
Dehydratisierung von Monoalkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Heiner Busch

Erstgutachter:
Zweitgutachter:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Prof. Dr. Marcus Rose

Darmstadt 2019

Busch, Heiner: Dehydratisierung von Monoalkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen
Bedingungen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2019

Tag der Einreichung: 12. Dezember 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Februar 2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Die Neugier steht immer an erster Stelle des Problems, das gelöst werden will.

(Galileo Galilei)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Möglichkeit der Promotion in seinem Arbeitskreis, die Betreuung der Arbeit und die Unterstützung und großen Geduld in dieser Zeit.

Prof. Dr. Marcus Rose für die Übernahme des Korreferats.

Prof. Dr.-Ing. Alfons Drochner als immer bereiten Ansprechpartner bei Fragen im Arbeitskreis.

Dem gesamten Arbeitskreis Vogel, im besonderem dem Büro Nr. 1 für eine fantastische Zeit und die unglaubliche Kreativität über die Arbeit hinaus.

Den betreuten Absolventen (Mona Hernsdorf, Steffie Luckhardt, Sophia Beißler und vor allem Björn Kommoß) für die tolle Unterstützung und ihren Beiträgen zum Gelingen dieser Arbeit.

Den Werkstätten der TU Darmstadt für die Hilfe und Arbeit auch bei schwierigen Aufgabenstellungen.

Dem Studienbüro für die Hilfestellungen beim formellen Teil der Einreichung.

Der VTU Engineering GmbH für die Unterstützung bei der Finalisierung der Arbeit.

Der Südzucker AG, der Max-Buchner-Forschungstiftung sowie der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Meiner Familie und vor allem meiner Frau Kristin für die immerwährende Unterstützung und Geduld, die diese Arbeit erst möglich gemacht haben.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

H.Busch, H.Vogel

Dehydratisierung von Butanolen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen

Jahrestreffen Reaktionstechnik, Würzburg **2012**

H.Busch, S.Luckhardt, H.Vogel

Dehydration of 1-butanol in water under sub- and supercritical conditions

European Congress of Chemical Engineering, Berlin **2011**

H.Busch, H.Vogel

Dehydration of ethanol in sub- and supercritical water

Green Solvent for Synthesis, Berchtesgaden, **2010**

H.Busch, H.Vogel

Dehydratisierung von Butanol in nah- und überkritischem Wasser

Chemie Ingenieur Technik (in press)

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
1. EINLEITUNG	1
2. STAND DES WISSENS.....	3
2.1. Nachwachsende Rohstoffe	3
2.1.1. Ethanol, Ethylen.....	3
2.1.2. Butanol, Butylen.....	4
2.2. Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen	7
2.4. Alkohole in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen	13
2.4.1. Polyole.....	13
2.4.2. Monoalkohole	14
2.5. Heterogene Katalysatoren zur Dehydratisierung	17
3. EXPERIMENTELLES.....	19
3.1. Reaktorsysteme	19
3.1.1. CSTR-Reaktor.....	19
3.1.2. Korrosionsanlage	21
3.1.3. Batch-Rektor.....	23
3.1.4. Sichtzelle.....	24
3.1.5. Biegeschwinger (Dichtemessung).....	25
3.1.6. Analytik.....	26
3.1.7. FT-IR-Spektroskopie.....	27
3.1.8. HPLC	30
3.2. Durchführung der Versuche	32
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	35
4.1. Dehydratisierung von Ethanol	35
4.1.1. Ohne Zusatz	35
4.1.2. Homogen katalysiert.....	37
4.1.3. Heterogen katalysiert	39
4.1.3.1. Synthese der heterogenen Katalysatoren.....	39
4.1.3.2. Batch-Versuche.....	41
4.1.3.3. CSTR-Versuche.....	44
4.1.4. Hydratisierung von Ethylen	48
4.1.5. Phasenverhalten und Dichtemessung.....	49
4.2. Diskussion der Dehydratisierung von Ethanol	51
4.3. Dehydratisierung von 1-Butanol	53
4.3.1. Reaktion ohne Zusatz	53
4.3.2. Dehydratisierung mit Säurezusatz	54
4.3.3. Dehydratisierung mit Zinksulfat-Zusatz	55
4.3.4. Phasenverhalten / Dichtemessung	60
4.4. Dehydratisierung von 2-Butanol	63
4.4.1. Reaktion ohne Zusatz	63
4.4.2. Einfluss von Zinksulfat.....	65
4.5. Diskussion zum Mechanismus der Dehydratisierung von Butanol	68
4.6. Kohlenstoffbilanz	70

5.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	72
6.	LITERATURVERZEICHNIS.....	75
7.	ANHANG.....	79
7.1.	Abkürzungsverzeichnis	79
7.2.	Abbildungsverzeichnis	80
7.3.	Tabellenverzeichnis	82
7.4.	Versuchsergebnisse	83
7.4.1.	Dehydratisierung Ethanol.....	83
7.4.2.	Hydratisierung von Ethylen	87
7.4.3.	Dehydratisierung von 1-Butanol	87
7.4.4.	Dehydratisierung von 2-Butanol	90

1. Einleitung

Nach wie vor basiert die Wertschöpfungskette der chemischen Industrie hauptsächlich auf Grundchemikalien aus petrochemischen Quellen. Die endliche Verfügbarkeit derselben und nicht zuletzt der Beitrag von fossilen Brennstoffen zum Klimawandel lenken den Fokus auf alternative Erzeugungswege chemischer Endprodukte.

Nachwachsende Rohstoffe als Quelle bilden hierbei einen möglichen Weg mit dem der Kreislauf der Nutzung eines chemischen Grundstoffes geschlossen werden kann. Folgerichtig ist die Forschung an nachwachsenden Rohstoffen in den letzten Jahren intensiviert worden und wird weiterwachsen.

Im Gegensatz zu Grundchemikalien aus petrochemischen Quellen, bei denen für die weitere Verwendung funktionelle Gruppen hinzugefügt werden, verfügen nachwachsende Rohstoffe als Ausgangsstoff meist über eine Überfunktionalität, die für die weitere Verwendung reduziert werden muss.

Diesen Schritt geht die Gewinnung von Alkoholen aus Kohlenhydraten per Fermentation und im Weiteren die Dehydratisierung der gewonnenen Alkohole zu den korrespondierenden Olefinen.

Das Verfahren der Fermentation zu Alkoholen ist etabliert und industriell erprobt. Zur Gewinnung von Olefinen aus den gewonnenen Alkoholen muss dieser jedoch meist aufwendig aufkonzentriert werden oder das vorhandene Wasser energieintensiv entfernt werden.

Durch die direkte Umsetzung der wässrigen Fermenterlösung könnten diese Schritte eingespart werden.

Ein Weg zur direkten Umsetzung ohne vorherige H₂O-Abtrennung bietet die Reaktion in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen an. Der kritische Punkt für Wasser liegt bei rund 374 °C und 221 bar. Durch Variation der Prozessparameter lassen sich die Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Wärmekapazität und die Lösemitteleigenschaften in diesem Bereich kontinuierlich einstellen. Die Viskosität liegt nahe des kritischen Punktes beispielsweise in der Größenordnung von Gasen, während die Dichte flüssigkeitsähnlich ist. Gleichzeitig ändern sich die Lösungseigenschaften. Unter diesen Bedingungen lassen sich auch Gase und unpolare Kohlenwasserstoffe gut im eigentlich polaren Lösungsmittel Wasser lösen.

Entscheidend für die Dehydratisierung von Alkoholen ist jedoch die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen hin zum kritischen Punkt bei gleichzeitiger Zunahme des K_W -Wertes. Dies erhöht die Aktivität gegenüber säurekatalysierten Reaktionen wie der Dehydratisierung. Die Umsetzung ist oftmals ohne oder mit deutlich geringerem Säureeinsatz möglich.

Dieser Vorteil konnte in vorherigen Arbeiten bei der Umsetzung von Polyolen und einiger sekundärer und tertiärer Alkohole bereits genutzt werden. Ebenso wurde der Einfluss von sauren Elektrolyten auf die Dehydratisierung von Polyolen untersucht und genutzt.

Diese Arbeit konzentriert sich auf die Untersuchung der Umsetzung von Monoalkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen zu den entsprechenden Olefinen. Als Modellsubstanzen werden 1-Butanol, 2-Butanol und Ethanol verwendet, die alle per Fermentation zugänglich sind. Die Ausgangskonzentration der alkoholischen Lösung entspricht dabei der in der Fermenterlösung. Untersucht wurde die Umsetzung zu Buten bzw. Ethylen.

Die Herausforderung besteht dabei in den anspruchsvollen Reaktionsbedingungen und den daraus resultierenden Anforderungen an das Equipment. Die Umsetzung von Monoalkoholen und vor allem von Ethanol hatte sich in vorherigen Versuchen bereits als schwierig erwiesen. Gleichzeitig erfordert die Reaktion sowohl eine Analytik der Produkte in der wässrigen Phase als auch in der Gasphase.

Im Rahmen dieser Arbeit wird vor allem der Einfluss der Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit, sowie der Einfluss verschiedener saurer Elektrolyte auf die Reaktion analysiert. Für die Umsetzung von Ethanol wird zudem die Möglichkeit des Einsatzes verschiedener heterogener Katalysatoren untersucht. Die gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend in Hinblick auf die Reaktionsmechanismen und das Potential zur weiteren Umsetzung hin diskutiert.

2. Stand des Wissens

2.1. Nachwachsende Rohstoffe

Die chemischen Rohstoffe kommen heutzutage überwiegend noch aus petrochemischen Quellen. Im Jahr 2015 lag der Anteil biogener Rohstoffe in Deutschland bei nur 13 % [FNR-2018]. Obwohl mittelfristig Erdöl weiter wichtigste Quelle für die chemische Industrie bleiben wird, ist ein Anstieg des Anteils an nachwachsenden Rohstoffquellen auf Grund der begrenzten Verfügbarkeit unabdingbar.

Im Zuge dieses anstehenden Rohstoffwandels rückte Biomasse als partieller Ersatz von petrochemischen Rohstoffen in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus wissenschaftlicher Forschung [FNR-2010]. Kohlenhydrate sowie Öle und Fette sind hierbei die wichtigsten Rohstoffe zur Herstellung von Fein- und Spezialchemikalien [Hir-2013].

Ein Weg ist der Aufbau alternativer Wertschöpfungsketten ausgehend von Biomasse hin zu neuen Materialien, wie beispielsweise Polymerwerkstoffe auf Basis von Cellulose. Die Alternative ist die Synthese der derzeitigen chemischen Zwischenprodukte aus biogenen Grundstoffen, statt wie bisher aus petrochemischen Quellen. Die Umwandlung von Kohlenhydraten wie Saccharose per Fermentation zu Alkoholen [Hav-2008] bietet eine solche Route. Durch Dehydratisierung sind im nächsten Schritt die korrespondierenden Olefine zugänglich.

Im Folgenden wird näher auf die in dieser Arbeit untersuchten Stoffe Ethanol, mit dem Folgeprodukt Ethylen und Butanol mit Buten eingegangen.

2.1.1. Ethanol, Ethylen

Ethanol

In den letzten Jahren ist die Weltjahresproduktion an Bioethanol stetig gestiegen, bis 2010 auf über 85 Mio. t/a. Hauptproduktionsländer sind hier die USA mit 50,5 Mio. t/a und Brasilien mit 28,8 Mio. t/a, in Deutschland wurden 1,1 Mio. t/a Bioethanol hergestellt. [Lic-2010]

Durch Fermentation von Zucker oder Stärke entsteht mit etwa 10 % (g g⁻¹) Ethanol. Anschließend ist eine Aufkonzentration mittels Rektifikation zum azeotropen Punkt auf 95,6 % möglich. Höhere Reinheiten, wie sie etwa für die weitere Umsetzung zu Ethylen notwendig sind, sind durch weitere (energieintensive) Schritte wie Absorptions- oder Extraktivrektifikation möglich.

Die bei der Fermentation zurückbleibende trockene Masse kann zu Viehfutter verarbeitet werden.

Dieses Verfahren ist bereits weit etabliert, das gewonnene Ethanol wird derzeit nahezu ausschließlich als Kraftstoffadditiv verwendet.

Ethylen

Ethylen ist mit einer Jahresproduktion von über 107 Mio. Tonnen pro Jahr die bedeutendste petrochemisch gewonnene Grundchemikalie weltweit. Hergestellt wird es fast ausschließlich durch

Steam-Cracken von Naphtha oder Ethan. Abbildung 2-1 zeigt eine Übersicht der Synthesewege zu Ethylen [Wag-2014].

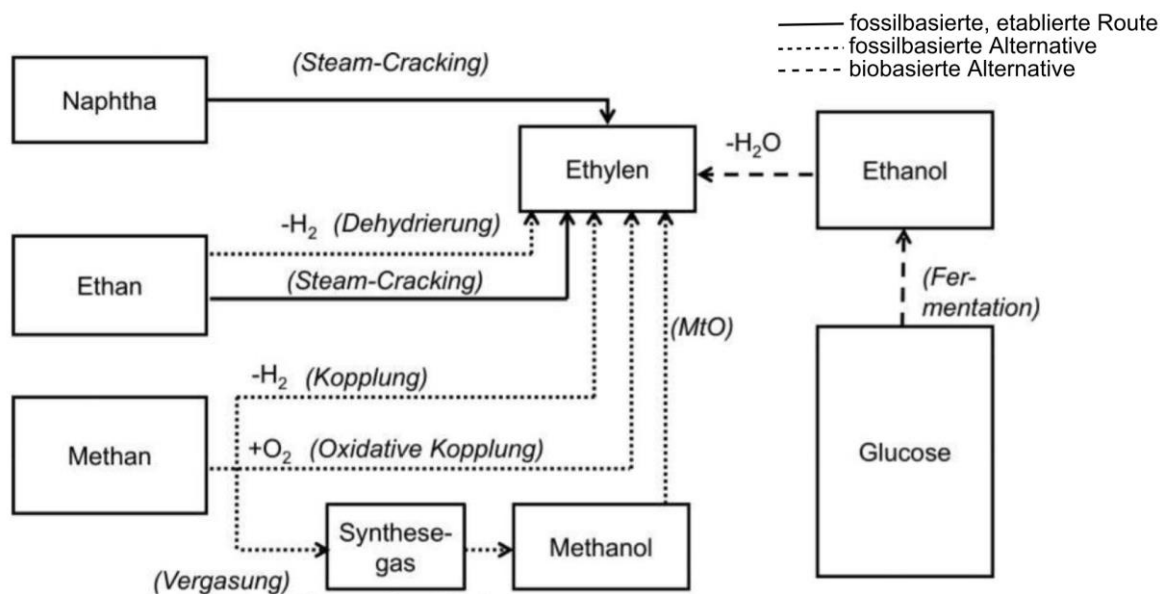


Abbildung 2-1: Synthesewege zu Ethylen [Wag-2014].

Die Dehydratisierung von Bio-Ethanol zu Ethylen ist als heterogen katalysierte Gasphasenreaktion bereits in der industriellen Umsetzung. Als Katalysatoren werden saure Zeolithe, Phosphorsäuren und verschiedene Metalloxide wie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt [Beh-2010]. Nach der Dehydratisierung schließt sich eine Aufarbeitung zur Entfernung gasförmiger Nebenprodukte und eine alkalische Wäsche zur Abtrennung von Oxygenaten an [Wag-2014].

In Brasilien wurde 2010 eine erste Großanlage mit einer Kapazität von 200.000 t a⁻¹ in Betrieb genommen, in der auf diesem Weg aus regional gewonnenem Bioethanol Polyethylen („Green PE“) produziert wird [Cou-2013].

2.1.2. Butanol, Butylen

Butanol

Butanol wird derzeit hauptsächlich über den Oxo-Prozess hergestellt. Dabei wird Propen homogen an einem Co-Katalysator zu 1-Butanal hydroformyliert und anschließend zu Butanol hydriert [Wag-2014]. Schon 1862 berichtete Louis Pasteur erstmals von der fermentativen Umsetzung von Glucose zu Butanol [Due-2008]. Chaim Weizmann entwickelte um 1916 den sogenannten ABE-Prozess zur industriellen fermentativen Synthese von Aceton, Butanol und Ethanol mit Hilfe des Bakteriums *Clostridium acetobutylicum* [Weiz-1919], [May-1994]. Der Prozess war zu dieser Zeit auf die Produktion von Aceton ausgelegt, welches als Additiv zur Herstellung von Kordit als rauchschwaches Schießpulver benötigt wurde [Bla-2004]. Anfangs nur ein unbedeutendes Nebenprodukt, stieg das Interesse an Butanol in den 1920er Jahren als Lösungsmittel für Autolacke [Got-1992].

Die fermentative Produktionsroute wurde allerdings nach dem Zweiten Weltkrieg mit sinkendem Ölpreis auf petrochemische Quellen umgestellt. Erst die abzusehende begrenzte Förderungskapazität von Rohöl brachte die Synthese von Butanol aus nachwachsenden Rohstoffen in den letzten Jahren zurück in die aktuelle Forschung [Jun-2008]. Entwicklungen zur höheren Beständigkeit der verwendeten Bakterien gegenüber organischen Molekülen und zur Optimierung der Butanol-Ausbeute sind derzeit im Gange [Har-2010].

Wie bei der Bioethanolherstellung eignen sich Zucker, Stärke und Zellulose als Ausgangsstoff zur anaeroben, bakteriellen Umwandlung zu Butanol. Der Vorteil des Butanols gegenüber Ethanol liegt in seinem höheren Brennwert, der nahezu dem von Benzin entspricht. Zudem besitzt Butanol verglichen mit Ethanol einen geringeren Dampfdruck und ist weniger hygroskopisch und korrosiv [Cas-2008]. Dieses ermöglicht bei konventionellen Motoren einen größeren möglichen Anteil bei der Zumischung zu herkömmlichen Treibstoffen.

Für die chemische Industrie bedeutet diese mögliche neue Treibstoffgeneration eine neue Rohstoffquelle, die gegebenenfalls den Bedarf an Grundchemikalien aus petrochemischen Quellen teilweise ersetzen könnte.

Buten

Neben der energetischen Nutzung des Biobutanols als Kraftstoff bietet sich eine chemische Verwertung im Rahmen der bekannten Wertschöpfung an. Durch Dehydratisierung ist Buten als mögliches Folgeprodukt zugänglich. Derzeitig wird Buten hauptsächlich als Nebenprodukt der Raffinerieprozesse gewonnen. Neben der energetischen Nutzung findet n-Buten hauptsächlich als Monomer für Polybutylen oder als Copolymer Anwendung [Mas-2012].

Aus Butanol ist Buten in einer Gasphasenreaktion an sauren Festkörpern wie etwa γ -Al₂O₃ zugänglich. Als Produkt wird n-Buten als eine Mischung aus 1-Buten und *cis-/trans*-2-Buten gewonnen, dessen Verhältnis je nach Reaktionsbedingung und eingesetztem Katalysator variiert [Dun-2009], [Xio-1995]. Für Buten ist derzeit keine großtechnische Umsetzung in Betrieb. Abbildung 2-2 fasst die Syntheserouten zusammen [Wag-2014].

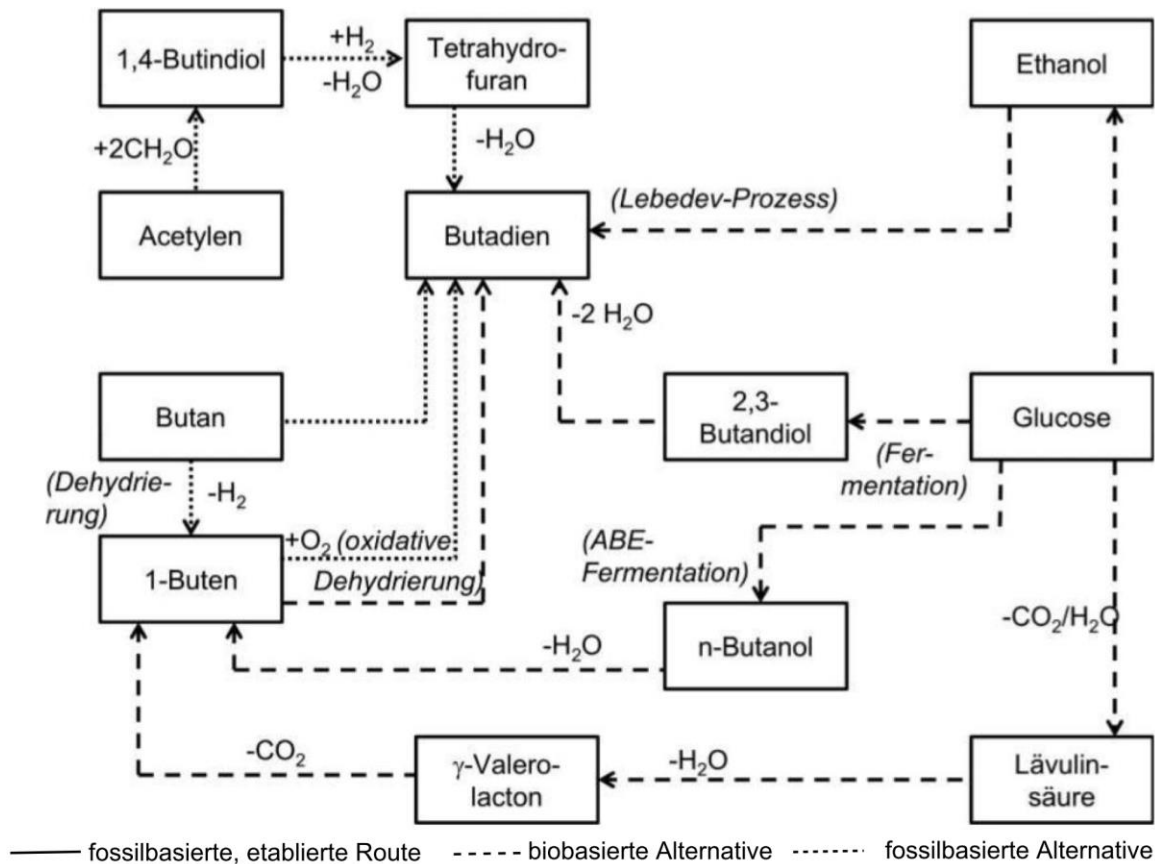


Abbildung 2-2: Synthesewege zu C4-Basischemikalien [Wag-2014].

Verwendung findet n-Buten auch als Kraftstoffadditiv. Durch eine Alkylierung von Isobutan und Buten werden langkettige Kohlenwasserstoffe mit einer hohen Oktanzahl gewonnen.

Bei den meisten dieser Prozesse ist der Einsatz von n-Buten, sprich einer Mischung von 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten, möglich.

Die bestehenden Verfahren zur Dehydratisierung von Butanol zu Buten benötigen jedoch oftmals die vorherige Abtrennung des Wassers. Zwar wurden mittlerweile auch Katalysatoren entwickelt, die bei einem hohen Wasseranteil aktiv bleiben, dennoch erfordert die Gasphasenreaktion eine komplette Verdampfung des Wasser-Butanol-Gemisches. Dieses ist außerordentlich energie- und damit kostenintensiv.

Eine direkte Umsetzung in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen würde sowohl eine vorherige Wasserabtrennung, als auch die Energie zur Wasserverdampfung einsparen.

2.2. Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen

Die Abhängigkeit des Aggregatzustandes eines Stoffes von Druck und Temperatur lässt sich aus dem Phasendiagramm ermitteln. Die einzelnen Phasen sind dabei durch die Phasengrenzlinien getrennt, an denen zwei Phasen jeweils im Gleichgewicht vorliegen (siehe Abbildung 2-3).

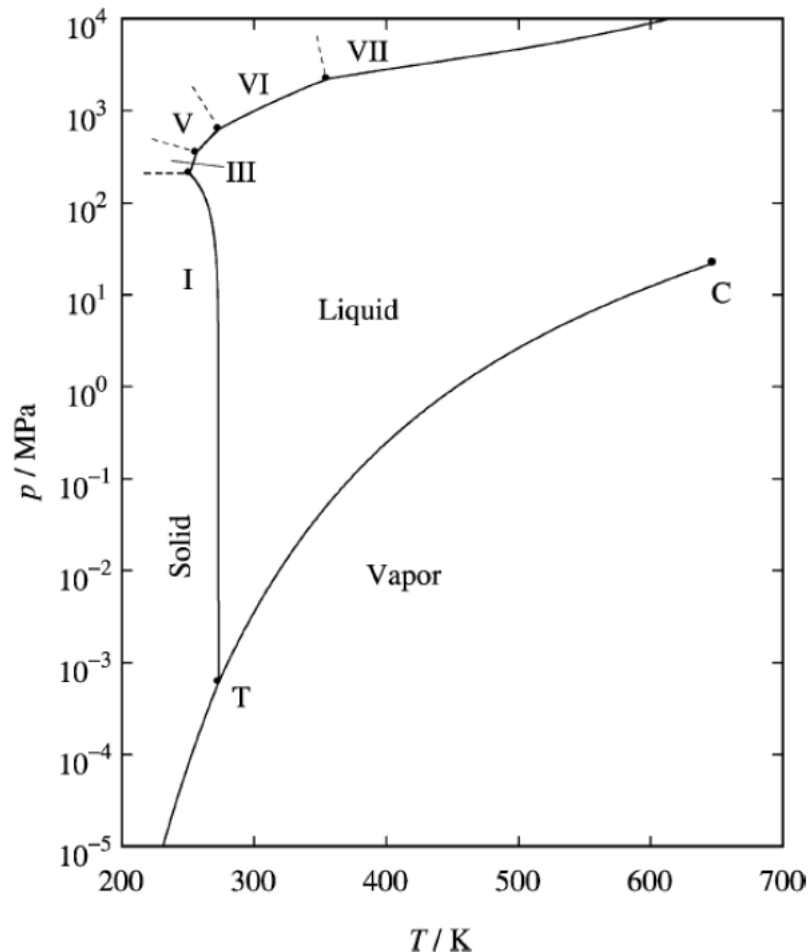


Abbildung 2-3: Phasendiagramm von Wasser (C: kritischer Punkt) [Har-2004].

Die flüssige und die gasförmige Phase werden durch die Dampfdruckkurve getrennt. Diese endet am kritischen Punkt des Stoffes. Oberhalb dieser kritischen Temperatur verschwindet die Phasengrenzlinie. Durch isotherme Kompression lässt sich keine Kondensation mehr erzielen, es liegt eine homogene Phase vor. Der Zustand des Stoffes oberhalb dieser kritischen Temperatur und dieses Druckes wird als überkritisch bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die kritischen Parameter einiger Stoffe dargestellt, für Wasser liegt der kritische Punkt bei rund 374 °C und 221 bar.

Tabelle 1: Kritische Parameter reiner Stoffe [VDI-2008].

