersuchungen sollte das Wasser / 1,4-Butandiol Verhältnis optimiert werden und nach Zusätzen gesucht werden, um den Umsatzrückgang bei hohen Konzentrationen an 1,4-Butandiol zu vermeiden.

Die Oxidation von Cyclohexan

Es konnte gezeigt werden, dass Cyclohexan in überkritischem Wasser zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexen umgesetzt werden kann. Da die Reaktion außerordentlich schnell ist (vollständiger Sauerstoffumsatz bei Verweilzeiten größer einer Sekunde), konnten keine kinetischen Messungen durchgeführt werden. Silber und Platin katalysieren die Totaloxidation des Cyclohexans. Die Oxidation von Cyclohexan in überkritischem Wasser ist im Rahmen der hier untersuchten Prozessbedingungen durchführbar, die erzielten Ausbeuten sprechen aber nicht für eine technische Umsetzung. Abhilfe könnte eine Verkürzung der Verweilzeit in den Millisekundenbereich durch den Einsatz eines Mikroreaktors schaffen sowie das Auffinden eines geeigneten Katalysators, der - bedingt durch die drastischen Bedingungen des überkritischen Wassers - nicht nur die Reaktion in die gewünschte

Richtung lenken muss, sondern auch noch hinreichend stabil sein sollte. Dieses Kriterium schränkt die Auswahlmöglichkeit potenzieller Katalysatormaterialien erheblich ein.

Durch Untersuchungen in einem geeigneten Mikroreaktor könnten ebenfalls die zur Zeit noch nicht zugänglichen kinetischen Daten wie Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien und -volumina ermittelt werden.

Die Dehydratisierung und anschließende Oxidation von *tert*-Butanol

Tert-Butanol dehydratisiert in überkritischem Wasser selektiv zu *i*-Buten. Dieses kann selektiv am C_1-Atom oxidiert werden. Das Hauptprodukt dieser Oxidation ist *i*-Butyraldehyd. Die Oxidation verläuft so schnell, dass sie mit der vorhandenen Apparatur kinetisch nicht verfolgt werden kann. Analog der Oxidation von Cyclohexan bietet sich hier der Einsatz einer Mikroreaktoranlage an, um die Kinetik der Reaktion bestimmen zu können.

Untersuchungen, um die im nahkritischen Bereich entstehende zweite organische Phase zu identifizieren und zu quantifizieren sollten durchgeführt werden. Denkbar ist die Bildung von Oligomeren des *i*-Butens.

Der Effekt des Platins, Hydrierungen unter oxidativen Bedingungen in SCW zu katalysieren, die ohne den Einsatz des Platins nicht ablaufen, könnte außerdem Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Positiv ist in diesem Zusammenhang auch die genügende Stabilität des Platins unter den Bedingungen des überkritischen Wassers.

Die Oxidation von Benzol

Benzol konnte ohne Zusatz eines Katalysators mit hohen Selektivitäten zu Phenol oxidiert werden. Dies ist ein sehr vielversprechender Anknüpfungspunkt für weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet. Das Auffinden eines geeigneten Katalysators, der das Problem des sehr geringen Benzolumsatzes (~ 3 %) bei gleichzeitig hoher Selektivität bzgl. Phenol (hier max. 63 %) löst, ist in diesem Zusammenhang unumgänglich. Da noch kein geeigneter Zusatz gefunden wurde, der die Phenolausbeute erhöht, sondern diese nur erniedrigt, besteht hier weiterer Handlungsbedarf. Da Benzol ein nichtaktivierter Aromat ist, könnten andere nichtaktivierte Aromaten wie etwa

Nitrobenzol evtl. mit hohen Selektivitäten zu analogen Produkten überführt werden. Dies wäre ein interessantes Aufgabengebiet für anschließende Projekte.

Die Oxidation von *m*-Xylol

Analog der (technisch nicht relevanten) Oxidation mit Luft unter Vanadiumpentoxid-Katalyse[117, 118] entsteht bei der Oxidation von *m*-Xylol in SCW *m*-Toluylaldehyd als Hauptprodukt. Das Wunschprodukt Isophthalsäure wird lediglich als Nebenprodukt mit nur geringer Selektivität dargestellt. Da die Selektivität bezüglich Isophthalsäure mit kleinen Verweilzeiten ansteigt, könnte bei Versuchen unter Einsatz eines Reaktors mit geringerem Volumen, der eine Einstellung kürzerer Verweilzeiten erlaubt, eventuell eine höhere Selektivität bezüglich Isophthalsäure erhalten werden sowie kinetische Daten der Reaktion (→ Mikroreaktor). Auch der Einfluss von geeigneten Katalysatoren oder der Variation des *m*-Xylol / Wasserstoffperoxid-Verhältnisses auf den Umsatz und das Produktspektrum sind noch zu überprüfen. Der Einsatz des auch im Amoco-Verfahren genutzten Homogenkatalysators (Co- und Mn-Acetat) ist geplant.

Zur Bestätigung des angenommenen Reaktionsweges sollten die identifizierten Produkte auf ihre Stabilität in SCW untersucht werden. Das Problem stellt sich hier in der schlechten Löslichkeit der Substanzen in Wasser, so dass diese nicht in die kontinuierliche Hochdruckanlage gefördert werden können. Daher muss ein unter diesen Bedingungen inertes Lösungsmittel gefunden werden. Alternativ könnte man Stichversuche in einer im Institut befindlichen Apparatur mit einem Batchautoklaven durchführen.

8 Literaturverzeichnis

[1] R.W. Shaw, T.B. Brill, A.A. Clifford, C.A. Eckert, E.U. Franck, *C&En*, **1991**, 26-38.

[2] Z. Knez, Current Trends in High Pressure Technology and Chemical Engineering, in: EEC Socrates Intensive Course, Tagungsband, Nancy, **1996**.

[3] G. Brunner, *Gas Extraction* (Bunsen-Ges.Phys.Chem.), Hrsg. Steinkopf, Darmstadt, **1994**.

[4] P.G. Debendetti, S.K. Kumar, *AIChE J.*, *34*, **1988**, 645-657.

[5] H.R. Holgate, J.C. Meyer, Tester J.W., *AIChE J.*, *41*, **1995**, 637-648.

[6] T.J. Houser et al., *Fuel*, *65*, **1986**, 827-832.

[7] D.W. Matson, R.C. Petersen, R.D. Smith, Formation of Silica Powder from the Rapid Expansion of Supercritical Solutions, *Adv. Ceramic Mat.*, *1*, *3*, **1986**, 243-246.

[8] P.M. Gallagher, M.P. Coffey, V.J. Krukonis, N. Klasutis, Gas Antisolvent Recrystalization Insolubile in Supercritical Fluids, *ACS Symp. Series*, *406*, **1989**, 335-353.

[9] G.M. Schneider, *Analysis with Supercritical Fluids*, Kap. 2, Springer Verlag, Berlin, **1992**, 9-30.

[10] R. Marr, T. Gamse, Use of supercritical fluids for different processes including new developments – a review, *Chem. Eng. Proces.*, *39*, **2000**, 19-28.

[11] P. Svensson, Look, No Stack: Supercritical Water Destroys Organic Wastes, *Chem. Tech. Europe*, **1995**, 16-19.

[12] J.W. Tester et al., *Supercritical Water Oxidation Technology*, in *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III*, *518*, Kap.3, ACS Symp. Series, Washington DC, **1993,** 35-76.

[13] M. Modell, Supercritical Water Oxidation, *Chem. Phys. Proc. Combust.*, **1989**, E1-E7.

[14] C. Kaul, Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischen wässrigen Lösungen, Dissertation, TU Darmstadt, **1999**.

[15] V. Casal, H. Schmidt, SUWOX – a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons, *J. Supercrit. Fluids*, *13 (1-3)*, **1998**, 269-276.

[16] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P.Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.*, *111*, **1999**, 3180-3196.

[17] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, 4. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1987**.

[18] G.M. Schneider, Applications of Fluid Mixtures and Supercritical Solvents: A Survey. in *Supercritical Fluids*, Kluwer Academic Publishers, **1994**, 739-757.

[19] P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, *298 A*, **1980**, 495-540.

[20] W.B. Streett, Phase Equilibria in Fluid and Solid Mixtures at High Pressure, in *Chemical Engeneering at Supercritical Fluid Conditions* (Paulaitis et al Hrg.), Ann Arbor Science, **1983**, 3-30.

[21] V. Pilz, Phasengleichgewichte bei hohen Drücken, *Verfahrenstechnik 9*, *6*, **1975**, 280-284.

[22] F. Franks, Introduction - Water, the Unique Fluid, in *Water, a comprehensive Treatise*, *1*, Kap. 1, Plenum Press, New York, **1973**, 1-20.

[23] E.U. Franck, *Properties of Water*, Bd.3, International Corrosion Conference, **1973**, 109-116.

[24] E.U. Franck, Wäßrige Phase bei überkritischen Temperaturen und hohen Drücken, *Z. Phys. Chem.*, *269*, **1988**, 1107-1120.

[25] H. Weingärtner et al., Water, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Bd. A28, VCH Verlag, Weinheim, **1996**.

[26] E.U. Franck, K. Roth, Infra-Red Spektroskopie of HDO in Water at High Pressures and Temperatures, *Disc. Faraday Soc.*, *43*, **1967**, 108-114.

[27] M. Klose, J.J. Naberuchim, *Wasser - Struktur und Dynamik*, Akademie Verlag, Berlin, **1986**.

[28] T. Mizan, P.E. Savage, A Molecular Dynamics Investigation of Hydrogen Bonding in Supercritical Water, in *Innovations in Supercritical Fluids: Science and Technologie* (Hutchenson und Foster Hrg.), Bd. 608, ACS Symp. Ser., Washington DC, **1995**, 47-64.

[29] T. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff, Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Supercritical Water, *J. Phys. Chem.*, *100*, **1996**, 403-408.

[30] R.B. Gupta, C.G. Panayiotou, I.C. Sanchez, K.P. Johnston, Theory of Hydrogen Bonding in Supercritical Fluids, *AIChEJ.*, *38*, 8, **1992**, 1243-1253.

[31] K. Tödheide, *Water - a comprehensive Treatise*, Vol. 1(Hrsg.: F. Franks), 1. Aufl., Plenum, New York, **1972**, 514.

[32] L. Haar, J.S. Gallagher, *NBS/NRC Wasserdampftafeln*, 1. Aufl., Springer Verlag, Berlin, **1988**, 19-214.

[33] 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. Ref. Data*, *10*, **1981**, 295

[34] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, Weinheim, **1990**.

[35] W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas, Self-Diffusion in compressed Supercritical Water, *J. Chem. Phys.*, *74*, **1981**, 6875-6880.

[36] *VDI-Wärmeatlas*, 4. Aufl., VDI Verlag, Düsseldorf, **1984**.

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

[38] H. Weingärtner et al., Water, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., Bd. A28, VCH Verlag, Weinheim, **1996**.

[39] M. Uematsu, E.U. Franck, Static Dielectric Constant of Water and Steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *9*, **1980**, 1291-1306.

[40] D.M. Himmelblau, Solubilities of Inert Gases in Water, *J. Chem. Eng. Data*, *5*, **1960**, 10-15.

[41] M.L. Japas, E.U. Franck, High Pressure Phase Equilibria and PVT Data of the Water - Oxygen System Including Water - Air to 673 K and 250 MPa , *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, *89*, **1985**, 1268.

[42] K.S. Pitzer, R.T. Pabalan, Thermodynamics of NaCl in Steam, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *50*, **1986**, 1445.

[43] P. E. Savage, Organic Chemical Reactions in Supercritical Water, *Chem. Rev.*, 99, **1999**, 603-621.

[44] K.H. Homann, *Reaktionskinetik*; Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1975**.

[45] E. Fitzer, W. Fritz, *Technische Chemie*, 3. Aufl.; Springer Verlag, Berlin,**1989**.

[46] K. Schwetlik, *Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1971**.

[47] C.E. Mortimer, *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*, 5. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**.

[48] J.W. Moore, R.G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 3rd Edition, J. Wiley & Sons, New York, **1981**.

[49] E. Whalley, Chemical Reactions in Solution Under High Pressure, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, *70*, 9/10, **1966**, 958-968.

[50] R. Van Eldik, T. Asano, W.J. Le Noble, Activation and Reaction Volumes in Solution 2, *Chem. Rev.*, *89*, **1989**, 549-688.

[51] B.C. Wu, M.T. Klein, S.I. Sandler, Solvent Effects on Reactions in Supercritical Fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *30*, **1991**, 822-828.

[52] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals, *AIChE J.*, *41*, *7*, **1995**, 1723-1778.

[53] K.P. Johnston, C. Haynes, Extreme Solvent Effects on Reaction Rate Constants at Supercritical Fluid Conditions, *AIChE J.*, *33*, **1987**, 2017.

[54] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*; VCH Verlag, Weinheim, **1991**.

[55] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik, Band II*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.

[56] E. G. Schlosser, *Heterogene Katalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, **1972**.

[57] O.A. Neumüller, *Römpps Chemie Lexikon*, 8. Aufl., Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, **1983**.

[58] M. Jakubith, *Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.

[59] J. Seifert, G. Emig, Mikrostrukturuntersuchungen an porösen Feststoffen durch Physisorptionsmessungen, *Chem. Ing. Tech.*, *59*, *6*, **1987**, 475-484.

[60] DIN 66131, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET), **1993**.

[61] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl, Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.

[62] C. Kaul, H. Vogel, H.E. Exner, Korrosionsverhalten anorganischer Materialien in nah- und überkritischen wässrigen Lösungen, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, *30*, **1999**, 326-331.

[63] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes, *J. Supercrit. Fluids*, *15*, **1999**, 205-227.

[64] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Transpassive dissolution of nickel-base alloys and stainless steels in oxygen and chloride containing high-temperature water, *Mater. Corros.*, *48*, **1997**, 799-805.

[65] M. Schacht, Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkonoxid-Basis in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen, Dissertation, Universität Heidelberg, **1998**.

[66] W. Henk, Korrosionsuntersuchungen keramischer Materialien in nah- und überkritischem Wasser, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **1999**.

[67] X. Xu, C. DeAlmeida, J.M. Antal Jr., Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of ethanol in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids, 3(4)*, **1990**, 228-232.

[68] S. Ramayya, A. Brittain, C. De Almeida, W. Mok, M.J. Antal Jr., Acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical water, *Fuel, 66(10)*, **1987**, 1364-1371.

[69] M.J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water, in *Supercritical Fluids* (Squires und Paulaitis Hrg.), ACS Symp. Series, Washington DC, 329, **1987**, 77-86.

[70] R. Narayan, M.J. Antal Jr., Kinetic elucidation of the acid-catalyzed mechanism of 1-propanol dehydration in supercritical water, in *Supercrit. Fluid Sci. Tech.*, ACS Symp. Series, Washington DC, 406, **1989**, 226-241.

[71] R. Narayan, M.J. Antal Jr., Influence of Pressure on the Acid-Catalyzed Rate Constant for 1-Propanol Dehydration in Supercritical Water, *J. Am. Chem. Soc.*, *112*, **1990**, 1927-1931.

[72] M.A.B. West, M.R. Gray, Pyrolysis of 1,3-Butanediol as a Model Reaction for Wood Liquefaction in Supercritical Water, *Can. J. Chem. Eng.*, *65*, **1987**, 645-650.

[73] X. Xu, C. De Almeida, J.M. Antal Jr., Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed formation of ethane and diethyl ether from ethanol in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res., 30(7)*, **1991**, 1478-1485.

[74] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

[75] BASF, *DT 1043342*, **1957**.

[76] I.G. Farbenind., *D.R.P. 696779*, **1937**.

[77] Gen. Aniline & Film Corp., *U.S.P. 2251292*, **1938**.

[78] I.G. Farbenind., *D.R.P. 713565*, **1939**.

[79] BASF, *DT 850750*, **1943**.

[80] L.F. Schmoyer, L.C. Case, *Nature*, *187*, **1960**, 592-593.

[81] B.G. Hudson, R. Barker, The Conversion of Acyclic Carbohydrates to Tetrahydrofuran Derivates. The Acid-Catalyzed Dehydration of Tetritols and Pentitols, *J. Org. Chem.*, *32*, **1967**, 3650-3658.

[82] A. Streitwieser, C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, 1. korr. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, **1986**, 801.

[83] A. Molnar, M. Bartok, Studies on the Conversions of Diols and Cyclic Ethers. Part 48. Dehydration of alcohols and Diols on the Action of Dimethyl Sulfoxide, *Helv. Chim. Acta*, *64*, **1981**, 389-398.

[84] Reppe et al., *Annalen*, *596*, **1955**, 80.

[85] W.K. Gray, F.R. Smail, M.G. Hitzler, S.K. Ross, M. Poliakoff, The continuous acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical fluids: A new approach to the cleaner synthesis of acetals, ketals and ethers with high selectivity, *J. Am. Chem. Soc., 121*, **1999**, 10711-10718.

[86] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology, 4*, Wiley & Sons, New York, **1978**.

[87] X. Xu, M.J. Antal Jr., *AIChE J., 40*, *9*, **1994**, 1524-1531.

[88] X. Xu, M.J. Antal Jr., D.G.M. Anderson, *Ind. Eng. Chem. Res., 36*, **1997**, 23-41.

[89] F. Eschenröder, H. Vogel, *Chem. Ing. Techn., 69*, **1997**, 976-980.

[90] F. Eschenröder, Lösungsmitteleinflüsse auf die Kinetik der Partialoxidation von Cyclohexan, Dissertation, TU Darmstadt, **1997**.

[91] N.M. Emanuel, *Oxidation Communications*, *1(2)*, **1980**, 125-134.

[92] G. Herrmann, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 3. Aufl., Ergänzungsband, Urban & Schwarzenberg, München, **1970**, 173-175.

[93] I. Arest-Jakubowitsch, F.A. Geberger, G.S. Lipkins, L.Ä. Mitauer, M.S. Furman, *Chem. Ind. (russ)*, *5*, **1974**, 331-335.

[94] E.F. Duynstee, J.L.J.P. Hennekens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, *89*, **1970**, 769-780.

[95] W. Rösler, H. Lunkwitz, *Chem. Tech.*, *6*, **1975**, 345-350.

[96] T.V. Khar'kova, I.L. Ares-Yakubovich, V.V. Lipes, *Kinetic and Catalysis (Engl. Trans.)*, *30*, *1 (4(1))*, **1989**, 840-844.

[97] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *33*, **1994**, 3118-3124.

[98] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *35*, **1996**, 4713-4717.

[99] M. Mukhopadhyay, P. Srinivas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36*, **1997**, 2066-2074.

[100] R.C., Crittendon, E. Parsons, E., *J. Organometallics*, *15*, **1994**, 2587-2591.

[101] T. Tagawa, H. Uchida, S. Goto, Liquid phase oxidation of benzene to phenol over supported metal salts, *Cat. Sc. and Tech.*, *1*, **1991**, 445-446.

[102] J. S. Yoo, A. R. Sohail, S. S. Grimmer, J. Z. Shyu, One-step hydroxylation of benzene to phenol – gas phase nitric acid oxidation over Fe/Mo/SiO_2, *Appl. Cat. A*, *117*, **1994**, 1-16.

[103] E. Suzuki, K. Nakashiro, Y. Ono, *Chem. Lett.*, **1988**, 953.

[104] N. Herron, C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, *32*, **1987**, 200.

[105] W. Ueda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *28*, **1989**, 1587.

[106] I. Yamanaka, M. Katagiri, S. Takenaka, K. Otsuka, Direct Synthesis of Phenol from Benzene with O_2 over VMo-Oxide/SiO_2 Catalyst, *Studies in Surface Science and Catalysis*, *130*, **2000**, 809-814.

[107] C. J. Martino, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36(5),* **1997**, 1385-1390.

[108] C. J. Martino, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *38(5),* **1999**, 1784-1791.

[109] JP 2000229900, **1999**.

[110] T. Adschiri, R. Shibata, K. Arai, *Sekiyu Gakkaishi*, *40(4)*, **1997**, 291-297.

[111] *US 4122288*, **1978**.

[112] S.F. Rice, R.R. Steeper, Oxidation rates of common organic compounds in supercritical water, *J. Hazard. Mat.*, *59*, **1998**, 261-278.

[113] X. Zhang, P.E. Savage, Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water, *Cat. Today*, *40*, **1998**, 333-342.

[114] Y. Oshima, K. Hori, M. Toda, T. Chommanad, S. Koda, Phenol oxidation kinetics in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*, *13*, **1998**, 241-246.

[115] M. Krajnc, J. Levec, On the Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, *AIChE J.*, *42 (7)*, **1996**, 1977-1984.

[116] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, *17*, Wiley & Sons, New York, **1982**, 758-763.

[117] *Beilstein*, *7*, III, 1014.

[118] I.G. Farbenind., *US 1815985*, **1929**.

[119] R.E. Kirk, D.F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, *10*, Wiley & Sons, New York, **1980**, 462-463.

[120] R.L. Holliday, B.Y.M. Jong, J.W. Kolis, Organic synthesis in subcritical water – Oxidation of alkyl aromatics, *J. Supercrit. Fluids*, *12*, **1998**, 255-260.

[121] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **1989**, 171.

[122] A. Krämer, Phasengleichgewichte und Dichtemessungen wässriger Systeme bei hoher Temperatur und hohem Druck, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **1996**.

[123] R. Loschek, Messung von Phasengleichgewichten und Dichten wässriger Systeme im überkritischen Zustandsbereich, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2000**.

[124] E. Terboven, Bestimmung der Dichte und Phasengleichgewichte binärer Systeme im überkritischen Bereich, Hauptvertiefungsprotokoll, TU Darmstadt, **1998**.

[125] H. Riep, Reaktionen, Phasengleichgewichte und Dichten wässriger Systeme bei hohem Druck und hoher Temperatur, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **1998**.

[126] L.A. Hütter, *Wasser und Wasseruntersuchung*, 3. Aufl., Diesterweg und Sauerländer Verlag, Frankfurt, **1988**, 335-340.

[127] D.R. Deans, *J. Chromatogr.*, *289*, **1984**, 43-51.

[128] W. David, *LABO*, *7-8*, **1994**, 62-68.

[129] G. Jander, K.F. Jahr, *Maßanalyse*, 14. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, **1986**, 176-177.

[130] J. Hirth, Chemie einfacher Kohlenhydrate in nah- und überkritischem Wasser: Die Dehydratisierung von D-Fructose zu 5-Hydroxymethylfurfural, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **1999**.

[131] S. Hain, Charakterisierung von Kupfer- und Silberkatalysatoren für Partialoxidationen in überkritischem Wasser, Hauptvertiefungsprotokoll, TU Darmstadt, **1999**.

[132] J.F. Connolly, Solubility of hydrocarbons in water near the critical solution temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, *11*, **1966**, 13.

[133] P. Krammer, Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser, Dissertation, TU Darmstadt, **1998**.