	$T_c / ^\circ\text{C}$	p_c / bar	$\rho_c / (\text{kg}/\text{m}^3)$
Kohlenstoffdioxid	31,2	73,8	468
Wasser	373,9	220,6	322
Ethylen	9,3	50,4	214
Benzol	288,9	49,0	305
Toluol	318,7	41,1	292
Methanol	239,4	80,8	274
Ethanol	240,9	61,5	286
Aceton	235,2	47	278

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften im überkritischen Bereich liegen hierbei zwischen denen einer Flüssigkeit und eines Gases. Durch Variation der Prozessparameter lassen sich die Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Wärmekapazität und die Lösemittleigenschaften kontinuierlich einstellen [Hyd-2002], [Hir-2003]. Während der Diffusionskoeffizient und die Viskosität eher als gasähnlich anzusehen sind, ist die Dichte flüssigkeitsähnlich. Dies ermöglicht beispielsweise die Änderung der Selektivität in transportlimitierten Reaktionen und Umsetzungen in homogener Phase von Gasen und organischen Molekülen in eigentlich polaren Lösungsmitteln.

Entdeckt wurde der kritische Zustand bereits im Jahr 1822. Der Begriff des kritischen Punktes wurde 1869 erstmals beschrieben [Jes-2005], [And-1870].

In der Natur lassen sich Reaktion in überkritischem Wasser auf dem Meeresgrund an hydrothermalen Quellen beobachten [Kos-2008].

Industriell werden überkritische Fluide in einigen Bereichen eingesetzt, als Beispiel sei die Hochdruckpolymerisation von Ethylen zu LDPE genannt.

Da sich bei der Verwendung eines Stoffes im überkritischen Zustand als Lösungsmittel durch Änderung der Prozessparameter die Lösungsmittleigenschaften einstellen lassen und sich der Stoff leicht abtrennen lässt, spielt das Verfahren in der Extraktion eine große Rolle. Als Beispiele sind hier die Entkoffinierung von Kaffeebohnen mit überkritischem Kohlendioxid zu nennen und die Anwendung in der Chromatography (*Supercritical Fluid Chromatography*) [Per-2000]. Die leichte Abtrennung wird auch bei der Generierung von Partikeln mittels „*Rapid expansion of supercritical solution*“ (REES) [Bru-2010] genutzt.

Kohlendioxid ist hierbei mit dem niedrigen kritischen Punkt von 31,2 °C das meistuntersuchte überkritische Lösungsmittel, da es, zusammen mit Wasser, gefahrstofftechnisch unbedenklich und vollständig umweltverträglich ist.

Wasser unter überkritischen Bedingungen wird in größerem Maßstab vor allem zur Zersetzung von wässrigen organischen Abfällen und Sprengstoffen genutzt (*Supercritical Water Oxidation*) [Kri-2001].

Dies Stoffeigenschaften von Wasser sind in Tabelle 2 für die unterschiedlichen Phasen zusammengefasst.

Tabelle 2: Stoffeigenschaften von Wasser bei verschiedenen Bedingungen [Nis-2009], [Gri-1983], [Fra-1980].

	Wasser (fl.)	Nahkritisches Wasser	Überkritisches Wasser	Wasserdampf
T / °C	25	350	400	300
P / bar	1	300	300	10
ρ / kg/m³	997	644	357	0,004
ϵ_r	78,46	15,66	5,91	1,02
pK_w	14,0	11,80	14,78	-
η / $\mu\text{Pa s}$	890,08	75,459	43,937	20,185

Tabelle 3: rel. Dielektrizitätskonstante bei 25 °C, 1 bar [Nis-2009], [Gri-1983], [Frau-1980].

Benzol	2,3
Essigsäure	6,2
Pyridin	12,3
Aceton	20,7
Ethanol	24,3
Methanol	32,6

Es ist zu sehen, dass sich das Lösungsverhalten von Wasser im überkritischen Zustand ändert. Ist es bei Normalbedingungen polar und damit ein gutes Lösungsmittel für Salze, lassen sich im nah- und überkritischen Zustand auch unpolare organische Substanzen lösen. Die Dielektrizitätskonstante liegt unter diesen Bedingungen im Bereich von Aceton (siehe Tabelle 3). Bei flüssigkeitsähnlicher Dichte liegt dabei die Viskosität in der Größenordnung von Dampf.

Sowohl für die physikalischen Eigenschaften als auch zum Verständnis des Einflusses auf Reaktionen spielt die Temperatur- und Dichteabhängigkeit der Struktur des Wassers eine entscheidende Rolle. So lässt sich die Dichteänderung über die Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen erklären [Har-2004]. Sie sind neben den Van-der-Waals-Wechselwirkungen für die Nahordnung der Wassermoleküle verantwortlich. Ein Sauerstoff wird hierbei tetraedrisch von vier Wassermolekülen umgeben.

Bei dem Erhöhen der Temperatur kommt es zu einer Deformation der Wasserstoffbrückenbindung, nahe dem kritischen Punkt liegen nur noch etwa 35-40 % im Vergleich zu Eis vor (siehe Abbildung 2-4). Der Druck spielt hierbei eine eher untergeordnete Rolle.

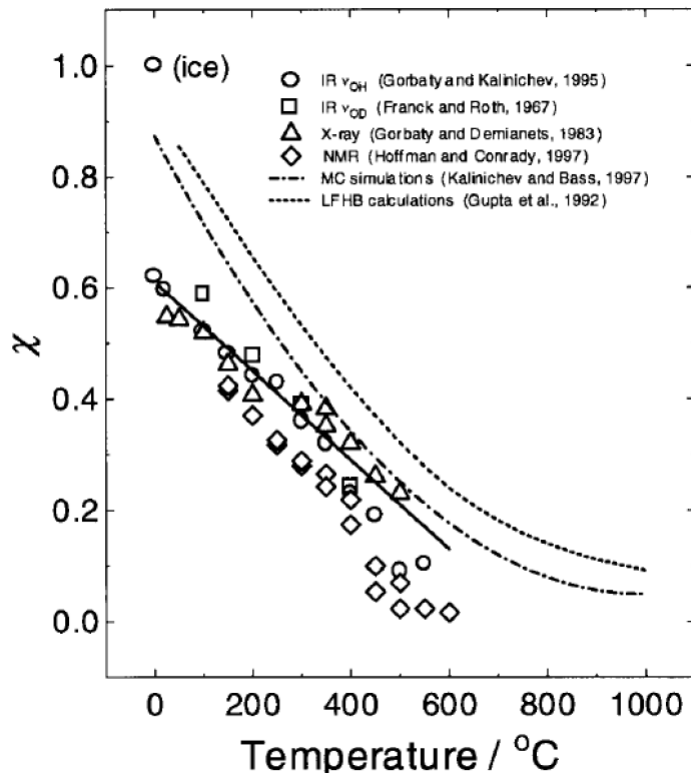


Abbildung 2-4: Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen relativ zu Eis ($\chi=1$). (IR-Daten bei 100, 250 und 500 bar; Daten der Röntgenbeugung bei 1000 bar, NMR-Daten bei 250 und 400 bar) [Gor-1998].

Mit der Abnahme des Wasserstoffbrückennetzes steigt die Translations- und Rotationsbewegung der Moleküle und damit die Selbstdiffusion des Wassers. Dennoch sind im überkritischen Bereich weiter Wasserstoffbrücken vorhanden. Untersuchungen gehen von der Ausbildung von Wasserclustern aus, deren Größe von der Dichte abhängig sind [Sav-2002].

Des Weiteren ist eine Veränderung der Dissoziationskonstante des Wassers K_w zu beobachten.

Bei isobaren Bedingungen nimmt der pK_w -Wert mit der Temperatur zunächst ab von 14 (25 °C) auf bis zu 11 nahe dem kritischen Punkt. Mit weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einer Zunahme des pK_w , die jedoch mit dem Druck zu höheren Temperaturen hin verschoben wird. In Abbildung 2-5 ist die Druck- und Temperaturabhängigkeit des K_w -wertes dargestellt.

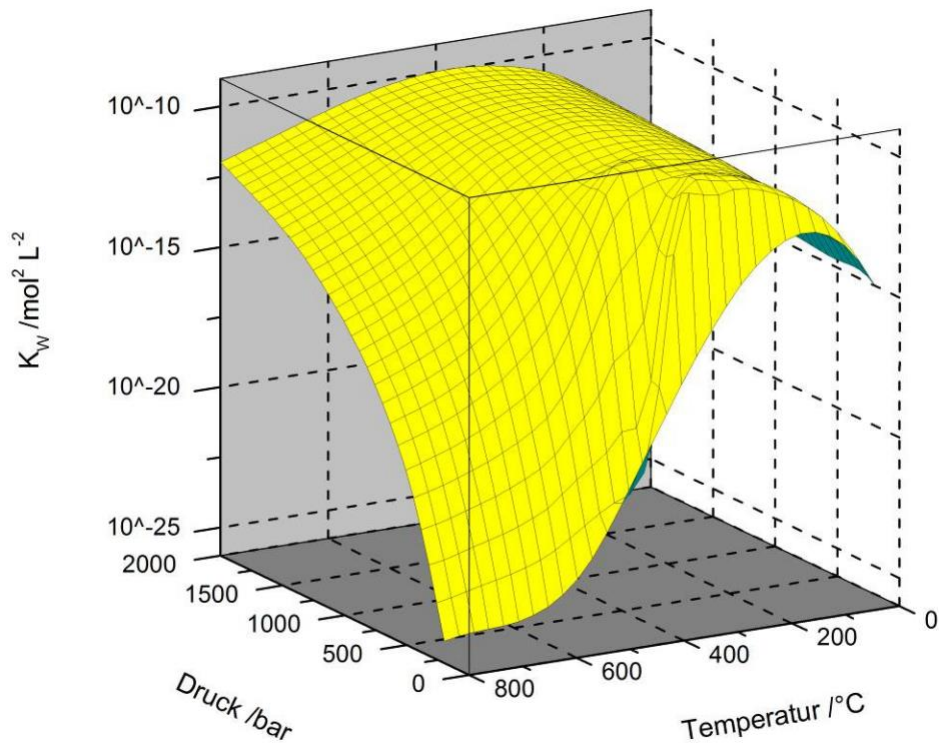


Abbildung 2-5: Druck- und Temperaturabhängigkeit des K_w -Wertes von Wasser [Fra-1980].

Die hohe Konzentration an Hydroxid und Hydroiumionen nahe dem kritischen Punkt begünstigt säure- und basekatalysierte Reaktionen und bietet sich daher als Lösungsmittel für die Reaktion an.

Gleichzeitig erhöht sich der apparative Aufwand durch die Beanspruchung des Reaktormaterials durch die korrosiven Bedingungen. Die Korrosionsgefahr in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist in Abbildung 2-6 dargestellt.

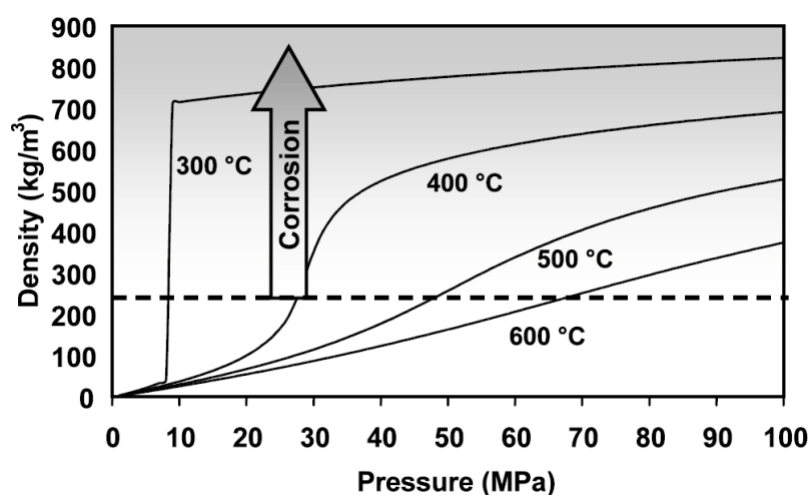


Abbildung 2-6: Darstellung der Korrosionsgefahr in Wasser in Abhängigkeit der Dichte und des Druckes [Kri-2004].

Als Reaktormaterial werden aus diesem Grund bei Versuchen nahe des kritischen Punktes spezielle Chrom-Nickel-Legierungen wie Inconel®625 eingesetzt, welches sich in verschiedenen Studien als weitgehend stabil gegenüber den Bedingungen erwiesen hat [Jun-2005], [Kri-1999]. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 4 zu finden.

Tabelle 4: Zusammensetzung Inconel®625 (Werkstoffnr. 2.4856) [Spe-2006].

	Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Co
% / (g g ⁻¹)	58,0	20-23	5,0	8,0-10,0	3,15-4,15	0,1	0,5	0,5	0,0015	0,015	0,4	0,4	1,0

2.4. Alkohole in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen

Die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen als heterogen katalysierte Gasphasenreaktion wird derzeit schon industriell umgesetzt. Da für die Reaktion jedoch reines Ethanol benötigt wird, muss zur Verwendung der Fementenlösung das Wasser durch Rektifikation entfernt und aus dem Azeotrop anschließend beispielsweise durch den Einsatz von Molsieben abgetrennt werden. Dieser Verfahrensschritt ist mit erheblichem energetischem und verfahrenstechnischem Aufwand und Kosten verbunden. Die Dehydratisierung in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen erlaubt eine direkte Umwandlung in der wässrigen Fermenterlösung und wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht [Vogel-2011].

Die Zugabe von Mineralsäuren und Salzen zeigte dabei oftmals einen positiven Effekt auf die Dehydratisierung der Alkohole in nah- und überkritischem Wasser. Mit Salzen wurde zudem eine Erhöhung der Selektivität erreicht [Bic-2005]. Säuren und Halogenide führten jedoch häufig zu gesteigerten Korrosionseffekten [Ott-2006].

Der Stand der Forschung ist im Folgenden für die Umsetzung von Polyolen und Monoalkoholen in nah- und überkritischem Wasser zusammengefasst.

2.4.1. Polyole

Die Dehydratisierung von Polyolen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen wurde bereits vielfach untersucht. Die Umsetzung gelingt meist direkt oder durch den Einsatz von sauren Katalysatoren.

So lassen sich Polyole mit benachbarten Hydroxid-Gruppen über eine Pinakol-Umlagerung in die entsprechenden Aldehyde bzw. Ketone überführen. Als Beispiel sind hier Ethylenglykol, Propandiol, Butandiol und Glycerin genannt, deren Umsetzung direkt oder mit katalytischem Einsatz von Zinksulfat oder Schwefelsäure unter diesen Bedingungen nahezu vollständig zu den Aldehyden gelingt [Ott-2005], [Jun-2005], [Sol-2011], [Bic-2006].

Polyole mit der OH-Gruppe an 1,4-Position werden zu Furan-Derivaten umgesetzt. Dies wurde anhand von 1,4-Butandiol, 1,2,4-Butantriol und Erythritols in der Vergangenheit untersucht [Ott-2006], [Sol-2010].

Gemeinsam zeigten alle diese Untersuchungen, dass der Einsatz von sauren Salzen wie Zinksulfat einen positiven Einfluss auf die Dehydratisierung von Polyolen unter diesen Bedingungen hat, ohne verstärkt Korrosionsprobleme hervorzurufen. Vor allem zweiwertige Übergangsmetallionen führten zu einer Steigerung des Umsatzes und der Selektivität. Mehrere Ursachen hierfür wurden postuliert: Eine Veränderung des pH-Wertes durch das Salz, primäre und/oder sekundäre Salzeffekt sowie eine katalytische Wirkung durch Komplexbildung. In den Versuchen zeigte Zinksulfat eine deutlich höhere Aktivität als Magnesiumsulfat. Auf Grund der vergleichbaren Ionenstärke aber besseren Komplexbildungsfähigkeit spricht dies für eine Komplexbildung als Grund für die gesteigerte Reaktivität [Ott-2006].

2.4.2. Monoalkohole

Die Dehydratisierung von verschiedenen Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen wurde in bisherigen Arbeiten in den letzten Jahren bereits intensiv untersucht (siehe Tabelle 5) [Vog-2011].

Tabelle 5: Überblick über die Umsetzung von Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen.

$c_0 /$ % (g g ⁻¹)	Additiv / ppm (g g ⁻¹)	$p /$ MPa	$T /$ °C	$\tau /$ s	$X /$ %	$S /$ %	Lit.
Ethanol							
10	-	35	380	120	6	>90	
2.3	1000 H ₂ SO ₄	34.5	385	30	30	>90	[Xu-1991]
1-Propanol							
1.2	500 H ₂ SO ₄	34.5	375	17	75.5	>90	[Ant-1990]
2-Propanol							
5	-	36	380	30	25	>90	[Hen-2004]
5	200 MgSO ₄	36	380	30	70	>90	[Hen-2004]
<i>n</i> -Butanol							
5	-	33	380	30	4	>90	[Hen-2004]
<i>iso</i> -Butanol							
5	-	40	410	20	0	-	[Hen-2004]
5	200 MgSO ₄	40	410	20	30	>90	[Hen-2004]
<i>t</i> -Butanol							
5	-	25	380	10	93	>90	[Ric-2002]
$c_0 =$	Feed-Konzentration (Alkohol)			$X =$	Umsatz Alkohol		
$\tau =$	Verweilzeit			$S =$	Selektivität zum Olefin		

Die Tendenz der Wasserabspaltung nimmt mit der Anzahl der Hydroxidgruppen im Molekül sowie mit dem Substitutionsgrad des Kohlenstoffs mit der Hydroxidgruppe zu.

Während *tert*-Butanol in Wasser unter nahkritischen Bedingungen bereits ohne Zusätze mit Umsätzen über 90 % zu *iso*-Buten reagiert, ist 1-Butanol unter diesen Bedingungen weitgehend stabil. Erst der Zusatz von Säuren oder Salzen führt zu einer Reaktion. Die Reaktivität steigt demnach mit der Stabilität des bei einem E1-Mechanismus gebildeten Carbokations. Für die Umsetzung von *tert*-Butanol unter diesen Bedingungen wurde daher auch ein E1-Mechanismus angenommen [Xu-1994].

Die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit der Umsetzung von 1-Butanol ist in Abbildung 2-7 dargestellt [Hen-2004].

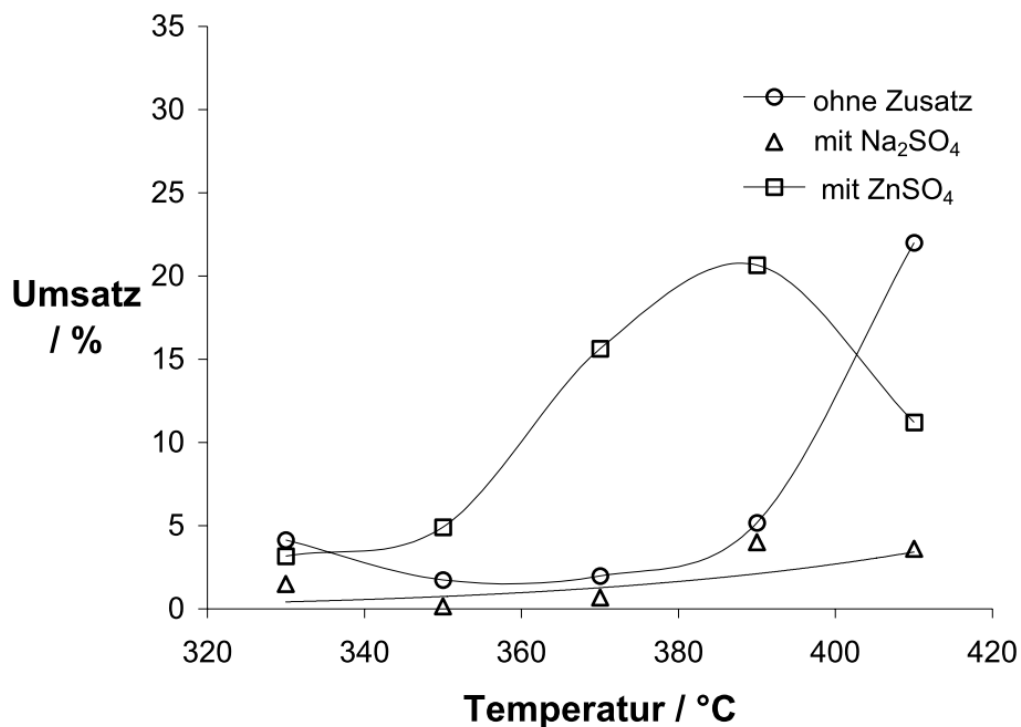


Abbildung 2-7: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) 1-Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen, 25 MPa, 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,1 % (g g^{-1}) ZnSO_4 [Hen-2004].

Bei diesen ersten Experimenten wurde jedoch nur der Umsatz an Butanol bestimmt. Eine Analyse der gebildeten Produkte wurde nicht durchgeführt. Ebenso wurde der Einfluss der Verweilzeit auf die Umsetzung nicht untersucht.

Die Steigerung der Aktivität vom primären hin zum sekundären Alkohol wurde auch bei den Versuchen zu Dehydratisierung von Propanol beobachtet. Während 1-Propanol nur durch Zugabe von Säure zum Olefin reagiert, reicht bei 2-Propanol der Einsatz eines sauren Salzes zur Umsatzsteigerung aus [Hen-2004]. Für die Dehydratisierung von 1-Propanol wurde ein E2-Mechanismus postuliert [Ant-1998], [Xu-1991].

Ethanol erwies sich, der Theorie folgend, als besonders reaktionsträge. Nennenswerte Umsätze konnten nur durch den Einsatz von Schwefelsäure erzielt werden, begleitet mit entsprechenden Korrosionsproblemen [Ant-1991], [Xu-1994], [Ram-1987]. In Abbildung 2-8 sind die Versuchsergebnisse für die Umsetzung bei 345 °C und 345 bar in einem Strömungsrohrreaktor dargestellt.

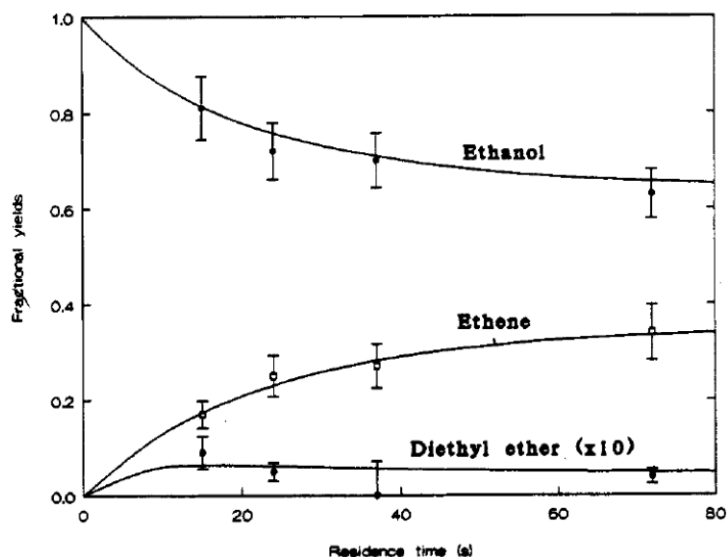


Abbildung 2-8: Ausbeute von Ethanol, Ethylen und Diethylether gegen die Verweilzeit (0,5 mol L⁻¹ Ethanol, 0,01 mol L⁻¹ H₂SO₄, 345 °C, 345 bar) [Ant-1991].

Antal et al. postulierten aus den Ergebnissen seiner Arbeit einen ionischen Reaktionsmechanismus bis zu einer Temperatur von 500 °C, danach laufen bevorzugt radikalische Reaktionen ab. Für die Dehydratisierung schlugen sie einen konkurrierenden E1- und E2-Mechanismus vor [Ant-1991].

Xu et al. führten kinetische Untersuchungen zur Ethanolumsetzung mit Schwefelsäurezusatz durch. Hierbei verglichen sie die Versuchsergebnisse mit verschiedenen modellierten Reaktionsmechanismen. Aus den Ergebnissen favorisierten sie einen E2-Mechanismus für die Dehydratisierung von Ethanol unter diesen Bedingungen.

2.5. Heterogene Katalysatoren zur Dehydratisierung

Festkörper wie saure Zeolithe, Metalloxide wie γ - Al_2O_3 und Heteropolysäuren stellen mit ihrer sauren Funktionalität eine Alternative zur homogenen Katalyse mit konventionellen Säuren dar. Der Vorteil des Einsatzes des heterogenen Katalysators liegt in der einfachen Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch, der Wiederverwendung des Katalysators sowie der einfacheren Handhabung der Thematik Korrosion und Toxizität durch die lokale Begrenzung des Katalysators.

Industriell finden saure Festkörper als Katalysatoren derzeit ihren Einsatz vorwiegend in der Petrochemie wie beispielsweise im Bereich der Crack-Prozesse und Isomerisierung von Petrochemikalien [Oku-2002]. Aber auch in der Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen in der Gasphase werden verschiedene saure Festkörper wie Phosphorwolframsäuren, γ -Aluminiumoxid und Zeolithen als Katalysator eingesetzt [Beh-2010], [Dum-2009].

Für den Einsatz von heterogenen, sauren Katalysatoren in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen muss ein Festkörper gefunden werden, der zum einen untere Reaktionsbedingungen stabil bleibt, zum anderen in Wasser seine saure Funktionalität und damit Aktivität nicht verliert. Die heterogene Katalyse wird hingegen durch die physikalischen Eigenschaften der überkritischen Lösung begünstigt (geringe Viskosität bei flüssigkeitsähnlichen Dichten) [Bai-1999].

Für die Dehydratisierung von Ethanol wurden in diesem Zusammenhang verschiedene Katalysatoren untersucht. Zum Einsatz kamen hierbei sulfatierte Zirkonium- und Titandioxide, die eine hohe Thermostabilität und eine starke Acidität aufweisen. Die sauren Zentren bilden sich hierbei aus den Lewis-sauren und Brønsted-sauren Zentren. Die Sulfatgruppen führen zu einer Schwächung der OH-Gruppe und zu einem elektronendefizitären Zentrum am Zirkonium (siehe Abbildung 2-9) [Rac-2009].

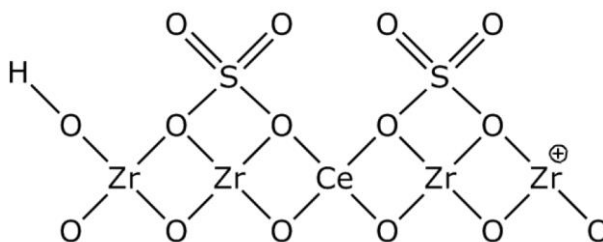


Abbildung 2-9: Saure Zentren in ZrO_2 dotiert mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [Rac-2006].

Als weitere saure Katalysatoren wurden Zeolithe auf ihre Aktivität hin untersucht. Sie wurden in der Literatur bereits erfolgreich auch in wässrigem Milieu für Veresterungen, Hydratisierungen von Oelfinen eingesetzt [Nam-1985], [War-1967], [Gay-2010].

Die Bildung der aktiven Zentren bei der Herstellung des Zeolithen ist in Abbildung 2-10 dargestellt.

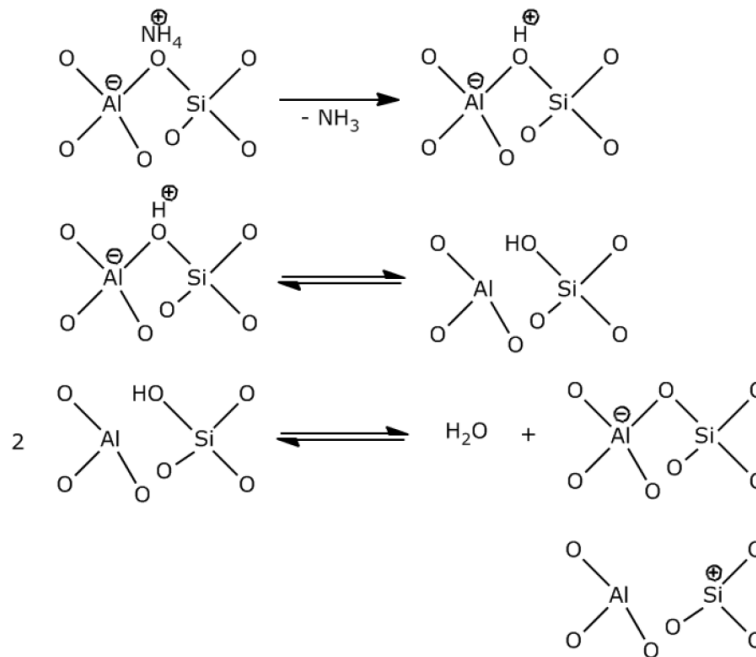


Abbildung 2-10: Bildung saurer Zentren im Alumosilikat [Oku-2002].

Die Acidität des Zeolithen lässt sich über das Silizium-Aluminium-Verhältnis im kristallinen Alumosilikat einstellen. Die Säurestärke steigt hierbei mit dem Si/Al-Verhältnis. Mit dem Si/Al-Verhältnis steigt zudem die thermische Stabilität sowie die Hydrophobie [Ull-2005]. Gleichzeitig nimmt die Anzahl an sauren Zentren jedoch ab.

Ein weiterer Weg zu sauren heterogenen Katalysatoren führt über die Aufbringung funktioneller Gruppen auf eine unter Reaktionsbedingungen stabile Trägeroberfläche. Dies bietet zudem die Möglichkeit durch Variation der Oberfläche des Trägers die funktionelle Oberfläche des Katalysators zu optimieren. Aktivkohle ist hierbei ein gut untersuchtes und verfügbares System, sowohl als Trägermaterial, als auch als katalytisch aktive Spezies [Hua-2003], [Pue-1998], [Fra-2002]. Saure Zentren können u. a. durch Sulfonierung aufgebracht werden und zeigten in vorherigen Arbeiten eine hohe Aktivität [Mo-2008].

(Werkstoffnummer: 2.4856) gefertigt. Dieses Material erwies sich in vorherigen Arbeiten als inert gegenüber Wasser unter überkritischen Bedingungen mit verschiedenen Zusätzen [Henk-2004]. Der Reaktor besitzt ein Volumen von 4,6 mL und ist mit einem Einsatz als Strömungsbrecher ausgestattet (siehe Abbildung 3-2).



Abbildung 3-2: Verwendeter Reaktor aus Inconel®625 mit einem Volumen von 4,6 mL.

Als Dichtungsmaterial wird Graphit verwendet. Für eine stetige Durchmischung sorgt ein Stabmagnet in Kombination mit einem Magnetrührer, der mit mehreren Nedoym-Hochleistungsmagneten verstärkt wurde. Das Magnetrührstäbchen ist in eine Metallhülle (Inconel®625) eingeschweißt, um diesen vor der korrosiven Reaktionslösung zu schützen.

Um den Reaktor ist ein Aluminiumblock mit 5 eingelassenen Heizpatronen (Leistung je 400 W) angebracht. Die Temperatursteuerung erfolgt mit Hilfe eines Temperaturreglers der Firma Eurotherm. Für die kontinuierliche Temperaturüberwachung ist ein Thermoelement (NiCrNi; Typ K) im Heizmantel platziert, ein zweites misst über den Reaktordeckel die Temperatur direkt im Reaktor.

Nach dem Reaktor wird die Lösung in einem Wärmetauscher auf 15 °C abgekühlt. Nach einem Filter (Porenweite 90 µm), der mögliche Korrosionsrückstände, die zum Verstopfen der Anlage führen könnten, zurückhält wird die Lösung mit Hilfe eines Überströmers auf Umgebungsdruck entspannt. Anschließend wird die Lösung direkt der Analytik (siehe Abschnitt 0) zugeführt.



Abbildung 3-3: Abbildung Reaktorsystem.

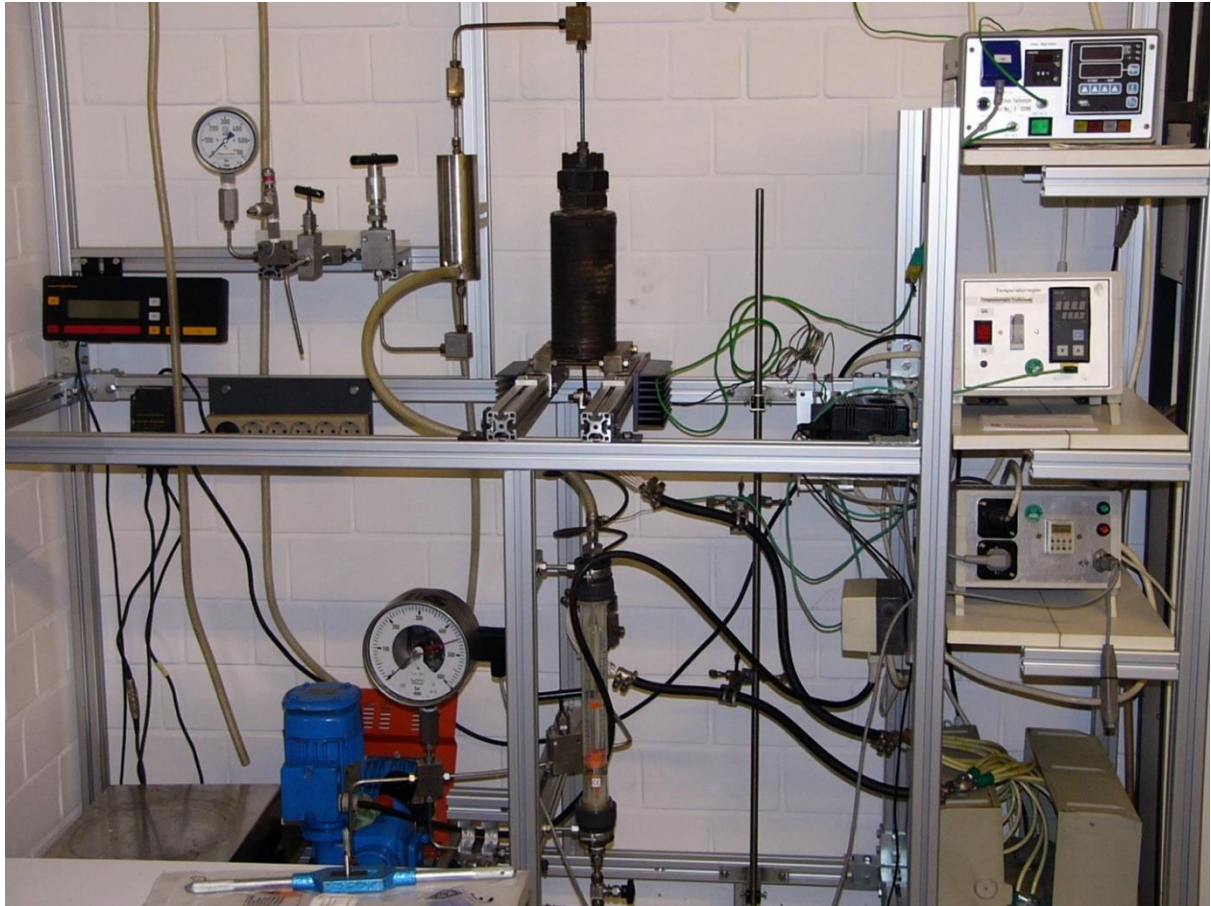


Abbildung 3-5: Hochdruck-Strömungsrohranlage.

Der Reaktor besteht aus Inconel®625 und besitzt ein Volumen von 250 mL. Die Temperierung erfolgt über Heizdrähte, die ebenfalls über ein Eurotherm®-Steuerungseinheit geregelt werden. Über eine Hochdruckverschraubung ist es möglich den Reaktor zu öffnen und verschiedene Materialproben für Korrosionsversuche zu platzieren.

Über einen Wärmetauscher wird die Reaktionslösung anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach einem Filter gegen mögliche Korrosionsprodukte sorgt ein federbelastetes Überströmventil für die Entspannung auf Normaldruck und die Lösung wird der Analytik zugeführt (siehe Abschnitt 0).

3.1.4. Sichtzelle

Zur Untersuchung des Phasenverhaltens der Lösung unter Reaktionsbedingungen wurde eine Sichtzellenapparatur verwendet (schematischer Aufbau siehe Abbildung 3-7).

Kennzahlen	: Reaktorvolumen:	33,78 mL
	Max. Betriebsdruck / Max. Betriebstemperatur:	450 bar / 500 °C

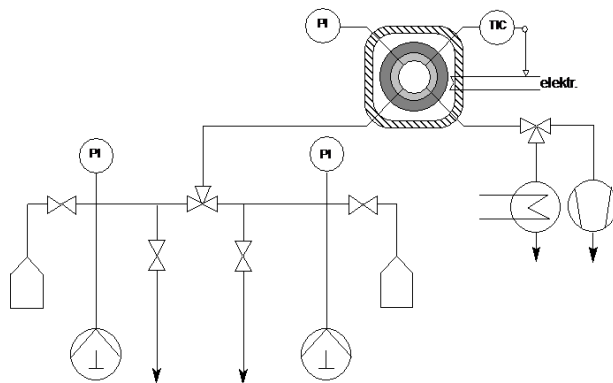


Abbildung 3-7: Schema und Foto der Sichtzelle.

Die Zelle besitzt ein Volumen von 33,78 mL und wird über Heizelemente im Reaktormantel erhitzt. Die Temperatur wird sowohl im Reaktormantel als direkt in der Lösung erfasst. Ein ummanteltes Magnetührstäbchen sorgt mit Hilfe eines Magnetrührers für eine konstante Durchmischung.

An beiden Seiten wird der Reaktor mit Hilfe zweier zylindrischer Saphirfenster verschlossen, die über eine Graphitdichtung abgedichtet werden. Mittels einer Kamera (Logitech® C905) lässt sich das Phasenverhalten der Lösung während der Reaktion verfolgen.

Die zwei Spindelpressen ermöglichen das Dosieren zweier miteinander unter Raumbedingungen unmischarer Komponenten. Mischbare Probelösungen werden über eine Spindelpresse gefördert.

3.1.5. Biegeschwinger (Dichtemessung)

Während die Dichte von reinem Wasser in einem weiten Bereich von Temperatur und Druck literaturbekannt ist [NIS-2009], sind die Dichten alkoholischer Lösungen unter den untersuchten Bedingungen weitgehend unbekannt. Dichtemessungen der eingesetzten Lösungen wurden mit Hilfe einer Hochdruckanlage zur Dichtemessung durchgeführt (Aufbau siehe Abbildung 3-8).

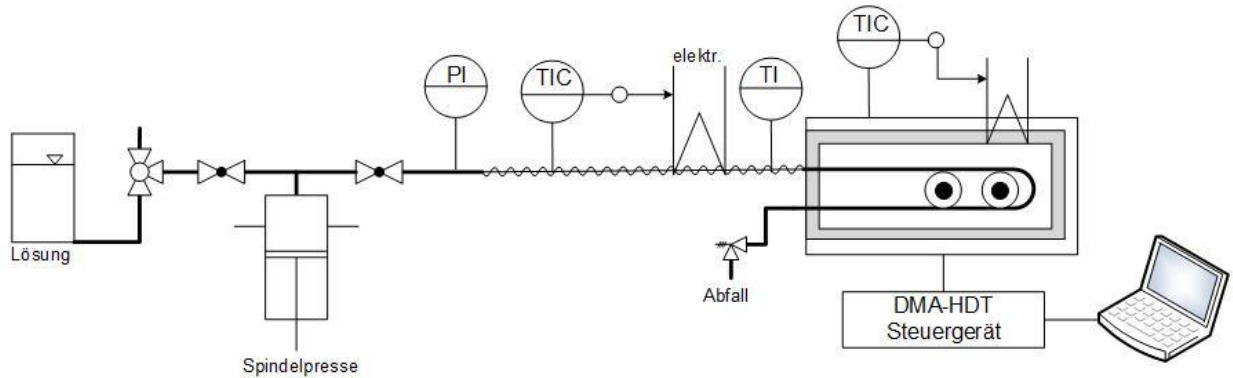


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der Anlage zur Dichtemessung.

Kernstück dieser Anlage ist ein Biegeschwinger-Prototyp der Firma Anton Paar (DMA-HDT) mit einem modifizierten DMA-5000 Steuerrechner [Mic-2009]. Eine über einem Thermoregler (Julabo® Typ LC5-E) geregelte Vorheizung mit einer 500 W Heizpatrone in einem Aluminiumblock sichert eine isotherme Temperaturverteilung in der Messzelle. Die Messzelle ist aus einem Schwingungsrohr aus Hastelloy C-276 (Werkstoffnummer 2.4819), einer Erregerspule und einem Sensor aufgebaut. Über eine serielle Schnittstelle (RS232) werden die Temperatur und die Schwingungsperiode an einen Rechner weitergegeben, wo mit Hilfe von LabView® die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt. Der Druck wird über einen Drucksensor (Kobold, Typ 3349) erfasst und mit Hilfe der seriellen Schnittstelle eines Multimeters (Wb Elektronik, Typ RSE 5520) ebenfalls über den PC eingelesen.

Über eine Spindelpresse (HIP®, Serie 30.000 psi) wird die Lösung in die Messzelle gefördert und der Druck aufgebaut. Nach der Messung wird mittels eines Überströmers auf Normaldruck entspannt.

3.1.6. Analytik

Die Umsetzung von Alkoholen in Wasser erfordert aufgrund des auftretenden Produktspektrums sowohl die Analyse der wasserlöslichen Komponenten als auch die Quantifizierung der Produkte in der Gasphase. Der Aufbau, der an die Hochdruckanlage angeschlossenen Analytik, ist in Abbildung 3-9 zu sehen.

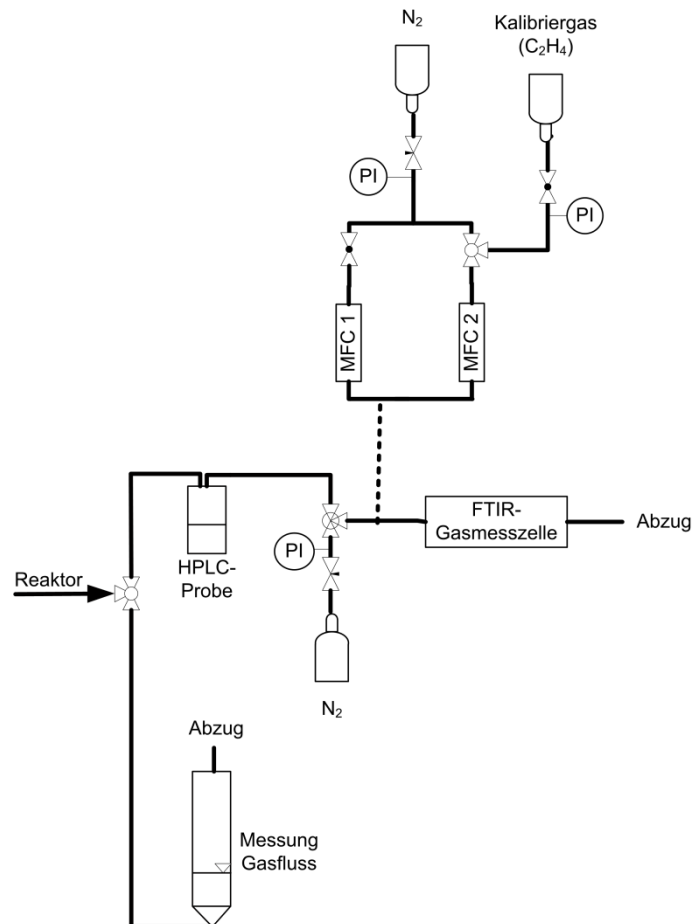


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der an die Hochdruckanlage angeschlossenen Analytik.

Zur Untersuchung der in Wasser gelösten Produkte bietet die Anlage nach dem Entspannen der Reaktionslösung auf Normaldruck die Möglichkeit einer Probenentnahme der Flüssigphase für eine ex-situ-Analyse. Das Probengläschen wird hierbei auf 15 °C gekühlt.

Die Analyse der Gasphase erfolgt in zwei Stufen. Zum einen bietet eine der Probenentnahme angeschlossene Gasmesszelle in einem FTIR-Gerät die Möglichkeit einer in-situ-Analyse der Gaszusammensetzung. Zum anderen wird der Fluss der gebildeten Gase durch Volumenverdrängung über eine mit Wasser gefüllte Bürette quantifiziert. Der Einsatz einer kommerziell erwerblichen Gasuhr wurde auf Grund der geringen Gasmenge sowie der durch den Überströmer bedingten Diskontinuität des Gasflusses verworfen.

3.1.7. FT-IR-Spektroskopie

Die quantitative Analyse der Gasphasenzusammensetzung erfolgt mit einer Gasmesszelle in Verbindung mit einem FT-IR-Spektrometer (alpha-T®) der Firma Bruker®. Die Gasmesszelle wurde aus Edelstahl gefertigt, als Fenstermaterial dient ZnSe. Der Aufbau ist in Abbildung 3-10 zu sehen.

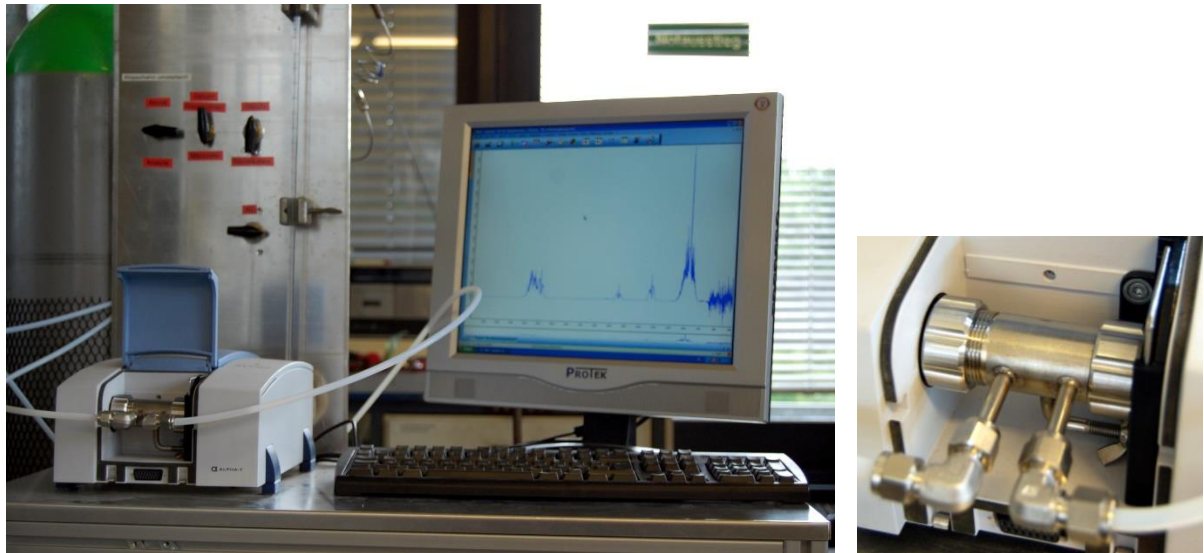


Abbildung 3-10: FT-IR-Spektrometer mit Gasmesszelle.

Die Parameter der FT-IR-Analyse sind wie folgt:

- FT-IR-Spektrometer: alpha-T (Bruker®)
- Gasmesszelle: Edelstahl (Eigenbau)
- Fenster: Zinkselenid (ZnSe)
- Auflösung: 1 cm^{-1}
- Optische Weglänge: 10 cm
- Aufnahme: 4000 bis 375 cm^{-1}
- Probenmessung: 3 min
- Hintergrundmessung: 3 min, Stickstoff

Zur Aufnahme des Hintergrundspektrums wird die Messzelle mit Stickstoff gespült. Die Aufnahmezeit beträgt 3 min. Anschließend wird das bei der Reaktion entstehende Gas durch die Zelle geleitet. Die Aufnahmezeit für die Probe beträgt wiederum 3 min. Die in dieser Zeit aufgenommenen Spektren werden von der Software gemittelt.

Die qualitative Analyse erfolgte durch Vergleich der gemessenen Versuchsspektren mit gemessenen Spektren der Reinsubstanzen bzw. Spektren aus der Literatur [Nis-2009] (siehe Abbildung 3-11). Für die Quantifizierung der Gasphasenzusammensetzung wurden mittels zweier MFCs Verdünnungsspektren von 1-Buten, sowie *cis/trans*-2-Buten mit Stickstoff aufgenommen.

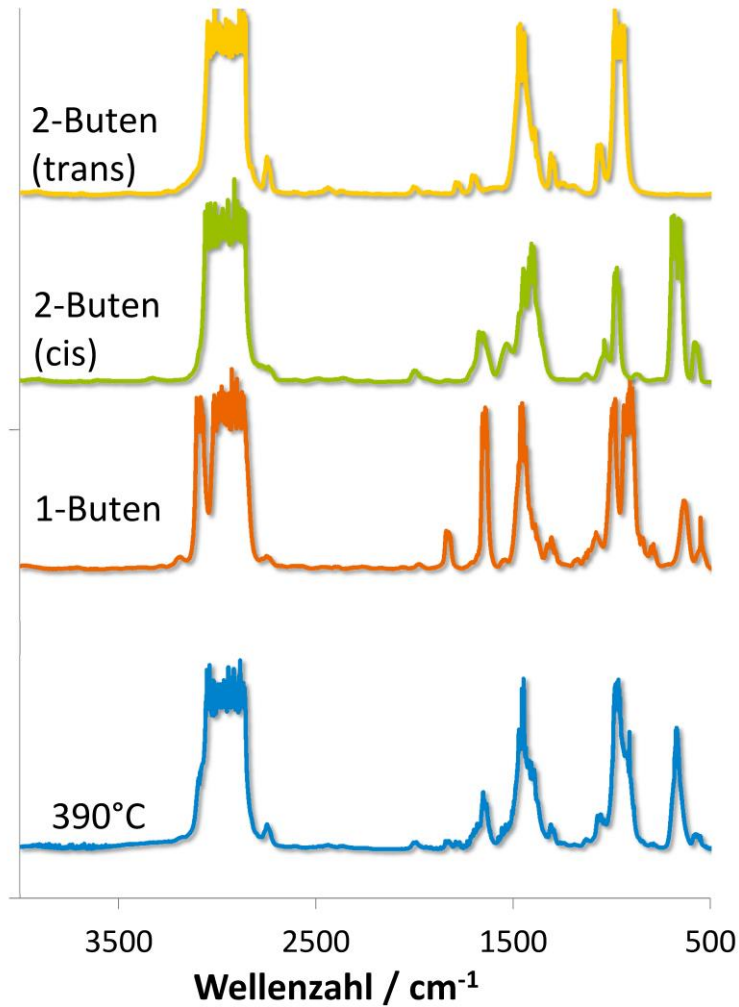


Abbildung 3-11: Vergleich der Reinspektren von 1-Buten, *cis/trans*-2-Buten und einem Probenspektrum.

Die Einzelspektren sind jedoch in ihrer Bandenverteilung ähnlich, sodass zur Auswertung der überlappenden Banden die sogenannte „Multivariate Least-Squares Method“ in Anlehnung an Haaland, Easterling und Vopicka gewählt wurde [Haa-1985]. Diese geht von einem Lambert-Beer-Gesetz für mehrere Komponenten aus. Unter der Annahme, dass die Absorbanz der Komponenten linear mit der Konzentration zusammenhängt, ergibt sich per Linearkombination Gleichung 3-1.

$$A_n = \sum_{j=1}^t a_{nj} \cdot b \cdot c_j$$

3-1

mit A_n, a_n = Absorbanz bei der Wellenlänge n
 b = Weglänge in der Gasmesszelle / cm
 c = Konzentration / (mol L⁻¹)

Zur Korrektur der Basislinie, Weglängen-Variation und Abweichung des linearen Zusammenhangs von Absorbanz und Konzentration wird die Gleichung um ein additives Glied k_{n0} erweitert:

$$A_n = \sum_{j=1}^t a_{nj} \cdot b \cdot c_j + k_{n0}$$

3-2

Dieser Methode folgend wird für jede Wellenlänge aus den Verdünnungsreihen von 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten eine Kalibriergerade (Beispiel für 1-Buten in Gleichung 3-3) erstellt. Zur Konzentrationsbestimmung wurden die Wellenzahlbereiche 2800 bis 2700 cm^{-1} , 1900 bis 1810 cm^{-1} , 1800 bis 1770 cm^{-1} , 1600 bis 1500 cm^{-1} und 600 bis 550 cm^{-1} ausgewählt. In diesen Bereichen war die lineare Abhängigkeit der Absorbanz von der Konzentration am größten.

$$A_n = k_{n,1-Bu} \cdot c_{1-Bu} + k_{n0}$$

3-3

mit A_n = Absorbanz
 k_n = Steigung der Kalibriergeraden
 c = Konzentration / (mol L^{-1})
 k_{n0} = Koeffizient

Durch Addition, der bei der Kalibrierung ermittelten Parameter, lässt sich nach Gleichung 3-4 in Abhängigkeit der Konzentration der Einzelkomponenten im Gasgemisch eine theoretische Absorbanz berechnen:

$$A_n = k_{n,1-Bu} \cdot c_{1-Bu} + k_{n,cis-2-Bu} \cdot c_{cis-2-Bu} + k_{n,trans-2-Bu} \cdot c_{trans-2-Bu} + k_0$$

3-4

Durch Minimierung der Differenz zwischen dieser theoretischen Absorbanz und der im Probenspektrum gemessenen mittels Variation der Konzentrationskoeffizienten und des wellenzahlunabhängigen Faktors k_0 lässt sich somit die Zusammensetzung des Gasgemisches quantifizieren.

Zur Ausbeutebestimmung können die so bestimmten Volumenanteile der drei Komponenten wie in Gleichung 3-5 beschrieben verwendet werden:

$$Y_i = \frac{n_{akt,i}}{n_{max,i}} = \frac{\frac{\dot{V}_{Gas} \cdot \Phi_i}{V_{m,Tag}}}{\frac{c_{Feed,1-BuOH} \cdot \dot{m}_{Feed}}{M_{1-BuOH}}}$$

3-5

Über die bestimmte Ausbeute kann nach Gleichung 3-6 für jede gasförmige Komponente die Selektivität bestimmt werden.

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{1-BuOH}}$$

3-6

Zu beachten ist hierbei, dass in Gleichung 3-6 sowohl der Fehler der Ausbeutebestimmung (Gasmessung), als auch der Umsatzbestimmung eingeht, folglich wird der Fehler für die Ungenauigkeit größer ausfallen als für Ausbeute und Umsatz.

3.1.8. HPLC

Die quantitative ex-situ-Analyse der Flüssigphase wird mit Hilfe eines HPLC-Systems der Firma Varian® durchgeführt. Es besteht aus einer HPLC-Pumpe, einem Autosampler, einer beheizten Trennsäule und einem Brechungsindex-Detektor. Die Steuerung und Auswertung der Signale erfolgt über die firmeneigene Software Galaxie® (Version 1.902.302.952).