[134] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH Verlag, Weinheim, **1988**.

[135] J.M. Penninger, *Fuel*, *67*, **1988**, 490-496.

[136] R.P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Clarendon Press, Oxford, **1941**.

[137] A.A. Frost, R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, **1964**.

[138] E. Whalley, *Trans. Farady. Soc.*, *55*, **1959**, 798.

[139] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 33. Ed., De Gruyter, Berlin, **1985**, 722.

9 Anhang

9.1 HERSTELLERLISTEN 142
9.1.1 Chemikalien 142
9.1.2 Geräte 144
9.2 GRAPHISCHE DARSTELLUNG DER VERWEILZEITSUMMEN- UND -VERTEILUNGSKURVEN 146
9.3 TABELLEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON 1,4-BUTANDIOL 157
9.4 TABELLEN ZUR OXIDATION VON CYCLOHEXAN 165
9.5 TABELLEN ZUR DEHYDRATISIERUNG VON TERT-BUTANOL 195
9.6 TABELLEN ZUR PARTIALOXIDATION VON TERT-BUTANOL BZW. I-BUTEN 197
9.7 TABELLEN ZUR PARTIALOXIDATION VON BENZOL 216
9.8 TABELLEN ZUR PARTIALOXIDATION VON M-XYLOL 218

9.1 Herstellerlisten

9.1.1 Chemikalien

Name	Summen formel	Molmasse / g mol^{-1}	Hersteller	Reinheit / %	Schmp. / °C	Sdp. / °C	Dichte / g cm^3
Aceton	C_3H_6O	58,08	Riedel-de-Haen	99,5	-95	56	0,7908
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	146,14	Acros Organics	99	151-153	205 $_{13\ hPa}$	-
Ameisensäure	CH_2O_2	46,03	Riedel-de-Haen	98-100	8*	101*	1,22*
Benzoesäure	$C_7H_6O_2$	122,12	Acros Organics	99	121-123	249,2	1,32
Benzol	C_6H_6	78,11	Acros Organics	99	5,5	80,1	0,87
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	118,09	Acros Organics	99	183-187	235	1,55
1,4-Butandiol	$C_4H_{10}O_2$	90,12	BASF	> 99	20	230	1,02
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	Acros Organics	99	-89,5	118	0,81
i-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	Acros Organics	99	-108	108	0,802
tert-Butanol	$C_4H_{10}O$	74,12	Acros Organics	99,5	25,3	82-83	0,78
1-Buten	C_4H_8	56,11	Linde	99,3	-185	-6,5	0,625**
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88,11	Acros Organics	> 99	-7	162-165	0,96
i-Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88,11	Acros Organics	> 99	-45	153-155	0,95
i-Butyraldehyd	C_4H_8O	72,10	Acros Organics	> 99	-65	60-64	0,79
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116,16	Acros Organics	> 99	-3	206	0,93
Cer (IV)-sulfat-lösung	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4\ H_2O$	404,30	J. T. Baker, Mallinckrodt Baker	-	-	-	1,06
Cyclohexan	C_6H_{12}	84,16	BASF	techn.	6	81	0,78
Cyclohexanol	$C_6H_{12}O$	100,16	Acros Organics	98	25	161	0,94
Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	98,15	Acros Organics	99,8	-31	156	0,95
Cyclohexen	C_6H_{10}	82,15	Acros Organics	99	-104	83	0,81
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	88,11	Fluka Chemie	> 99,5	11,8	101	1,034
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60,05	Riedel-de-Haen	> 99	16,5	117,9	1,0492
Ethan	C_2H_6	30,07	Linde Gas	99,5	-183	-88,68	1,046***
Ethanol	C_2H_6O	46,07	Riedel-de-Haen	99,8	-114,5	78,32	0,788
Ethen	C_2H_4	28,05	Linde	99,95	-169	-103,72	0,974***
Formaldehyd	CH_2O	30,03	Acros Organics	37	-117	-19	1,083
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	132,12	Acros Organics	99	98	302-304	1,43

* wasserfrei, ** flüssig, *** relative Dichte bei 15 °C und 1 bar, trockene Luft = 1

Chemikalien (Fortsetzung)

Name	Summen formel	Molmasse / g mol^{-1}	Hersteller	Reinheit / %	Schmp. / °C	Sdp. / °C	Dichte / g cm^3
Helium	He	4,00	Linde	99,996	-	-268,93	0,138***
Ionentauscher Amberlite IR-120	H^+-Form	-	Fluka Chemie	(16-45 mesh)	-	-	-
Isophthalaldehyd	$C_8H_6O_2$	134,14	Acros Organics	99	88-90	134	-
Isophthalsäure	$C_8H_6O_4$	166,13	Acros Organics	99	347 $_{Subl.}$	-	-
Kupfer	Cu	63,55	Nordd. Affinerie	-	1083	2595	8,92
Methacrolein	C_4H_6O	70,09	Acros Organics	90-95	-81	69	0,84
Methacrylsäure	$C_4H_6O_2$	86,09	Acros Organics	99,5	15	161	1,015
Methan	CH_4	16,04	Linde Gas	99,5	-182	-161,52	0,555***
Methanol	CH_4O	32,04	BASF	techn.	-98	64,5	0,7869
Natriumhydroxid	NaOH	40,00	Acros Organics	> 98	323	1390	2,13
Natriumsulfat	Na_2SO_4	142,04	Acros Organics	99	884	1700	2,70
1-Pentanol	$C_5H_{12}O$	88,15	Acros Organics	99	-79	138	0,81
Phenol	C_6H_6O	94,11	Merck	> 99	40,8	181,8	1,06
Platinkatalysator	Pt/Al_2O_3	195,08	Aldrich Chem. .	1	1770	3830	21,45
Propan	C_3H_8	44,10	Linde	99,95	-189,7	-42,04	0,5005**
1-Propanol	C_3H_8O	60,10	Acros Organics	> 99	-126	97	0,804
2-Propanol	C_3H_8O	60,10	Acros Organics	> 99,5	-88	82	0,7855
Propen	C_3H_6	42,08	Linde	99,8	-185	-47,72	0,5139**
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74,08	Sigma-Aldrich	99	-22	141	0,993
Salzsäure	HCl	36,46	Riedel-de-Haen	36,5-38	-28	50	1,19
Schwefelsäure	H_2SO_4	178,14	Riedel-de-Haen	20	17-18	121-143	1,9
Silber	Ag	107,87	Tridelta	-	961	2212	10,49
Stickstoff	N_2	28,01	Linde	99,996	-	-195,80	0,967***
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	72,11	Merck	> 99	-108,5	65-66	0,89
Titan(IV)-Chlorid	$TiCl_4$	189,71	Merck Eurolab	> 99	-24	136	1,728
Toluol	C_7H_8	92,14	Acros Organics	99	-95	110,6	0,87
m-Toluylaldehyd	C_8H_8O	120,15	Acros Organics	98	-	198-200	1,02
m-Toluylsäure	$C_8H_8O_2$	136,15	Acros Organics	99	108-111	263	-
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102,13	Acros Organics	99	-32	186	0,938
m-Xylol	C_8H_{10}	106,17	Merck	> 99	-48	139	0,86
Wasserstoff	H_2	2,02	Linde	99,999	-	-252,77	0,069***
Wasserstoff-peroxidlösung	H_2O_2	34,01	Degussa	~ 35	-24	110	1,13

* wasserfrei, ** flüssig, *** relative Dichte bei 15 °C und 1 bar, trockene Luft = 1

9.1.2 Geräte

Versuchsanlage

Gerät	Hersteller	Typ
Waagen	Sartorius	LC 6200
Hochdruckpumpen	Orlita	MhS 15/5
Kompressor	NOVA Werke Deutschland	554.2121
Gasmassflow	Wagner Meß- + Regeltechnik	Eigenbau
Blasen-Pulsationsdämpfer	Flowguard Prozesstechnik	HG-10-500-EPT
H_2O_2-Zersetzungsreaktor	HIP / PTG Pressure Technology	
Widerstandsheizung (H_20)	Burmeister	Ringkerntrafo
Heizband (Org.)	Horst	200 W m^{-1}
Reaktor	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Rohrofen	Horst	Zone 1 / 2: 1,6 / 2 kW
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Pneumat. Regelventil	Badger Meter Europa	RECO-PN 70 MPa; Trim P8 titannitriert
Phasenseparator	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kälte-Thermostat	Engmann	
Vakuumpumpe	Leybold - Heraeus	
Drucksensor	Burster Präzisionsmeßtechnik	8201-5800
Druckregler	EUROTHERM Regler	
Temperaturregler	EUROTHERM Regler	
Gaszähler	Schlumberger Rombach	
Thermoelemente	Temperatur Messelemente Hettstedt	
Steuerungssoftware	Intelligent Instrumentation	Visual Designer 4.0
Leitfähigkeitsmeßzelle	WTW	
Inconel® 625	BIBUS Inco Alloys Germany	
Hochdruckrohrleitungen, Hochdruckfittinge, Berst-scheibe, Hochdruckventile, Hochdruckfilter	HIP / PTG Pressure Technology	
Manometer, Adapter Verschraubungen, Schlauch, Druckminderer,	Riegler & Co	
Ventile, Fittinge, Filter, Überströmventile, Kugel-hähne Rückschlagventil,	B.E.S.T. Ventil + Fitting	

Phasengleichgewichtsanlage

Gerät	Hersteller	Typ
Spindelpressen	HIP / PTG Pressure Technology GmbH	62-6-10
Sichtzelle	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Kühler	Institutswerkstatt der TU Darmstadt, FB Chemie	Eigenbau
Drucksensor	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	8103-500
Druckanzeigegerät	Burster Präzisionsmesstechnik GmbH & Co. KG	Semmeg 9000
Temperaturregler	EUROTHERM Regler GmbH	Kompakt-Regler 94 C
Saphirfenster	BIEG Badische Industrie-Edelstein-GmbH	

Analytik

Gerät	Hersteller	Typ
GC-FID (Gase)	Varian Deutschland GmbH	Modell 3700
GC-Säule (FID – Gase)	Hewlett-Packard GmbH	HP-Plot Q, 30 m
IR- Absorptionsmessgerät	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Uras 14
O_2 Analysator (elektrochemisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Sauerstoffsensor-Modul
O_2 Analysator (magnetomechanisch)	Hartmann & Braun GmbH & Co. KG	Magnos 16
GC-MS	Fisons Instruments	GC 8060 MS CB
GC-Säule (MS – Flüssigk.)	CS-Chromatographie Service GmbH	FFAP, 50 m
GC-FID	Dani Deutschland GmbH	Modell 3800
GC-Säule (FID – Flüssigk.)	CS-Chromatographie Service GmbH	FFAP, 25 m
HPLC	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 210 / 350 RI
HPLC Säule	Interaction Chromatography Inc.	ION-300
HPLC	Varian Deutschland GmbH	Pro Star 210 / 350 RI
HPLC Säule	Bischoff Chromatography	Prontosil 120-3-C18-ace-EPS 3,0 µm
GC Spritzen	Hamilton Deutschland GmbH	
GC-/ HPLC-Zubehör, Edelstahlkapillaren	CS-Chromatographie Service GmbH	

9.2 Graphische Darstellung der Verweilzeitsummen- und -verteilungskurven

Versuch 1: Reaktor A (49,5 mL), $\dot{m}$ = 5,16 g min^{-1}, 23 MPa

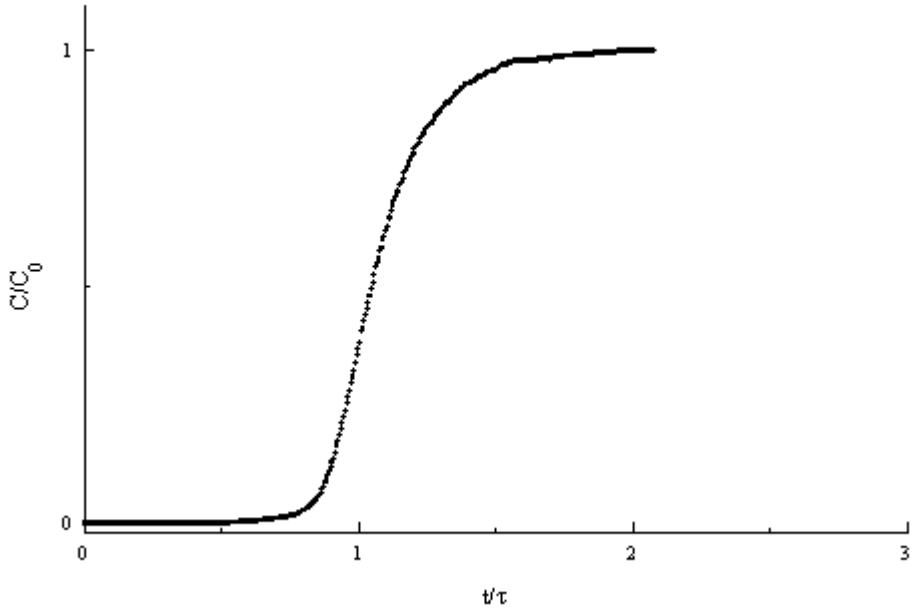


Abb. 9-1 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A, 5,16 g min^{-1}, 23 MPa.

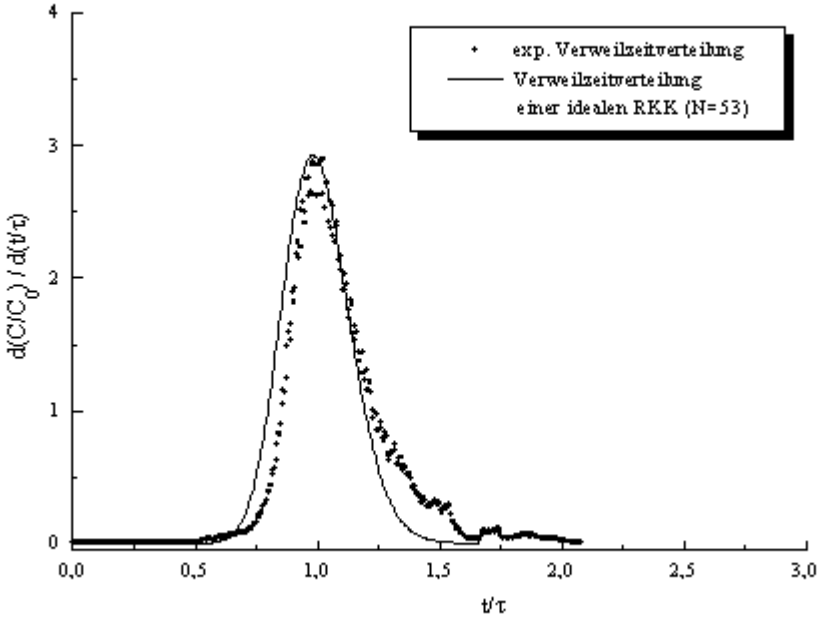


Abb. 9-2 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A, 5,16 g min^{-1}, 23 MPa.

Versuch 3: Reaktor A (49,5 mL), $\dot{m}$ = 19,90 g min^{-1}, 23 MPa

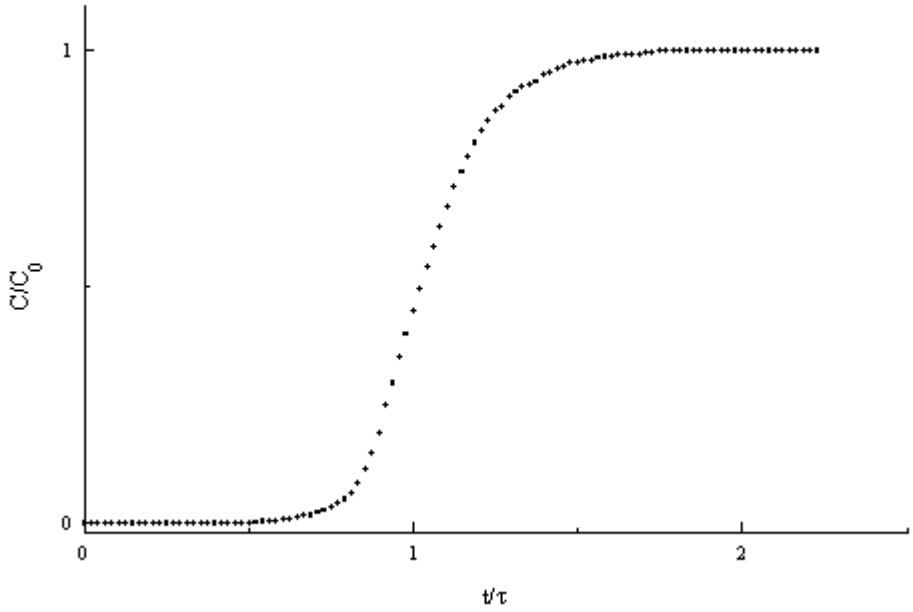


Abb. 9-3 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A, 19,90 g min^{-1}, 23 MPa.

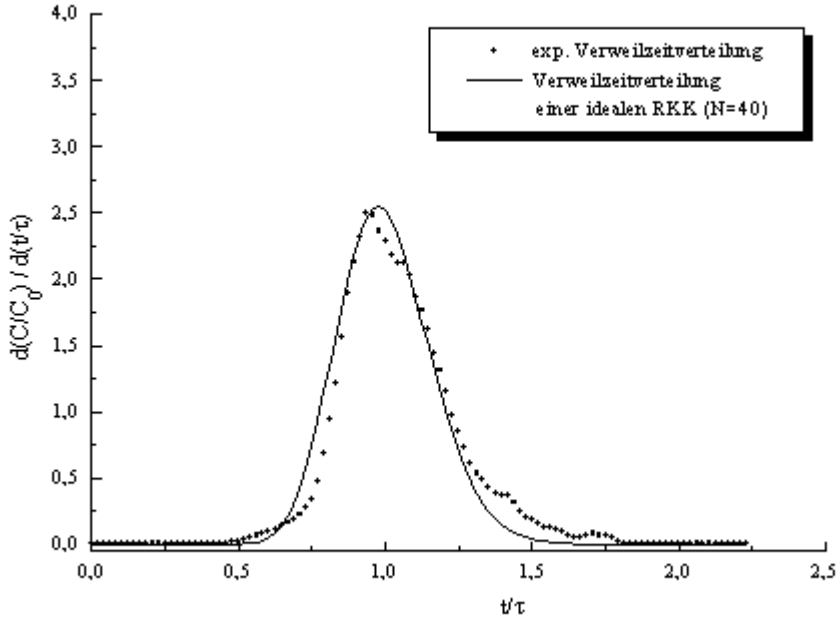


Abb. 9-4 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A, 19,90 g min^{-1}, 23 MPa.

Versuch 4: Reaktor A (49,5 mL), $\dot{m}$ = 5,14 g min^{-1}, 32 MPa

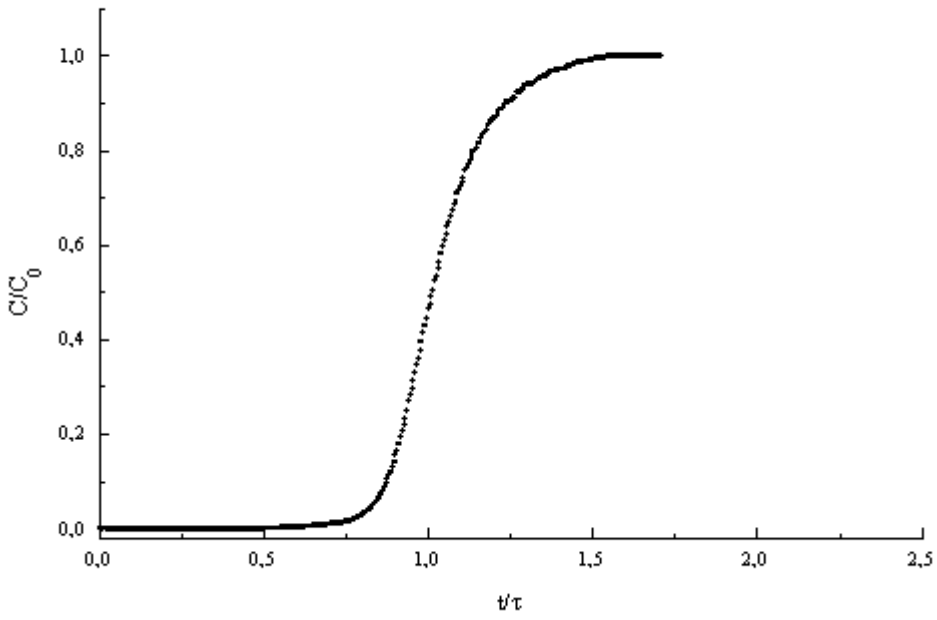


Abb. 9-5 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A, 5,14 g min^{-1}, 32 MPa.

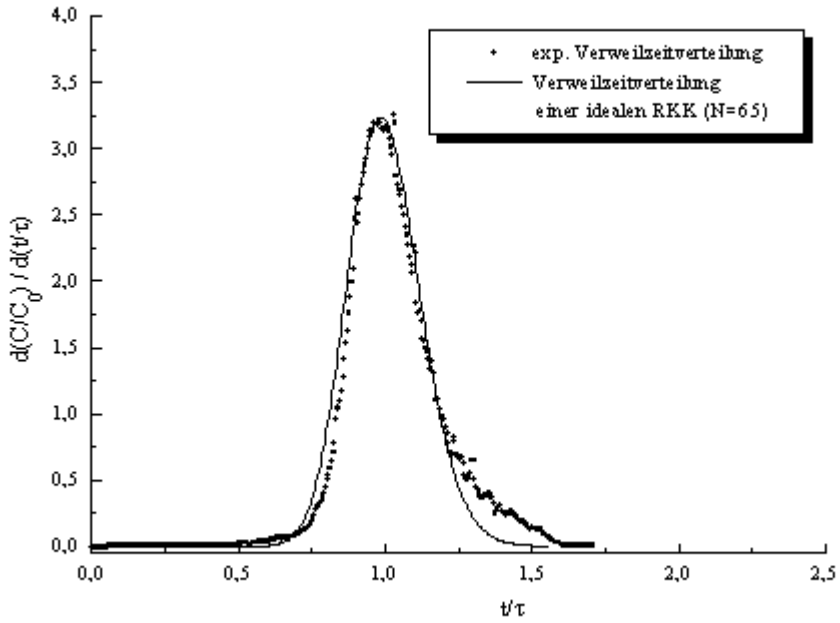


Abb. 9-6 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A, 5,14 g min^{-1}, 32 MPa.

Versuch 5: Reaktor A (49,5 mL), $\dot{m}$ = 10,12 g min^{-1}, 32 MPa

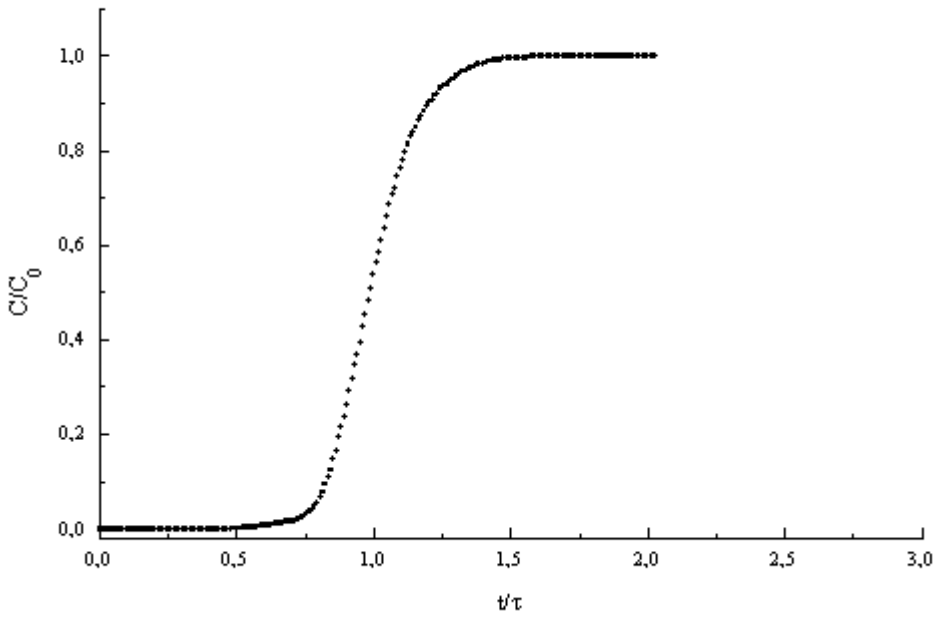


Abb. 9-7 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A, 10,12 g min^{-1}, 32 MPa.

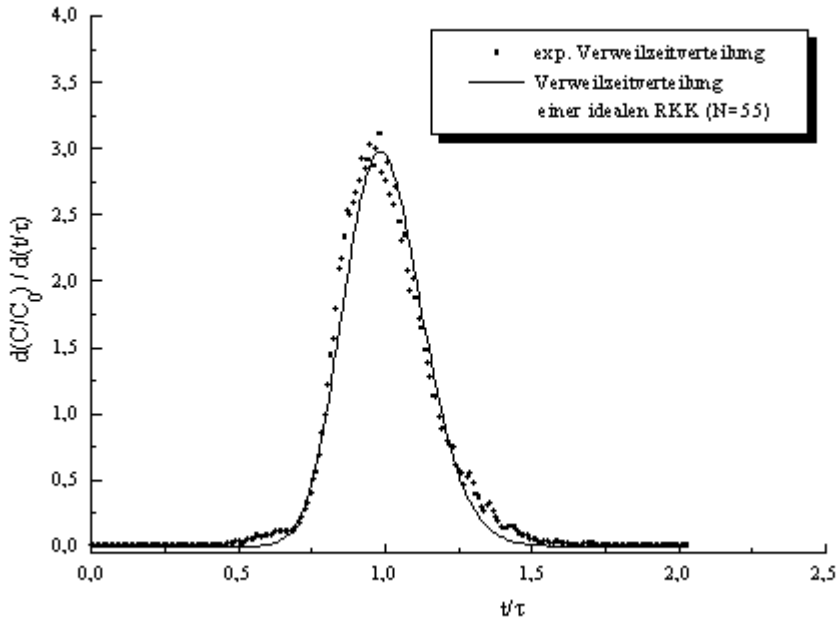


Abb. 9-8 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A, 10,12 g min^{-1}, 32 MPa.

Versuch 6: Reaktor A (49,5 mL), $\dot{m}$ = 19,67 g min^{-1}, 32 MPa

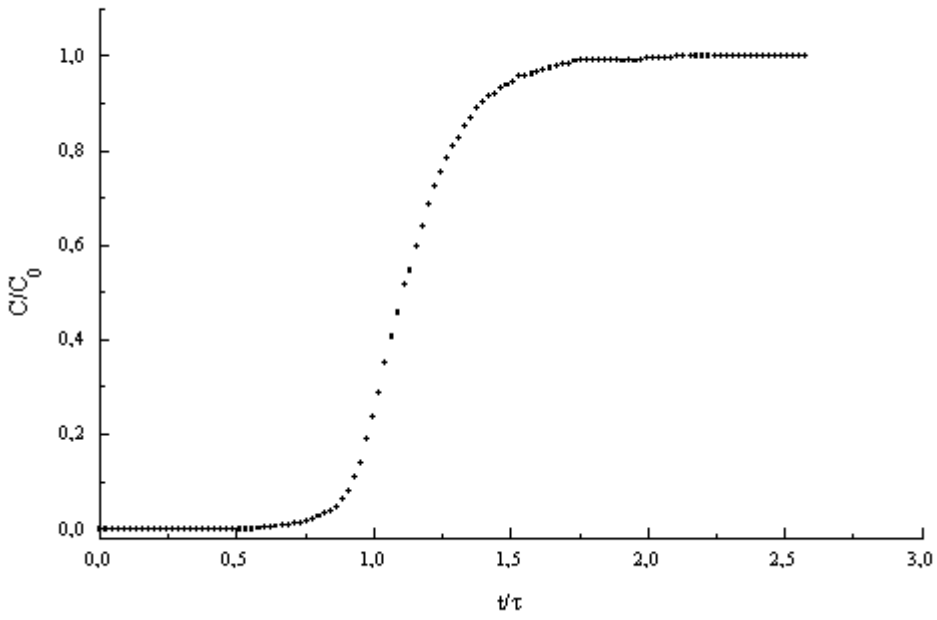


Abb. 9-9 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor A, 19,67 g min^{-1}, 32 MPa.

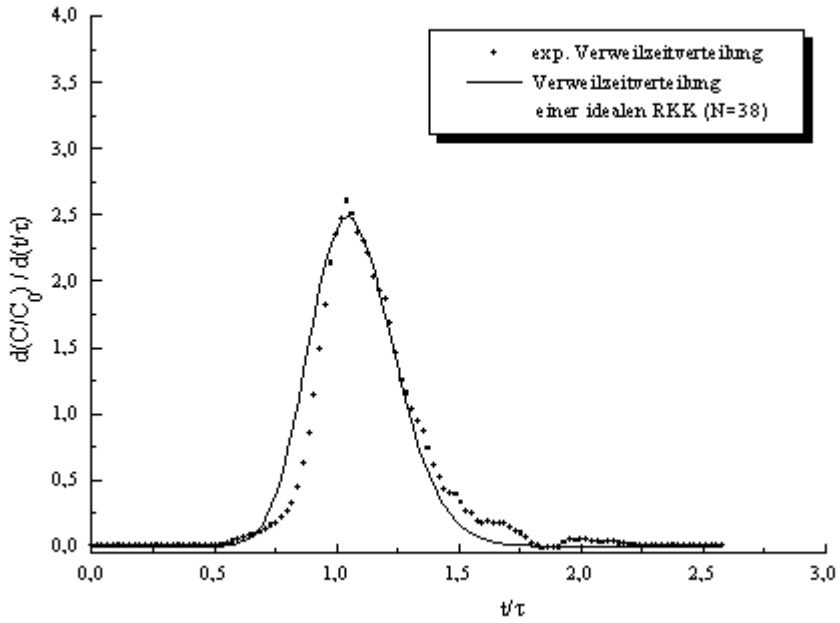


Abb. 9-10 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor A, 19,67 g min^{-1}, 32 MPa.

Versuch 7: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 4,82 g min^{-1}, 23 MPa

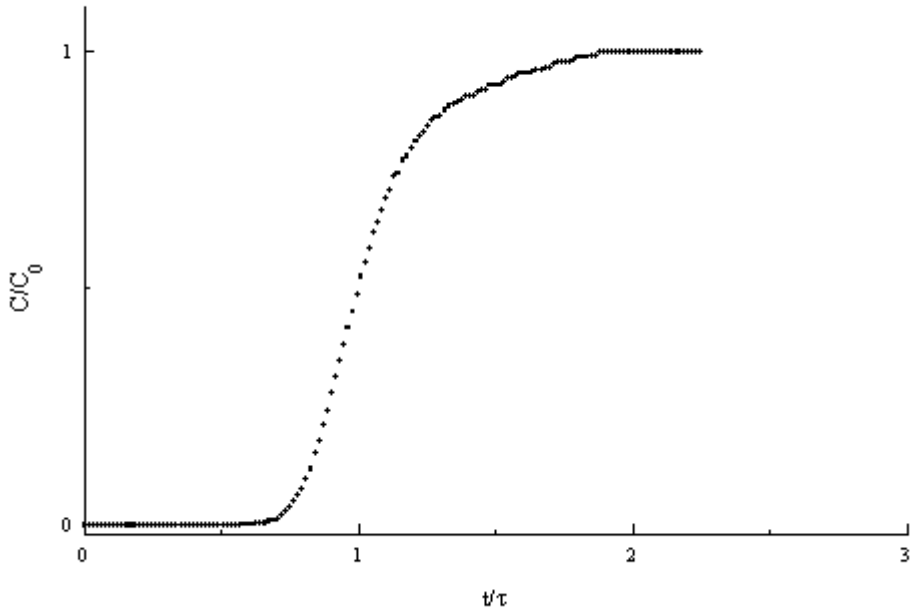


Abb. 9-11 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 4,82 g min^{-1}, 23 MPa.

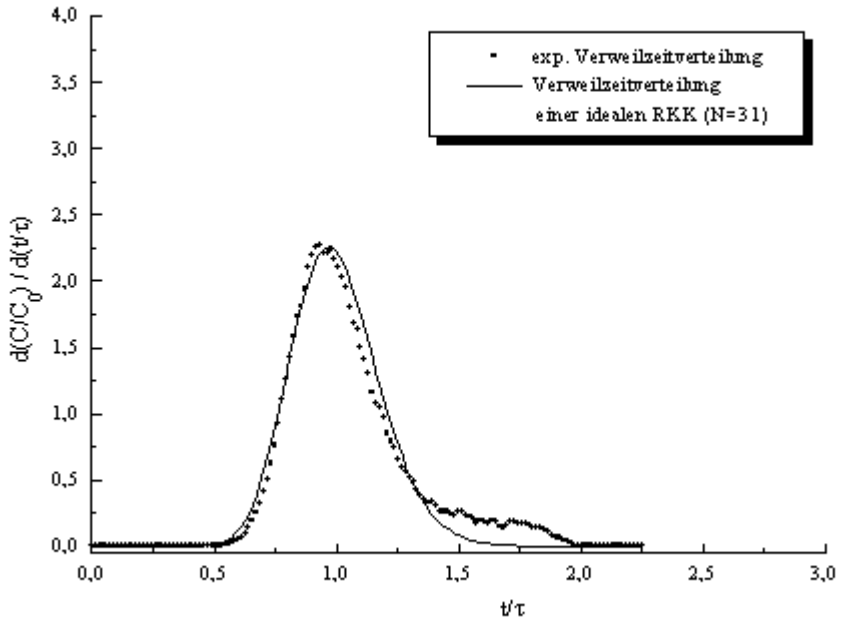


Abb. 9-12 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 4,82 g min^{-1}, 23 MPa.

Versuch 8: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 9,93 g min^{-1}, 23 MPa

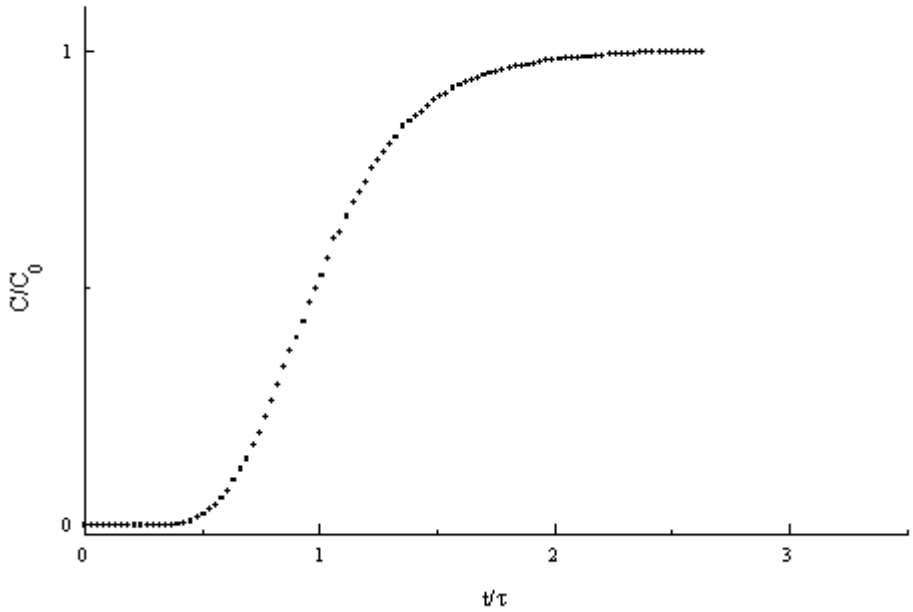


Abb. 9-13 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 9,93 g min^{-1}, 23 MPa.

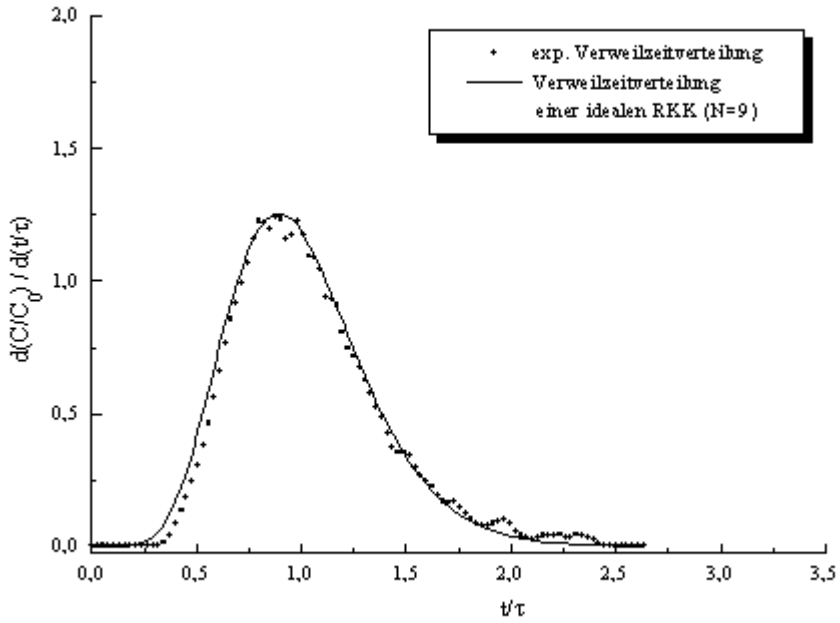


Abb. 9-14 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 9,93 g min^{-1}, 23 MPa.

Versuch 9: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 20,00 g min^{-1}, 23 MPa

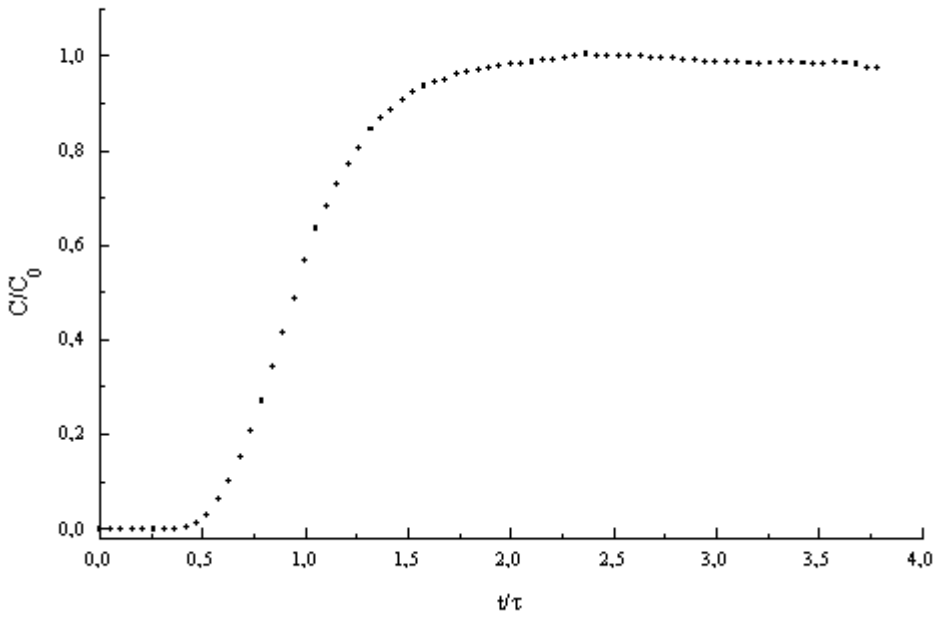


Abb. 9-15 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 20,00 g min^{-1}, 23 MPa.

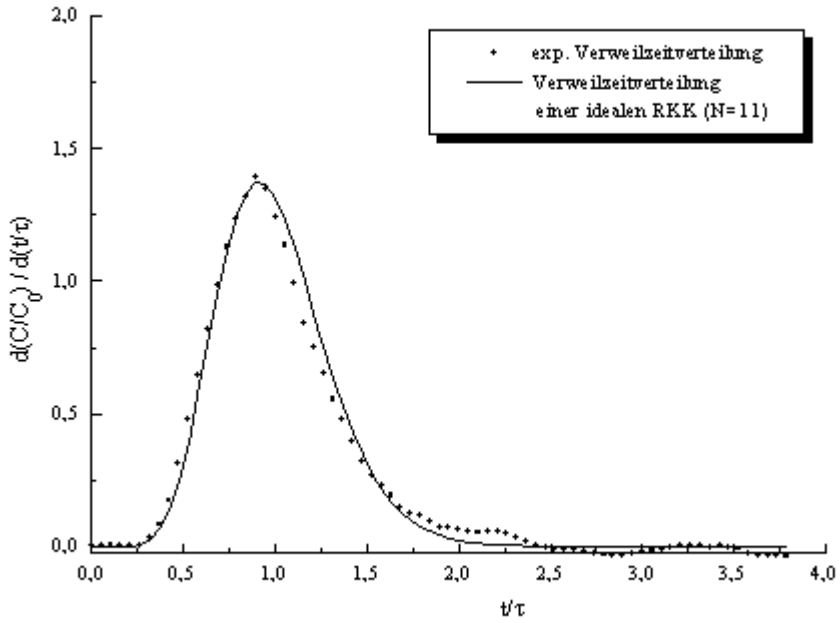


Abb. 9-16 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 20,00 g min^{-1}, 23 MPa.

Versuch 10: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 4,96 g min^{-1}, 32 MPa

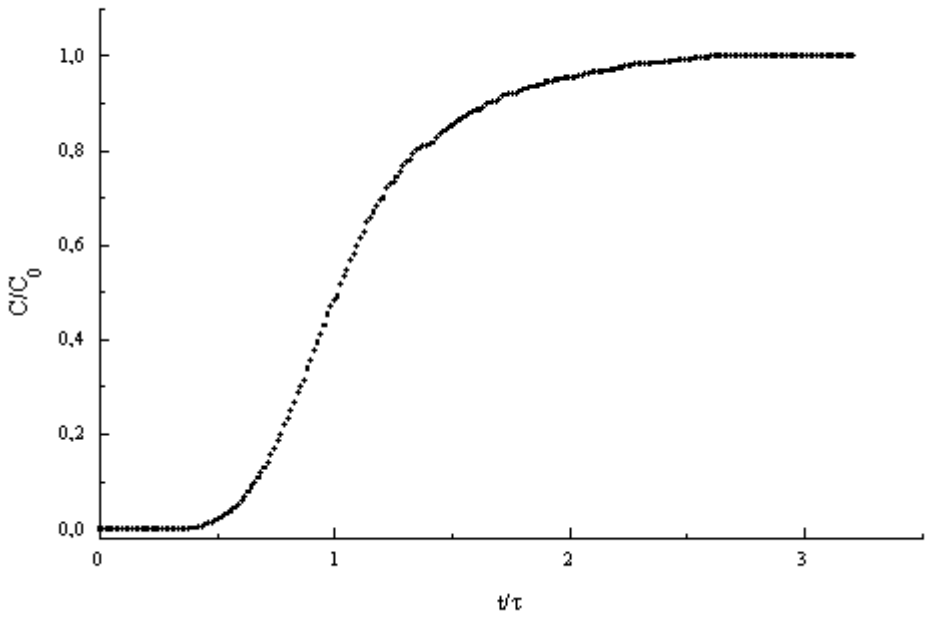


Abb. 9-17 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 4,96 g min^{-1}, 32 MPa.

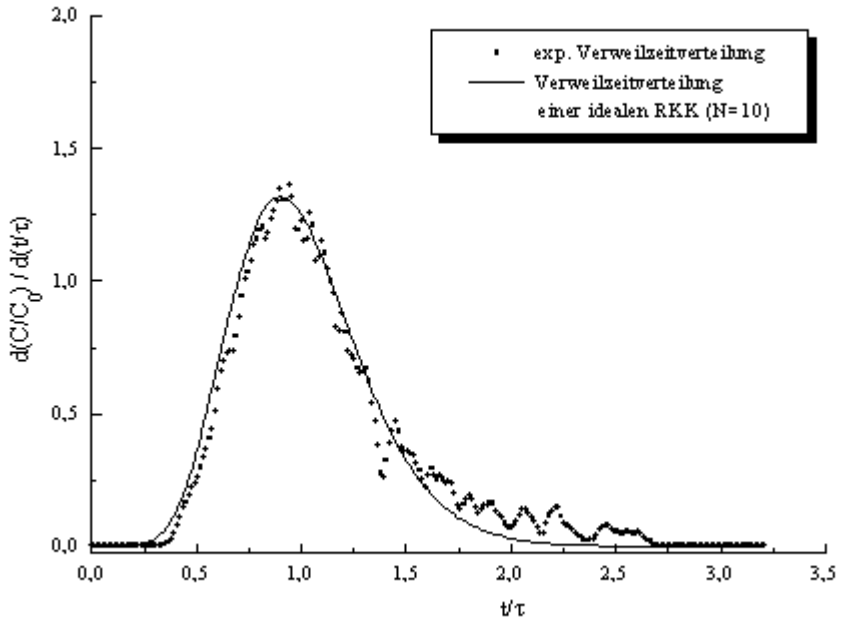


Abb. 9-18 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 4,96 g min^{-1}, 32 MPa.