Die Trennsäule wird auf eine Temperatur von 25 °C temperiert, der Detektor auf 40 °C. Als Trennsäule wurde eine Interaction ION-300/H⁺-Ionentauschersäule verwendet. Zum Schutz derselben vor Salzzusätzen und Metallionen, die möglicherweise durch Korrosion im Reaktor in der Lösung vorhanden sein können, wurden vor der Analyse die verdünnten Probenlösungen mit Ionentauscher (Amberlite® IR-120) versetzt.

Als Eluent wurde verdünnte Schwefelsäure (0,002 mol L⁻¹ in bidestilliertem Wasser) mit einem Fluss von 0,5 mL min⁻¹ verwendet.

Komponenten und Analysebedingungen des HPLC-Systems:

- Autosampler: Spark Basic Marathon
- Detektor: Varian RI Pro Star 350
- Eluentenpumpe: Varian ProStar 215
- Trennsäule: Interaction Ion-300/H⁺
- Säulentemperatur: 25 °C
- Temperatur RI-Detektor: 40 °C
- Eluent: 0,002 mol L⁻¹ H₂SO₄-Lösung
- Eluentenfluss: 0,5 mL min⁻¹
- Injektionsvolumen: 20 µL

Zur Bestimmung der Ethanol-, bzw. Butanol-Konzentration wurden Kalibrierlösungen mit Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 % (g g⁻¹) verwendet. Die Quantifizierung erfolgte über die Integration der spezifischen Peakflächen.

In Abbildung 3-12 ist exemplarisch die Position der Peaks im Chromatogramm abgebildet.

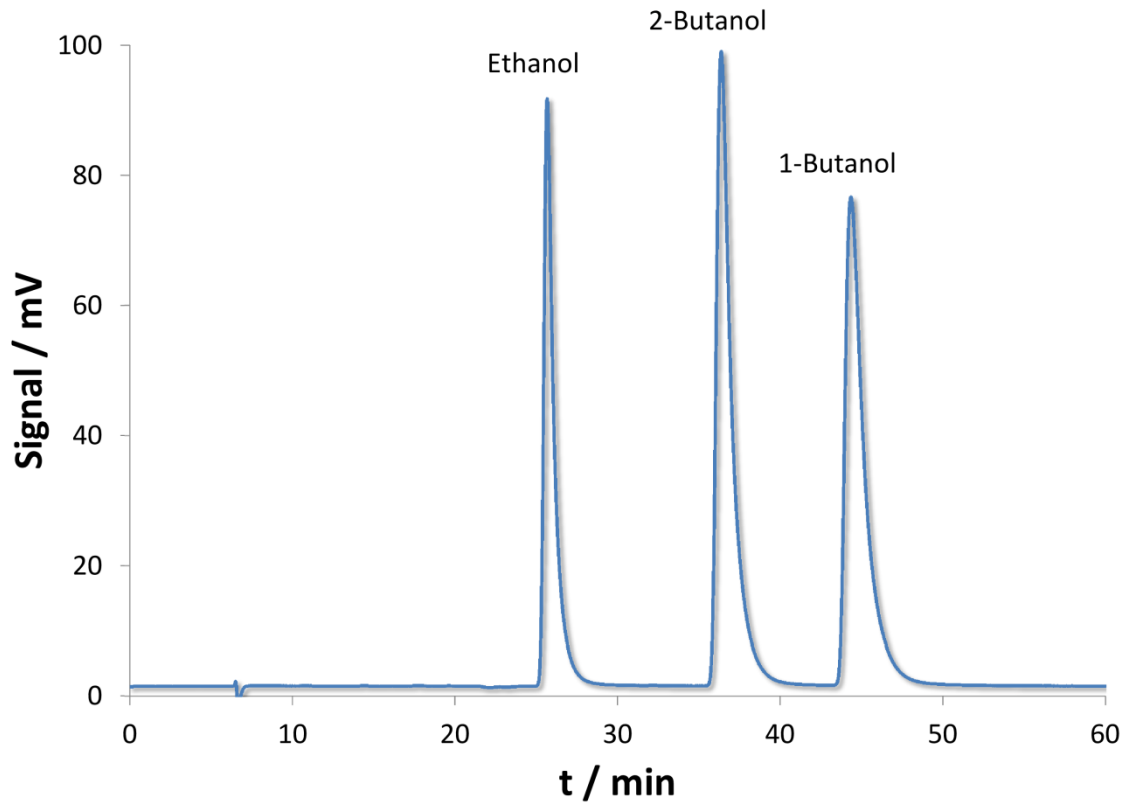


Abbildung 3-12: HPLC-Chromatogramm von Ethanol, 2-Butanol und 1-Butanol mit 0,002 mol L⁻¹ Schwefelsäure als Eluent bei einem Fluss von 0,5 mL min⁻¹.

In diesem System besitzt Ethanol eine Retentionszeit von 25,6 min und das mögliche Nebenprodukt Diethylether eine Zeit von 36,2 min. Die Peaks von 2-Butanol und 1-Butanol werden bei 36,2 min und 44,2 min detektiert.

Der Umsatz an 1-Butanol wird nach Gleichung 3-7 errechnet:

$$X_{1-BuOH} = \frac{n_{Feed,1-BuOH} - n_{akt,1-BuOH}}{n_{Feed,1-BuOH}}$$

3-7

Für per HPLC detektierte Produkte der Reaktion wie 2-Butanol wird nach Gleichung 3-8 die Ausbeute bestimmt. Als Leitkomponente dient 1-Butanol:

$$Y_{2-BuOH} = \frac{n_{akt,2-BuOH}}{n_{Feed,1-BuOH}}$$

3-8

Die Selektivität zu den gebildeten Produkten wird anschließend wie folgt gebildet (Gleichung 3-9):

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{1-BuOH}}$$

3-9

3.2. Durchführung der Versuche

Zur Durchführung der **Batchversuche** wurde im ersten Schritt die Reaktionslösung durch 15-minütiges Durchströmen mit Helium entgast und eine Probe des Feeds für die spätere HPLC-Analyse entnommen. Anschließend wird mit Hilfe der Dichte von Wasser unter den gewünschten Reaktionsbedingungen [NIS-2009] und dem Reaktorvolumen die Einwaage der Reaktionslösung bestimmt und mit dem Magnetrührstäbchen in den Reaktor eingefüllt. Nach erneutem kurzem Entgasen wird der Reaktor verschlossen und auf dem Magnetrührer in dem Heizmantel platziert.

Beim Aufheizen ist zu beachten, dass nahe des kritischen Punktes bereits geringe Temperatursteigerungen starke Druckerhöhungen nach sich ziehen. Ein Überhitzen der Reaktionslösung ist daher zwingen zu vermeiden.

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur werden die Reaktionsbedingungen für 30 min konstant gehalten. Anschließend wird der Reaktor aus dem Aluminium-Heizmantel entnommen und abgekühlt, erst durch Luftkühlung und dann in Eiswasser.

Zeigt das Manometer nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur noch einen erhöhten Druck im Reaktor an, so lässt dies auf die Bildung gasförmiger Produkte schließen. In diesem Fall wird die Gasphase in einem mit Wasser gefüllten Messzylinder geleitet und so die entstandene Gasmenge quantifiziert. Mittels einer Gasspritze lässt sich das Gas anschließend in die Messzelle des FT-IR-Spektrometers überführen und die Zusammensetzung bestimmen.

Die Flüssigphase wird analog den Versuchen im CSTR gegebenenfalls verdünnt, mit Ionentauscher versetzt und per HPLC analysiert.

Zur Untersuchung der **Rückreaktion im Batchreaktor**, der Hydratisierung von Ethylen, wird mittels der Dichten von Wasser [NIS-2009] die Menge an Wasser bestimmt, die benötigt wird, um bei der Reaktionstemperatur den gewünschten Druck im Reaktor zu erhalten. Anschließend wird das freie Reaktorvolumen mit Helium gespült und mit Ethylen gefüllt. Der Druck wird dabei so eingestellt, dass bei einem theoretischen vollständigen Umsatz eine Ethanolkonzentration im Wasser von 1 % erreicht wird. Die Reaktion erfolgt analog der Beschreibung der Versuche im Batchreaktor, die Ausbeute an Ethanol wird nach dem Versetzen der Reaktorlösung mit Ionentauscher per HPLC quantifiziert.

Für die Versuche im **CSTR** wird die Reaktionslösung in einem der beiden Vorratsbehälter angesetzt. Die Lösung wird anschließend zum Entgasen für 15 min mit Helium durchströmt. Beide Vorratsbehälter werden auf Waagen platziert. Durch Stickstoff wird ein Vordruck von 2 bar in den Vorratsbehältern eingestellt. Das Einfahren der Anlage erfolgt mit destilliertem Wasser. Die Temperatur der Vorheizung wird auf 150 °C eingestellt, wo noch kein Umsatz der Organik erfolgt. Der Kryostat wird auf 15 °C geregelt. Der Fluss der Pumpe wird anhand der gewünschten Verweilzeit der Lösung im Reaktor nach Gleichung 3-10 ermittelt und eingestellt:

$$\dot{V} = \frac{V_R \cdot \rho_{RTP}}{t \cdot \rho_{STP}} \quad 3-10$$

\dot{V}	=	Volumenstrom	/	mL s⁻¹
V_R	=	Reaktorvolumen	/	mL
t	=	Verweilzeit	/	s
ρ_{RTP}	=	Dichte bei Reaktionstemperatur –/druck	/	g mL⁻¹
ρ_{STP}	=	Dichte bei STP	/	g mL⁻¹

Die Temperaturregelung erfolgt über das Thermoelement im Heizmantel, die Sicherheitstemperatur wird im Reaktor gemessen. Auf Grund des Wärmeverlustes zwischen dem Heizmantel und dem Reaktor muss, je nach Volumenstrom im Reaktor, eine höhere Temperatur am Mantel eingestellt werden, um die Reaktionstemperatur im Reaktor zu erhalten.

Der Druck wird mit Hilfe des Überströmers eingestellt. Nach dem Erreichen der Reaktionsbedingungen wird der Feed auf den Vorratsbehälter mit der Reaktionslösung umgestellt. Die Stationarität der Anlage ist nach etwa viermaligem Durchströmen gegeben, die erste Probenentnahme erfolgt. Zur Bestimmung des Gasvolumenstroms wird mehrmals über bis zu 10 min das Gas in einer mit Wasser gefüllten Bürette gesammelt. Die HPLC-Probe wird über in einem gekühlten (15 °C) 30 mL Glasgefäß aufgefangen und die Gasphase dabei durch die IR-Zelle zur Analyse der entstanden gasförmigen Produkte geleitet.

Die Versuche an der **Korrosionsanlage** wurden analog den Versuchen im CSTR durchgeführt. Die Gasanalytik wurde für diesen Zweck an die Anlage angeschlossen.

Die Abdichtung der **Sichtzelle** an den Saphirfenstern wird mit Graphitdichtungen gewährleistet. Die haltenden Hochdruckverschraubungen werden dabei per Hand vorsichtig festgezogen und die Dichtigkeit des Reaktors vor dem Versuch ohne Aufheizen der Anlage getestet. Eine Halogenlampe an einem Ende der Sichtzelle sorgt für eine gute Beleuchtung des Reaktorinneren. Die auf der anderen Seite positionierte Kamera erlaubt sowohl die Aufzeichnung etwa einer Phasentrennung im Reaktor per Video, als auch die Erfassung einzelner Bilder.

Nach Befüllen der Pressen wird der zuvor mittels der Vakuumpumpe evakuierte, kalte Reaktor bis etwa 1/3 mit der Probenmischung geflutet. Die Druck- und Temperaturmessung sowie der Magnetrührer werden gestartet. Anschließend erfolgt das Aufheizen der Zelle bis zum Phasenübergang. Durch Zudosieren der Probenlösung lässt sich Druck und Temperatur des Phasenübergangs variieren und so die Siede- bzw. Taulinie ermitteln.

Die **Dichtemessung** setzt sich jeweils aus mehreren Schritten zusammen. Zuerst wird die Proben-, bzw. Kalibrierlösung mit Helium 15 min entgast. Anschließend wird die Messzelle mittels der Spindelpresse mehrmals gespült und die gewünschte Temperatur und der gewünschte Druck eingestellt. Nach dem Erreichen der Reaktionsbedingungen wird gewartet bis die Periode des Biegeschwingers konstant ist und

dann der Messpunkt genommen. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt über eine in Labview® programmierten Oberfläche (Abbildung 3-13) am Computer.

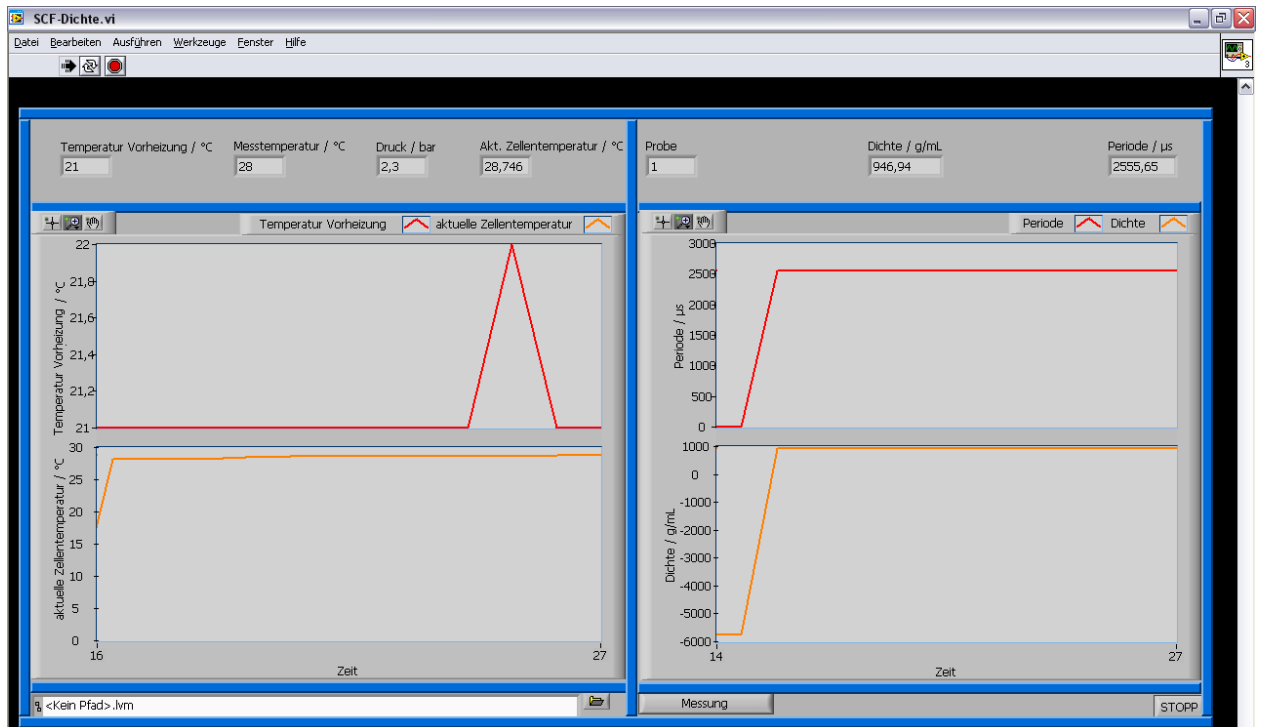


Abbildung 3-13: Bedienoberfläche des Biegeschwingers mit Messergebnissen.

Nach der Messung wird mittels der Spindelpresse die nächste Druckstufe eingestellt und ein Messwert genommen. Nach Erreichen der höchsten Druckstufe wird die Lösung wieder entspannt und auf den nächsten Temperaturwert eingestellt.

Die Kalibrierung der Messzelle wird mit bidestilliertem, entgastem Wasser durchgeführt. Der Druck- und Temperaturbereich richtet sich dabei nach den Bedingungen unter denen später die Probelösungen vermessen werden sollen.

Mittels der gemessenen Periodendauern der Referenzsubstanz werden die 14 Parameter der Kalibrierungsgleichung (Gleichung 3-11) [Ihm-1999], [Mic-2009] durch multilineare Regression bestimmt:

$$\rho = A \cdot \tau^2 + B \quad 3-11$$

$$A = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 + a_4 \cdot P + a_5 \cdot P^2 + a_6 \cdot P \cdot T$$

$$B = b_0 + b_1 \cdot T + b_2 \cdot T^2 + b_3 \cdot T^3 + b_4 \cdot P + b_5 \cdot P^2 + b_6 \cdot P \cdot T$$

Die Analytik der Flüssigphase erfolgt per **HPLC**. Die Probenlösung wird dabei mit destilliertem Wasser auf eine maximale Konzentration an organischen Komponenten von 0,7 % (g g⁻¹) verdünnt. In diesem Bereich wurde in ersten Tests eine gute quantitative Bestimmbarkeit der Edukte und Produkte ermittelt. Anschließend werden 3 mL der verdünnten Lösung für 10 min mit 250 mg Ionentauscher versetzt. Danach wird die Lösung in HPLC-Vials in dem Autosampler platziert und automatisch in das HPLC-System injiziert. Die Auswertung erfolgt durch Integration über den entsprechenden Peak-Flächen mit Hilfe der Software OPUS von Varian®.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Dehydratisierung von Ethanol

4.1.1. Ohne Zusatz

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses und des Einflusses des K_W -Wertes von Wasser auf die Dehydratisierung von Ethanol wurde der Umsatz bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Als Feed wurde eine 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung verwendet. Der Druck betrug 300 bar und die Verweilzeit wurde auf 20 s eingestellt (siehe Abbildung 4-1).

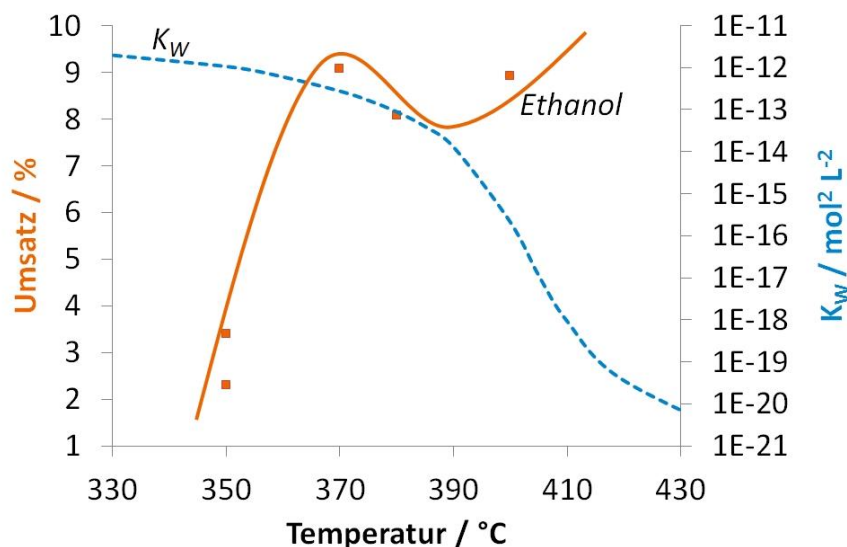


Abbildung 4-1: Ethanol-Umsatz als Funktion der Temperatur bei 300 bar und 20 s Verweilzeit gegen den K_W -Wert von Wasser im nah- und überkritischen Bereich (10 % (g g^{-1}) Ethanollösung).

Ohne Zusätze konnten nur geringe Umsätze von maximal 9 % erzielt werden. Gleichzeitig erfolgt eine nennenswerte Umsetzung von Ethanol erst ab einer Temperatur von 370 °C.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionsverhaltens in Bezug auf höhere Temperaturen wurden Versuche in der größeren Korrosionsanlage durchgeführt, die längere Verweilzeiten erlaubt. Die Feedkonzentration betrug 10 % (g g^{-1}), der Druck wurde auf 300 bar eingestellt. Die Verweilzeit betrug 5 min. Es wurde sowohl der Umsatz an Ethanol, als auch die Konzentration von Ethen im Gasstrom bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-2 dargestellt.

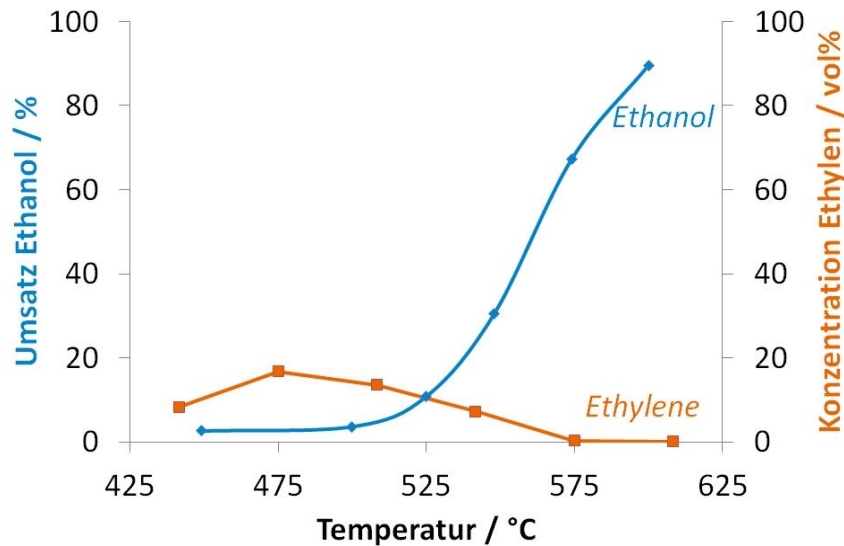


Abbildung 4-2: Temperaturvariation bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom.

Des Weiteren wurde bei 525 °C die Verweilzeit variiert. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 4-3.

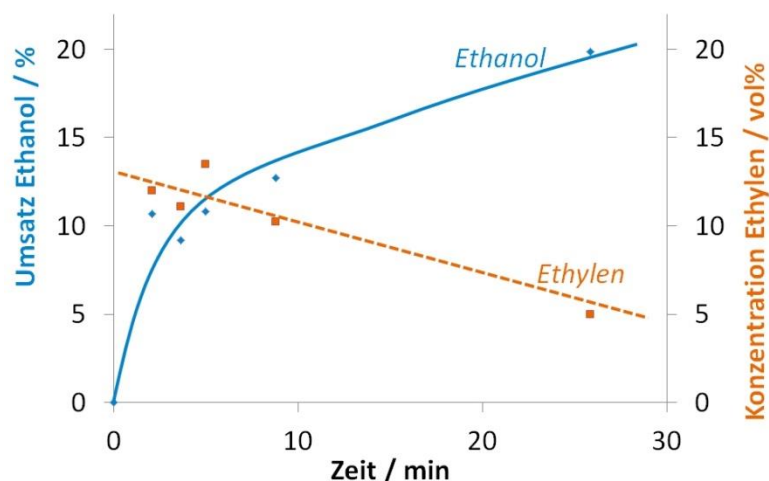


Abbildung 4-3: Verweilzeitvariation bei 300 bar und 525 °C mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom.

Bis zu einer Temperatur von 500 °C werden nur geringe Umsätze von Ethanol unter 9 % erzielt. Ab einer Temperatur von 525 °C kommt es zu einer deutlichen Umsatzsteigerung bis über 90 % bei 600 °C.

Eine Quantifizierung des entstehenden Gases war apparativ nicht möglich. Mittels der Gasmesszelle konnte jedoch der Anteil an Ethylen im Gasstrom analysiert werden. Ethylen wurde dabei als Nebenprodukt mit einer Konzentration von maximal 20 % (L L⁻¹) bestimmt. Mit steigender Temperatur nimmt der Ethylenanteil wieder ab.

Die Verweilzeitvariation zeigt ebenfalls die anfängliche Bildung von Ethylen. Bei größeren Verweilzeiten kommt es zur Zersetzung, der Anteil von Ethylen in der Gasphase nimmt ab.

Die Analytik der Gasphase bestätigt die erwartete Zersetzung zu CO und CO₂ bei höheren Temperaturen. Die IR-Spektren sind in Abbildung 4-4 zu sehen.

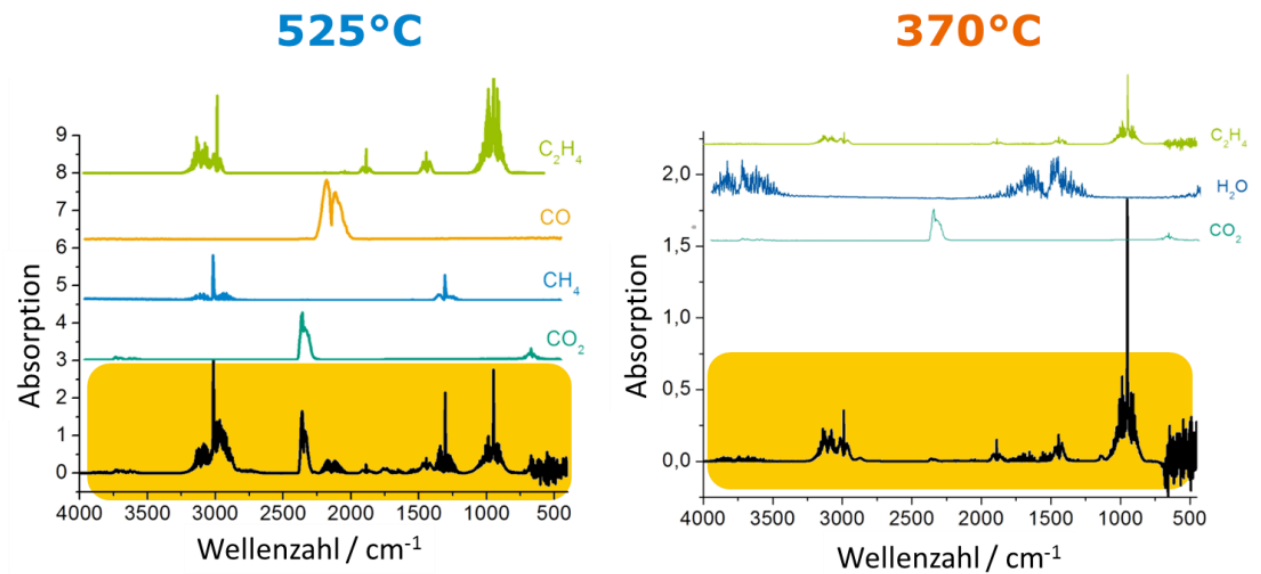


Abbildung 4-4: FTIR-Spektren der Gasphase erhalten bei 300 bar, 5 min Verweilzeit und 370 °C, bzw. 550 °C im Vergleich mit den Spektren einiger Reingase.

Während bei 370 °C nur ein geringer Anteil von CO und CO₂ detektiert wurde, sind diese im Spektrum der Umsetzung bei 525 °C deutlich zu identifizieren.

4.1.2. Homogen katalysiert

Vorherige Arbeiten haben einen positiven Einfluss von Säuren und sauren Elektrolyten als Additiv auf die Dehydratisierung von Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen ergeben.

Für Ethanol konnten Umsätze von bis zu 20 % durch den Zusatz von Schwefelsäure erzielt werden. Diese Ergebnisse konnten reproduziert werden, allerdings begleitet mit Korrosionsproblemen.