Versuch 11: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 10,10 g min^{-1}, 32 MPa

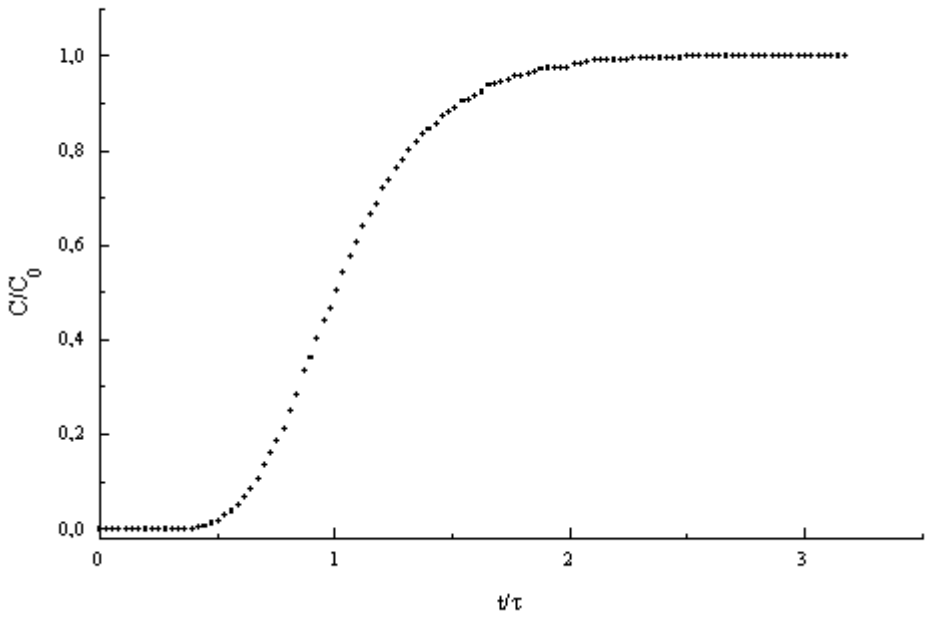


Abb. 9-19 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 10,10 g min^{-1}, 32 MPa.

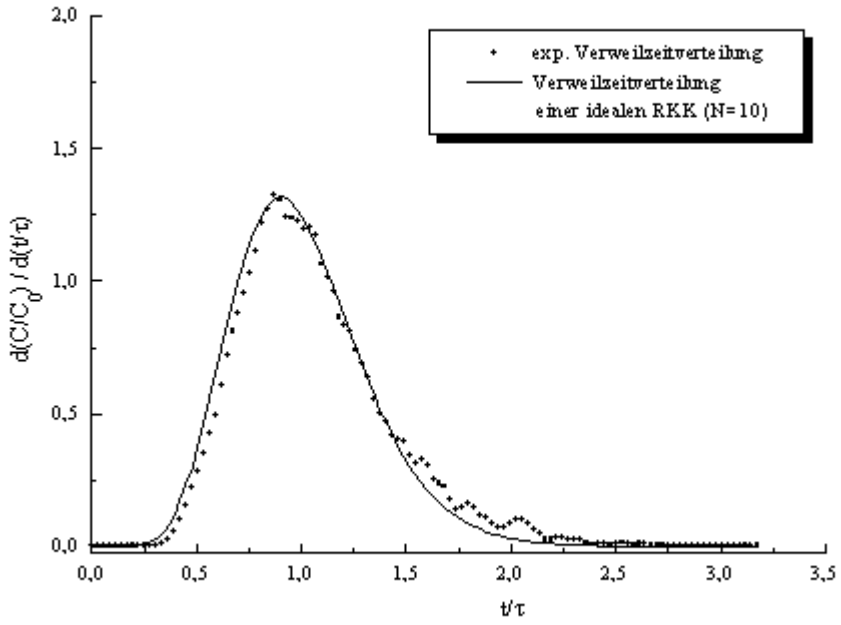


Abb. 9-20 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 10,10 g min^{-1}, 32 MPa.

Versuch 12: Reaktor B (3,6 mL), $\dot{m}$ = 19,54 g min^{-1}, 32 MPa

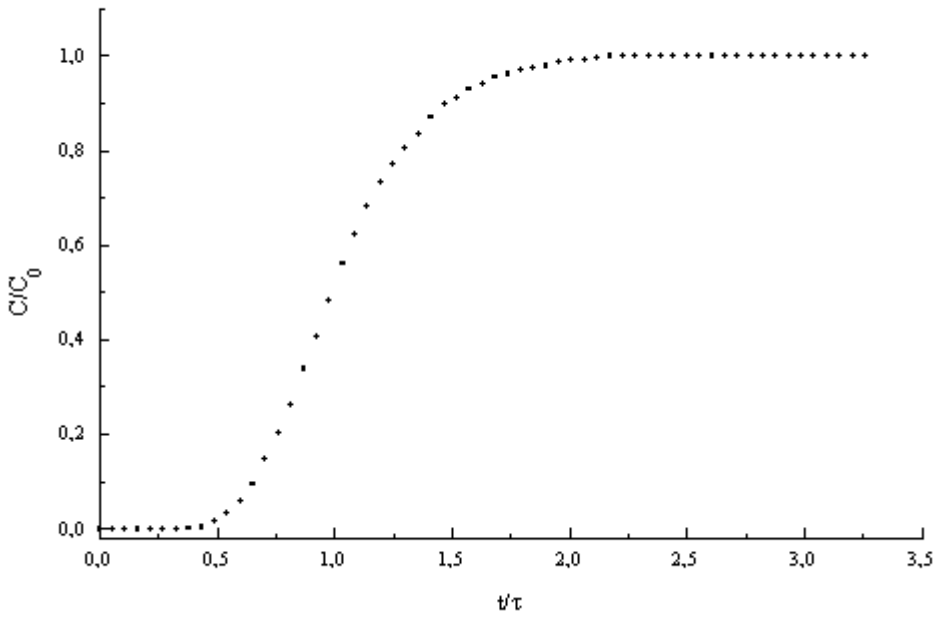


Abb. 9-21 Verweilzeitsummenkurve $H_{(t)}$ für Reaktor B, 19,54 g min^{-1}, 32 MPa.

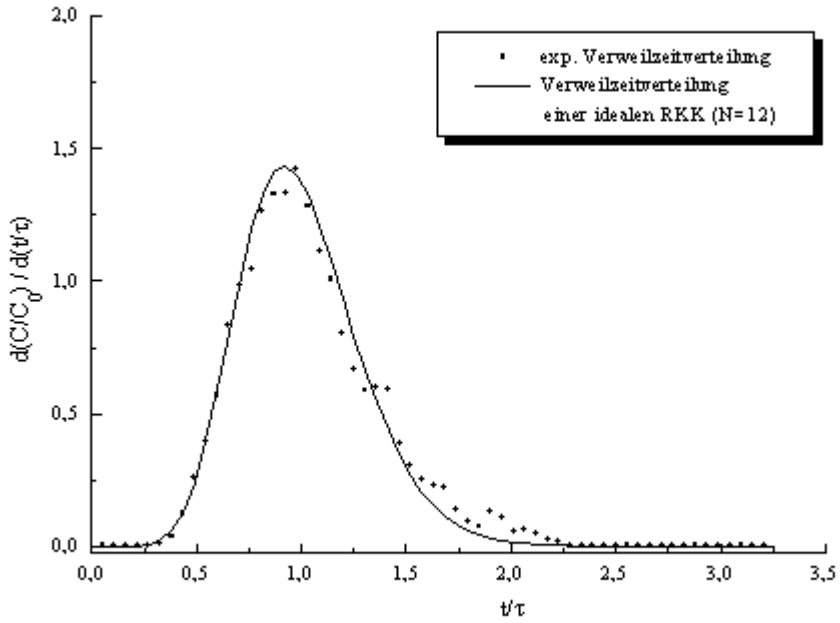


Abb. 9-22 Verweilzeitverteilungskurve $h_{(t)}$ für Reaktor B, 19,54 g min^{-1}, 32 MPa.

9.3 Tabellen zur Dehydratisierung von 1,4-Butandiol

Tab. 9-1 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 300 °C und 23 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	$c(THF)$ / mol L^{-1}	$c(BTD)$ / mol L^{-1}	ln $c(BTD) \cdot c_0(BTD)^{-1}$	$n(BTD)$ mol kg^{-1}	U
300	23	0	0,000	0,411	0,000	0,555	0,000
300	23	50	0,019	0,392	-0,047	0,530	0,046
300	23	60	0,023	0,388	-0,058	0,524	0,056
300	23	70	0,022	0,389	-0,055	0,526	0,054
300	23	74	0,022	0,389	-0,055	0,526	0,054
300	23	90	0,030	0,381	-0,076	0,515	0,073
300	23	100	0,031	0,380	-0,078	0,513	0,075
300	23	110	0,033	0,378	-0,084	0,511	0,080
300	23	120	0,034	0,377	-0,086	0,509	0,083
300	23	130	0,043	0,368	-0,111	0,497	0,105
300	23	150	0,060	0,351	-0,158	0,474	0,146

Tab. 9-2 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 23 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	$c(THF)$ / mol L^{-1}	$c(BTD)$ / mol L^{-1}	ln $c(BTD) \cdot c_0(BTD)^{-1}$	$n(BTD)$ mol kg^{-1}	U
350	23	0	0,000	0,342	0,000	0,554	0,000
350	23	40	0,047	0,295	-0,148	0,478	0,137
350	23	48	0,055	0,287	-0,175	0,465	0,161
350	23	61	0,074	0,268	-0,244	0,435	0,216
350	23	70	0,093	0,249	-0,317	0,404	0,272
350	23	74	0,098	0,244	-0,338	0,396	0,287
350	23	90	0,112	0,230	-0,397	0,373	0,327
350	23	100	0,121	0,221	-0,437	0,358	0,354
350	23	110	0,132	0,210	-0,488	0,340	0,386
350	23	121	0,139	0,203	-0,522	0,329	0,406
350	23	130	0,143	0,199	-0,542	0,323	0,418

Tab. 9-3 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 23 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
380	23	0	0,000	0,117	0,000	0,555	0,000
380	23	31	0,019	0,098	-0,177	0,464	0,162
380	23	48	0,026	0,091	-0,251	0,431	0,222
380	23	60	0,030	0,087	-0,296	0,412	0,256
380	23	75	0,038	0,079	-0,393	0,374	0,325
380	23	91	0,040	0,077	-0,418	0,365	0,342
380	23	100	0,045	0,072	-0,486	0,341	0,385
380	23	110	0,052	0,065	-0,588	0,308	0,444
380	23	124	0,062	0,055	-0,755	0,261	0,530
380	23	130	0,066	0,051	-0,830	0,242	0,564
380	23	149	0,069	0,048	-0,891	0,227	0,590

Tab. 9-4 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 400 °C und 23 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
400	23	0	0,000	0,074	0,000	0,553	0,000
400	23	18	0,005	0,069	-0,070	0,516	0,068
400	23	29	0,006	0,068	-0,085	0,509	0,081
400	23	35	0,007	0,067	-0,099	0,501	0,095
400	23	47	0,007	0,067	-0,099	0,501	0,095
400	23	55	0,009	0,065	-0,130	0,486	0,122
400	23	61	0,010	0,064	-0,145	0,479	0,135
400	23	70	0,013	0,061	-0,193	0,456	0,176
400	23	80	0,015	0,059	-0,227	0,441	0,203
400	23	93	0,023	0,051	-0,372	0,381	0,311
400	23	100	0,018	0,056	-0,279	0,419	0,243

Tab. 9-5 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 300 °C und 25 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
300	25	0	0,000	0,412	0,000	0,555	0,000
300	25	50	0,026	0,386	-0,066	0,519	0,064
300	25	61	0,033	0,379	-0,084	0,510	0,080
300	25	70	0,032	0,380	-0,082	0,511	0,079
300	25	79	0,034	0,379	-0,086	0,509	0,082
300	25	95	0,042	0,370	-0,107	0,498	0,102
300	25	105	0,043	0,369	-0,111	0,496	0,105
300	25	113	0,045	0,367	-0,116	0,494	0,109
300	25	120	0,051	0,361	-0,133	0,486	0,125
300	25	137	0,053	0,360	-0,136	0,484	0,128
300	25	154	0,055	0,358	-0,142	0,481	0,133

Tab. 9-6 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	$c(THF)$ / mol L^{-1}	$c(BTD)$ / mol L^{-1}	ln $c(BTD) \cdot c_0(BTD)^{-1}$	$n(BTD)$ mol kg^{-1}	U
350	25	0	0,000	0,347	0,000	0,555	0,000
350	25	40	0,057	0,290	-0,180	0,463	0,165
350	25	51	0,094	0,253	-0,316	0,404	0,271
350	25	60	0,093	0,254	-0,312	0,406	0,268
350	25	67	0,110	0,237	-0,381	0,379	0,317
350	25	84	0,125	0,222	-0,445	0,356	0,359
350	25	100	0,132	0,215	-0,479	0,344	0,381
350	25	119	0,152	0,195	-0,577	0,312	0,438
350	25	130	0,158	0,189	-0,608	0,302	0,456
350	25	140	0,160	0,187	-0,619	0,299	0,461
350	25	155	0,165	0,182	-0,644	0,291	0,475

Tab. 9-7 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	$c(THF)$ / mol L^{-1}	$c(BTD)$ / mol L^{-1}	ln $c(BTD) \cdot c_0(BTD)^{-1}$	$n(BTD)$ mol kg^{-1}	U
380	25	0	0,000	0,250	0,000	0,555	0,000
380	25	30	0,065	0,185	-0,300	0,411	0,259
380	25	37	0,086	0,164	-0,421	0,364	0,344
380	25	50	0,095	0,155	-0,477	0,344	0,379
380	25	60	0,097	0,153	-0,490	0,340	0,387
380	25	70	0,120	0,130	-0,653	0,289	0,479
380	25	77	0,135	0,115	-0,775	0,255	0,539
380	25	103	0,157	0,093	-0,990	0,206	0,628
380	25	116	0,169	0,081	-1,126	0,180	0,676
380	25	130	0,170	0,080	-1,138	0,178	0,680
380	25	149	0,182	0,068	-1,299	0,151	0,727

Tab. 9-8 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 400 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	$c(THF)$ / mol L^{-1}	$c(BTD)$ / mol L^{-1}	ln $c(BTD) \cdot c_0(BTD)^{-1}$	$n(BTD)$ mol kg^{-1}	U
400	25	0	0,000	0,092	0,000	0,555	0,000
400	25	16	0,007	0,085	-0,079	0,513	0,076
400	25	23	0,008	0,085	-0,086	0,509	0,083
400	25	30	0,009	0,083	-0,108	0,498	0,102
400	25	41	0,010	0,083	-0,112	0,496	0,106
400	25	50	0,018	0,074	-0,223	0,444	0,200
400	25	56	0,013	0,079	-0,154	0,475	0,143
400	25	65	0,018	0,074	-0,223	0,444	0,200
400	25	72	0,020	0,072	-0,248	0,433	0,220
400	25	83	0,029	0,064	-0,369	0,383	0,309
400	25	90	0,030	0,062	-0,400	0,372	0,329

Tab. 9-9 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 300 °C und 30 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
300	30	0	0,000	0,417	0,000	0,555	0,000
300	30	50	0,017	0,400	-0,042	0,533	0,041
300	30	62	0,021	0,396	-0,052	0,527	0,050
300	30	70	0,022	0,395	-0,054	0,526	0,053
300	30	79	0,023	0,394	-0,057	0,525	0,055
300	30	97	0,028	0,389	-0,070	0,518	0,067
300	30	105	0,029	0,388	-0,072	0,517	0,070
300	30	115	0,030	0,387	-0,075	0,515	0,072
300	30	130	0,037	0,380	-0,093	0,506	0,089
300	30	147	0,041	0,376	-0,103	0,501	0,098
300	30	163	0,043	0,374	-0,109	0,498	0,103

Tab. 9-10 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 30 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
350	30	0	0,000	0,357	0,000	0,554	0,000
350	30	40	0,058	0,299	-0,177	0,464	0,162
350	30	52	0,063	0,294	-0,194	0,456	0,176
350	30	60	0,074	0,283	-0,232	0,439	0,207
350	30	66	0,086	0,271	-0,276	0,421	0,241
350	30	81	0,096	0,261	-0,313	0,405	0,269
350	30	90	0,117	0,240	-0,397	0,372	0,328
350	30	104	0,126	0,231	-0,435	0,359	0,353
350	30	117	0,129	0,228	-0,448	0,354	0,361
350	30	140	0,149	0,208	-0,540	0,323	0,417
350	30	155	0,152	0,205	-0,555	0,318	0,426

Tab. 9-11 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 30 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
380	30	0	0,000	0,296	0,000	0,554	0,000
380	30	30	0,080	0,216	-0,315	0,404	0,270
380	30	44	0,097	0,199	-0,397	0,373	0,328
380	30	55	0,130	0,166	-0,578	0,311	0,439
380	30	60	0,142	0,154	-0,653	0,288	0,480
380	30	70	0,153	0,143	-0,728	0,268	0,517
380	30	75	0,159	0,137	-0,770	0,257	0,537
380	30	94	0,178	0,118	-0,920	0,221	0,601
380	30	117	0,201	0,095	-1,136	0,178	0,679
380	30	130	0,216	0,080	-1,308	0,150	0,730
380	30	141	0,221	0,075	-1,373	0,140	0,747

Tab. 9-12 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 400 °C und 30 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
400	30	0	0,000	0,199	0,000	0,556	0,000
400	30	20	0,039	0,160	-0,218	0,447	0,196
400	30	32	0,048	0,151	-0,276	0,422	0,241
400	30	45	0,054	0,145	-0,317	0,405	0,271
400	30	50	0,063	0,136	-0,381	0,380	0,317
400	30	61	0,080	0,119	-0,514	0,332	0,402
400	30	65	0,085	0,114	-0,557	0,318	0,427
400	30	74	0,095	0,104	-0,649	0,290	0,477
400	30	80	0,097	0,102	-0,668	0,285	0,487
400	30	98	0,099	0,100	-0,688	0,279	0,497
400	30	118	0,114	0,085	-0,851	0,237	0,573

Tab. 9-13 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 300 °C und 35 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
300	35	0	0,000	0,421	0,000	0,555	0,000
300	35	50	0,014	0,407	-0,034	0,537	0,033
300	35	67	0,016	0,405	-0,039	0,534	0,038
300	35	80	0,019	0,402	-0,046	0,530	0,045
300	35	88	0,020	0,401	-0,049	0,529	0,048
300	35	97	0,023	0,398	-0,056	0,525	0,055
300	35	105	0,025	0,396	-0,061	0,522	0,059
300	35	120	0,027	0,394	-0,066	0,520	0,064
300	35	125	0,028	0,393	-0,069	0,518	0,067
300	35	130	0,028	0,393	-0,069	0,518	0,067
300	35	146	0,030	0,391	-0,074	0,516	0,071

Tab. 9-14 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 35 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
350	35	0	0,000	0,366	0,000	0,555	0,000
350	35	50	0,054	0,312	-0,160	0,473	0,148
350	35	58	0,064	0,302	-0,192	0,458	0,175
350	35	67	0,075	0,291	-0,229	0,441	0,205
350	35	80	0,090	0,276	-0,282	0,419	0,246
350	35	85	0,101	0,265	-0,323	0,402	0,276
350	35	98	0,115	0,251	-0,377	0,381	0,314
350	35	115	0,127	0,239	-0,426	0,363	0,347
350	35	127	0,133	0,233	-0,452	0,353	0,363
350	35	135	0,137	0,229	-0,469	0,347	0,374
350	35	143	0,142	0,224	-0,491	0,340	0,388

Tab. 9-15 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 35 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
380	35	0	0,000	0,316	0,000	0,554	0,000
380	35	44	0,098	0,218	-0,371	0,382	0,310
380	35	50	0,110	0,206	-0,428	0,361	0,348
380	35	61	0,127	0,189	-0,514	0,332	0,402
380	35	70	0,163	0,153	-0,725	0,268	0,516
380	35	87	0,181	0,135	-0,850	0,237	0,573
380	35	109	0,197	0,119	-0,977	0,209	0,623
380	35	123	0,226	0,090	-1,256	0,158	0,715
380	35	130	0,229	0,087	-1,290	0,153	0,725
380	35	137	0,234	0,082	-1,349	0,144	0,741
380	35	144	0,237	0,079	-1,386	0,139	0,750

Tab. 9-16 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 400 °C und 35 MPa.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
400	35	0	0,000	0,263	0,000	0,554	0,000
400	35	40	0,073	0,190	-0,325	0,400	0,278
400	35	50	0,083	0,180	-0,379	0,379	0,316
400	35	61	0,098	0,165	-0,466	0,347	0,373
400	35	70	0,100	0,163	-0,478	0,343	0,380
400	35	84	0,106	0,157	-0,516	0,331	0,403
400	35	94	0,119	0,144	-0,602	0,303	0,452
400	35	104	0,128	0,135	-0,667	0,284	0,487
400	35	111	0,139	0,124	-0,752	0,261	0,529
400	35	117	0,148	0,115	-0,827	0,242	0,563
400	35	134	0,151	0,112	-0,854	0,236	0,574

Tab. 9-17 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 30 MPa unter Variation des Anfangsgehaltes an 1,4-Butandiol auf 3 % (g g^{-1}).

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
350	30	0	0,000	0,214	0,000	0,332	0,000
350	30	40	0,034	0,180	-0,173	0,279	0,159
350	30	55	0,036	0,178	-0,184	0,276	0,168
350	30	60	0,043	0,171	-0,224	0,265	0,201
350	30	67	0,050	0,164	-0,266	0,255	0,234
350	30	80	0,056	0,158	-0,303	0,245	0,262
350	30	90	0,065	0,149	-0,362	0,231	0,304
350	30	103	0,074	0,140	-0,424	0,217	0,346
350	30	119	0,082	0,132	-0,483	0,205	0,383
350	30	140	0,086	0,128	-0,514	0,199	0,402
350	30	162	0,093	0,121	-0,570	0,188	0,435

Tab. 9-18 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 30 MPa unter Variation des Anfangsgehaltes an 1,4-Butandiol auf 7 % (g g^{-1}).

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
350	30	0	0,000	0,500	0,000	0,776	0,000
350	30	40	0,075	0,425	-0,163	0,660	0,150
350	30	55	0,085	0,415	-0,186	0,644	0,170
350	30	60	0,100	0,400	-0,223	0,621	0,200
350	30	67	0,123	0,377	-0,282	0,585	0,246
350	30	80	0,144	0,356	-0,340	0,553	0,288
350	30	90	0,161	0,339	-0,389	0,526	0,322
350	30	105	0,172	0,328	-0,422	0,509	0,344
350	30	116	0,178	0,322	-0,440	0,500	0,356
350	30	140	0,192	0,308	-0,485	0,478	0,384
350	30	158	0,211	0,289	-0,548	0,449	0,422

Tab. 9-19 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 350 °C und 30 MPa und einem Zusatz von 1 % (g g^{-1}) Essigsäure.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
350	30	0	0,000	0,357	0,000	0,554	0,000
350	30	40	0,232	0,125	-1,049	0,194	0,650
350	30	50	0,253	0,104	-1,233	0,161	0,709
350	30	58	0,269	0,088	-1,400	0,137	0,754
350	30	68	0,287	0,070	-1,629	0,109	0,804
350	30	80	0,293	0,064	-1,719	0,099	0,821
350	30	90	0,299	0,058	-1,817	0,090	0,838
350	30	105	0,307	0,050	-1,966	0,078	0,860
350	30	118	0,317	0,040	-2,189	0,062	0,888
350	30	145	0,324	0,033	-2,381	0,051	0,908

Tab. 9-20 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 30 MPa und einem Zusatz von 1 % (g g^{-1}) Essigsäure.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
380	30	0	0,000	0,296	0,000	0,554	0,000
380	30	30	0,177	0,119	-0,911	0,223	0,598
380	30	40	0,198	0,098	-1,105	0,184	0,669
380	30	48	0,215	0,081	-1,296	0,152	0,726
380	30	59	0,229	0,067	-1,486	0,125	0,774
380	30	65	0,240	0,056	-1,665	0,105	0,811
380	30	75	0,246	0,050	-1,778	0,094	0,831
380	30	92	0,261	0,035	-2,135	0,066	0,882
380	30	115	0,267	0,029	-2,323	0,054	0,902
380	30	125	0,271	0,025	-2,471	0,047	0,916
380	30	139	0,276	0,020	-2,695	0,037	0,932

Tab. 9-21 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 400 °C und 30 MPa und einem Zusatz von 1 % (g g^{-1}) Essigsäure.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
400	30	0	0,000	0,199	0,000	0,556	0,000
400	30	20	0,059	0,140	-0,352	0,391	0,296
400	30	34	0,092	0,107	-0,620	0,299	0,462
400	30	45	0,107	0,092	-0,772	0,257	0,538
400	30	53	0,111	0,088	-0,816	0,246	0,558
400	30	61	0,119	0,080	-0,911	0,223	0,598
400	30	67	0,124	0,075	-0,976	0,209	0,623
400	30	74	0,133	0,066	-1,104	0,184	0,668
400	30	85	0,137	0,062	-1,166	0,173	0,688
400	30	95	0,140	0,059	-1,216	0,165	0,704
400	30	121	0,153	0,046	-1,465	0,128	0,769

Tab. 9-22 Ergebnisse der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol bei 380 °C und 30 MPa und einem Zusatz von 1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4.

T / °C	*p* / MPa	*τ* / s	*c(THF)* / mol L^{-1}	*c(BTD)* / mol L^{-1}	ln *c(BTD)* · $c_0(BTD)^{-1}$	*n(BTD)* mol kg^{-1}	*U*
380	30	0	0,000	0,296	0,000	0,554	0,000
380	30	30	0,142	0,154	-0,653	0,288	0,480
380	30	40	0,165	0,131	-0,815	0,245	0,557
380	30	50	0,185	0,111	-0,981	0,208	0,625
380	30	60	0,204	0,092	-1,169	0,172	0,689
380	30	65	0,217	0,079	-1,321	0,148	0,733
380	30	75	0,233	0,063	-1,547	0,118	0,787
380	30	90	0,246	0,050	-1,778	0,094	0,831
380	30	115	0,254	0,042	-1,953	0,079	0,858
380	30	125	0,256	0,040	-2,001	0,075	0,865
380	30	139	0,260	0,036	-2,107	0,067	0,878

9.4 Tabellen zur Oxidation von Cyclohexan

Tab. 9-23 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 350 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
1	350	25	4	3,6	329,5	3,7	4,4	3,1	21,6	70,6
2	350	25	6	3,6	333,5	3,4	2,4	2,9	27,8	58,3
3	350	25	8	3,6	334,4	4,3	1,6	2,8	31,8	53,4
4	350	25	10	3,6	333,6	5,5	1,4	3,1	28,8	53,5
5	350	25	20	3,6	333,3	5,8	1,3	3,1	29,9	49,4
6	350	25	40	3,6	334,2	5,9	1,2	3,0	31,2	45,3
7	350	25	60	49,5	338,7	6,1	1,1	2,6	23,8	33,7
8	350	25	80	49,5	328,4	9,6	1,2	3,1	33,1	48,4

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
1	22,3	8,3	3,3	0,5	0,3	0,0	1,8	0,0	0,5	37,0
2	22,2	8,1	4,4	0,5	0,3	0,0	1,4	0,0	0,6	37,5
3	21,8	8,4	4,5	0,5	0,3	0,0	1,7	0,0	0,5	37,7
4	22,0	8,3	4,5	0,1	0,1	0,0	1,4	0,0	0,5	36,9
5	21,6	8,4	4,5	0,5	0,3	0,0	1,7	0,0	0,6	37,6
6	21,6	8,4	4,5	0,5	0,3	0,0	1,7	0,0	0,5	37,5
7	22,8	7,9	3,8	0,4	0,3	0,0	1,5	0,0	0,4	37,1
8	22,6	8,4	4,4	0,5	0,3	0,0	1,8	0,0	0,6	38,6

Tab. 9-23 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
1	1,8	1,1	0,4	0,4	0,2	5,6	2,3	0,4	2,0	0,5
2	1,5	0,6	0,4	0,4	0,2	5,6	1,9	0,4	1,6	0,4
3	1,4	0,8	0,3	0,0	0,2	5,0	1,4	0,4	1,2	0,3
4	2,0	1,1	0,4	0,1	0,2	4,5	1,3	0,3	1,2	0,2
5	1,3	1,1	0,4	0,4	0,1	5,1	1,3	0,4	1,3	0,2
6	1,1	0,9	0,4	0,1	0,2	5,2	1,3	0,3	1,3	0,2
7	1,2	0,8	0,3	0,0	0,1	4,3	1,1	0,3	1,1	0,4
8	2,0	1,1	0,4	0,4	0,1	6,0	1,6	0,3	1,2	0,5

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
1	11,4	100,0	8,7	10,4	7,5	26,6	27,9	8,5
2	10,3	100,0	9,0	6,4	7,5	22,9	25,4	12,1
3	10,1	100,0	11,5	4,2	7,3	23,0	23,8	14,2
4	10,3	100,0	14,4	3,7	8,2	26,3	23,4	12,6
5	10,3	99,9	14,9	3,4	8,2	26,5	21,4	13,0
6	10,1	99,9	15,9	3,2	7,9	27,0	20,1	13,9
7	8,9	99,9	18,6	3,2	7,9	29,7	17,0	12,1
8	11,7	99,6	22,1	2,8	7,3	32,2	18,6	12,8

Tab. 9-23 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
1	8,8	6,5	3,9	0,9	0,6	0,0	2,9	0,0	1,2	24,7
2	9,7	7,1	5,7	1,0	0,7	0,0	2,5	0,0	1,3	28,0
3	9,7	7,5	6,0	1,0	0,7	0,0	3,0	0,0	1,2	29,2
4	9,6	7,2	5,9	0,2	0,3	0,0	2,4	0,0	1,3	27,0
5	9,4	7,3	5,9	1,0	0,7	0,0	3,0	0,0	1,3	28,5
6	9,6	7,5	6,0	0,9	0,7	0,0	3,0	0,0	1,4	29,1
7	11,5	8,0	5,7	0,9	0,8	0,0	3,0	0,0	1,3	31,2
8	8,7	6,5	5,2	0,8	0,6	0,0	2,6	0,0	1,2	25,7

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
1	2,2	1,7	0,7	0,5	0,2	2,2	1,8	0,3	2,4	0,6
2	2,0	1,1	0,8	0,6	0,2	2,4	1,7	0,4	2,1	0,5
3	1,9	1,3	0,6	0,0	0,2	2,2	1,3	0,3	1,6	0,4
4	2,6	1,9	0,8	0,2	0,2	2,0	1,2	0,3	1,6	0,3
5	1,6	1,9	0,8	0,5	0,1	2,2	1,2	0,4	1,7	0,3
6	1,5	1,7	0,8	0,2	0,2	2,3	1,2	0,3	1,7	0,3
7	1,8	1,6	0,8	0,0	0,1	2,2	1,1	0,3	1,7	0,6
8	2,3	1,7	0,7	0,5	0,1	2,3	1,2	0,2	1,4	0,6

Tab. 9-24 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 380 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
9	380	25	2	3,6	237,7	3,7	3,8	1,9	15,3	54,3
10	380	25	4	3,6	238,7	5,9	2,2	1,7	15,5	48,4
11	380	25	6	3,6	237,0	6,6	2,1	1,6	16,5	52,7
12	380	25	8	3,6	239,8	4,4	2,1	1,4	15,0	55,5
13	380	25	10	3,6	241,5	4,2	1,9	1,6	14,2	54,5
14	380	25	25	3,6	241,7	4,3	1,8	2,0	15,3	45,1
15	380	25	39	49,5	241,4	4,7	1,4	2,3	21,5	38,0
16	380	25	60	49,5	244,4	4,7	0,9	2,1	16,1	35,8
17	380	25	80	49,5	242,9	4,2	1,2	2,2	15,0	40,6

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
9	2,6	4,9	3,7	0,8	0,1	0,0	0,4	0,0	0,2	12,7
10	3,5	4,7	3,6	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	12,8
11	3,7	4,9	3,7	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	13,5
12	3,5	4,7	3,6	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	12,9
13	3,6	4,2	3,1	0,4	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	11,7
14	3,6	4,3	3,6	0,5	0,1	0,0	0,2	0,0	0,2	12,5
15	3,5	4,7	3,6	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	12,8
16	1,5	4,2	3,3	0,4	0,0	0,0	0,2	0,0	0,3	9,9
17	1,3	4,0	3,8	0,6	0,1	0,0	0,4	0,0	0,3	10,6

Tab. 9-24 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
9	1,7	0,6	0,1	0,0	0,2	3,5	1,5	0,6	1,5	0,5
10	1,9	0,6	0,2	0,0	0,2	3,1	1,3	0,6	1,3	0,5
11	2,1	0,7	0,2	0,2	0,2	2,8	1,4	0,5	1,1	0,4
12	2,0	0,6	0,2	0,2	0,2	2,2	1,2	0,5	0,9	0,4
13	1,7	0,5	0,0	0,1	0,1	1,9	1,0	0,3	0,8	0,4
14	1,7	0,8	0,2	0,1	0,0	1,9	1,0	0,2	1,0	0,4
15	1,9	0,6	0,2	0,2	0,1	2,0	0,9	0,4	0,8	0,4
16	1,9	0,5	0,1	0,0	0,0	1,7	0,9	0,2	0,7	0,3
17	2,4	0,6	0,1	0,3	0,0	2,0	0,8	0,2	0,7	0,3

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
9	11,1	100,0	12,4	12,9	6,6	31,9	30,5	8,6
10	10,7	99,8	20,6	7,7	5,9	34,2	28,1	9,0
11	11,4	99,8	21,6	6,8	5,3	33,7	28,9	9,1
12	10,3	99,8	15,9	7,5	5,0	28,4	33,6	9,1
13	9,7	99,7	16,4	7,4	6,0	29,8	35,1	9,2
14	9,6	99,2	16,8	6,9	7,9	31,6	29,3	10,0
15	9,7	99,4	18,2	5,4	8,7	32,3	24,4	13,8
16	8,6	99,1	20,4	4,1	9,0	33,5	26,0	11,7
17	9,1	99,0	17,0	4,9	9,2	31,1	27,7	10,2

Tab. 9-24 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
9	1,5	5,5	6,2	1,7	0,4	0,0	0,9	0,0	0,6	16,9
10	2,0	5,4	6,3	1,1	0,3	0,0	0,7	0,0	0,7	16,5
11	2,1	5,4	6,2	1,1	0,3	0,0	0,7	0,0	0,6	16,2
12	2,1	5,6	6,6	1,2	0,3	0,0	0,7	0,0	0,7	17,2
13	2,3	5,4	6,0	0,9	0,1	0,0	0,8	0,0	0,7	16,2
14	2,4	5,6	6,9	1,2	0,4	0,0	0,6	0,0	0,7	17,8
15	2,2	6,0	7,0	1,2	0,4	0,0	0,8	0,0	0,7	18,2
16	1,1	6,1	7,1	1,3	0,2	0,0	0,7	0,0	1,2	17,5
17	0,9	5,5	7,8	1,7	0,4	0,0	1,2	0,0	1,3	18,7

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
9	2,8	1,3	0,3	0,0	0,2	2,0	1,7	0,7	2,5	0,9
10	3,2	1,5	0,5	0,0	0,2	1,8	1,6	0,7	2,2	0,8
11	3,4	1,6	0,6	0,3	0,2	1,5	1,5	0,5	1,9	0,7
12	3,7	1,5	0,5	0,4	0,2	1,3	1,4	0,6	1,6	0,7
13	3,3	1,2	0,0	0,3	0,1	1,2	1,3	0,4	1,4	0,7
14	3,3	2,0	0,6	0,3	0,0	1,2	1,2	0,3	1,9	0,7
15	3,6	1,6	0,6	0,4	0,1	1,3	1,2	0,4	1,5	0,8
16	4,1	1,6	0,5	0,0	0,0	1,3	1,3	0,3	1,5	0,7
17	4,9	1,6	0,5	0,5	0,0	1,3	1,1	0,3	1,5	0,6

Tab. 9-25 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 400 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
18	400	25	1	3,6	87,9	2,1	0,8	0,5	4,5	24,4
19	400	25	2	3,6	89,3	1,4	0,7	0,6	4,4	22,3
20	400	25	3	3,6	89,3	1,3	0,8	0,5	4,5	23,8
21	400	25	4	3,6	89,2	1,3	0,9	0,4	4,8	23,8
22	400	25	6	3,6	88,9	1,3	1,0	0,4	6,1	23,4
23	400	25	20	49,5	89,1	1,3	0,9	0,6	5,9	22,0
24	400	25	41	49,5	89,9	1,3	0,8	0,6	6,5	20,2

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
18	0,1	1,1	1,2	0,3	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	2,9
19	0,0	1,0	1,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,7
20	0,0	0,9	1,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,5
21	0,0	1,0	1,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,6
22	0,0	1,1	1,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,8
23	0,0	1,1	1,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,8
24	0,0	1,0	1,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,5

Tab. 9-25 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
18	0,8	0,2	0,0	0,0	0,1	1,2	0,6	0,4	0,6	0,4
19	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	0,4	0,2	0,4	0,2
20	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2
21	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,7	0,4	0,2	0,3	0,2
22	0,8	0,3	0,0	0,1	0,0	0,7	0,3	0,2	0,3	0,2
23	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	0,7	0,3	0,2	0,3	0,2
24	0,7	0,1	0,0	0,1	0,0	0,6	0,3	0,1	0,2	0,1

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
18	11,2	100,0	18,7	6,9	4,4	30,0	36,7	6,7
19	9,8	100,0	14,7	7,1	5,9	27,7	38,5	7,6
20	9,8	100,0	13,8	8,5	5,5	27,8	40,8	7,7
21	9,9	100,0	13,7	9,4	4,4	27,5	40,5	8,2
22	10,2	99,9	12,7	9,5	4,0	26,2	38,9	10,1
23	10,0	99,6	13,2	9,0	5,6	27,8	37,0	10,0
24	9,2	99,5	14,0	8,3	6,1	28,4	36,8	11,9

Tab. 9-25 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
18	0,2	3,3	5,6	1,6	0,2	0,0	0,9	0,0	0,5	12,3
19	0,1	3,5	6,3	1,9	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	13,5
20	0,0	3,2	5,9	1,5	0,3	0,0	0,8	0,0	0,2	11,9
21	0,0	3,4	6,0	1,1	0,1	0,0	1,0	0,0	0,6	12,3
22	0,0	3,6	6,1	1,8	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	13,3
23	0,0	3,7	6,3	1,8	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	13,6
24	0,0	3,6	5,9	1,6	0,3	0,0	0,8	0,0	0,5	12,7

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
18	3,8	1,2	0,0	0,0	0,1	1,9	1,8	1,1	2,7	1,9
19	4,5	1,3	0,0	0,0	0,0	1,5	1,4	0,8	2,0	1,2
20	4,1	1,3	0,0	0,1	0,0	1,3	1,4	0,8	1,7	1,2
21	4,3	1,3	0,1	0,2	0,0	1,1	1,3	0,7	1,5	1,1
22	3,7	1,7	0,3	0,4	0,0	1,2	1,0	0,7	1,5	1,0
23	4,4	1,3	0,4	0,5	0,0	1,1	1,1	0,6	1,4	0,9
24	4,0	0,8	0,4	0,6	0,0	1,1	1,0	0,5	1,3	0,8

Tab. 9-26 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 420 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
25	420	25	1	3,6	69,7	1,4	0,6	0,5	3,3	20,6
26	420	25	2	3,6	70,6	1,1	0,5	0,3	3,2	20,0
27	420	25	3	3,6	70,7	1,0	0,5	0,3	4,2	18,9
28	420	25	4	3,6	70,8	1,0	0,6	0,3	5,2	18,3
29	420	25	10	3,6	70,8	1,1	0,6	0,3	5,4	17,9
30	420	25	20	49,5	70,7	1,1	0,5	0,3	5,4	18,1
31	420	25	40	49,5	71,1	1,0	0,5	0,4	5,7	16,8

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
25	0,0	0,8	0,9	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,1
26	0,0	0,8	0,9	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,1
27	0,0	0,9	1,0	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,2
28	0,0	0,8	0,9	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,0
29	0,0	0,7	0,8	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	1,9
30	0,0	0,8	0,9	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,1
31	0,0	0,7	0,8	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	1,8

Tab. 9-26 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
25	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	0,5	0,3	0,4	0,4
26	0,7	0,2	0,0	0,1	0,0	0,5	0,4	0,2	0,2	0,2
27	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2
28	0,6	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2
29	0,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,3	0,2	0,2	0,2
30	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2
31	0,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
25	11,0	99,9	16,2	6,4	5,2	27,8	39,7	6,4
26	10,0	100,0	13,7	6,9	3,6	24,2	42,7	6,9
27	9,9	100,0	13,5	7,1	3,4	24,0	40,8	9,0
28	9,7	99,9	13,1	8,0	4,0	25,1	40,1	11,4
29	9,7	99,7	13,9	7,4	3,8	25,1	39,2	11,7
30	9,9	99,8	14,5	6,9	3,6	25,0	39,0	11,8
31	9,3	99,6	13,6	7,2	4,9	25,7	38,4	13,1

Tab. 9-26 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
25	0,0	3,1	5,4	1,3	0,2	0,0	0,9	0,0	0,5	11,4
26	0,0	3,3	5,7	1,8	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	12,7
27	0,0	3,8	6,4	1,9	0,3	0,0	0,8	0,0	0,6	13,6
28	0,0	3,7	5,6	1,4	0,3	0,0	0,5	0,0	0,2	11,6
29	0,0	3,1	5,1	1,9	0,1	0,0	1,0	0,0	0,6	11,9
30	0,0	3,4	5,6	1,4	0,1	0,0	0,7	0,0	0,6	11,7
31	0,0	3,1	5,6	1,3	0,3	0,0	1,1	0,0	0,2	11,5

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
25	3,5	1,2	0,3	0,0	0,0	1,8	1,9	1,2	2,6	2,2
26	4,7	1,6	0,4	0,5	0,0	1,0	1,6	0,9	1,4	1,5
27	4,2	1,1	0,4	0,3	0,0	1,2	1,6	0,9	1,4	1,5
28	3,9	1,2	0,0	0,1	0,0	1,4	1,6	1,0	1,4	1,3
29	4,5	1,2	0,0	0,0	0,0	1,4	1,4	0,9	1,3	1,5
30	4,5	1,3	0,4	0,2	0,0	1,1	1,1	0,7	1,3	1,3
31	4,7	0,7	0,0	0,0	0,0	1,2	1,4	0,8	1,3	1,3

Tab. 9-27 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 350 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
32	350	30	4	3,6	339,3	3,8	4,5	3,3	22,2	72,8
33	350	30	6	3,6	343,4	3,5	2,5	2,9	28,6	60,1
34	350	30	8	3,6	344,3	4,4	1,6	2,8	32,8	55,0
35	350	30	11	3,6	343,5	5,6	1,4	3,2	29,7	55,1
36	350	30	21	3,6	343,2	5,9	1,4	3,3	30,8	50,8
37	350	30	42	3,6	344,2	6,1	1,2	3,1	32,1	46,7
38	350	30	60	49,5	336,3	11,0	1,8	4,4	33,1	47,5
39	350	30	79	49,5	343,4	8,8	1,2	3,5	29,7	37,3

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
32	23,0	8,5	3,4	0,6	0,3	0,0	1,9	0,0	0,5	38,1
33	22,8	8,4	4,5	0,6	0,3	0,0	1,5	0,0	0,5	38,6
34	22,4	8,7	4,7	0,6	0,3	0,0	1,8	0,0	0,5	38,8
35	22,6	8,5	4,7	0,6	0,3	0,0	1,4	0,0	0,5	38,4
36	22,2	8,7	4,7	0,6	0,3	0,0	1,8	0,0	0,5	38,7
37	22,1	8,7	4,7	0,5	0,3	0,0	1,8	0,0	0,5	38,6
38	16,9	8,9	4,5	0,6	0,5	0,0	1,8	0,0	0,6	33,8
39	16,6	9,3	4,7	0,5	0,3	0,0	2,0	0,0	0,6	34,1

Tab. 9-27 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
32	1,9	1,1	0,4	0,4	0,1	5,8	2,4	0,4	2,1	0,5
33	1,5	0,6	0,4	0,4	0,2	5,8	2,0	0,4	1,7	0,4
34	1,5	0,8	0,3	0,4	0,1	5,2	1,5	0,4	1,2	0,3
35	2,0	1,1	0,4	0,4	0,1	4,7	1,4	0,3	1,2	0,3
36	1,3	1,1	0,4	0,4	0,1	5,2	1,4	0,5	1,4	0,2
37	1,2	1,0	0,4	0,3	0,0	5,3	1,3	0,4	1,3	0,2
38	2,0	1,3	0,5	0,5	0,0	5,9	1,6	0,5	1,6	0,5
39	1,5	1,0	0,4	0,4	0,0	5,0	1,3	0,2	1,0	0,4

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
32	11,4	99,9	8,7	10,4	7,5	26,6	27,9	8,5
33	10,3	100,0	9,0	6,4	7,5	22,9	25,4	12,1
34	10,1	100,0	11,5	4,2	7,3	23,0	23,8	14,2
35	10,3	99,9	14,4	3,7	8,2	26,3	23,4	12,6
36	10,3	100,0	14,9	3,4	8,3	26,6	21,4	13,0
37	10,1	100,0	15,9	3,2	7,9	27,0	20,1	13,9
38	12,1	99,7	23,7	3,8	9,5	37,0	17,0	11,9
39	10,3	99,6	22,4	3,0	8,8	34,2	15,8	12,6