Als weniger aggressive Säure wurde die Umsetzung mit Essigsäure untersucht (siehe Abbildung 4-5).

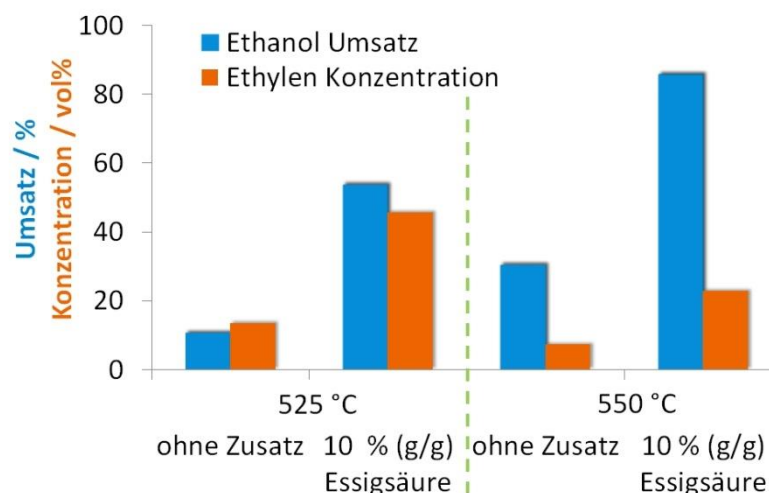


Abbildung 4-5: Umsatz von Ethanol bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit und ohne den Zusatz von 10 % (g g⁻¹) Essigsäure.

Zwar konnten Umsätze von über 80 % an Ethanol erzielt werden, gleichzeitig erwies sich Essigsäure bei diesen Bedingungen jedoch als nicht stabil (Versuche bei 500 °C, 300 bar und 5 min Verweilzeit mit einer 10 %igen Essigsäurelösung zeigten einen Umsatz von 60 % der Essigsäure).

Im Zuge dieser Arbeit wurden weitere Additive, die in vorherigen Arbeiten oder der Literatur einen positiven Einfluss auf die Dehydratisierung von Polyolen und länger-kettigen Monoalkoholen hatten, untersucht. In Abbildung 4-6 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

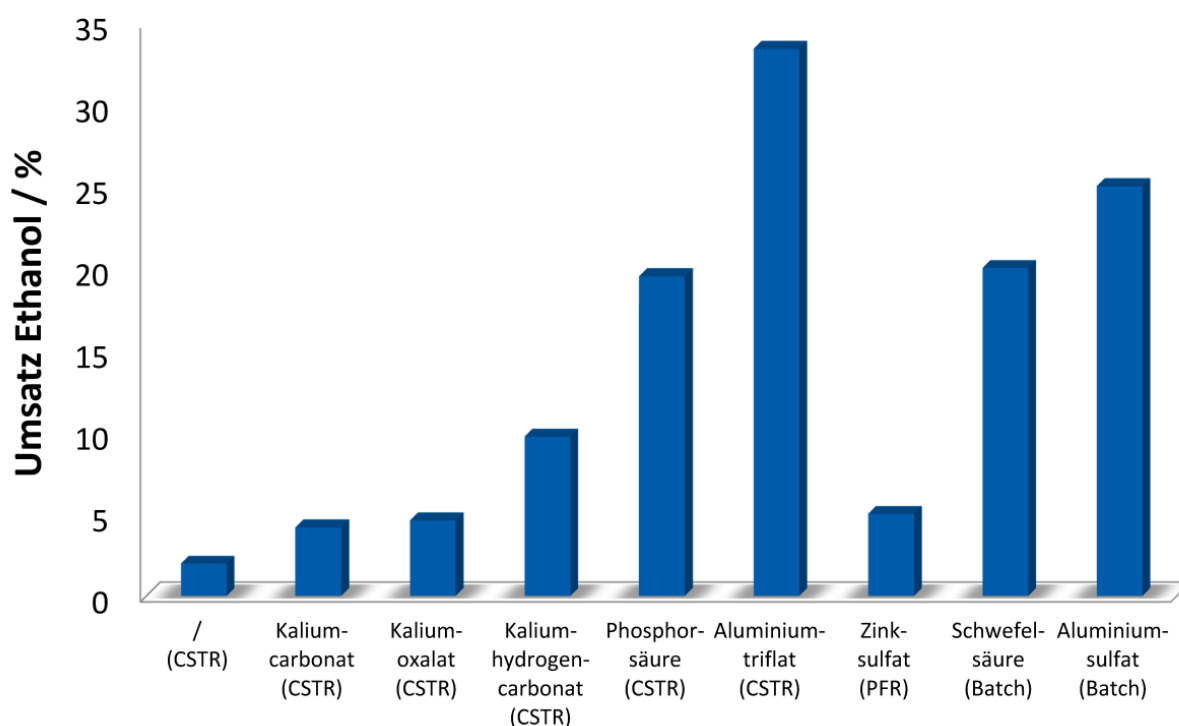


Abbildung 4-6: Umsatz von Ethanol mit 1000 ppm (g g^{-1}) Additiv bei:

CSTR: 390 °C, 350 bar, VWZ 180 s, 10 wt% EtOH

PFR: 350 °C, 300 bar, VWZ 20 s, 10 wt% EtOH

Batch: 350 °C, 300 bar, VWZ 30 min, 1 wt% EtOH.

Additive mit denen bei Polyolen und Butanol eine deutliche Umsatzsteigerung erzielt wurde wie Zinksulfat führen bei der Dehydratisierung von Ethanol nur zu einer geringfügig gestiegenen Umsetzung.

Phosphorsäure führte zu einer deutlichen Umsatzsteigerung, gleichzeitig traten jedoch Verstopfungsprobleme durch die Bildung schwerlöslicher Salze auf.

Mittels Aluminiumsulfat konnte der Umsatz auf 25 % gesteigert werden. Die geringe Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen ließen jedoch keine Versuche im kontinuierlichen Betrieb zu.

Mit Aluminiumtrifluormethansulfonsäure (Aluminiumtriflat) wurde stattdessen ein unter Reaktionsbedingungen lösliches Aluminiumsalz gefunden und untersucht.

Versuche im CSTR mit einem Zusatz von 500 ppm (g g^{-1}) des Salzes als homogener Katalysator ergaben Umsätze von bis zu 33,4 % (350 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit). Neben Ethylen, das mit einer Selektivität von 82 % quantifiziert wurde, wurde jedoch auch Diethylether und ein in Wasser unlöslicher schwarzer Rückstand gebildet. Weitere Untersuchungen im Batchreaktor mit längeren Verweilzeiten von bis zu 45 min ergaben geringere Selektivität zum gewünschten Produkt Ethylen (47 % bei einem Umsatz von 37 %), sodass auf weitere Versuche verzichtet wurde.

4.1.3. Heterogen katalysiert

Zur Dehydratisierung von Alkoholen wurden verschiedene heterogene Katalysatoren mit sauren Eigenschaften eingesetzt. Sie basieren auf Wolfrumphosphorsäure [Hab-2003], [Kam-2007], Aluminiumoxiden [Wu-1980], [Bak-2001], Zeolithe [Mao-1989], [Ina-2007], [Ina-2006] und Metalloxiden [Che-2007], [Zak-2005].

Mit diesen Katalysatoren konnten Ausbeuten an Ethylen von über 90 % erzielt werden. Als mögliche Alternative zu den untersuchten homogenen Katalysatoren wurden in dieser Arbeit daher Versuche zur Aktivität auf die Dehydratisierung in Wasser unter Bedingungen nahe dem kritischen Punkt untersucht [Kom-2011].

4.1.3.1. Synthese der heterogenen Katalysatoren

Sulfonierung von Aktivkohle

Es wurden bestehende Aktivkohlen basieren auf Steinkohle, Kokosnusskohle und Polystyrol („Kugelkohle“) als Grundträger verwendet. Für die Sulfonierung wurden 10 mL konz. Schwefelsäure (wahlweise auch rauchende Schwefelsäure) pro Gramm Aktivkohle bei 150 °C unter Rückfluss für 16 h erhitzt.

Nach Abkühlung wurde die Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt, die Kohle abfiltriert und gewaschen, bis im Waschwasser pH 7 erreicht war.

Die sulfonierte Kohle wurde über Nacht im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

Synthese sulfonierter Kohlenkomposit-Katalysatoren (PCSO₃H)

In Anlehnung an die Arbeit von Mo et al. [Mo-2008] wurde ein sulfonierter Kompositkatalysator auf Basis saurer Ionentauscher synthetisiert. Dazu wurde Amberlite IR 120 (Na-Salz) 24 h im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet. 10 g des Ionentauschers werden anschließend zu einer Mischung von 12 g Glucose, 30 mL destilliertem Wasser und 1 g konz. Schwefelsäure gegeben.

Nach Eindampfen der Lösung wird der Feststoff erneut 12 h bei 110 °C getrocknet und anschließend bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre für 1h pyrolysiert.

Der erhaltene Feststoff (mit karbonisierter Glucose benetzter Ionentauscher) wird analog zu dem für die Aktivkohlen beschriebene Verfahren sulfoniert.

Synthese von Zirkoniumoxid dotiert mit Cer(IV)sulfat

Die Synthese des Katalysators erfolgt basierend auf der Arbeit von Rack Sohn et al. [Rac-2006].

Es werden 12,4 g (38,5 mmol) Zirkonylchlorid Octahydrat $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in 150 mL destilliertem Wasser gelöst. Durch Einstellen des pH-Wert mit 25%iger NH_3 -Lösung auf 8 wird ein weißes Präzipitat ausgefällt. Anschließend wird eine Lösung von 0,265 g (0,8 mmol) Cer(IV)sulfat Hydrat in 20 mL 0,05 M Schwefelsäure dazu gegeben. Der pH-Wert wird bei 8 gehalten.

Nach Eindampfen der Suspension wird der Rückstand über Nacht bei 100 °C getrocknet und anschließend für 2 h bei 650 °C kalziniert (Luftatmosphäre mit 9,6 mL min⁻¹, Heizrate 5 K min⁻¹).

Es wurden verschiedene Varianten der Synthese durchgeführt:

Variante 1: Kalzinierung des Feststoffs bei 515 °C für 1 h

Variante 2: Kalzinierung des Feststoffs bei 350 °C für 1 h und anschließend für 2 h bei 640 °C

Variante 3: Das ausfallende $\text{Zr}(\text{OH})_4$ wird gefiltert, mit destl. Wasser gewaschen und mit der Cersulfat-Lösung wieder suspensiert und anschließend eingedampft (Heizrate 3 K min⁻¹)

Variante 4: Kalzinierung des Feststoffs bei 250 °C für 1 h und anschließend für 15 h bei 550 °C

Synthese von Zirkoniumoxid dotiert mit Kaliumcarbonat

Die Fällung von Zirkoniumtetrahydroxid erfolgt wie oben beschrieben. Anschließend werden 0,9 g (6,5 mmol) Kaliumcarbonat gelöst in 20 mL dest. Wasser hinzugeben und der pH-Wert auf 8 eingestellt. Nach Eindampfen der Suspension wird über Nacht bei 100 °C getrocknet und anschließend in Luftatmosphäre bei 650 °C für 2 h kalziniert (Heizrate 3 K min⁻¹).

Synthese von Zirkoniumoxid/Titanoxid dotiert mit Sulfat-Ionen

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Arbeit von Wu et al. [Wu-2010]. 6,45 g (20 mmol) Zirkonylchlorid Octahydrat werden in 100 mL iso-Propanol und 24 mL dest. Wasser gelöst. Nach dem Erhitzen auf 80 °C werden 22,74 g (80 mmol) Titan-tetraisopropoxid $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ in 22 mL iso-Propanol hinzu getropft. Mittels 25%iger NH_3 -Lösung wird der pH-Wert auf 8 eingestellt und die Lösung anschließend 4 h unter Rückfluss gekocht.

Der weiße Niederschlag wird filtriert, mit dest. Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 100 °C getrocknet.

Anschließend wird das Pulver mit 16 mL 1 M Schwefelsäure aufgenommen und 72 h gerührt.

Nach Trocknen der Suspension bei 100 °C für 12 h wird das Pulver 3 h bei 550 °C unter Luftatmosphäre (9,6 mL min⁻¹) kalziniert.

Der Katalysator wird anschließend mittels Glycerol in einem Pelletierteller pelletiert und über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 250 °C getrocknet.

Synthese von Zirkoniumoxid/Titanoxid dotiert mit Nickelsulfat

Die Synthese erfolgt analog wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, jedoch wird anstelle der Schwefelsäure 3,76 g (14,3 mmol) Nickelsulfat Hexahydrat in 16 mL dest. Wasser verwendet [Rac-2004]. Der Katalysator wird bei 550 °C für 1,5 h unter Luftatmosphäre kalziniert.

Synthese H-ZSM-5 Zeolith

Die Synthese der Zeolithe erfolgte in Zusammenarbeit mit Prof. Stefan Ernst (TU Kaiserslautern).

In eine Lösung aus 1,6 g NaOH und 32 mL Wasser werden 11,1 g Kieselsol (Ludox® AS 40, 40 % (g g⁻¹) Siliziumdioxid in Wasser gegeben. Dazu wird eine Lösung aus 2,5 g Tetrapropylammoniumbromid in 78 mL Wasser und 0,2 g Natriumaluminat in 10 mL Wasser unter Rühren hinzugefügt. Der pH-Wert wird mit konz. Schwefelsäure eingestellt (pH 11).

Die Bildung des Zeolithen erfolgt im Edelstahlautoklaven bei 180 °C über 5 Tage (Rotation mit 50 Umdrehungen pro Minute). Nach Abkühlen des Autoklaven mit Wasser wird das Produktgemische anschließen filtriert, dreimal mit dest. Wasser gewaschen und anschließend bei 100 °C getrocknet. Anschließend wird einem Ionenaustausch im Zeolithen zur Bildung Brønsted-acider Zentren durchgeführt. 1 g des Zeolithen werden in 100 mL Wasser mit 1 g Ammoniumnitrat suspendiert und nach 3 h bei 80 °C mit dest. Wasser gewaschen. Das Verfahren wird zweimal wiederholt. Der Zeolith (Ammoniumform) wird anschließend 24 h bei 100 °C getrocknet und bei 450 °C kalziniert.

Es wurden Zeolithe mit einem Si/Al-Verhältnis von 100, 90 und 25 für die Untersuchungen hergestellt.

4.1.3.2. Batch-Versuche

Versuche im Batch-Reaktor dienten einer ersten Aktivitätsanalyse der Katalysatoren.

Die Versuche wurden bei 350 °C, 250 bar und 30 min Reaktionszeit durchgeführt.

Der erzielte Umsatz der 10 % (g g⁻¹) Ethanollösung mit jeweils 1 % (g g⁻¹) des Katalysators in Pulverform ist in Abbildung 4-7 dargestellt.

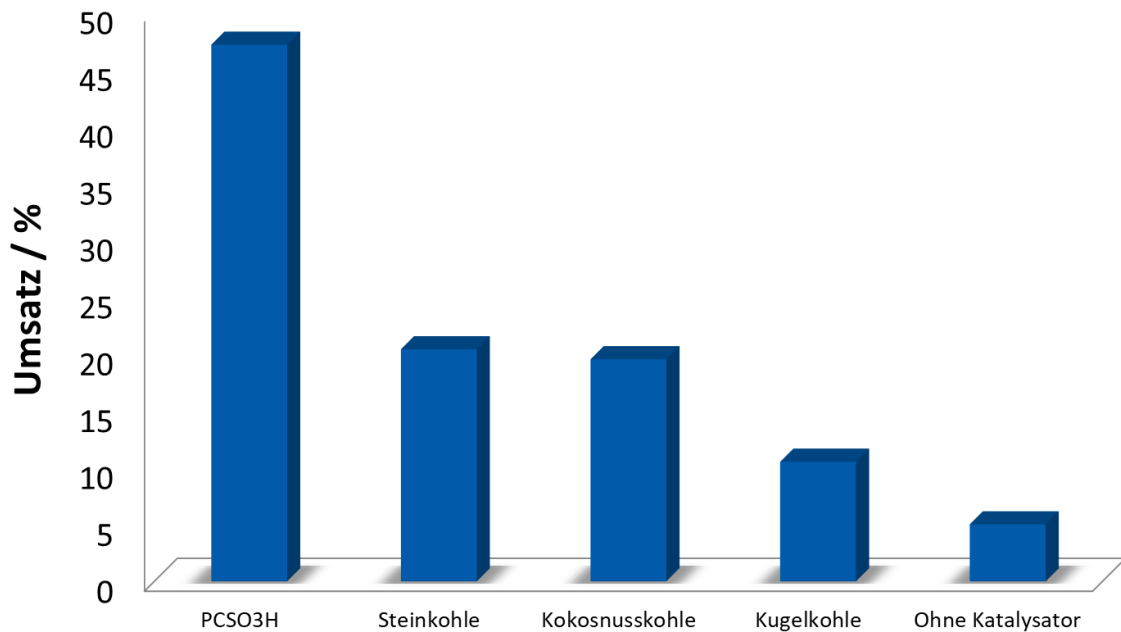


Abbildung 4-7: Umsatz einer 10 % (g g⁻¹) Ethanol-Lösung im Batch-Reaktor mit verschiedenen Zusätzen (1 % (g g⁻¹)) bei 250 bar, 350 °C und einer Reaktionszeit von 30 min.

Ohne Katalysator wird ein Umsatz von 5 % erzielt. Die sulfonierten Aktivkohlen führten zu einer geringen Umsatzsteigerung auf 11 % (Kugelkohle) sowie 20 % mit Kokosnussskohle und Steinkohle. Der höchste Umsatz wurde mit dem Kompositkatalysator (PCSO₃H) erzielt.

Zwar zeigten alle eingesetzten Katalysatoren eine deutliche Aktivität, bezogen auf die Stabilität waren sie nach den Versuchen in ihrer Struktur jedoch zerstört.

Neben den Katalysatoren auf Aktivkohlebasis wurden Zusätze auf Basis von Metalloxiden und Zeolithen untersucht. Die Ergebnisse der Versuche im Batch-Reaktor sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

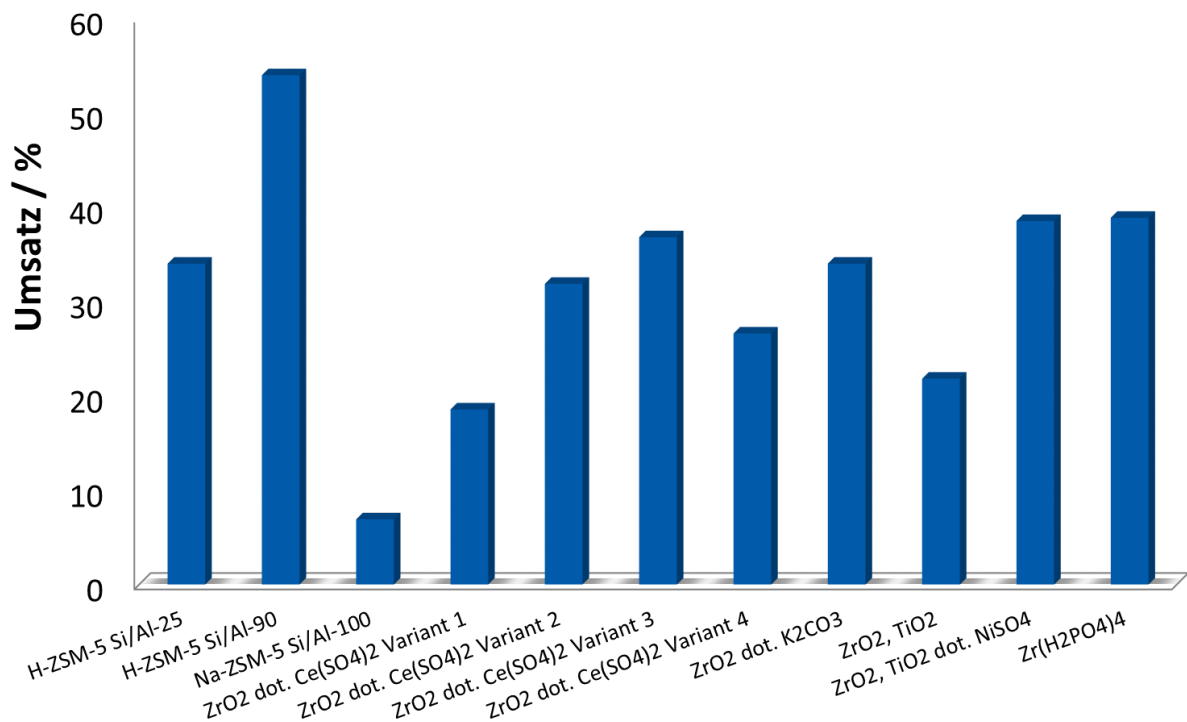


Abbildung 4-8: Umsatz einer 10 % (g g⁻¹) Ethanol-Lösung im Batch-Reaktor mit verschiedenen Zusätzen (1 % (g g⁻¹)) bei 250 bar, 350 °C und einer Reaktionszeit von 30 min.

Auch mit diesen Zusätzen konnte eine deutliche Umsatzsteigerung verzeichnet werden auf bis zu 54 % (H-ZSM-5 Si/Al 90).

Von den Cer(IV)sulfat dotierten Zirkoniumoxiden erwies sich Variante 4 als am aktivsten (37 %), ähnlich hohe Umsätze wurden durch die Nickel(II)sulfat-Dotierung erreicht. Die abfallende Aktivität bei Variante 4 der ZrO₂-Ce(SO₄)₂-Katalysatoren ist durch Sintereffekte bei der langen Kalzinierzeit von 15 h zu erklären.

Bei den Zeolithen konnte der höchste Umsatz (54 %) durch den Zeolith mit dem höheren Si-Al-Verhältnis erzielt werden. Wird der Zeolith in seiner Natriumform eingesetzt, ist erwartungsgemäß keine katalytische Wirkung festzustellen.

Die eingesetzten Zeolithen erwiesen sich unter Reaktionsbedingungen jedoch nur bedingt als stabil. Nach der Reaktionszeit konnten nur 20 % des Katalysators zurückgewonnen werden, im Gegensatz zu den Zirkonium-Katalysatoren, deren Rückgewinnungsrate bei rund 90 % lag.

Eine Quantifizierung der gewonnenen Gasmenge war apparativ nicht möglich. Die Analyse der Gasphase per IR-Spektroskopie zeigte jedoch Ethylen eindeutig als Hauptprodukt der Reaktion.

4.1.3.3. CSTR-Versuche

Versuche im kontinuierlichen Rührkessel wurden durchgeführt, um den zeitlichen Verlauf der katalytischen Wirkung und damit Stabilität der Katalysatoren besser einschätzen zu können.

Der Einsatz im Rührkessel erforderte das Pelletieren der Katalysatoren.

Die Reaktionen wurden bei 350 °C, 350 bar und 120 s Verweilzeit durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-9 dargestellt.

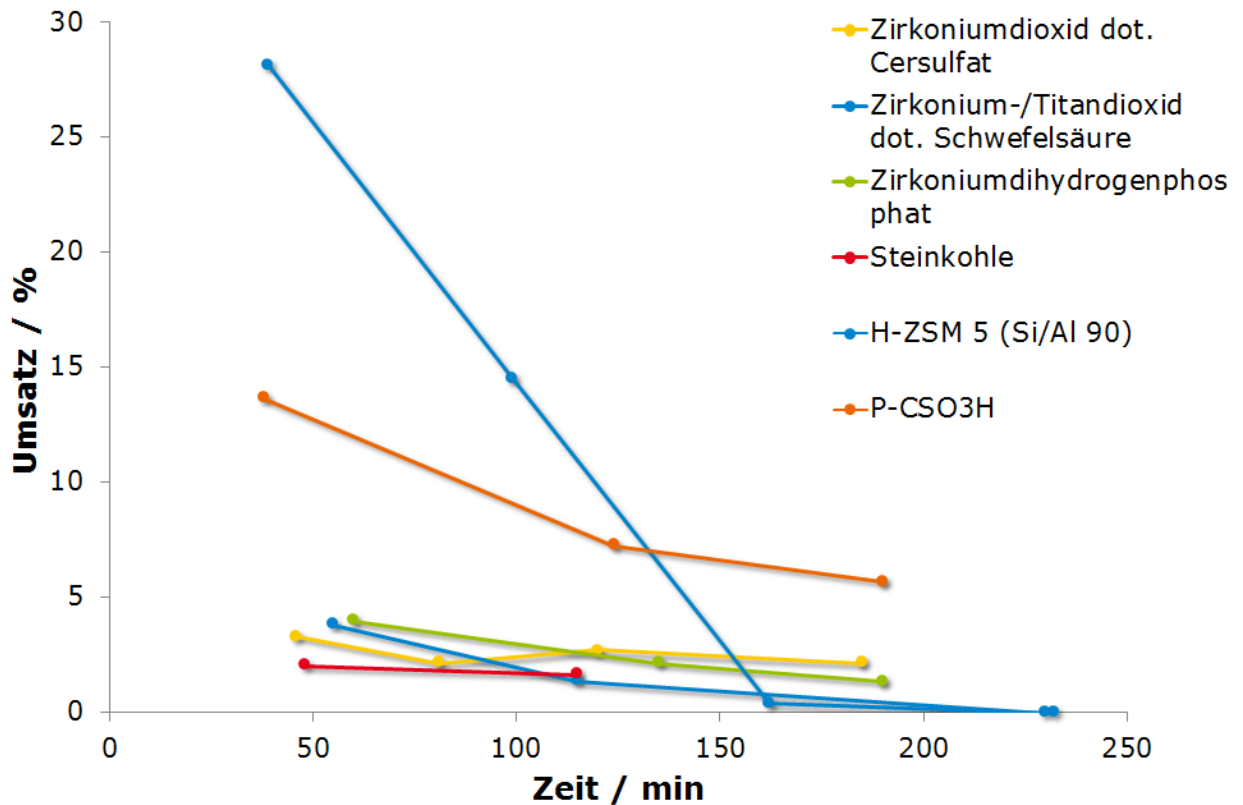


Abbildung 4-9: Umsatz einer 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung im CSTR mit verschiedenen Zusätzen als heterogener Katalysator bei 350 bar, 350 °C und einer Verweilzeit von 120 s.

Die höchste katalytische Wirkung zeigte der Zeolith sowie der Kompositkatalysator PCSO₃H. Allerdings erwiesen sich beide Katalysatoren als nicht stabil über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Nach 160 min sinkt der Umsatz an Ethanol beim Zeolithen von 28% (nach 50 min) auf nahezu null, beim PCSO₃H von 14 auf 6 %.

Die Zirkoniumoxid-Katalysatoren zeigten bereits nach 50 min nur noch eine geringe Ethanolumsetzung (< 5 %).

Da sich Zeolithe in den Versuchen als heterogene Katalysatoren als mit Abstand am effektivsten erwiesen haben, wurde die Reaktionsbedingungen variiert, um den Einfluss auf die Stabilität- und Aktivität untersuchen zu können.

Um den Einfluss der Pelletierproblematik möglichst auszuschließen, wurden industriell gefertigte H-ZSM-5 Zeolithe (H-MFI-27) der Fa. Südchemie mit einem Si-/Al-Verhältnis von 27 eingesetzt.

In Abbildung 4-10 sind die Ergebnisse der Temperaturvariation zwischen 200 und 390 °C bei 350 bar und 120 s Verweilzeit dargestellt.

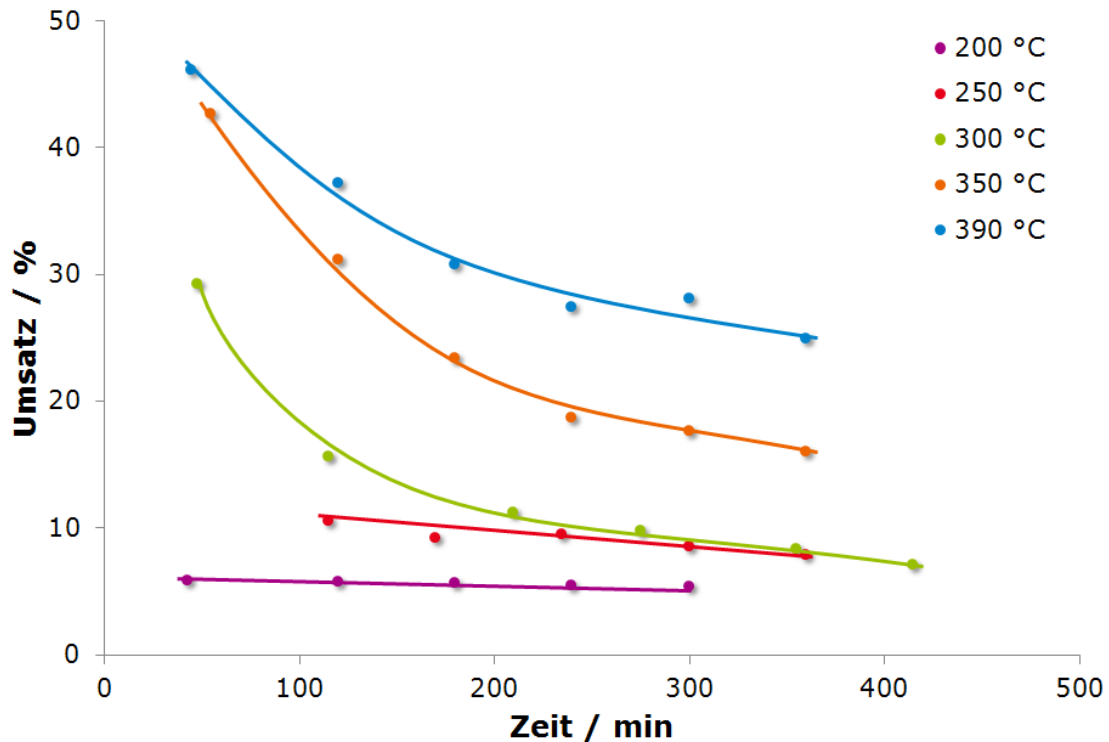


Abbildung 4-10: Umsatz einer 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung im CSTR mit H-MFI 27 als heterogener Katalysator bei 350 bar, Temperaturen von 200–390 °C und 120 s Verweilzeit.

Während bei 200 °C noch keine katalytische Wirkung auf die Umsetzung von Ethanol festzustellen ist, steigt der Umsatz mit steigender Temperatur an. Bereits bei 250 °C kommt es zur Verdoppelung des Umsatzes, der maximale Umsatz von 46 % wird bei 390 °C festgestellt. Gleichzeitig erfolgt bei allen Temperaturen über 250 °C eine Umsatzabnahme im Laufe der Reaktionszeit. Bei 390 °C zeigt sich jedoch eine Verlangsamung der Aktivitätsabnahme im Vergleich zu den übrigen Temperaturen.

Zur weiteren Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde daher bei 390 °C der Einfluss des Druckes auf die Reaktion untersucht. Die Verweilzeit wurde konstant bei 120 s gehalten und der Druck zwischen 250 und 350 bar variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-11 dargestellt.

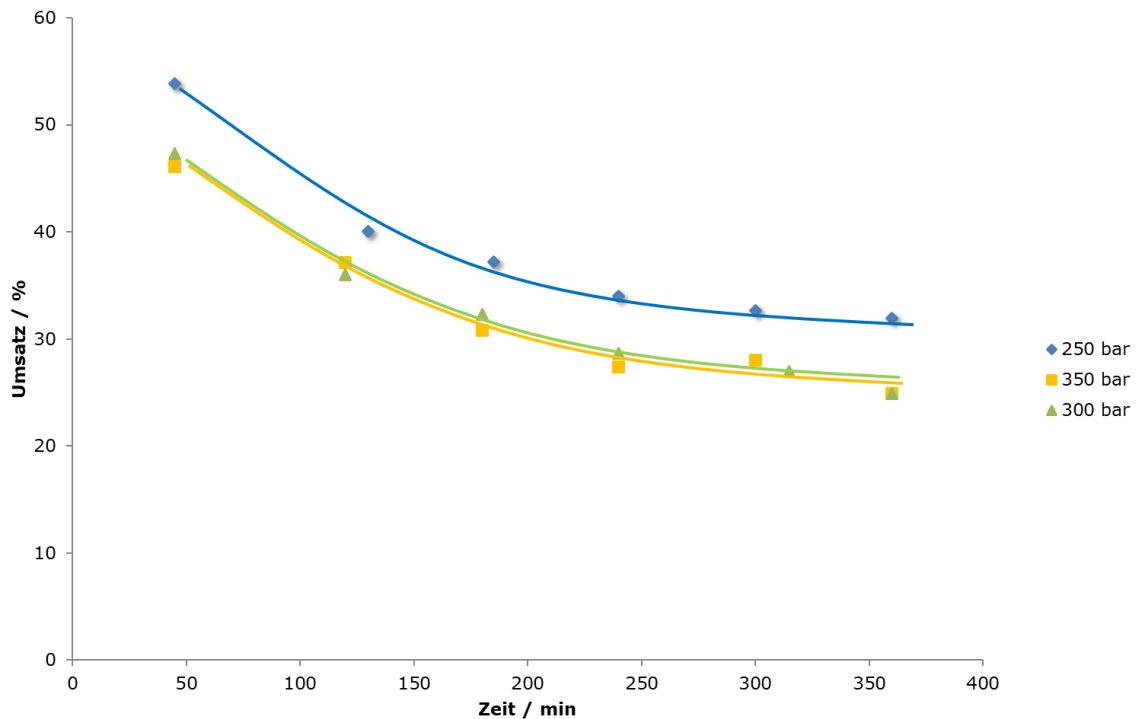


Abbildung 4-11: Druckeinfluss auf den Umsatz von Ethanol unter Einsatz des Katalysators H-MFI-27 (10 % (g g⁻¹) Ethanol, 390 °C, VWZ 120 s).

Auch hier ist eine Abnahme der Aktivität des Katalysators mit der Reaktionszeit festzustellen, die sich aber als unabhängig vom Druck erweist. Während der Umsatz an Ethanol bei 300 und 350 bar weitestgehend gleich ist, ist bei 250 bar eine Umsatzsteigerung um 5 bis 10 % festzustellen.

Um zu untersuchen ob die Umsatzkurve auf einen konstanten Wert zuläuft oder ob die Stabilität des Zeolithen mit der Zeit immer mehr abnimmt wurden weitere Langzeitversuche durchgeführt. Die Bedingungen wurden auf die für diesen Katalysator ermittelten optimalen Bedingungen (390 °C und 250 bar sowie 120 s Verweilzeit) eingestellt.

In Abbildung 4-12 sind die Ergebnisse dargestellt.

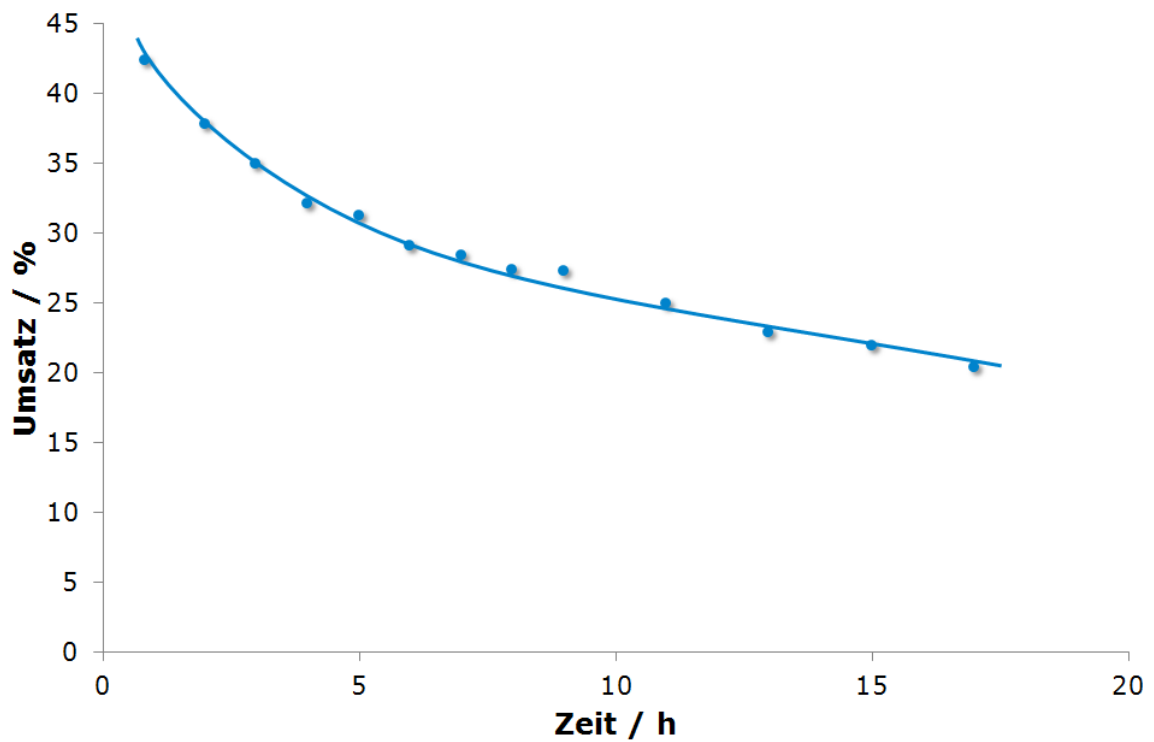


Abbildung 4-12: Umsatz einer 10 % (g g^{-1}) Ethanol-Lösung im CSTR mit H-MFI 27 als heterogener Katalysator bei 250 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit.

Auch nach 17 h Reaktionszeit läuft der Umsatz nicht auf einen konstanten Wert zu, sondern nimmt kontinuierlich ab. Es ist daher davon auszugehen, dass ein kontinuierlicher Zerfall des Zeolithen zu einer langsamen Deaktivierung führt.

4.1.4. Hydratisierung von Ethylen

Zum besseren Verständnis der Reaktion wurde die Rückreaktion von Ethylen zu Ethanol in einer Reihe von Batch-Versuchen näher untersucht. Die Versuche wurden im Batch-Reaktor durchgeführt. Der Reaktor wurde 15 min mit Helium gespült. Anschließend wurde die Gasphase über der Lösung bis zum gewünschten Druck mit Ethylen beaufschlagt. Die erzielten Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 dargestellt.

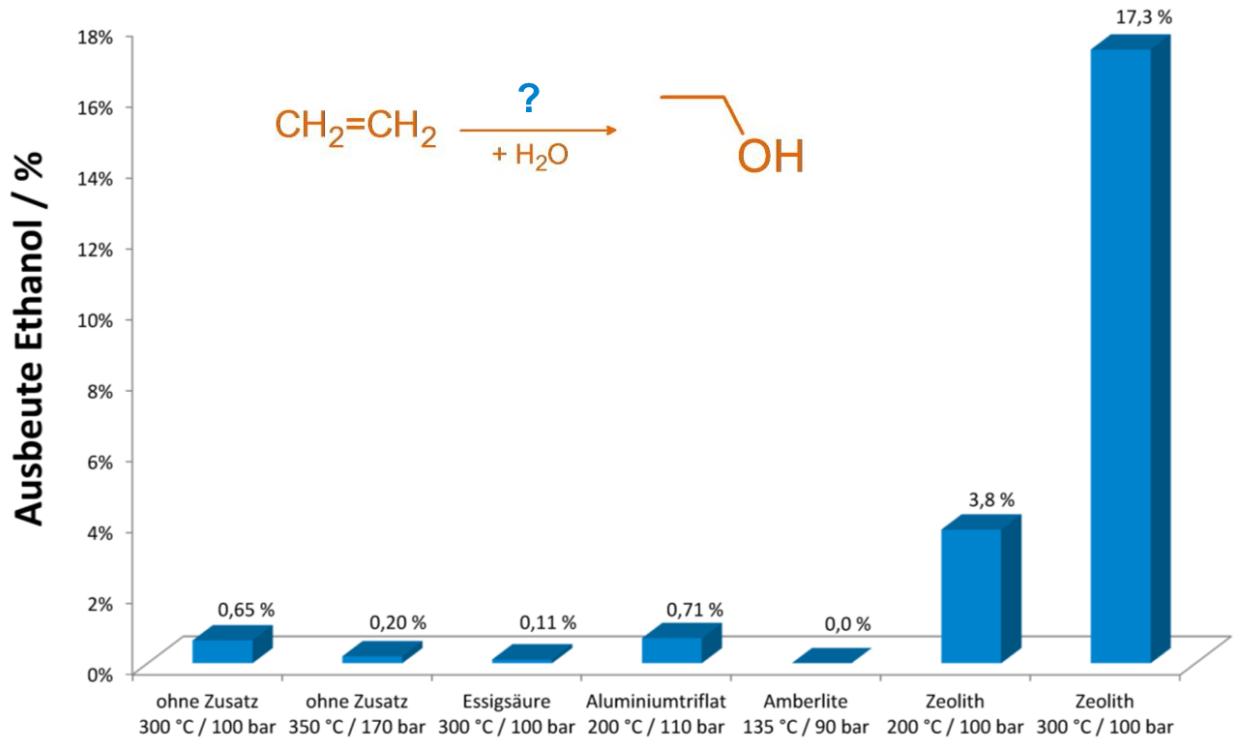


Abbildung 4-13: Ausbeute an Ethanol bei der Umsetzung von Ethylen in Wasser, Verweilzeit 30 min.

Ohne Zusatz wurden bei Temperaturen von 300 °C (100 bar) und 350 °C (170 bar) und einer Verweilzeit von 30 min bzw. 180 min nur sehr geringe Mengen an Ethanol gebildet (0,65 % und 0,2 %). Aluminiumtriflat oder Essigsäure als saure homogene Katalysatoren führten zu keiner Umsatzsteigerung. Durch den Zusatz von Zeolithen (Typ HZSM-5) ließ sich die Ausbeute hingegen auf 17,3 % erhöhen.

4.1.5. Phasenverhalten und Dichtemessung

Untersuchung Phasenverhalten

Um eine Mehrphasigkeit der Lösung unter Reaktionsbedingungen bei der Betrachtung der Reaktion ausschließen zu können, wurden Versuche in einer Sichtzelle ausgeführt. Die Sichtzelle wird anstelle des Reaktors in die Hochdruckanlage eingebaut. Über zwei Saphirfenster ist ein Blick in den Reaktor möglich. Abbildung 4-14 zeigt die Ethanollösung bei 300 bar und 390 °C.



Abbildung 4-14: Blick in das innere der Sichtzelle während der Umsetzung einer 10 % (g g^{-1}) Ethanollösung bei 300 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit.

Unter Reaktionsbedingungen ist damit von einer homogenen Lösung auszugehen.

Dichtebestimmung

Während die Dichte von reinem Wasser in einem weiten Bereich von Temperatur und Druck literaturbekannt ist [Nis-2009], sind die Dichten alkoholischer Lösungen unter den untersuchten Bedingungen weitgehend unbekannt.

Mittels einer Dichtemessanlage bestehend aus einem Biegeschwinger-Prototyp der Firma Anton Paar (DMA-HDT) mit einem modifizierten DMA-5000 Steuerungsrechner wurde die Dichte der Ethanollösung unter Reaktionsbedingungen bestimmt. Die Ergebnisse im Vergleich zu Literaturwerten der Dichte von Wasser unter diesen Bedingungen sind in Abbildung 4-15 und Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Dichte einer 10 % (g g^{-1}) Ethanollösung und die Dichte von Wasser [Nis-2009] bei verschiedenen Temperaturen und 350 bar.

T / °C	$\rho_{(\text{Wasser})}$ / kg m^{-3}	$\rho_{(1\text{-Ethanol})}$ / kg m^{-3}
300	757	743
320	723	701
340	682	654
350	660	629
360	632	600
370	606	567
380	569	523
390	523	482

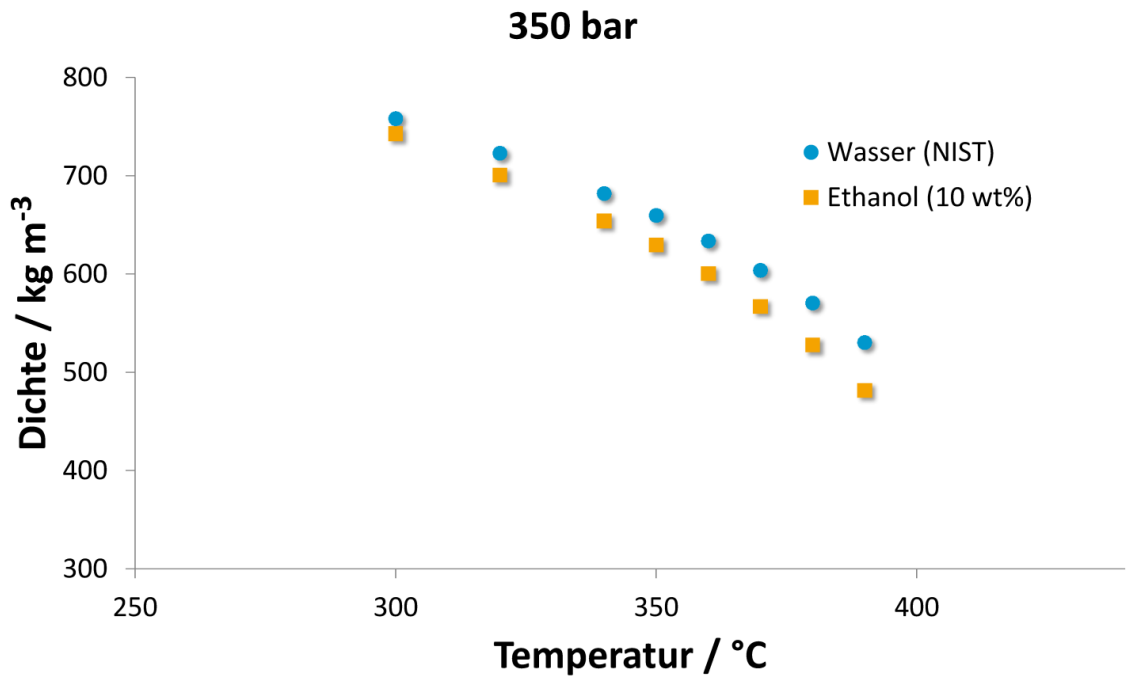
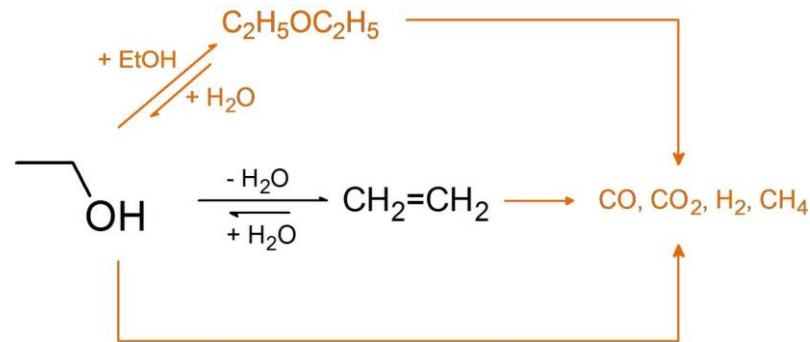


Abbildung 4-15: Vergleich der Dichte einer 10 % (g g^{-1}) Ethanollösung in Abhängigkeit der Temperatur mit der Dichte von Wasser [Nis-2009].

Die bestimmte Dichte der Ethanollösung weicht geringfügig (2 – 8 %) von der literaturbekannten Dichte von Wasser ab. Die gemessenen Dichten wurden für die kinetischen Untersuchungen zur Berechnung der Verweilzeit im Reaktor verwendet.

4.2. Diskussion der Dehydratisierung von Ethanol

Für die Reaktion von Ethanol in überkritischem Wasser ist neben der gewünschten Dehydratisierung zu Ethylen die Bildung von Diethylether denkbar. Dieser wurde jedoch nur in geringen Mengen bei der Reaktion mit Zinksulfat als Zusatz detektiert. Des Weiteren ist die Zersetzungsreaktion zu Synthesegas möglich.



Bei der Variation der Temperatur steigt der Umsatz von Ethanol mit der Temperatur an, unterbrochen von einem kleinen Abfall um den kritischen Punkt. Dieses Verhalten wurde bereits in vorherigen Arbeiten für andere Alkohole beobachtet [Hen-2004], [Ric-2002]. Der Reaktionsverlauf folgt damit dem Abfall des K_w -Wertes beim Übergang zu überkritischen Bedingungen. Bei höheren Temperaturen dominiert dagegen der thermodynamische Effekt und der Umsatz an Ethanol steigt wieder an. Betrachtet man die Versuche bei Temperaturen über $450\text{ }^\circ\text{C}$, so zeigt sich, dass ab einer Temperatur von $525\text{ }^\circ\text{C}$ die Vergasungsreaktion zu Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid dominiert. Dies wird noch einmal verstärkt bei Verweilzeiten über 5 min .

Die direkte Umsetzung von Ethanol zu Ethylen erfolgt daher nur mit maximal 10% , während höhere Temperaturen zu einer Zersetzung führen. Es wurden daher Versuche mit verschiedenen Katalysatoren für die Reaktion durchgeführt. Bereits Anfang der 90er Jahre zeigten Antal et al. in ihren Arbeiten die Möglichkeit der Umsetzung von Ethanol zu Ethylen in überkritischem Wasser mit dem Einsatz saurer Katalysatoren. Sie verwendeten $0,01\text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure als katalytischen Zusatz und erzielten damit Ausbeuten von bis zu 40% .

Dieser Einfluss von Schwefelsäure als Katalysator konnte in Batch-Versuchen nachvollzogen werden, es traten jedoch Probleme durch starke Korrosion auf. Als weniger korrosive Säure wurde Essigsäure eingesetzt, die jedoch eine deutlich geringere Aktivität bei Temperaturen nahe dem kritischen Punkt und eine mangelnde Stabilität bei höheren Temperaturen zeigte.

Aluminiumsulfat zeigte eine gute katalytische Wirkung, jedoch ist die Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen äußerst gering, sodass von einem Einsatz in einer kontinuierlich betriebenen Versuchsanlage abgesehen wurde.

Zinksulfat hatte sich in Bezug auf die Dehydratisierung von Diolen als sehr effektiv erwiesen. Auch in Zusammenhang mit länger-kettigen bzw. verzweigten Monoalkoholen wie 1-Butanol und Isopropanol wurde der Umsatz deutlich gesteigert. Mit Ethanol wurde jedoch kein Effekt beobachtet. Dies bestätigt

die Vermutung, dass Ethanol auf Grund des weniger stabilisierten Carbokations am schwierigsten zu dehydratisieren ist.

Es wurden verschiedene Festkörper als heterogene Katalysatoren untersucht, basierend auf den literaturbekannten positiven Einfluss auf die Dehydratisierung in der Gasphase. So wurden verschiedene sulfatierte Zirkoniumdioxide, Alumosilikate und sulfonierte Aktivkohlen präpariert und der katalytische Effekt analysiert.

Während durchweg ein positiver Einfluss auf den Umsatz an Ethanol festgestellt wurde, erwies sich erwartungsgemäß die Stabilität unter den Reaktionsbedingungen als größtes Hindernis.

Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden mit einem H-ZSM-5- Zeolith der Südchemie AG mit einem Si/Al-Verhältnis von 27 erzielt. Hier konnten zu Beginn Umsätze von über 50 % bei 390 °C, 250 bar und 120 s Verweilzeit realisiert werden. Jedoch wurde auch hier in Langzeitversuchen eine Deaktivierung, vermutlich durch Desaluminierung des Zeolithen, festgestellt. Dennoch betrug nach 17 h der Umsatz immer noch 20 %.

Als Hauptprodukt wurde bei allen Reaktionen in qualitativen Analysen Ethylen analysiert.

Zum besseren Verständnis der Reaktion wurde die Rückreaktion von Ethylen zu Ethanol unter den untersuchten Bedingungen betrachtet. Lediglich mit dem Zusatz von Zeolithen kam es zu einer nennenswerten Umsetzung des Ethylens.

4.3. Dehydratisierung von 1-Butanol

4.3.1. Reaktion ohne Zusatz

Die Dehydratisierung von 1-Butanol wurde in ersten Versuchen ohne Zusatz im CSTR untersucht. Als Feed diente eine 5 % (g g^{-1}) 1-Butanollösung. Die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor wurde konstant auf 120 s, der Druck auf 350 bar eingestellt. Die Temperatur wurde im Bereich von 350–390 °C variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-16 dargestellt.

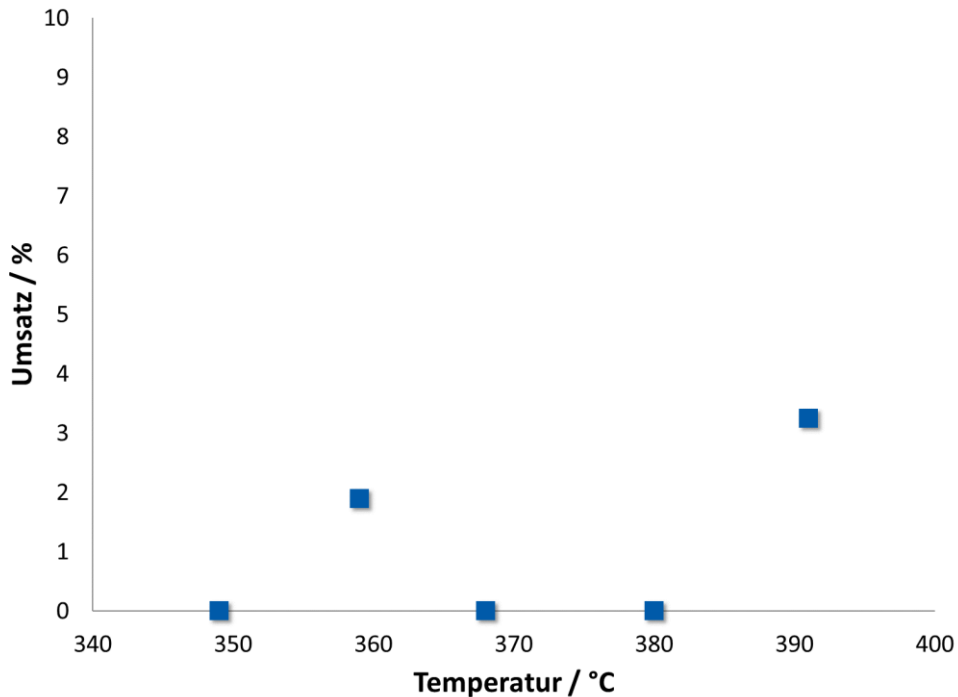


Abbildung 4-16: Butanol-Umsatz als Funktion der Temperatur (5 % (g g^{-1}) 1-Butanollösung ohne Zusatz bei 350 bar und einer Verweilzeit von 120 s).