Tab. 9-27 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
32	8,8	6,5	3,9	0,9	0,6	0,0	2,9	0,0	1,2	24,7
33	9,7	7,1	5,7	1,0	0,7	0,0	2,5	0,0	1,3	28,0
34	9,7	7,5	6,1	1,0	0,7	0,0	3,1	0,0	1,2	29,2
35	9,6	7,2	5,9	1,0	0,6	0,0	2,4	0,0	1,3	28,0
36	9,4	7,3	5,9	1,0	0,7	0,0	3,0	0,0	1,3	28,5
37	9,6	7,5	6,0	0,9	0,7	0,0	3,0	0,0	1,3	29,0
38	6,0	6,4	4,8	0,9	0,9	0,0	2,6	0,0	1,4	23,0
39	7,0	7,9	6,0	0,8	0,7	0,0	3,3	0,0	1,6	27,3

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
32	2,2	1,7	0,7	0,5	0,1	2,2	1,8	0,3	2,4	0,6
33	2,0	1,1	0,8	0,6	0,2	2,4	1,7	0,4	2,1	0,5
34	1,9	1,3	0,6	0,5	0,1	2,2	1,3	0,3	1,6	0,4
35	2,0	1,1	0,4	0,5	0,1	2,0	1,2	0,3	1,6	0,3
36	1,6	1,9	0,8	0,5	0,1	2,2	1,2	0,4	1,7	0,3
37	1,5	1,7	0,8	0,4	0,0	2,3	1,2	0,3	1,7	0,3
38	2,1	1,9	0,8	0,6	0,0	2,1	1,1	0,3	1,7	0,5
39	1,9	1,7	0,7	0,5	0,0	2,1	1,1	0,2	1,3	0,5

Tab. 9-28 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 380 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
40	380	30	3	3,6	282,9	3,1	3,7	2,7	16,4	53,8
41	380	30	6	3,6	281,2	3,7	2,6	3,0	25,1	52,2
42	380	30	8	3,6	282,0	4,2	1,7	2,8	26,3	50,7
43	380	30	10	3,6	282,1	5,2	1,3	3,1	26,8	51,0
44	380	30	22	3,6	281,9	5,7	1,3	3,3	26,0	48,8
45	380	30	39	3,6	283,0	6,4	1,3	3,1	25,9	46,1
46	380	30	60	49,5	282,4	7,9	1,0	3,0	24,9	44,7
47	380	30	75	49,5	281,4	9,0	1,1	3,5	26,1	38,4

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
40	19,1	7,0	2,9	0,5	0,3	0,0	1,5	0,0	0,4	31,6
41	16,3	7,2	2,8	0,5	0,3	0,0	1,5	0,0	0,4	29,0
42	17,5	7,3	2,8	0,5	0,3	0,0	1,6	0,0	0,4	30,4
43	16,0	7,8	2,9	0,5	0,3	0,0	1,7	0,0	0,4	29,6
44	15,8	7,5	2,7	0,5	0,2	0,0	1,5	0,0	0,4	28,6
45	15,3	7,4	2,7	0,4	0,3	0,0	1,5	0,0	0,5	28,1
46	14,6	7,9	2,8	0,5	0,3	0,0	1,7	0,0	0,4	28,2
47	12,9	8,0	2,9	0,4	0,3	0,0	1,8	0,0	0,4	26,7

Tab. 9-28 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
40	1,5	0,9	0,3	0,4	0,1	4,3	1,8	0,3	1,5	0,4
41	1,4	0,8	0,3	0,4	0,1	3,6	1,8	0,4	1,3	0,3
42	1,3	0,9	0,3	0,4	0,1	4,2	1,7	0,3	1,0	0,4
43	1,3	1,0	0,3	0,4	0,0	3,7	1,6	0,4	1,6	0,4
44	1,3	1,0	0,4	0,4	0,0	3,1	1,5	0,4	1,4	0,3
45	1,4	1,0	0,4	0,5	0,0	3,8	1,6	0,4	1,3	0,2
46	1,5	0,8	0,4	0,4	0,0	3,5	1,6	0,3	1,3	0,3
47	1,5	0,9	0,4	0,4	0,0	4,0	1,5	0,3	1,1	0,4

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
40	10,8	100,0	9,1	10,9	7,8	27,8	26,3	8,0
41	11,3	100,0	10,3	7,3	8,4	26,0	24,3	11,7
42	11,0	100,0	12,0	4,9	8,0	24,9	24,1	12,5
43	11,0	100,0	14,9	3,7	8,9	27,5	24,4	12,8
44	11,1	100,0	16,2	3,7	9,4	29,3	23,2	12,3
45	10,7	100,0	18,8	3,8	9,1	31,7	22,6	12,7
46	10,9	99,8	22,8	2,9	8,7	34,4	21,5	12,0
47	11,2	99,8	25,3	3,1	9,8	38,2	18,0	12,2

Tab. 9-28 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
40	9,3	6,8	4,3	1,0	0,7	0,0	2,9	0,0	1,1	26,1
41	7,6	6,7	3,9	0,9	0,7	0,0	2,8	0,0	1,0	23,6
42	8,3	7,0	4,0	1,0	0,7	0,0	3,0	0,0	1,0	25,0
43	7,6	7,4	4,2	1,0	0,7	0,0	3,2	0,0	1,0	25,1
44	7,5	7,1	3,8	0,9	0,5	0,0	2,8	0,0	0,9	23,5
45	7,5	7,3	4,0	0,8	0,7	0,0	2,9	0,0	1,2	24,4
46	7,0	7,6	4,0	1,0	0,7	0,0	3,3	0,0	1,0	24,6
47	6,0	7,5	4,1	0,7	0,7	0,0	3,4	0,0	0,9	23,3

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
40	2,3	1,8	0,7	0,5	0,1	2,1	1,8	0,3	2,2	0,6
41	2,0	1,5	0,7	0,6	0,1	1,7	1,7	0,4	1,8	0,4
42	1,9	1,7	0,7	0,6	0,1	2,0	1,6	0,3	1,4	0,6
43	1,9	1,9	0,7	0,6	0,0	1,8	1,5	0,4	2,3	0,6
44	1,9	1,9	0,9	0,6	0,0	1,5	1,4	0,4	2,0	0,4
45	2,1	2,0	1,0	0,7	0,0	1,9	1,6	0,4	1,9	0,3
46	2,2	1,5	1,0	0,6	0,0	1,7	1,5	0,3	1,9	0,4
47	2,1	1,7	0,9	0,6	0,0	1,9	1,4	0,3	1,5	0,6

Tab. 9-29 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 400 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
48	400	30	2	3,6	188,9	4,5	1,7	1,0	9,6	52,5
49	400	30	4	3,6	191,8	3,1	1,5	1,2	9,5	47,9
50	400	30	7	3,6	191,9	2,9	1,8	1,2	9,6	51,1
51	400	30	9	3,6	191,7	2,9	2,0	0,9	10,3	51,2
52	400	30	13	3,6	191,1	2,9	2,1	0,9	13,1	50,4
53	400	30	40	49,5	194,9	2,7	0,7	1,4	12,3	33,1
54	400	30	61	49,5	196,4	2,6	0,6	1,2	11,1	31,5

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
48	0,2	2,4	2,7	0,6	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	6,4
49	0,1	2,1	2,6	0,6	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	5,9
50	0,0	2,0	2,5	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,0	5,4
51	0,0	2,1	2,5	0,4	0,0	0,0	0,3	0,0	0,1	5,4
52	0,0	2,4	2,6	0,6	0,1	0,0	0,3	0,0	0,1	6,1
53	0,0	2,9	2,7	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	6,7
54	0,0	2,5	2,3	0,5	0,1	0,0	0,3	0,0	0,2	5,8

Tab. 9-29 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
48	1,8	0,4	0,0	0,0	0,1	2,7	1,3	0,6	1,3	0,9
49	1,9	0,4	0,0	0,0	0,0	1,9	0,9	0,5	1,0	0,6
50	1,7	0,4	0,0	0,0	0,0	1,6	0,9	0,5	0,7	0,5
51	1,8	0,4	0,0	0,1	0,0	1,4	0,8	0,4	0,6	0,4
52	1,6	0,5	0,1	0,2	0,0	1,6	0,7	0,4	0,6	0,4
53	1,5	0,4	0,1	0,2	0,0	1,4	0,6	0,4	0,6	0,4
54	1,4	0,4	0,1	0,2	0,0	1,4	0,5	0,3	0,5	0,3

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
48	11,2	100,0	18,9	7,0	4,4	30,3	36,8	6,7
49	9,8	99,8	14,6	7,0	5,8	27,4	38,2	7,6
50	9,8	99,9	13,8	8,5	5,5	27,8	40,8	7,7
51	9,9	100,0	13,7	9,4	4,4	27,5	40,5	8,2
52	10,2	100,0	12,7	9,4	4,0	26,1	38,9	10,1
53	8,4	99,2	15,2	4,1	8,1	27,4	30,9	11,5
54	7,7	99,2	15,6	3,8	7,6	27,0	32,2	11,3

Tab. 9-29 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
48	0,2	3,3	5,6	1,6	0,2	0,0	0,9	0,0	0,5	12,3
49	0,0	3,4	6,2	1,9	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	13,4
50	0,0	3,2	5,9	1,5	0,3	0,0	0,8	0,0	0,2	11,9
51	0,0	3,4	6,0	1,1	0,1	0,0	1,0	0,0	0,6	12,2
52	0,0	3,6	6,1	1,8	0,3	0,0	1,0	0,0	0,6	13,4
53	0,0	5,3	7,6	1,8	0,4	0,0	1,3	0,0	1,1	17,4
54	0,0	5,0	7,0	1,9	0,4	0,0	1,3	0,0	1,1	16,7

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
48	3,8	1,2	0,0	0,0	0,1	1,9	1,8	0,9	2,7	1,9
49	4,5	1,3	0,0	0,0	0,0	1,5	1,5	0,8	2,5	1,5
50	4,1	1,3	0,0	0,1	0,0	1,3	1,4	0,8	1,7	1,2
51	4,3	1,3	0,1	0,2	0,0	1,1	1,3	0,7	1,5	1,1
52	3,7	1,7	0,3	0,4	0,0	1,2	1,0	0,7	1,5	1,0
53	4,3	1,6	0,5	0,6	0,0	1,3	1,1	0,7	1,6	1,1
54	4,3	1,7	0,5	0,6	0,0	1,4	1,1	0,6	1,4	1,1

Tab. 9-30 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 420 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
55	420	30	1	3,6	107,6	2,5	0,9	0,6	5,2	28,5
56	420	30	3	3,6	108,2	2,4	0,9	0,6	5,1	27,3
57	420	30	5	3,6	108,6	2,3	0,8	0,6	5,9	25,3
58	420	30	10	3,6	108,6	2,3	0,7	0,5	6,8	24,9
59	420	30	22	49,5	108,7	2,4	0,8	0,7	6,9	22,1
60	420	30	36	49,5	109,3	2,3	0,9	0,5	7,8	21,9

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
55	0,1	1,3	1,5	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	3,5
56	0,0	1,2	1,5	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	3,3
57	0,0	1,2	1,5	0,3	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	3,3
58	0,0	1,3	1,7	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	3,4
59	0,0	1,4	1,5	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	3,4
60	0,0	1,2	1,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,9

Tab. 9-30 *Fortsetzung*

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
55	1,0	0,2	0,0	0,0	0,0	1,4	0,7	0,3	0,7	0,5
56	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	1,3	0,7	0,3	0,5	0,4
57	0,7	0,2	0,0	0,1	0,0	1,1	0,7	0,3	0,5	0,3
58	0,8	0,1	0,0	0,1	0,0	1,0	0,6	0,3	0,4	0,3
59	0,8	0,1	0,0	0,1	0,0	1,1	0,6	0,2	0,4	0,3
60	0,7	0,2	0,0	0,1	0,0	1,0	0,5	0,2	0,4	0,3

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
55	10,9	100,0	18,9	6,8	4,5	30,3	36,0	6,6
56	10,4	100,0	19,0	7,1	4,8	31,0	36,1	6,7
57	10,1	99,9	18,9	6,6	4,9	30,3	34,6	8,1
58	10,1	100,0	18,9	5,7	4,1	28,7	34,0	9,3
59	10,0	100,0	19,8	6,6	5,8	32,2	30,4	9,5
60	9,5	99,8	20,0	7,8	4,3	32,2	31,7	11,3

Tab. 9-30 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
55	0,1	3,3	5,7	1,5	0,0	0,0	1,0	0,0	0,8	12,4
56	0,0	3,2	6,0	1,6	0,0	0,0	1,1	0,0	0,8	12,6
57	0,0	3,3	6,1	1,6	0,0	0,0	1,1	0,0	0,8	13,0
58	0,0	3,6	7,0	1,1	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	12,7
59	0,0	3,9	6,2	1,1	0,0	0,0	1,1	0,0	0,8	13,1
60	0,0	3,5	5,7	1,2	0,0	0,0	0,6	0,0	0,9	11,7

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
55	3,8	1,0	0,0	0,0	0,0	1,8	1,8	0,8	2,7	1,9
56	3,2	1,1	0,0	0,0	0,0	1,7	1,9	0,8	2,0	1,6
57	2,9	1,1	0,0	0,4	0,0	1,5	1,9	0,8	2,0	1,2
58	3,3	0,5	0,0	0,4	0,0	1,4	1,6	0,8	1,6	1,2
59	3,3	0,6	0,0	0,4	0,0	1,5	1,7	0,6	1,7	1,2
60	3,0	1,2	0,0	0,4	0,0	1,4	1,4	0,6	1,7	1,3

Tab. 9-31 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 400 °C und 25 MPa unter dem Einfluss von Kupfer.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
61	400	25	0,6	3	89,4	1,3	0,8	0,5	4,5	22,7
62	400	25	1	3	89,3	1,2	0,8	0,5	4,6	23,1
63	400	25	2	3	89,3	1,4	0,8	0,7	4,5	23,4
64	400	25	3	3	89,1	1,3	0,9	0,6	4,8	22,9

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
61	0,2	1,0	1,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,7
62	0,1	1,1	1,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,9
63	0,1	1,0	1,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,5
64	0,0	1,1	1,3	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,7

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
61	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,9	0,4	0,4	0,6	0,2
62	0,8	0,1	0,0	0,0	0,0	0,9	0,4	0,3	0,6	0,3
63	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	0,8	0,3	0,3	0,3	0,2
64	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	0,8	0,3	0,2	0,5	0,1

Tab. 9-31 *Fortsetzung*

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
61	9,7	100,0	13,5	8,3	5,2	27,1	39,4	7,8
62	9,8	100,0	12,4	8,2	5,2	25,8	39,7	7,9
63	9,8	99,9	14,4	8,2	7,2	29,9	40,2	7,7
64	10,0	100,0	13,1	9,1	6,1	28,3	38,6	8,1

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
61	0,3	3,5	5,7	1,4	0,0	0,0	0,7	0,0	1,0	12,7
62	0,2	3,8	6,7	1,4	0,0	0,0	0,7	0,0	1,0	13,7
63	0,2	3,4	5,2	2,1	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	11,5
64	0,0	3,7	6,6	1,3	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	12,3

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
61	4,2	1,4	0,0	0,0	0,0	1,6	1,4	1,4	3,1	1,0
62	4,1	0,7	0,0	0,0	0,0	1,5	1,4	1,0	3,1	1,5
63	4,1	1,4	0,0	0,0	0,0	1,4	1,0	1,0	1,5	1,0
64	4,5	1,3	0,0	0,5	0,0	1,3	1,0	0,7	2,5	0,5

Tab. 9-32 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 400 °C und 25 MPa unter dem Einfluss von Silber.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
65	400	25	0,6	3	88,5	1,1	0,8	0,6	15,7	16,5
66	400	25	1	3	88,2	1,2	0,8	0,5	16,9	17,3
67	400	25	2	3	87,5	1,2	0,7	0,7	23,4	14,8
68	400	25	3	3	87,6	1,0	0,7	0,6	27,0	11,9

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
65	1,0	1,0	1,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	3,4
66	0,9	1,0	1,1	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	3,3
67	0,8	0,9	1,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	3,2
68	0,9	1,0	1,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	3,5

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
65	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	1,5	0,4	0,4	0,7	0,3
66	0,8	0,2	0,0	0,1	0,0	1,4	0,4	0,3	0,6	0,4
67	0,7	0,1	0,0	0,1	0,0	1,4	0,4	0,3	0,6	0,2
68	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	1,4	0,4	0,1	0,7	0,1

Tab. 9-32 *Fortsetzung*

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
65	10,6	100,0	10,5	7,6	5,7	23,8	26,2	24,9
66	10,9	100,0	11,1	7,4	4,6	23,1	26,7	26,1
67	11,6	100,0	10,4	6,1	6,1	22,6	21,4	33,9
68	11,5	100,0	8,8	6,1	5,3	20,2	17,4	39,5

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
65	1,6	3,2	5,2	1,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	11,9
66	1,4	3,1	5,1	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,9	11,7
67	1,2	2,6	5,2	1,2	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	10,7
68	1,3	2,9	5,3	1,8	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	11,8

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
65	3,8	1,3	0,0	0,0	0,0	2,4	1,3	1,3	3,3	1,4
66	3,7	1,2	0,0	0,5	0,0	2,2	1,2	0,9	2,8	1,9
67	3,0	0,6	0,0	0,4	0,0	2,0	1,2	0,9	2,6	0,9
68	3,9	1,2	0,0	0,4	0,0	2,0	1,2	0,3	3,1	0,4

Tab. 9-33 Ergebnisse der Oxidation von Cyclohexan bei 400 °C und 25 MPa unter dem Einfluss von Platin.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{Cyclohexan}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexen}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Cyclohexanon}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
69	400	25	0,6	3	87,6	1,1	0,8	0,7	18,8	17,4
70	400	25	1	3	87,6	1,1	0,7	0,5	19,8	18,3
71	400	25	2	3	87,2	0,9	0,7	0,6	26,1	15,0
72	400	25	3	3	86,7	0,9	0,9	0,6	29,8	12,5

Versuch	$c_{Ameisensäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Essigsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Propionsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Buttersäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Valeriansäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Capronsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Bernsteinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Glutarsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Adipinsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Gesamtsäure}$ / mmol L^{-1}
69	0,1	1,0	1,1	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,5
70	0,0	1,1	1,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,7
71	0,0	1,1	1,2	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,8
72	0,0	1,1	1,3	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	2,9

Versuch	$c_{1\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{1\text{-}Pentanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{2\text{-}Propanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{Formaldehyd}$ / mmol L^{-1}	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Ethan} / mmol L^{-1}	c_{Ethen} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}
69	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	2,0	0,4	0,4	0,7	0,3
70	0,8	0,2	0,0	0,0	0,0	1,4	0,3	0,3	0,6	0,3
71	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	1,3	0,3	0,3	0,6	0,2
72	0,9	0,2	0,0	0,1	0,0	1,4	0,3	0,3	0,7	0,1

Tab. 9-33 *Fortsetzung*

Versuch	$U_{Cyclohexan}$ / %	U_{O2} / %	$S_{Cyclohexen}$ / %	$S_{Cyclohexanol}$ / %	$S_{Cyclohexanon}$ / %	S_{EnOlOn} / %	S_{CO} / %	S_{CO2} / %
69	11,5	100,0	10,0	7,3	5,7	23,0	25,4	27,4
70	11,5	100,0	9,9	6,4	4,2	20,5	26,8	28,9
71	11,9	100,0	7,4	5,9	4,9	18,2	21,1	36,9
72	12,4	100,0	7,4	7,3	5,0	19,7	16,9	40,4

Versuch	$S_{Ameisensäure}$ / %	$S_{Essigsäure}$ / %	$S_{Propionsäure}$ / %	$S_{Buttersäure}$ / %	$S_{Valeriansäure}$ / %	$S_{Capronsäure}$ / %	$S_{Bernsteinsäure}$ / %	$S_{Glutarsäure}$ / %	$S_{Adipinsäure}$ / %	$S_{Gesamtsäure}$ / %
69	0,2	2,9	4,7	1,2	0,2	0,0	0,7	0,0	0,5	10,4
70	0,0	3,1	5,1	1,4	0,2	0,0	0,8	0,0	0,5	11,1
71	0,0	3,1	5,2	1,5	0,2	0,0	0,8	0,0	0,5	11,4
72	0,0	3,1	5,3	1,5	0,2	0,0	0,8	0,0	0,3	11,1

Versuch	$S_{1\text{-}Propanol}$ / %	$S_{1\text{-}Butanol}$ / %	$S_{1\text{-}Pentanol}$ / %	$S_{2\text{-}Propanol}$ / %	$S_{Formaldehyd}$ / %	S_{Methan} / %	S_{Ethan} / %	S_{Ethen} / %	S_{Propan} / %	S_{Propen} / %
69	2,9	1,0	0,3	0,0	0,0	2,9	1,3	1,0	3,1	1,5
70	3,3	1,1	0,3	0,0	0,0	2,0	1,0	0,9	2,8	1,3
71	3,7	1,1	0,3	0,4	0,0	1,9	0,9	0,8	2,5	0,9
72	3,5	1,1	0,3	0,3	0,0	2,0	0,8	0,8	2,8	0,4

9.5 *Tabellen zur Dehydratisierung von* tert-*Butanol*

Tab. 9-34 Ergebnisse der Dehydratisierung von *tert*-Butanol bei 350 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	U / %
350	25	0		422,1	0,0	0,0
350	25	3	3,6	76,0	367,4	82,0
350	25	5	3,6	67,5	373,5	84,0
350	25	8	3,6	68,4	372,9	83,8
350	25	11	3,6	67,5	373,5	84,0
350	25	20	3,6	66,7	374,1	84,2
350	25	29	49,5	66,7	374,1	84,2
350	25	42	49,5	66,7	374,1	84,2
350	25	50	49,5	67,5	373,5	84,0
350	25	60	49,5	66,7	374,1	84,2
350	25	68	49,5	66,7	374,1	84,2
350	25	80	49,5	67,5	373,5	84,0

Tab. 9-35 Ergebnisse der Dehydratisierung von *tert*-Butanol bei 380 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	U / %
380	25	0		303,6	0,0	0,0
380	25	3	3,6	83,2	220,4	72,6
380	25	5	3,6	86,2	217,4	71,6
380	25	8	3,6	55,3	248,3	81,8
380	25	10	3,6	43,7	259,9	85,6
380	25	19	3,6	27,3	276,3	91,0
380	25	31	49,5	23,1	280,5	92,4
380	25	40	49,5	21,9	281,7	92,8
380	25	51	49,5	20,6	282,9	93,2
380	25	60	49,5	21,9	281,7	92,8
380	25	70	49,5	21,3	282,3	93,0
380	25	81	49,5	23,7	279,9	92,2

Tab. 9-36 Ergebnisse der Dehydratisierung von *tert*-Butanol bei 400 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	U / %
400	25	0		112,4	0,0	0,0
400	25	1	3,6	100,3	12,1	10,8
400	25	3	3,6	55,8	56,7	50,4
400	25	5	3,6	55,3	57,1	50,8
400	25	8	3,6	54,6	57,8	51,4
400	25	11	3,6	43,8	68,6	61,0
400	25	15	49,5	19,1	93,3	83,0
400	25	20	49,5	13,3	99,1	88,2
400	25	40	49,5	12,8	99,6	88,6
400	25	60	49,5	12,6	99,8	88,8
400	25	70	49,5	12,4	100,0	89,0
400	25	78	49,5	12,8	99,6	88,6

Tab. 9-37 Ergebnisse der Dehydratisierung von *tert*-Butanol bei 420 °C und 25 MPa.