Im Gegensatz zu tert-Butanol, welches bereits ohne Zusatz bei diesen Bedingungen dehydratisiert werden konnte, werden mit 1-Butanol nur sehr geringe Umsätze von maximal 3 % detektiert.

Versuche in der Korrosionsanlage erlaubten die Untersuchung der Dehydratisierung bei Temperaturen bis 700 °C. Die Umsetzung von 1-Butanol wurde in der Anlage in einem Temperaturbereich von 400 bis 600 °C betrachtet. Die Verweilzeit im Reaktor betrug 5 min. Der Druck wurde auf 350 bar eingestellt, als Feed wurden eine 5 %ige 1-Butanollösung eingesetzt. Die Zusammensetzung der Gasphase wurde mittels IR-Spektroskopie ermittelt. Eine Quantifizierung des Gasflusses war auf Grund von Problemen durch Druckschwankungen apparativ nicht möglich. Der Umsatz sowie die Konzentration von n-Buten in der Gasphase sind in Abbildung 4-17 dargestellt.

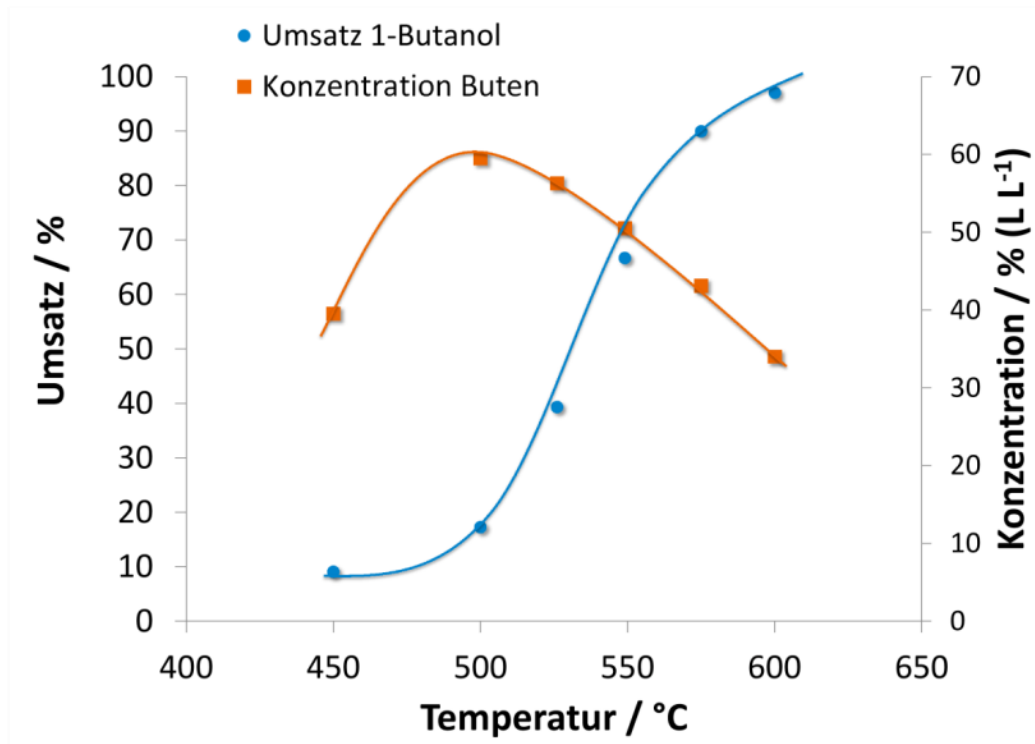


Abbildung 4-17: 1-Butanol-Umsatz und die Konzentration von *n*-Buten in der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur bei 5 min Verweilzeit und 350 bar (5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung ohne Zusatz).

Die Messungen zeigen einen Umsatz bis 500 °C unter 15 %. Ab 500 °C ist eine deutliche Zunahme des Umsatzes zu erkennen. Bei 600 °C erfolgt eine nahezu quantitative Umsetzung des 1-Butanols. Die qualitative Analyse der Gasphase zeigt jedoch einen abnehmenden Anteil von *n*-Buten. Gleichzeitig werden verstärkt die Vergasungsprodukte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid detektiert.

4.3.2. Dehydratisierung mit Säurezusatz

Die Zugabe von Säuren zeigte auf die Dehydratisierung von Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen in bisherigen Versuchen einen positiven Einfluss (siehe Tabelle 5). Schwefelsäure führte jedoch in vorherigen Arbeiten neben einer starken katalytischen Wirkung auf die Reaktion zu Korrosionsproblemen. Daher wurde in dieser Arbeit Phosphorsäure als alternative, weniger korrosive Säure im CSTR-Reaktor untersucht. 1000 ppm (g g⁻¹) H₃PO₄ wurden hierfür mit einer 5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung als Feed vermischt. Der Druck wurde auf 350 bar eingestellt und bei 350 °C die Verweilzeit variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-18 dargestellt.

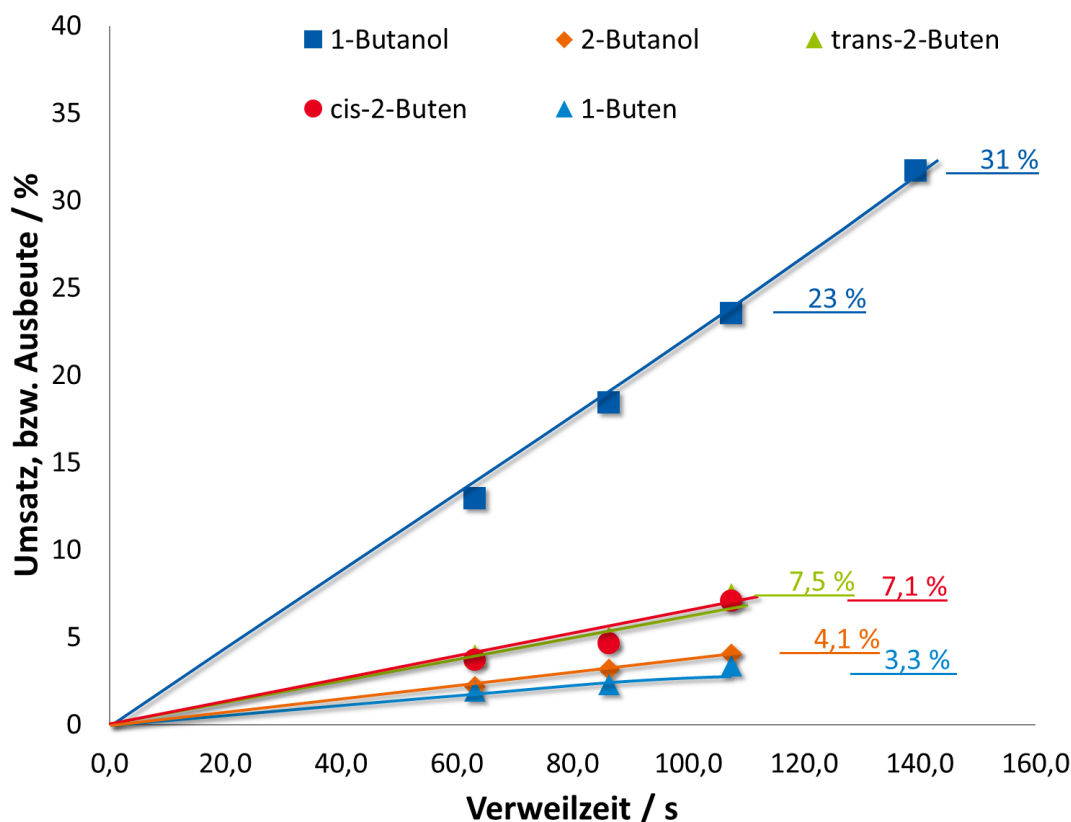


Abbildung 4-18: Umsatz 1-Butanol und Ausbeuten an 2-Butanol, 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten als Funktion der Verweilzeit (5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung mit 1000 ppm (g g⁻¹) H₃PO₄ bei 350 bar und 350 °C).

Der Zusatz von Phosphorsäure führte zu einem deutlichen Anstieg des Umsatzes an 1-Butanol. Als Produkte wurden 2-Butanol in der Flüssigphase, sowie ein Gemisch aus 1-Buten und *cis-/trans*-2-Buten in der Gasphase detektiert.

Der maximale Umsatz lag bei 31 % mit *cis*- und *trans*-2-Buten als Hauptprodukten. Bei der längsten Verweilzeit im Reaktor war der Gasstrom jedoch so gering, dass die Zusammensetzung nicht quantifiziert werden konnte. Es traten zudem im Laufe der Messung erhebliche Probleme durch Verstopfung der Anlage zwischen Reaktor und Kühler auf. Vermutlich kam es bei diesen Bedingungen zu leichter Korrosion, die letztendlich zur Bildung schwerlöslicher Metallphosphate und zur Verstopfung der Rohrleitung führte.

Da bei höheren Temperaturen nahe dem kritischen Punkt von Wasser nicht mit einer Verbesserung der Korrosionsproblematik und Salzlöslichkeit zu rechnen ist, wurde auf weitere Temperaturvariationen mit Phosphorsäurezusatz verzichtet.

4.3.3. Dehydratisierung mit Zinksulfat-Zusatz

Zinksulfat hatte sich bereits bei einer großen Anzahl von Dehydratisierungsreaktionen von Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen als wirkungsvoller Katalysator erwiesen

[Ott-2005]. In ersten Versuchen zeigte es auch einen positiven Einfluss auf die Umsetzung von 1-Butanol, jedoch wurden zu diesem Zeitpunkt nur der Umsatz betrachtet und die entstehenden Produkte nicht analysiert [Hen-2004].

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von verschiedenen Zinksulfatkonzentrationen auf das komplette Produktspektrum bei verschiedenen Temperaturen quantifiziert. Das Salzadditiv wurde vor der Reaktion in der Feedlösung gelöst. Die Butanolkonzentration im Feed betrug 5 % (g g^{-1}). Der Druck wurde bei allen Versuchen auf 350 bar im CSTR-Reaktor eingestellt. Neben der Temperaturvariation wurde jeweils eine Verweilzeitvariation von 30 bis 400 s durchgeführt.

Temperatur-/VWZ-Variation

Die Dehydratisierung von 1-Butanol wurde bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C mit dem Zusatz von Zinksulfat untersucht. Hierbei wurde für jede Temperatur die Verweilzeit von 30 bis 180 s, bei den beiden höchsten Temperaturen bis 400 s, variiert. In Abbildung 4-19 sind die Umsätze von 1-Butanol mit einem Zusatz von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat dargestellt.

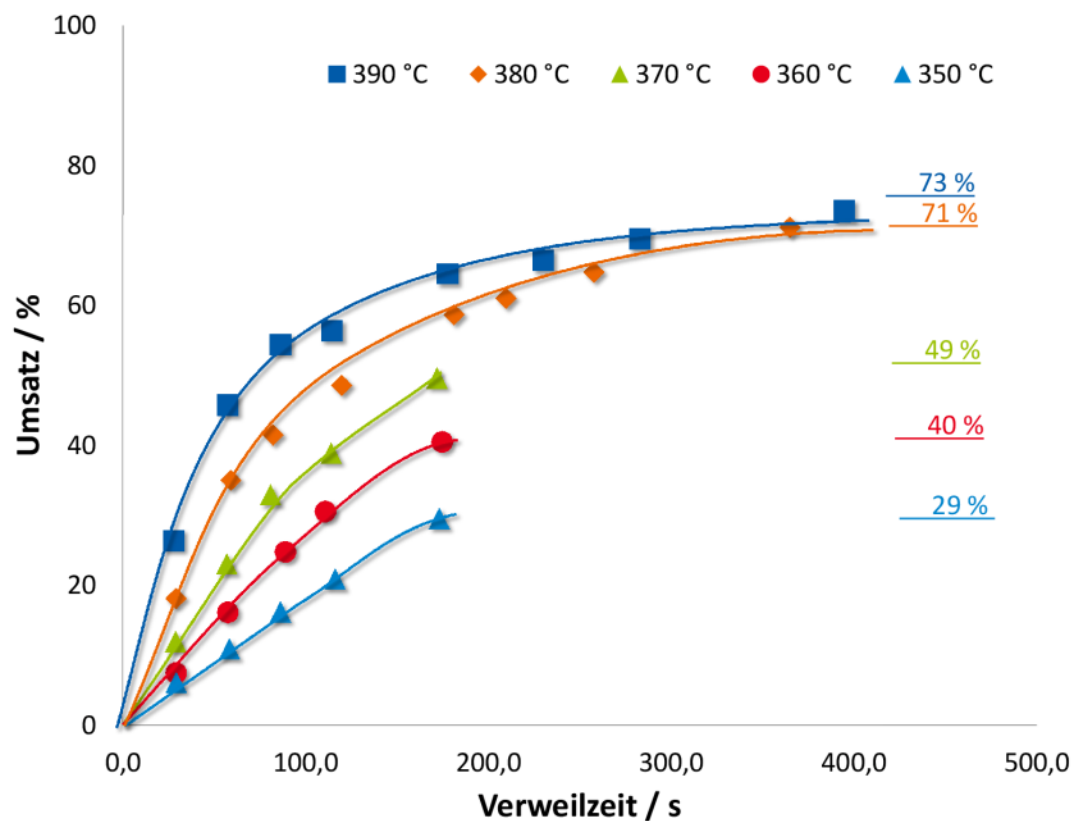


Abbildung 4-19: 1-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit (5 % (g g^{-1}) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar).

Die Zugabe des Zinksulfates führte zu einer Umsatzsteigerung im Vergleich zur Reaktion ohne Zusatz oder mit Säurezusatz.

Dabei steigt der Umsatz mit der Temperatur an, von 29 % bei 350 °C bis 64 % bei 390 °C und 180 s Verweilzeit. Der maximale Umsatz bei diesen Versuchen (73 %) wird bei einer Temperatur von 390 °C und einer Verweilzeit von 400 s erreicht. Gleichzeitig zeigt die Variation der Verweilzeit, dass sich der Umsatz ab 250 s einem Grenzwert nähert. Es wird nur eine kleine Steigerung bis 400 s Verweilzeit verzeichnet.

Als Beispiel der Produktverteilung ist in Abbildung 4-20 exemplarisch die Ausbeute der Produkte für die Umsetzung bei 390 °C dargestellt.

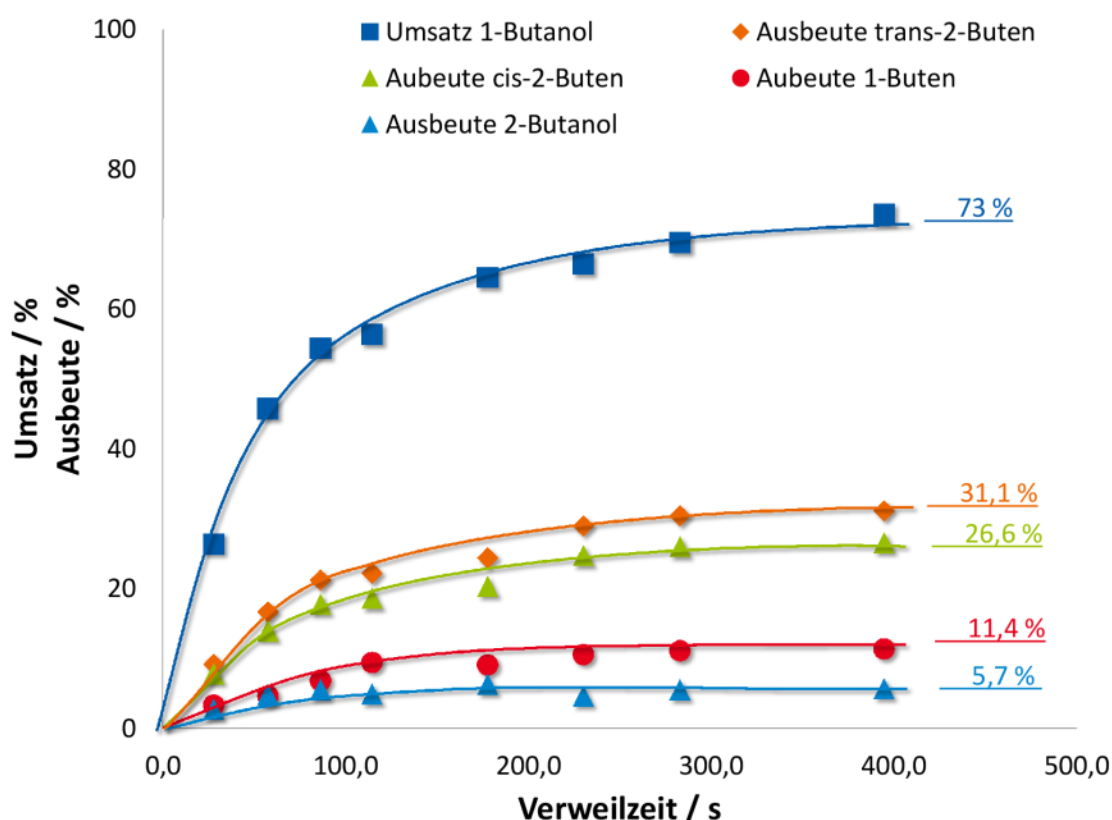


Abbildung 4-20: 1-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 2-Butanol, 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit (5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 390 °C und 350 bar).

Dem Umsatz von 1-Butanol folgend steigt die Ausbeute an gasförmigen Produkten, per IR-Spektroskopie als ein Gemisch aus 1-Buten und *cis-/trans*-2-Buten verifiziert, mit der Verweilzeit an. Als Hauptprodukte konnten *trans*-2-Buten und *cis*-2-Buten gefolgt von 1-Buten quantifiziert werden. 2-Butanol wurde in der Flüssigphase mit einer Ausbeute von maximal 5,7 % detektiert.

Die Selektivität zu den Produkten bei der Dehydratisierung von 1-Butanol bei 350, 360, 370 und 380 °C erwies sich als weitestgehend analog zur Selektivität bei 390 °C und damit temperaturunabhängig.

Betrachtet man das Selektivitäts-Umsatz-Diagramm des kompletten Produktspektrums, so fällt auf, dass die Reaktion zu 2-Butanol, sowie zu den Gasen, weitgehend unabhängig von der Verweilzeit und dem Umsatz an 1-Butanol ist. (siehe Abbildung 4-21).

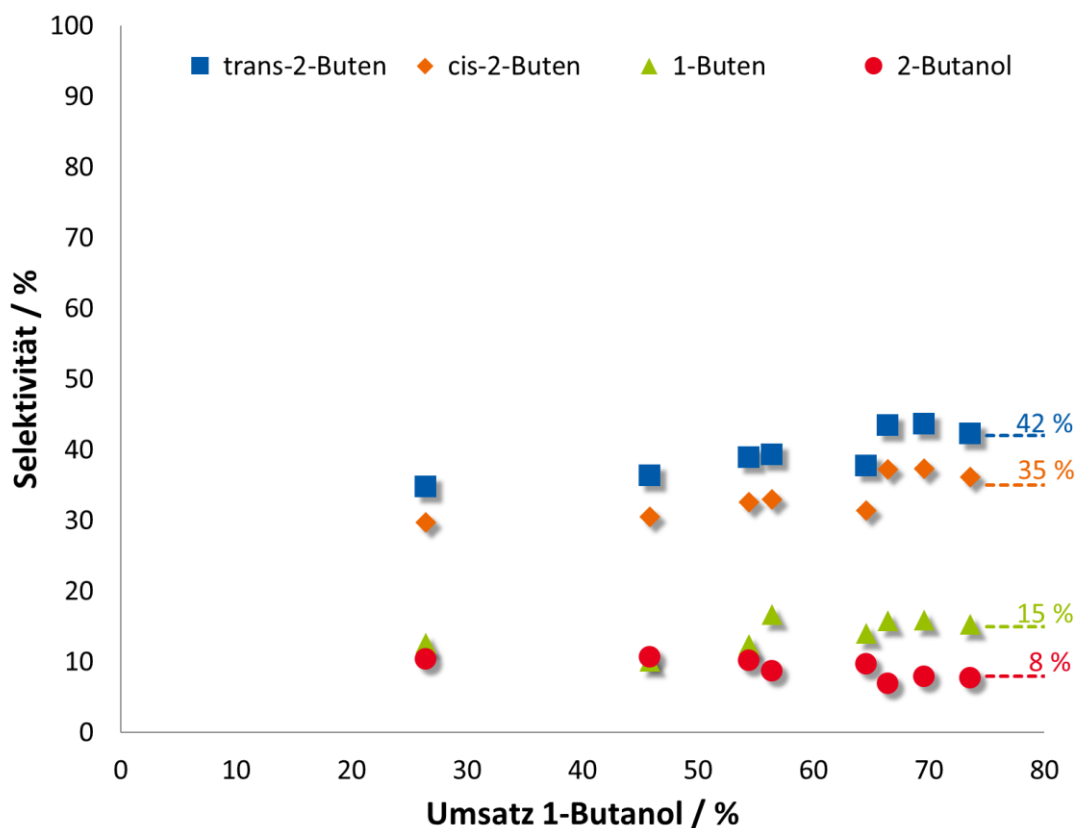


Abbildung 4-21: Selektivität zu 2-Butanol, *cis/trans*-2-Buten und 1-Buten in Abhängigkeit des Umsatzes einer 5 % (g g^{-1}) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei 390 °C und 350 bar.

Diese Ergebnisse wurden analog für die Temperaturen 350, 360, 370 und 380 °C bestätigt.

Variation Konzentration Katalysator

Um den Einfluss des Katalysators auf die Reaktion näher zu untersuchen, wurde eine Variation der Katalysatorkonzentration durchgeführt. Der Umsatz sowie die Ausbeute der einzelnen Produkte wurden bei einer Zinksulfatkonzentration von 700 und 1000 ppm (g g^{-1}) für 350, 360, 370, 380 und 390 °C und einer jeweiligen Variation der Verweilzeit von 30 bis 180 s bestimmt. Eine Übersicht der Temperaturabhängigkeit des 1-Butanolumsatzes ist in Abbildung 4-22 dargestellt.

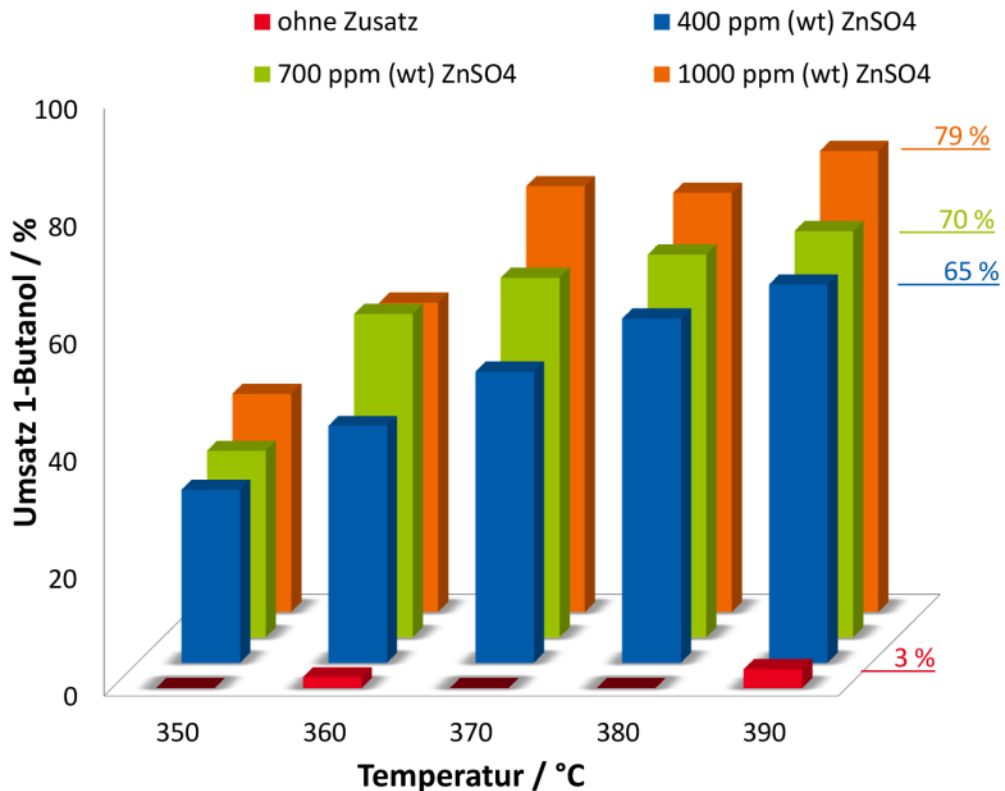


Abbildung 4-22: 1-Butanol-Umsatz bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C, 350 bar und 180 s Verweilzeit (5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung ohne Zusatz und mit 400, 700 und 1000 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄).

Durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration konnte der maximale Umsatz an 1-Butanol von 79 % schon nach einer Verweilzeit von 180 s erreicht werden. Die erhöhte Konzentration an Zinksulfat führte jedoch bei einigen Versuchen zu Problemen durch geringe Salzlöslichkeit. Es kam in Einzelfällen zu einer Verstopfung der Anlage. Durch Spülen mit einer 5 % (g g⁻¹) Essigsäurelösung konnten diese beseitigt werden.

Exemplarisch ist dies in Abbildung 4-23 für die Selektivität zu *trans*-2-Buten dargestellt, welches als Hauptprodukt gebildet wurde. Das Verhältnis der gebildeten Produkte blieb über die Variation der Katalysatorkonzentration gleich.