T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	U / %
420	25	0		89,0	0,0	0,0
420	25	1	3,6	53,9	35,1	39,4
420	25	2	3,6	46,8	42,2	47,4
420	25	3	3,6	48,2	40,8	45,8
420	25	4	3,6	44,7	44,3	49,8
420	25	8	3,6	17,8	71,2	80,0
420	25	11	49,5	10,7	78,3	88,0
420	25	15	49,5	10,1	78,9	88,6
420	25	22	49,5	10,0	79,0	88,8
420	25	31	49,5	8,7	80,3	90,2
420	25	41	49,5	8,5	80,5	90,4
420	25	49	49,5	8,5	80,5	90,4
420	25	60	49,5	8,5	80,5	90,4

9.6 Tabellen zur Partialoxidation von tert-*Butanol bzw.* i-*Buten*

Tab. 9-38 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 350 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
1	350	25	3	3,6	58,3	188,8	66,4	4,7	26,0	45,0
2	350	25	5	3,6	59,5	189,3	69,3	4,8	26,5	47,1
3	350	25	10	3,6	57,2	190,0	70,7	4,9	27,4	46,0
4	350	25	19	3,6	56,1	192,3	74,6	5,2	27,3	47,5
5	350	25	30	49,5	56,2	193,1	69,9	4,6	26,9	47,8
6	350	25	40	49,5	55,0	193,0	70,3	4,3	27,8	46,8
7	350	25	48	49,5	52,3	195,8	72,6	5,0	27,0	46,9
8	350	25	71	49,5	50,4	196,4	70,9	5,1	27,3	47,2
9	350	25	80	49,5	50,2	197,2	71,8	4,9	27,4	47,5

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
1	5,7	1,9	1,2	0,0	86,2	48,1	18,3	37,9
2	5,7	2,3	1,5	0,0	85,9	47,8	19,1	40,0
3	5,6	1,8	1,5	0,0	86,4	47,9	19,4	40,4
4	5,5	2,6	1,6	0,0	86,7	47,5	20,4	42,9
5	5,2	2,9	1,6	0,0	86,7	47,2	19,1	40,5
6	5,0	3,6	1,5	0,0	87,0	47,4	19,2	40,4
7	4,5	3,1	1,8	0,0	87,6	47,1	19,6	41,7
8	4,2	3,4	1,9	0,0	88,1	47,2	19,1	40,4
9	4,6	3,7	1,8	0,0	88,1	47,0	19,3	41,1

Tab. 9-38 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
1	1,3	2,7	1,8	3,7	3,1
2	1,3	2,8	1,8	3,8	3,2
3	1,3	2,8	1,9	3,9	3,2
4	1,4	3,0	1,9	3,9	3,2
5	1,3	2,7	1,8	3,9	3,3
6	1,2	2,5	1,9	4,0	3,2
7	1,4	2,9	1,8	3,9	3,2
8	1,4	2,9	1,8	3,9	3,2
9	1,3	2,8	1,8	3,9	3,2

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
1	6,4	0,4	0,8	0,4	0,8
2	6,8	0,4	0,8	0,5	1,0
3	6,6	0,4	0,8	0,4	0,8
4	6,8	0,4	0,8	0,5	1,1
5	6,9	0,4	0,8	0,6	1,3
6	6,7	0,3	0,7	0,7	1,6
7	6,7	0,3	0,6	0,6	1,3
8	6,7	0,3	0,6	0,7	1,5
9	6,8	0,3	0,7	0,7	1,6

Tab. 9-38 *Fortsetzung*

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
1	0,2	0,5	0,0	0,0	51,9
2	0,3	0,6	0,0	0,0	52,2
3	0,3	0,6	0,0	0,0	52,1
4	0,3	0,7	0,0	0,0	52,5
5	0,3	0,7	0,0	0,0	52,8
6	0,3	0,6	0,0	0,0	52,6
7	0,4	0,8	0,0	0,0	52,9
8	0,4	0,8	0,0	0,0	52,8
9	0,4	0,8	0,0	0,0	53,0

Tab. 9-39 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 380 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
10	380	25	3	3,6	83,4	118,5	47,5	1,4	19,6	39,9
11	380	25	5	3,6	68,6	123,2	44,4	1,4	19,6	41,2
12	380	25	8	3,6	61,3	127,2	45,4	1,7	19,5	40,2
13	380	25	10	3,6	46,0	128,0	44,3	1,5	19,9	40,5
14	380	25	20	3,6	41,9	139,7	48,5	1,9	20,1	36,1
15	380	25	30	49,5	39,1	143,1	54,2	2,6	19,6	37,2
16	380	25	40	49,5	37,6	143,3	51,1	2,2	19,9	36,9
17	380	25	51	49,5	36,9	142,2	51,0	1,9	20,3	37,8
18	380	25	60	49,5	35,9	142,6	52,9	1,7	19,9	37,0
19	380	25	70	49,5	36,0	143,9	52,0	1,6	19,8	37,4
20	380	25	80	49,5	37,5	141,3	51,8	1,4	19,5	37,9

Tab. 9-39 *Fortsetzung*

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
10	4,7	1,0	1,7	0,0	72,5	46,2	21,6	46,7
11	4,4	1,4	1,8	0,0	77,4	47,6	18,9	39,7
12	4,4	1,5	1,8	0,0	79,8	47,5	18,7	39,4
13	4,3	1,5	1,8	0,0	84,8	50,3	17,2	34,2
14	3,5	1,8	1,8	0,0	86,2	46,6	18,5	39,8
15	3,6	1,8	1,9	0,0	87,1	45,9	20,5	44,7
16	3,5	1,9	1,9	0,0	87,6	46,1	19,2	41,6
17	3,4	1,9	1,9	0,0	87,8	46,7	19,1	41,0
18	3,3	1,9	1,9	0,0	88,2	46,7	19,8	42,3
19	3,5	1,8	2,1	0,0	88,1	46,2	19,4	42,0
20	3,1	1,9	2,0	0,0	87,6	46,9	19,5	41,5

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
10	0,6	1,4	2,2	4,8	4,5
11	0,6	1,3	2,1	4,4	4,4
12	0,7	1,5	2,0	4,2	4,1
13	0,6	1,2	1,9	3,8	3,9
14	0,7	1,6	1,9	4,1	3,4
15	1,0	2,2	1,9	4,0	3,5
16	0,8	1,8	1,9	4,1	3,5
17	0,7	1,5	1,9	4,1	3,5
18	0,6	1,4	1,9	4,0	3,5
19	0,6	1,3	1,8	4,0	3,5
20	0,5	1,1	1,8	3,9	3,6

Tab. 9-39 *Fortsetzung*

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
10	9,8	0,5	1,2	0,3	0,7
11	9,2	0,5	1,0	0,4	0,9
12	8,7	0,5	1,0	0,5	1,0
13	7,8	0,4	0,8	0,4	0,9
14	7,4	0,3	0,7	0,5	1,1
15	7,7	0,3	0,7	0,5	1,1
16	7,5	0,3	0,7	0,5	1,2
17	7,6	0,3	0,7	0,5	1,1
18	7,4	0,3	0,7	0,5	1,1
19	7,6	0,3	0,7	0,5	1,1
20	7,6	0,3	0,6	0,5	1,1

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
10	0,6	1,3	0,0	0,0	53,8
11	0,6	1,2	0,0	0,0	52,4
12	0,6	1,2	0,0	0,0	52,5
13	0,5	1,0	0,0	0,0	49,7
14	0,5	1,1	0,0	0,0	53,4
15	0,5	1,2	0,0	0,0	54,1
16	0,5	1,2	0,0	0,0	53,9
17	0,5	1,1	0,0	0,0	53,3
18	0,5	1,1	0,0	0,0	53,3
19	0,6	1,3	0,0	0,0	53,8
20	0,6	1,2	0,0	0,0	53,1

Tab. 9-40 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 400 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
21	400	25	1	3,6	66,6	26,6	12,2	0,0	4,0	8,8
22	400	25	3	3,6	55,7	28,4	19,0	0,0	7,5	17,2
23	400	25	5	3,6	55,3	29,8	19,5	0,0	8,7	19,6
24	400	25	8	3,6	54,6	32,8	18,9	0,0	9,3	19,6
25	400	25	11	3,6	43,9	37,7	18,5	0,2	9,6	16,9
26	400	25	15	49,5	23,8	47,6	24,5	0,6	10,3	26,4
27	400	25	20	49,5	13,7	54,3	26,8	0,6	10,8	30,9
28	400	25	30	49,5	10,9	54,1	28,5	0,4	9,9	29,1
29	400	25	40	49,5	14,7	53,3	26,7	0,4	10,9	31,7
30	400	25	60	49,5	10,6	55,1	29,1	0,5	10,6	32,6

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
21	0,0	0,0	0,0	0,0	40,7	41,9	26,7	63,8
22	0,0	0,0	0,0	0,0	50,5	49,9	33,5	67,0
23	1,4	0,0	0,0	0,0	50,8	47,8	34,1	71,3
24	2,3	0,0	0,2	0,0	51,4	43,3	32,6	75,3
25	1,9	0,3	0,4	0,0	60,9	45,0	27,0	60,0
26	2,0	0,3	0,3	0,0	78,8	46,3	27,7	59,8
27	2,1	0,3	0,4	0,0	87,8	45,0	27,2	60,4
28	1,6	0,4	0,4	0,0	90,3	46,7	28,1	60,1
29	1,5	0,4	0,3	0,0	86,9	45,4	27,3	60,1
30	1,6	0,4	0,5	0,0	90,6	45,9	28,6	62,3

Tab. 9-40 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
21	0,0	0,0	2,2	5,2	4,8
22	0,0	0,0	3,3	6,6	7,6
23	0,0	0,0	3,8	8,0	8,6
24	0,0	0,0	4,0	9,3	8,5
25	0,3	0,6	3,5	7,8	6,2
26	0,7	1,5	2,9	6,3	7,4
27	0,6	1,3	2,7	6,1	7,8
28	0,4	0,8	2,4	5,2	7,2
29	0,4	0,9	2,8	6,1	8,1
30	0,5	1,1	2,6	5,7	8,0

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
21	11,5	0,0	0,0	0,0	0,0
22	15,2	0,0	0,0	0,0	0,0
23	18,0	0,6	1,3	0,0	0,0
24	19,5	1,0	2,3	0,0	0,0
25	13,7	0,7	1,5	0,3	0,7
26	16,1	0,6	1,2	0,3	0,5
27	17,4	0,5	1,2	0,2	0,5
28	15,3	0,4	0,8	0,3	0,6
29	17,8	0,4	0,8	0,3	0,7
30	17,5	0,4	0,9	0,3	0,6

Tab. 9-40 *Fortsetzung*

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
21	0,0	0,0	0,0	0,0	58,1
22	0,0	0,0	0,0	0,0	50,1
23	0,0	0,0	0,0	0,0	52,2
24	0,3	0,7	0,0	0,0	56,7
25	0,5	1,1	0,0	0,0	55,0
26	0,3	0,5	0,0	0,0	53,7
27	0,3	0,7	0,0	0,0	55,0
28	0,3	0,6	0,0	0,0	53,3
29	0,2	0,5	0,0	0,0	54,6
30	0,4	0,8	0,0	0,0	54,1

Tab. 9-41 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 420 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
31	420	25	1	3,6	53,5	18,6	12,3	0,0	3,6	9,8
32	420	25	2	3,6	46,8	19,5	16,6	0,0	5,6	15,3
33	420	25	3	3,6	48,3	19,0	16,2	0,0	6,5	17,0
34	420	25	4	3,6	46,1	18,5	14,9	0,0	7,1	17,0
35	420	25	9	3,6	16,8	32,7	26,8	0,1	12,0	24,8
36	420	25	20	49,5	10,3	35,6	28,3	0,3	12,9	27,9
37	420	25	40	49,5	9,1	36,8	29,1	0,3	13,4	29,4
38	420	25	61	49,5	8,1	36,1	29,4	0,3	13,1	29,8

Tab. 9-41 *Fortsetzung*

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
31	0,0	0,0	0,0	0,0	39,9	47,5	34,7	72,9
32	0,0	0,0	0,0	0,0	47,5	53,9	39,3	72,8
33	1,5	0,0	0,0	0,0	45,8	53,2	39,7	74,5
34	2,1	0,0	0,0	0,0	48,2	56,8	34,6	61,0
35	2,3	0,2	0,1	0,0	81,1	54,7	37,1	67,8
36	1,9	0,2	0,1	0,0	88,4	54,8	36,0	65,7
37	1,6	0,2	0,2	0,0	89,8	53,9	36,4	67,5
38	1,3	0,3	0,2	0,0	90,9	55,4	36,3	65,6

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
31	0,0	0,0	2,5	5,3	6,9
32	0,0	0,0	3,3	6,1	9,1
33	0,0	0,0	4,0	7,4	10,4
34	0,0	0,0	4,1	7,3	9,9
35	0,1	0,3	4,2	7,6	8,6
36	0,4	0,7	4,1	7,5	8,9
37	0,4	0,7	4,2	7,8	9,2
38	0,4	0,7	4,0	7,3	9,2

Tab. 9-41 *Fortsetzung*

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
31	14,5	0,0	0,0	0,0	0,0
32	16,8	0,0	0,0	0,0	0,0
33	19,6	0,9	1,8	0,0	0,0
34	17,5	1,2	2,2	0,0	0,0
35	15,7	0,8	1,5	0,2	0,4
36	16,2	0,6	1,1	0,2	0,3
37	17,1	0,5	0,9	0,2	0,3
38	16,6	0,4	0,7	0,3	0,5

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
31	0,0	0,0	0,0	0,0	52,5
32	0,0	0,0	0,0	0,0	46,1
33	0,0	0,0	0,0	0,0	46,8
34	0,0	0,0	0,0	0,0	43,2
35	0,1	0,2	0,0	0,0	45,3
36	0,1	0,2	0,0	0,0	45,2
37	0,2	0,3	0,0	0,0	46,1
38	0,2	0,3	0,0	0,0	44,6

Tab. 9-42 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 380 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
39	380	30	3	3,6	102,6	142,2	57,0	1,7	23,5	47,9
40	380	30	5	3,6	81,2	147,8	53,3	1,7	23,5	49,4
41	380	30	8	3,6	72,4	152,6	54,5	2,0	23,4	48,2
42	380	30	10	3,6	58,1	153,6	53,2	1,8	23,9	48,6
43	380	30	19	3,6	52,0	167,6	58,2	2,3	24,1	43,3
44	380	30	30	49,5	49,6	171,7	65,1	2,6	23,6	44,6
45	380	30	43	49,5	39,0	172,0	61,3	2,6	23,9	44,3
46	380	30	50	49,5	37,3	170,6	61,2	2,3	24,4	45,4
47	380	30	60	49,5	40,1	171,1	63,5	2,0	23,9	44,4
48	380	30	70	49,5	40,5	172,7	62,4	1,9	23,8	44,9
49	380	30	80	49,5	39,3	169,6	62,2	1,7	23,4	45,5

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
39	5,6	1,2	2,0	0,0	71,5	44,8	22,1	49,4
40	5,3	1,7	2,2	0,0	77,5	47,0	19,1	40,6
41	5,3	1,8	2,2	0,0	79,9	47,0	18,9	40,3
42	5,2	1,8	2,2	0,0	83,9	49,2	17,6	35,8
43	4,2	2,2	2,2	0,0	85,6	45,6	18,9	41,4
44	4,3	2,2	2,3	0,0	86,2	44,7	20,9	46,8
45	4,2	2,3	2,3	0,0	89,2	46,5	19,1	41,1
46	4,1	2,3	2,3	0,0	89,6	47,2	19,0	40,2
47	4,0	2,3	2,3	0,0	88,9	46,5	19,8	42,6
48	4,2	2,2	2,5	0,0	88,8	46,0	19,5	42,4
49	3,7	2,3	2,4	0,0	89,1	47,2	19,4	41,1

Tab. 9-42 *Fortsetzung*

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
39	0,7	1,5	2,3	5,1	4,6
40	0,6	1,3	2,1	4,5	4,4
41	0,7	1,5	2,0	4,3	4,2
42	0,6	1,2	2,0	4,0	4,0
43	0,7	1,6	2,0	4,3	3,5
44	0,8	1,9	1,9	4,2	3,6
45	0,8	1,8	1,9	4,0	3,4
46	0,7	1,5	1,9	4,0	3,5
47	0,6	1,4	1,9	4,0	3,5
48	0,6	1,3	1,9	4,0	3,5
49	0,5	1,1	1,8	3,9	3,5

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
39	10,4	0,5	1,2	0,3	0,8
40	9,4	0,5	1,0	0,5	1,0
41	8,9	0,5	1,0	0,5	1,0
42	8,2	0,4	0,9	0,4	0,9
43	7,7	0,3	0,7	0,5	1,2
44	8,0	0,3	0,8	0,5	1,2
45	7,4	0,3	0,7	0,5	1,1
46	7,4	0,3	0,7	0,5	1,1
47	7,5	0,3	0,7	0,5	1,1
48	7,6	0,3	0,7	0,5	1,1
49	7,5	0,3	0,6	0,5	1,1

Tab. 9-42 *Fortsetzung*

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
39	0,6	1,3	0,0	0,0	55,2
40	0,6	1,2	0,0	0,0	53,0
41	0,6	1,2	0,0	0,0	53,0
42	0,5	1,1	0,0	0,0	50,8
43	0,5	1,2	0,0	0,0	54,4
44	0,6	1,2	0,0	0,0	55,3
45	0,5	1,1	0,0	0,0	53,5
46	0,5	1,1	0,0	0,0	52,8
47	0,5	1,1	0,0	0,0	53,5
48	0,6	1,3	0,0	0,0	54,0
49	0,6	1,2	0,0	0,0	52,8

Tab. 9-43 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 380 °C und 35 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
50	380	35	3	3,6	117,3	143,3	62,7	1,8	25,9	52,7
51	380	35	5	3,6	92,8	157,6	58,6	1,8	25,9	54,4
52	380	35	8	3,6	82,7	162,9	59,9	2,2	25,7	53,1
53	380	35	20	3,6	59,4	179,4	64,0	2,5	26,5	47,7
54	380	35	30	49,5	56,7	183,9	71,6	2,9	25,9	49,1
55	380	35	40	49,5	44,6	180,1	67,5	2,9	26,3	48,7
56	380	35	51	49,5	42,6	179,3	67,3	2,5	26,8	49,9
57	380	35	60	49,5	45,8	183,2	69,8	2,2	26,3	48,8
58	380	35	70	49,5	46,3	181,1	68,6	2,1	26,1	49,4

Tab. 9-43 *Fortsetzung*

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
50	6,2	1,3	2,2	0,0	69,5	46,4	23,5	50,5
51	5,8	1,8	2,4	0,0	75,9	46,0	20,1	43,7
52	5,8	2,0	2,4	0,0	78,5	46,0	19,9	43,1
53	4,6	2,4	2,4	0,0	84,5	44,8	19,7	43,9
54	4,8	2,4	2,5	0,0	85,3	43,9	21,8	49,7
55	4,6	2,5	2,5	0,0	88,4	47,0	19,8	42,2
56	4,5	2,5	2,5	0,0	88,9	47,6	19,7	41,4
57	4,4	2,5	2,5	0,0	88,1	45,9	20,6	44,9
58	4,6	2,4	2,8	0,0	88,0	46,5	20,3	43,7

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
50	0,7	1,5	2,4	5,2	4,9
51	0,6	1,4	2,2	4,8	4,7
52	0,7	1,6	2,1	4,6	4,4
53	0,8	1,7	2,0	4,6	3,7
54	0,9	2,0	2,0	4,5	3,7
55	0,9	1,8	1,9	4,1	3,6
56	0,7	1,5	2,0	4,1	3,6
57	0,7	1,4	1,9	4,2	3,6
58	0,6	1,3	1,9	4,2	3,6

Tab. 9-43 *Fortsetzung*

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
50	10,6	0,6	1,3	0,4	0,8
51	10,1	0,5	1,1	0,5	1,0
52	9,5	0,5	1,0	0,5	1,1
53	8,2	0,4	0,8	0,5	1,2
54	8,5	0,4	0,8	0,5	1,2
55	7,6	0,3	0,7	0,6	1,2
56	7,7	0,3	0,7	0,6	1,2
57	7,8	0,3	0,7	0,6	1,2
58	7,9	0,3	0,7	0,5	1,1

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
50	0,6	1,4	0,0	0,0	53,6
51	0,6	1,3	0,0	0,0	54,0
52	0,6	1,3	0,0	0,0	54,0
53	0,5	1,2	0,0	0,0	55,2
54	0,6	1,3	0,0	0,0	56,1
55	0,6	1,2	0,0	0,0	53,0
56	0,6	1,2	0,0	0,0	52,4
57	0,6	1,2	0,0	0,0	54,1
58	0,6	1,3	0,0	0,0	53,5

Tab. 9-44 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 380 °C, 25 MPa unter dem Einfluss von Platin.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
59	380	25	3	3,6	120,5	84,5	44,6	0,7	68,7	20,1
60	380	25	5	3,6	122,6	75,6	44,4	0,7	80,9	15,9
61	380	25	8	3,6	112,9	76,6	43,0	0,7	92,0	13,0
62	380	25	10	3,6	99,7	80,5	43,7	0,7	100,9	11,8

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
59	5,3	3,1	1,2	21,1	60,3	53,9	24,4	45,2
60	6,5	3,8	1,2	25,2	59,6	58,2	24,5	42,1
61	8,2	5,2	1,1	38,3	62,8	59,8	22,5	37,7
62	9,7	6,8	1,2	45,7	67,2	60,5	21,4	35,4

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
59	0,4	0,7	9,4	17,4	2,7
60	0,4	0,7	11,2	19,2	2,2
61	0,4	0,6	12,1	20,2	1,7
62	0,3	0,6	12,4	20,4	1,4

Tab. 9-45 *Fortsetzung*

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
59	5,1	0,7	1,3	1,3	2,4
60	3,8	0,9	1,5	1,6	2,7
61	2,8	1,1	1,8	2,0	3,4
62	2,4	1,2	2,0	2,5	4,1

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
59	0,5	0,9	11,5	21,4	46,1
60	0,5	0,9	13,9	23,9	41,8
61	0,4	0,7	20,1	33,6	40,2
62	0,4	0,7	22,4	37,0	39,5

Tab. 9-45 Ergebnisse der Partialoxidation von *tert*-Butanol bei 380 °C, 25 MPa und einem Zusatz von 0,15 % (g g^{-1}) Na_2SO_4.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / mL	$c_{t\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Buten}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butyraldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{i\text{-}Butanol}$ / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}
63	380	25	3	3,6	200,6	61,8	19,4	0,6	14,2	9,0
64	380	25	5	3,6	178,5	76,4	22,6	0,7	16,8	8,5
65	380	25	10	3,6	134,7	104,4	28,9	0,9	20,1	9,2
66	380	25	20	3,6	100,4	119,3	32,1	0,7	24,8	10,9
67	380	25	30	49,5	99,6	123,6	32,5	0,8	26,9	11,7
68	380	25	40	49,5	92,9	126,0	32,7	0,8	30,3	10,3
69	380	25	51	49,5	84,4	130,4	33,0	0,8	27,0	8,6
70	380	25	60	49,5	77,6	137,6	32,9	0,7	25,6	8,3

Tab. 9-45 *Fortsetzung*

Versuch	c_{Methan} / mmol L^{-1}	c_{Propan} / mmol L^{-1}	c_{Propen} / mmol L^{-1}	c_{Butan} / mmol L^{-1}	$U_{t\text{-}Butanol}$ / %	$U_{i\text{-}Buten}$ / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butyraldehyd}$ bzgl. i-Buten / %
63	5,8	1,1	1,6	0,0	33,9	40,0	18,8	47,1
64	5,0	1,1	1,6	0,0	41,2	38,9	18,1	46,4
65	4,9	1,0	1,7	0,0	55,6	38,2	17,1	44,8
66	4,2	1,4	1,7	0,0	66,9	41,3	15,8	38,3
67	4,5	1,5	1,7	0,0	67,2	39,4	15,9	40,4
68	3,7	1,5	2,0	0,0	69,4	40,2	15,5	38,6
69	3,6	1,8	1,8	0,0	72,2	40,5	15,1	37,2
70	2,9	1,7	1,7	0,0	74,4	39,1	14,6	37,2

Versuch	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. t-Butanol / %	$S_{i\text{-}Butanol}$ bzgl. i-Buten / %	S_{CO2} bzgl. t-Butanol / %	S_{CO2} bzgl. i-Buten / %	S_{CO} bzgl. t-Butanol / %
63	0,6	1,5	3,4	8,6	2,2
64	0,6	1,4	3,4	8,6	1,7
65	0,5	1,4	3,0	7,8	1,4
66	0,3	0,8	3,1	7,4	1,3
67	0,4	1,0	3,3	8,4	1,4
68	0,4	0,9	3,6	8,9	1,2
69	0,4	0,9	3,1	7,6	1,0
70	0,3	0,8	2,8	7,2	0,9

Tab. 9-45 *Fortsetzung*

Versuch	S_{CO} bzgl. i-Buten / %	S_{Methan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Methan} bzgl. i-Buten / %	S_{Propan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propan} bzgl. i-Buten / %
63	5,5	1,4	3,5	0,8	2,0
64	4,4	1,0	2,6	0,7	1,7
65	3,6	0,7	1,9	0,4	1,2
66	3,2	0,5	1,3	0,5	1,3
67	3,6	0,6	1,4	0,6	1,4
68	3,0	0,4	1,1	0,5	1,3
69	2,4	0,4	1,0	0,6	1,5
70	2,3	0,3	0,8	0,6	1,4

Versuch	S_{Propen} bzgl. t-Butanol / %	S_{Propen} bzgl. i-Buten / %	S_{Butan} bzgl. t-Butanol / %	S_{Buten} bzgl. i-Buten / %	$S_{i\text{-}Buten}$ bzgl. t-Butanol / %
63	1,2	2,9	0,0	0,0	60,0
64	1,0	2,5	0,0	0,0	61,1
65	0,8	2,0	0,0	0,0	61,8
66	0,6	1,5	0,0	0,0	58,7
67	0,6	1,6	0,0	0,0	60,6
68	0,7	1,8	0,0	0,0	59,8
69	0,6	1,5	0,0	0,0	59,5
70	0,6	1,4	0,0	0,0	60,9

9.7 *Tabellen zur Partialoxidation von Benzol*

Tab. 9-46 Ergebnisse der Partialoxidation von Benzol bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

T / °C	p / MPa	τ / s	c_{Benzol} / mmol L^{-1}	c_{Phenol} / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	U_{Benzol} / %	U_{O2} / %	S_{Phenol} / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
380	25	40	273,0	3,9	11,4	3,1	2,3	39,8	62,0	29,8	8,2
380	25	50	271,8	3,3	16,6	5,2	2,5	42,5	47,4	40,0	12,6
380	25	60	268,7	3,8	19,6	4,4	2,6	46,4	48,8	41,8	9,4
380	25	70	266,5	2,8	22,4	4,3	2,7	49,0	38,6	51,5	9,9
420	25	10	81,9	1,3	2,8	1,7	2,4	25,9	62,9	23,0	14,2
420	25	15	81,6	1,2	5,0	1,8	2,8	27,1	50,9	36,3	12,8
420	25	20	81,7	0,9	5,9	1,7	2,6	30,2	42,6	44,7	12,7
420	25	40	80,7	0,8	12,6	1,9	3,5	42,3	24,0	65,8	10,1
420	30	20	124,6	2,4	6,9	5,2	3,4	39,6	53,8	26,4	19,8
420	30	30	118,6	2,3	9,2	5,0	3,8	42,9	49,3	32,9	17,9
420	30	40	115,1	1,8	11,6	5,0	3,8	45,1	39,4	42,4	18,3

Tab. 9-47 Ergebnisse der Partialoxidation von Benzol mit verschiedenen Zusätzen.

T / °C	p / MPa	τ / s	Zusatz / % (g g^{-1})	c_{Benzol} / mmol L^{-1}	c_{Phenol} / mmol L^{-1}	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	U_{Benzol} / %	U_{O2} / %	S_{Phenol} / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
380	25	50	0,15 Na_2SO_4	272,8	5,1	21,0	5,2	3,5	36,1	53,7	37,0	9,2
380	25	60	0,15 Na_2SO_4	273,2	4,6	29,1	5,1	3,6	39,9	44,7	47,0	8,3
380	25	70	0,15 Na_2SO_4	271,5	3,4	39,6	4,8	3,5	45,2	31,5	61,1	7,4
380	25	50	0,5 AcOH	281,6	2,1	16,4	4,8	2,0	88,3	37,8	48,2	14,1
380	25	70	0,5 AcOH	282,4	0,1	21,2	4,2	1,5	86,6	1,1	82,4	16,5
380	25	50	0,1 NaOH	283,9	1,2	34,3	0,4	2,4	45,1	17,5	81,5	1,0
380	25	70	0,1 NaOH	259,7	1,9	50,8	0,4	3,9	75,0	18,6	80,8	0,6

9.8 *Tabellen zur Partialoxidation von* m-*Xylol*

Tab. 9-48 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 350 °C und 23 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
1	350	23	50	49,5	113,0	63,7	25,6	4,9	1,0	5,9	9,7
2	350	23	75	49,5	90,5	58,2	32,3	3,8	1,8	5,7	8,3
3	350	23	90	49,5	119,6	63,5	23,8	3,6	1,4	8,1	8,2
4	350	23	119	49,5	105,9	59,3	22,1	4,1	1,1	6,8	7,7
5	350	23	150	49,5	126,4	68,1	24,0	4,1	1,0	10,1	7,2
6	350	23	178	49,5	102,3	55,8	21,0	3,1	1,4	7,2	6,2

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
1	108,3	27,3	61,1	35,9	14,4	2,8	0,6	3,3	5,4	7,6	1,9
2	132,3	28,6	68,9	29,1	16,1	1,9	0,9	2,9	4,1	8,3	1,8
3	88,5	25,0	58,8	37,2	13,9	2,1	0,8	4,7	4,8	6,5	1,8
4	87,6	23,0	63,6	32,1	12,0	2,2	0,6	3,7	4,1	5,9	1,6
5	79,4	30,4	56,5	41,5	14,7	2,5	0,6	6,2	4,4	6,1	2,3
6	90,7	33,8	64,8	29,6	11,2	1,6	0,7	3,8	3,3	6,0	2,2

Tab. 9-49 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 380 °C und 23 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
7	380	23	17	49,5	33,4	21,8	6,6	1,4	0,6	5,3	5,3
8	380	23	25	49,5	34,8	20,6	6,1	1,1	0,5	6,1	4,8
9	380	23	35	49,5	36,3	19,7	5,4	1,1	0,5	6,4	5,1
10	380	23	60	49,5	33,6	18,3	5,1	0,9	0,4	5,4	4,7
11	380	23	75	49,5	32,3	18,9	5,9	1,0	0,6	5,8	4,6
12	380	23	90	49,5	32,5	18,6	6,0	1,0	0,5	5,7	4,4

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
7	53,2	20,3	66,4	33,0	10,0	2,1	0,8	8,1	8,0	10,1	3,8
8	51,9	21,1	65,0	31,9	9,4	1,7	0,8	9,4	7,4	10,1	4,1
9	46,3	18,1	63,5	31,3	8,6	1,7	0,8	10,1	8,1	9,2	3,6
10	36,8	15,7	66,2	27,9	7,7	1,4	0,7	8,3	7,2	7,0	3,0
11	43,6	17,0	67,5	28,1	8,7	1,5	0,9	8,6	6,9	8,1	3,2
12	32,2	13,0	67,3	27,8	9,0	1,5	0,8	8,5	6,5	6,0	2,4

Tab. 9-50 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 400 °C und 23 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
13	400	23	10	49,5	23,4	12,8	2,8	0,7	0,3	3,8	3,5
14	400	23	20	49,5	23,1	13,3	3,0	0,6	0,3	4,6	3,2
15	400	23	30	49,5	21,5	13,0	3,1	0,6	0,2	4,4	3,0
16	400	23	40	49,5	14,3	8,8	2,2	0,4	0,3	2,6	2,1
17	400	23	50	49,5	20,2	12,0	3,0	0,5	0,3	4,3	2,5

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
13	29,8	13,0	62,8	32,5	7,0	1,7	0,7	9,6	8,7	9,4	4,1
14	32,6	14,9	63,3	33,4	7,4	1,6	0,7	11,6	8,0	10,2	4,7
15	34,5	15,3	65,8	31,3	7,4	1,5	0,6	10,7	7,2	10,4	4,6
16	33,0	14,3	77,3	18,0	4,5	0,9	0,6	5,4	4,4	8,5	3,7
17	32,5	14,6	68,0	27,9	7,1	1,3	0,7	9,9	5,9	9,5	4,3

Tab. 9-51 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 420 °C und 23 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
18	420	23	9	49,5	19,9	10,8	2,2	0,5	0,3	3,7	2,4
19	420	23	15	49,5	17,2	10,0	2,0	0,5	0,2	3,2	2,2
20	420	23	25	49,5	16,7	9,2	1,8	0,4	0,2	3,2	2,1
21	420	23	33	49,5	21,0	9,8	1,9	0,4	0,2	3,7	2,3
22	420	23	45	49,5	19,8	9,3	1,8	0,4	0,2	3,1	2,3

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
18	29,2	14,3	62,5	32,7	6,6	1,5	0,9	11,2	7,3	11,0	5,4
19	27,9	14,3	67,4	28,1	5,6	1,3	0,7	9,0	6,3	9,8	5,0
20	30,1	13,9	67,9	26,0	5,1	1,1	0,5	9,1	6,1	10,7	4,9
21	25,7	14,2	59,7	31,5	6,1	1,3	0,5	12,0	7,3	10,3	5,7
22	31,9	16,1	60,7	30,5	5,9	1,2	0,5	10,0	7,5	13,0	6,6

Tab. 9-52 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 350 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
23	350	25	45	49,5	111,0	63,6	25,4	4,5	0,9	5,4	9,6
24	350	25	60	49,5	126,1	76,8	31,7	5,3	1,1	7,4	9,9
25	350	25	89	49,5	115,0	67,9	28,1	5,8	1,3	8,0	8,1
26	350	25	119	49,5	81,1	51,7	20,8	4,9	1,3	6,9	7,1
27	350	25	153	49,5	87,5	54,3	21,5	4,1	1,4	8,6	6,9

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
23	133,4	33,5	62,3	34,6	13,8	2,5	0,5	3,0	5,2	9,1	2,3
24	125,9	33,2	57,2	45,6	18,8	3,1	0,6	4,4	5,9	9,3	2,5
25	127,2	33,6	57,2	37,8	15,7	3,2	0,7	4,4	4,5	8,9	2,3
26	142,9	40,5	72,5	24,2	9,7	2,3	0,6	3,2	3,3	8,4	2,4
27	157,7	57,3	70,3	26,2	10,4	2,0	0,7	4,2	3,3	9,5	3,5

Tab. 9-53 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 380 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
28	380	25	31	49,5	76,3	44,8	15,0	4,2	0,9	7,9	9,7
29	380	25	60	49,5	75,9	47,7	15,9	3,5	0,7	8,9	9,3
30	380	25	91	49,5	59,0	36,6	10,7	2,3	0,6	7,4	7,6
31	380	25	121	49,5	79,6	41,8	10,9	2,3	0,6	12,5	10,1

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
28	86,8	29,1	64,0	33,0	11,1	3,1	0,7	5,8	7,1	8,0	2,7
29	85,5	27,2	64,2	35,0	11,7	2,5	0,5	6,5	6,8	7,9	2,5
30	93,0	36,7	72,2	23,9	7,0	1,5	0,4	4,9	5,0	7,6	3,0
31	76,9	30,2	62,4	31,6	8,3	1,7	0,5	9,4	7,6	7,3	2,9

Tab. 9-54 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 400 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
32	400	25	15	49,5	31,1	16,9	3,8	1,5	0,2	6,1	4,0
33	400	25	23	49,5	32,0	17,0	3,4	1,4	0,2	5,8	4,0
34	400	25	30	49,5	27,7	15,7	3,3	1,3	0,2	5,7	3,8
35	400	25	46	49,5	33,7	16,5	3,0	0,9	0,1	5,6	3,9

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
32	32,2	15,0	60,3	35,7	7,9	3,1	0,4	12,8	8,5	8,5	4,0
33	29,8	15,0	59,7	35,8	7,3	2,9	0,3	12,2	8,5	8,0	4,0
34	31,9	15,2	64,7	30,9	6,5	2,5	0,3	11,3	7,4	7,9	3,8
35	25,2	12,7	57,0	37,0	6,7	2,1	0,3	12,6	8,7	7,0	3,6

Tab. 9-55 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 420 °C und 25 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
36	420	25	12	49,5	25,8	12,6	2,4	0,5	0,1	4,8	3,2
37	420	25	17	49,5	24,4	11,8	1,9	0,4	0,1	4,6	3,0
38	420	25	22	49,5	24,6	11,5	1,8	0,4	0,1	4,4	2,8
39	420	25	30	49,5	23,5	13,0	2,1	0,8	0,1	4,2	2,8
40	420	25	46	49,5	22,1	11,7	1,8	0,7	0,1	3,4	2,4

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
36	21,4	11,7	58,5	34,6	6,5	1,3	0,4	13,1	8,8	7,4	4,0
37	22,5	12,9	60,8	31,3	5,1	1,1	0,3	12,1	8,0	7,4	4,3
38	21,4	12,3	60,4	30,6	4,8	1,0	0,3	11,6	7,4	7,1	4,1
39	22,6	13,1	62,1	33,6	5,4	2,1	0,3	10,9	7,1	7,3	4,2
40	20,4	12,3	64,5	29,3	4,5	1,7	0,3	8,6	6,1	6,4	3,8

Tab. 9-56 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 350 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
41	350	30	50	49,5	137,3	67,0	40,0	5,9	1,5	7,7	10,5
42	350	30	75	49,5	129,2	64,6	41,4	5,6	1,8	7,0	8,2
43	350	30	90	49,5	112,7	63,0	49,4	5,2	1,7	6,7	7,9
44	350	30	120	49,5	109,1	39,6	32,3	4,9	1,6	9,7	6,7
45	350	30	149	49,5	86,8	54,0	26,1	4,0	1,5	5,9	5,3
46	350	30	181	49,5	119,6	69,2	32,1	4,1	1,6	8,1	6,0

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
41	172,7	39,1	55,0	40,0	23,9	3,5	0,9	4,6	6,3	12,9	2,9
42	166,4	36,6	58,2	36,0	23,0	3,1	1,0	3,9	4,6	11,6	2,5
43	202,5	46,0	63,3	32,4	25,4	2,7	0,9	3,4	4,0	13,0	3,0
44	169,6	40,2	63,7	20,7	16,8	2,6	0,8	5,0	3,5	11,1	2,6
45	170,5	45,6	73,0	22,9	11,1	1,7	0,6	2,5	2,2	9,1	2,4
46	189,6	56,6	57,5	42,8	19,9	2,5	1,0	5,0	3,7	14,7	4,4

Tab. 9-57 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 380 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
47	380	30	45	49,5	117,3	66,4	24,3	4,5	1,4	19,0	12,2
48	380	30	65	49,5	91,2	54,4	17,7	3,7	1,1	12,8	8,5
49	380	30	91	49,5	98,3	54,9	17,9	3,7	1,1	23,7	8,2
50	380	30	121	49,5	118,2	55,8	14,8	3,0	0,8	13,6	7,3
51	380	30	149	49,5	103,1	47,7	12,4	2,6	0,9	14,8	6,3
52	380	30	183	49,5	87,3	41,6	11,6	2,2	0,9	12,5	5,6

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
47	157,7	47,3	50,9	54,6	20,0	3,7	1,1	15,6	10,0	16,2	4,9
48	146,3	46,7	62,6	35,6	11,6	2,4	0,7	8,4	5,6	12,0	3,8
49	151,7	50,6	58,9	39,1	12,7	2,6	0,8	16,9	5,8	13,5	4,5
50	135,3	54,0	51,7	44,1	11,7	2,4	0,7	10,8	5,7	13,4	5,3
51	140,3	57,9	57,4	34,4	9,0	1,9	0,6	10,7	4,6	12,7	5,2
52	120,1	45,9	65,8	24,8	6,9	1,3	0,5	7,5	3,3	9,0	3,4

Tab. 9-58 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 400 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
53	400	30	30	49,5	64,6	37,8	9,8	2,3	0,6	14,2	8,9
54	400	30	50	49,5	65,2	38,3	8,3	2,1	0,6	14,1	8,5
55	400	30	70	49,5	68,7	38,4	8,4	2,1	0,5	17,3	8,4
56	400	30	90	49,5	67,5	45,4	9,1	1,8	0,5	14,5	7,5
57	400	30	121	49,5	67,7	38,7	8,1	2,1	0,6	19,0	7,7

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
53	109,8	42,1	60,8	37,7	9,7	2,3	0,6	14,2	8,9	13,7	5,2
54	110,4	44,1	59,6	39,8	8,7	2,2	0,7	14,7	8,8	14,3	5,7
55	96,2	41,8	59,9	37,4	8,2	2,1	0,5	16,9	8,2	11,7	5,1
56	95,0	42,2	59,4	46,0	9,3	1,8	0,5	14,7	7,6	12,0	5,3
57	93,3	43,1	58,9	39,9	8,3	2,2	0,6	19,6	8,0	12,0	5,5

Tab. 9-59 Ergebnisse der Partialoxidation von *m*-Xylol bei 420 °C und 30 MPa.

Versuch	T / °C	p / MPa	τ / s	V_R / ml	$c_{m\text{-}Xylol}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{m\text{-}Toluylsäure}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalaldehyd}$ / mmol L^{-1}	$c_{Isophthalsäure}$ / mmol L^{-1}	c_{Toluol} / mmol L^{-1}	$c_{Benzoesäure}$ / mmol L^{-1}
58	420	30	16	49,5	39,9	20,7	4,5	1,1	0,3	8,9	5,0
59	420	30	25	49,5	32,1	19,0	3,5	1,0	0,3	7,7	4,6
60	420	30	40	49,5	35,5	23,5	3,3	0,9	0,2	8,9	4,9
61	420	30	60	49,5	35,7	20,3	3,0	0,8	0,3	8,6	4,5
62	420	30	92	49,5	35,9	17,7	3,1	0,7	0,2	7,3	3,7

Versuch	c_{CO2} / mmol L^{-1}	c_{CO} / mmol L^{-1}	$U_{m\text{-}Xylol}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylaldehyd}$ / %	$S_{m\text{-}Toluylsäure}$ / %	$S_{Isophthalaldehyd}$ / %	$S_{Isophthalsäure}$ / %	S_{Toluol} / %	$S_{Benzoesäure}$ / %	S_{CO2} / %	S_{CO} / %
58	58,4	25,5	58,9	36,2	7,8	1,9	0,5	15,5	8,8	12,8	5,6
59	60,9	29,1	67,5	28,4	5,2	1,5	0,4	11,6	6,9	11,4	5,5
60	58,9	30,5	62,8	39,3	5,5	1,5	0,3	14,9	8,1	12,3	6,4
61	61,2	32,3	61,1	36,2	5,3	1,5	0,5	15,4	8,0	13,7	7,2
62	55,0	30,4	61,5	30,8	5,3	1,2	0,4	12,7	6,5	12,0	6,6

Thomas Richter

Schusterwörthstr. 6
64560 Riedstadt

10.12.01

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Thomas Richter)

Thomas Richter

Schusterwörthstr. 6
64560 Riedstadt

10.12.2001

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Thomas Richter)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Thomas Richter
Geburtsdatum:	8. Januar 1972
Geburtsort:	Rüdesheim
Anschrift:	Schusterwörthstr. 6 64560 Riedstadt
Familienstand:	verheiratet
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulausbildung:

1978 – 1982	Grundschule, Stockstadt/Rhein
1982 – 1984	Förderstufe, Joh. Gutenberg Schule, Gernsheim/Rhein
1984 – 1991	Gymnasium, Gernsheim/Rhein

Wehrdienst:

10/91 – 12/91	Grundausbildung, Eifel-Maar-Kaserne, Ulmen
12/91 – 09/92	6./FlaRakgruppe 42, Nidder-Kaserne, Schöneck

Hochschulausbildung:

10/92 – 04/98	**TU Darmstadt**:	Chemiestudium
	Fachrichtung:	Chemische Technologie
	Abschluss:	Diplom-Ingenieur
	Diplomarbeit:	Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol und die Partialoxidation von Methan in überkritischem Wasser
07/98 – 02/02	**TU Darmstadt**:	Promotionsstudium
	Fachrichtung:	Chemische Technologie
	Abschluss:	Dr.-Ing.
	Doktorarbeit:	Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser

Studienbegleitende Beschäftigung:

01/90 – 12/01	Reactana Katalysatoren und Chemikalien GmbH, Biebesheim Bereich Qualitätssicherung, Forschung & Entwicklung

Riedstadt, 10. Dezember 2001 _____

(Thomas Richter)