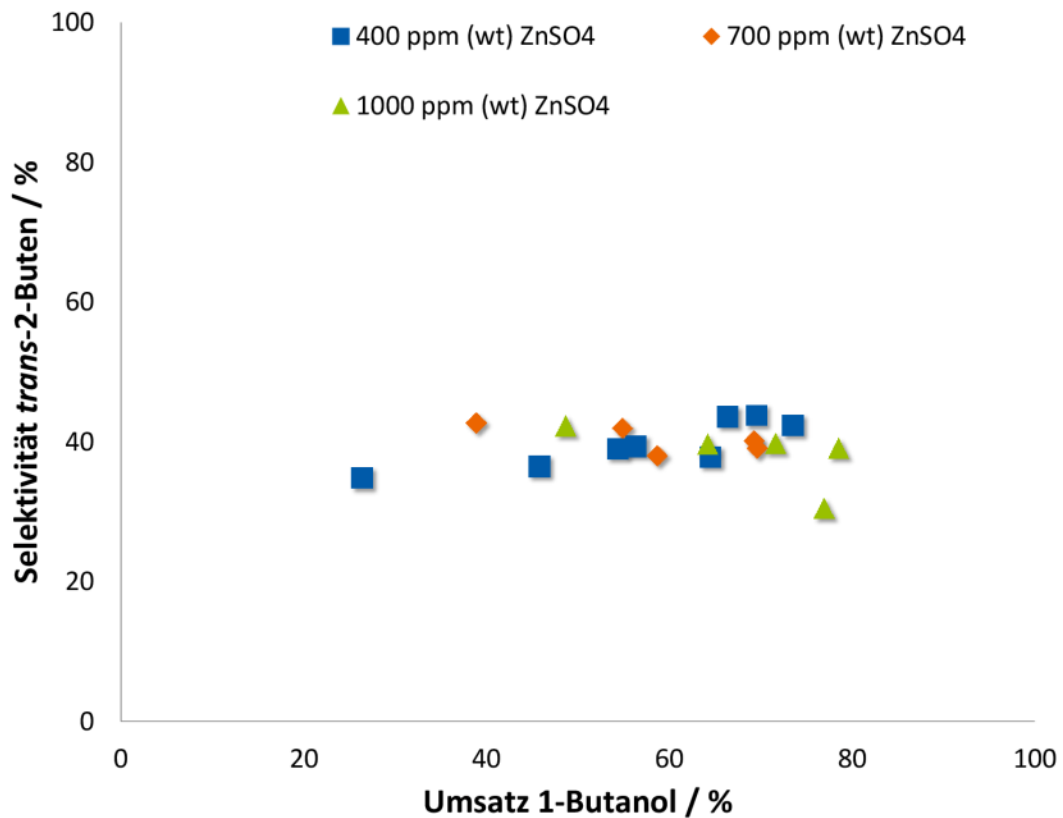


Abbildung 4-23: Selektivität zu *trans*-2-Buten in Abhängigkeit des Umsatzes einer 5 % (g g^{-1}) 1-Butanol mit 400, 700 und 1000 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4 bei, 390 °C und 350 bar.

Die Versuche ergaben, dass die Erhöhung der Katalysatorkonzentration zwar zu einer Umsatzsteigerung führt, jedoch keinen Einfluss auf die Produktverteilung zeigt.

4.3.4. Phasenverhalten / Dichtemessung

Untersuchung Phasenverhalten

Für die kinetische Untersuchung der Reaktion ist eine essentielle Frage ob sich im Reaktor unter Versuchsbedingungen mehr als eine Phase ausbildet. Die Existenz von mehr als einer Phase könnte Einfluss auf die Kinetik (durch Stofftransportlimitierungen) und auf die Verteilung des Produktspektrums haben. Aus diesem Grund wurde in einer Sichtzelle die Reaktion näher untersucht. Die Sichtzelle wird anstelle des Reaktors in die Hochdruckanlage eingebaut. Über zwei Saphirfenster ist ein Blick in den Reaktor möglich. Abbildung 4-24 zeigt die Umsetzung einer 5 % (g g^{-1}) 1-Butanol-, bzw. 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat bei 300 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit.

5 % (g g⁻¹) 1-Butanol
mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄

5 % (g g⁻¹) 2-Butanol
mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄



Abbildung 4-24: Blick in das Innere der Sichtzelle bei der Umsetzung einer 5 % (g g⁻¹) 1-Butanol- und 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 300 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit.

Die Lösung im Reaktor blieb während der Reaktion stets einphasig. Auch die Bildung von gasförmigen Olefinen führte nicht zu der Ausbildung einer zweiten Phase.

Während die Dichte von reinem Wasser in einem weiten Bereich von Temperatur und Druck literaturbekannt ist [Nis-2009], sind die Dichten alkoholischer Lösungen unter den untersuchten Bedingungen weitgehend unbekannt. Aus diesem Grund wurden Dichtemessungen der eingesetzten 1-Butanollösung durchgeführt. Zur Bestimmung wurde ein Biegeschwinger-Prototyp der Firma Anton Paar (DMA-HDT) mit einem modifizierten DMA-5000 Steuerungsrechner verwendet. Um eine Reaktion des Butanols während der Messung zu verhindern, wurde Natriumsulfat der Lösung zugesetzt. Versuche im Batch-Reaktor hatten ergeben, dass dadurch auch bei langen Verweilzeiten die Umsetzung von Butanol verhindert werden kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 und Abbildung 4-25 dargestellt.

Tabelle 7: Dichte einer 5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung und die Dichte von Wasser [Nis-2009] bei verschiedenen Temperaturen und 350 bar.

T / °C	$\rho_{(\text{Wasser})}$ / kg m ⁻³	$\rho_{(1\text{-Butanol})}$ / kg m ⁻³
300	757	748
320	723	713
340	682	669
350	660	646
360	632	618
370	606	591
380	569	553
390	528	509

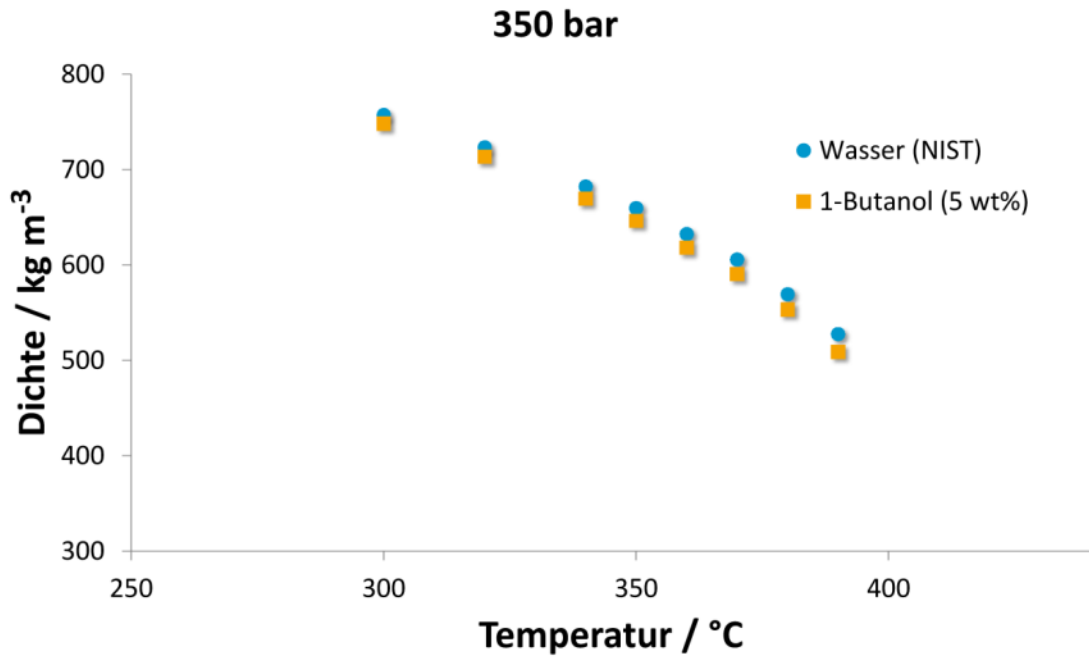


Abbildung 4-25: Vergleich der Dichte einer 5 % (g g^{-1}) 1-Butanollösung mit 1000 ppm (g g^{-1}) Natriumsulfat in Abhängigkeit der Temperatur mit der Dichte von Wasser [Nis-2009].

Wie in Abbildung 4-25 zu sehen, weicht die Dichte der Butanollösung im untersuchten Temperaturbereich nur gering (1,2-3,6 %) von der literaturbekannten Dichte von Wasser ab.

Die gemessenen Dichten wurden für die kinetischen Untersuchungen zur Berechnung der Verweilzeit im Reaktor verwendet.

4.4. Dehydratisierung von 2-Butanol

Als Nebenprodukt bei der Dehydratisierung von 1-Butanol wurde 2-Butanol mit einer Selektivität von knapp 10 % gebildet. Zum besseren Verständnis der Reaktion wurde daher die Dehydratisierung von 2-Butanol unter gleichen Prozessbedingungen untersucht.

4.4.1. Reaktion ohne Zusatz

Es wurde eine Verweilzeitvariation von 30-400 s bei Temperaturen von 350 bis 390 °C durchgeführt. Der Druck wurde konstant auf 350 bar eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-26 zu finden.

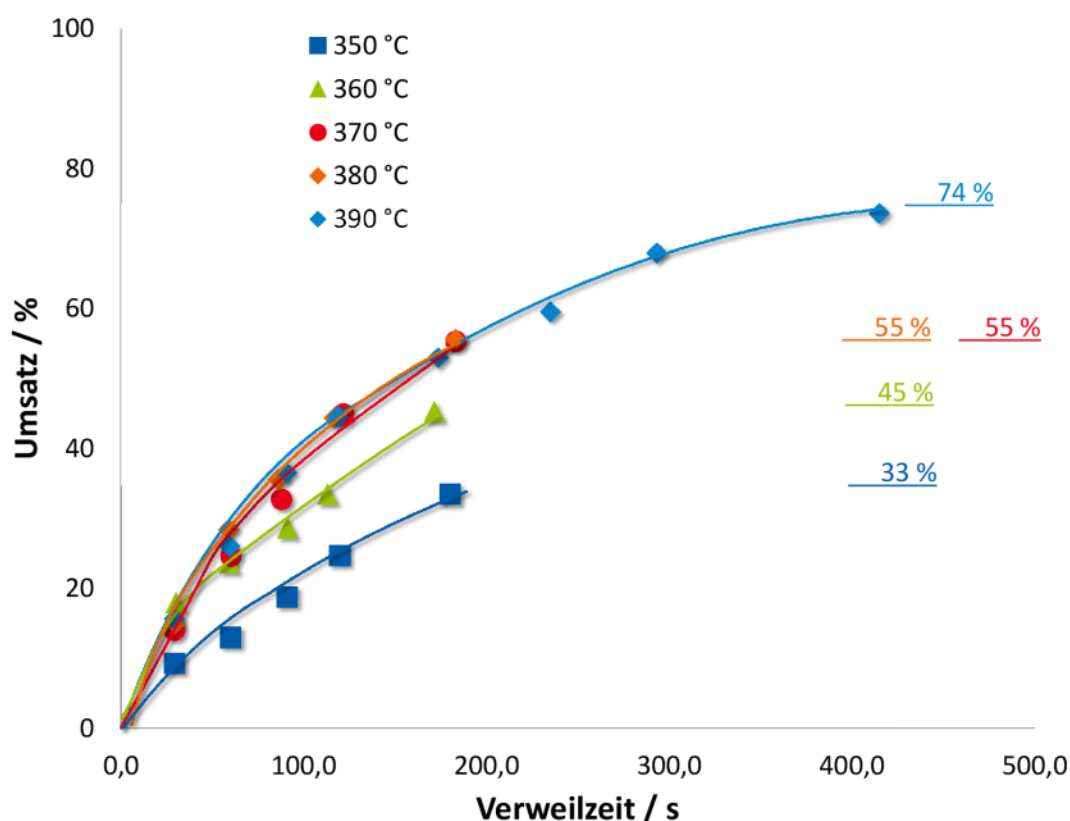


Abbildung 4-26: 2-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar (5 % (g g⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz).

Im Gegensatz zur Reaktion von 1-Butanol, welches ohne Zusatz nur zu einem geringen Teil von maximal 3% reagierte, lassen sich mit 2-Butanol unter diesen Bedingungen Umsätze über 70 % erzielen. Die Reaktivität steigt, wie erwartet, mit der Temperatur an. Auffällig ist, dass ab einer Temperatur von 370 °C keine signifikante Beschleunigung der Reaktion durch eine weitere Temperaturerhöhung festzustellen ist.

Das Produktspektrum wurde per HPLC und IR-Spektroskopie quantifiziert, ein Auszug der Ergebnisse ist in Abbildung 4-27 für eine Temperatur von 390 °C zu finden. Die Produktverteilung bei den anderen untersuchten Temperaturen (350-380°C) erwies sich als weitgehend analog.

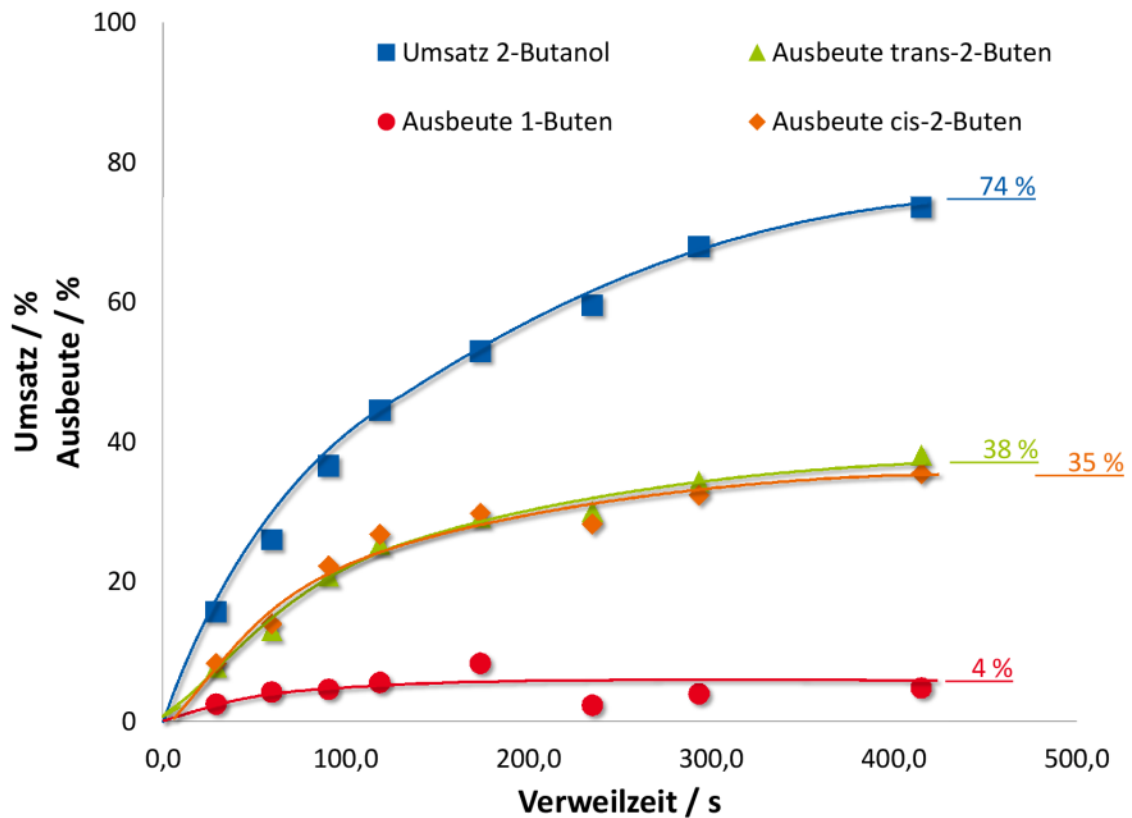


Abbildung 4-27: 2-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz) .

Erwartungsgemäß werden erneut die thermodynamisch stabilsten Olefine *trans*- und *cis*-2-Buten als Hauptprodukt gebildet. Als weiteres Produkt entsteht 1-Buten. Auffällig ist, dass bei den Versuchen zur Dehydratisierung von 2-Butanol kein 1-Butanol als Nebenprodukt in der flüssigen Phase detektiert wurde.

4.4.2. Einfluss von Zinksulfat

Zur Untersuchung des Einflusses von Zinksulfat auf die Umsetzung von 2-Butanol wurden 400 ppm (g g^{-1}) des Salzes zur Feedlösung hinzugefügt. Es wurde wiederum bei Temperaturen von 350 bis 390 °C die Verweilzeit variiert. Die Ergebnisse zum Umsatz von 2-Butanol sind in Abbildung 4-28 dargestellt.

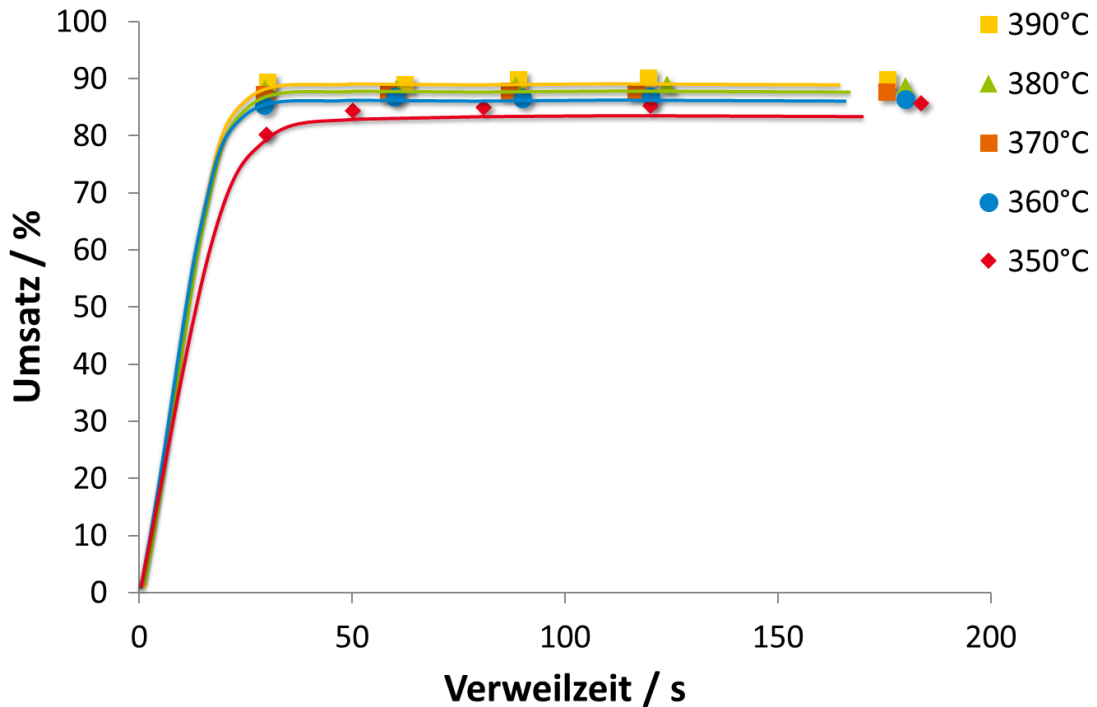


Abbildung 4-28: 2-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar (5 % (g g^{-1}) 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g^{-1}) ZnSO_4).

Bereits die Addition von 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat führt zu einer deutlichen Beschleunigung der Reaktion. Schon nach 30 s ist der maximale beobachtete Umsatz an 2-Butanol erreicht. Bei der Temperaturerhöhung auf 360 °C lässt sich noch ein beschleunigender Effekt auf die Umsetzung von 2-Butanol erkennen, die Verläufe für die Temperaturen 370-390 °C sind hingegen nahezu deckungsgleich mit einem maximalen Umsatz von 90 %. Die Verlängerung der Verweilzeit von 30-180 s führt ebenfalls zu keiner Umsatzsteigerung mehr. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Die Produktverteilung erwies sich, wie in den vorherigen Versuchen ohne Zusatz, als weitestgehend temperaturunabhängig. Als Beispiel sind in Abbildung 4-29 die Ausbeuten der gebildeten Produkte für die Umsetzung bei 390 °C dargestellt.

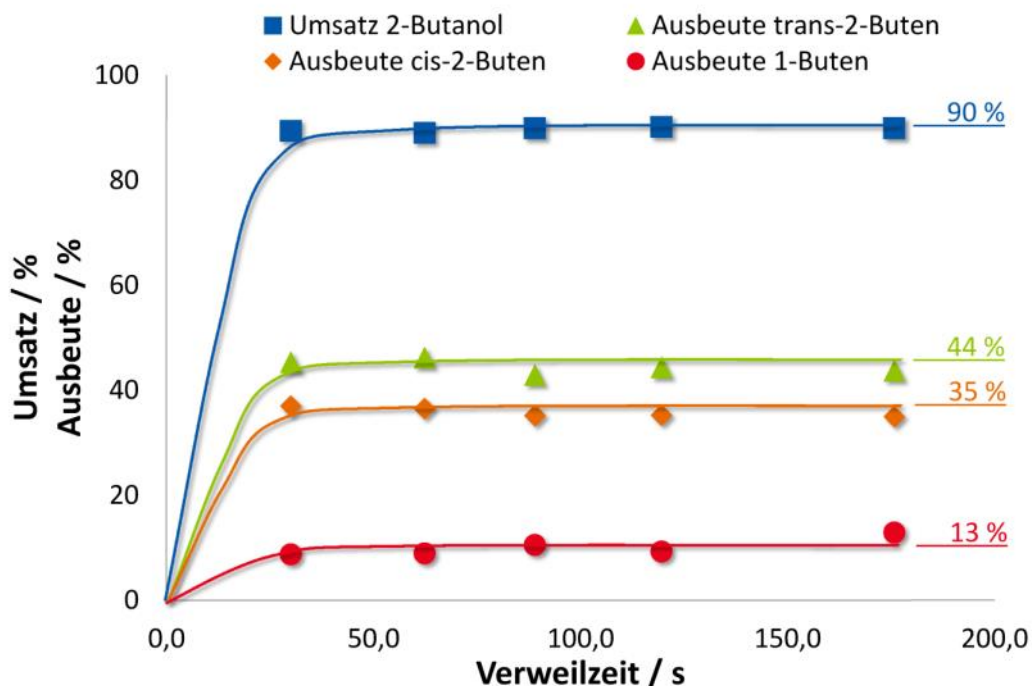


Abbildung 4-29: 2-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 1-Buten und *cis/trans*-2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g⁻¹) 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄).

Wie bei der Reaktion ohne Salzzusatz stellen die beiden *cis*- und *trans*-Olefine die Hauptprodukte dar. Daneben wird 1-Buten gebildet. Auch hier ist keine Reaktion von 2-Butanol zu 1-Butanol zu beobachten.

Die Selektivität zu den Produkten ist in Abbildung 4-30 vergleichend für die Umsetzung mit und ohne Salzzusatz dargestellt.

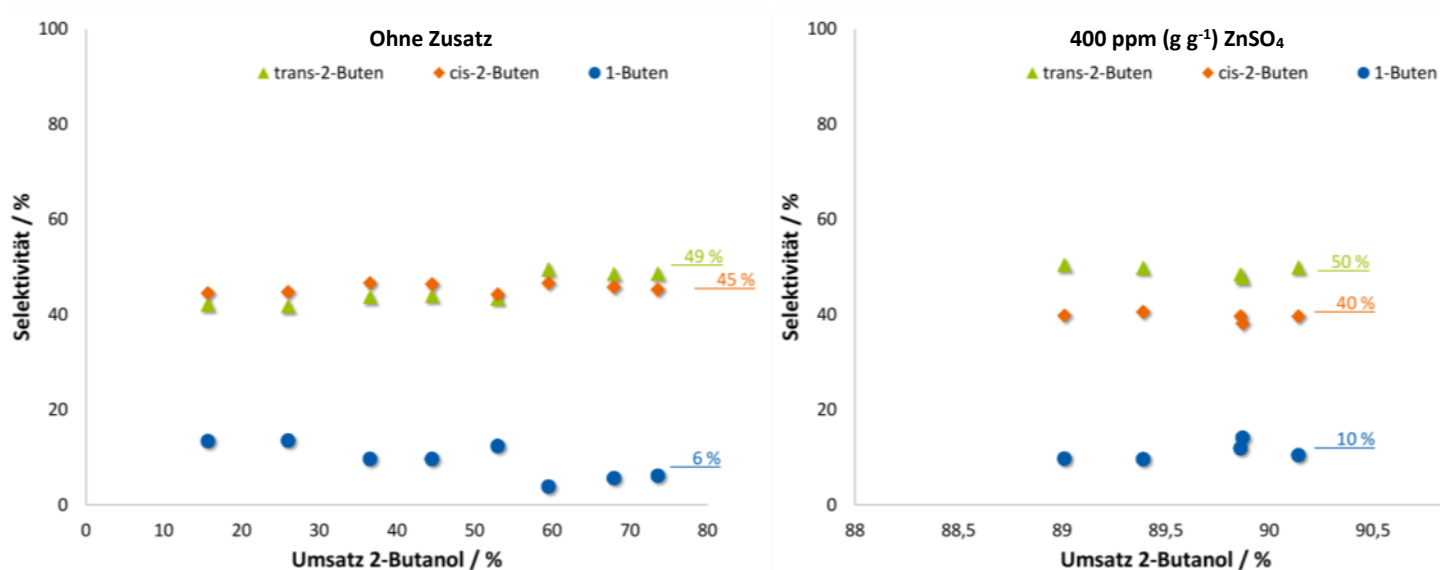
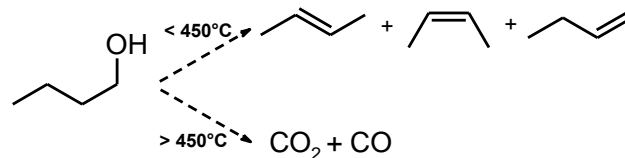


Abbildung 4-30: Selektivität zu *cis/trans*-2-Buten und 1-Buten in Abhängigkeit des 2-Butanol-Umsatzes bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz (links) und mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ (rechts)).

Die Selektivität-Umsatz-Diagramme zeigen keine Abhängigkeit der Selektivitäten von der 2-Butanolumsetzung. Ebenso ist auffällig ist, dass die Zugabe von Zinksulfat nur einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung aufweist.

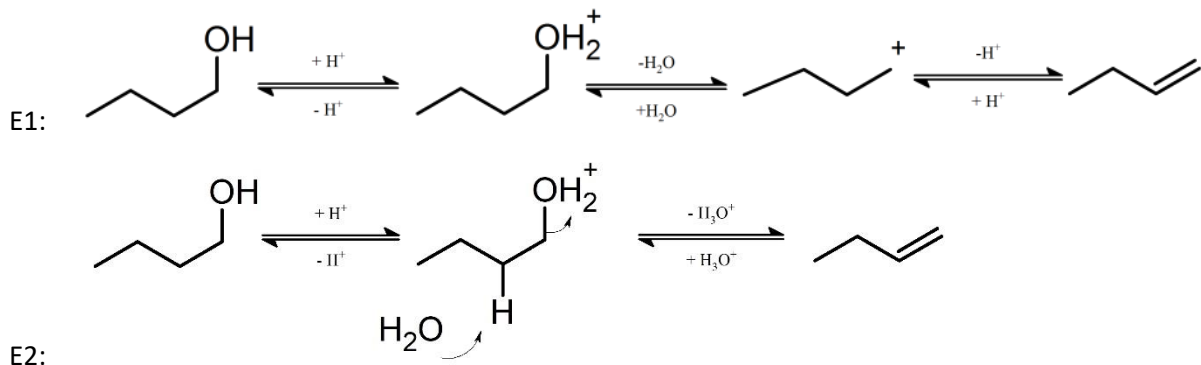
4.5. Diskussion zum Mechanismus der Dehydratisierung von Butanol

Die Experimente ohne Zusatz im CSTR-Reaktor und der Korrosionsanlage zeigen, dass bis 450 °C von einer Dehydratisierung des 1-Butanols zu n-Buten mit geringem Umsatz kleiner 9 % auszugehen ist. Ab 500 °C führt die Vergasungsreaktion des 1-Butanols zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid hingegeben zu einer deutlichen Umsatzsteigerung.



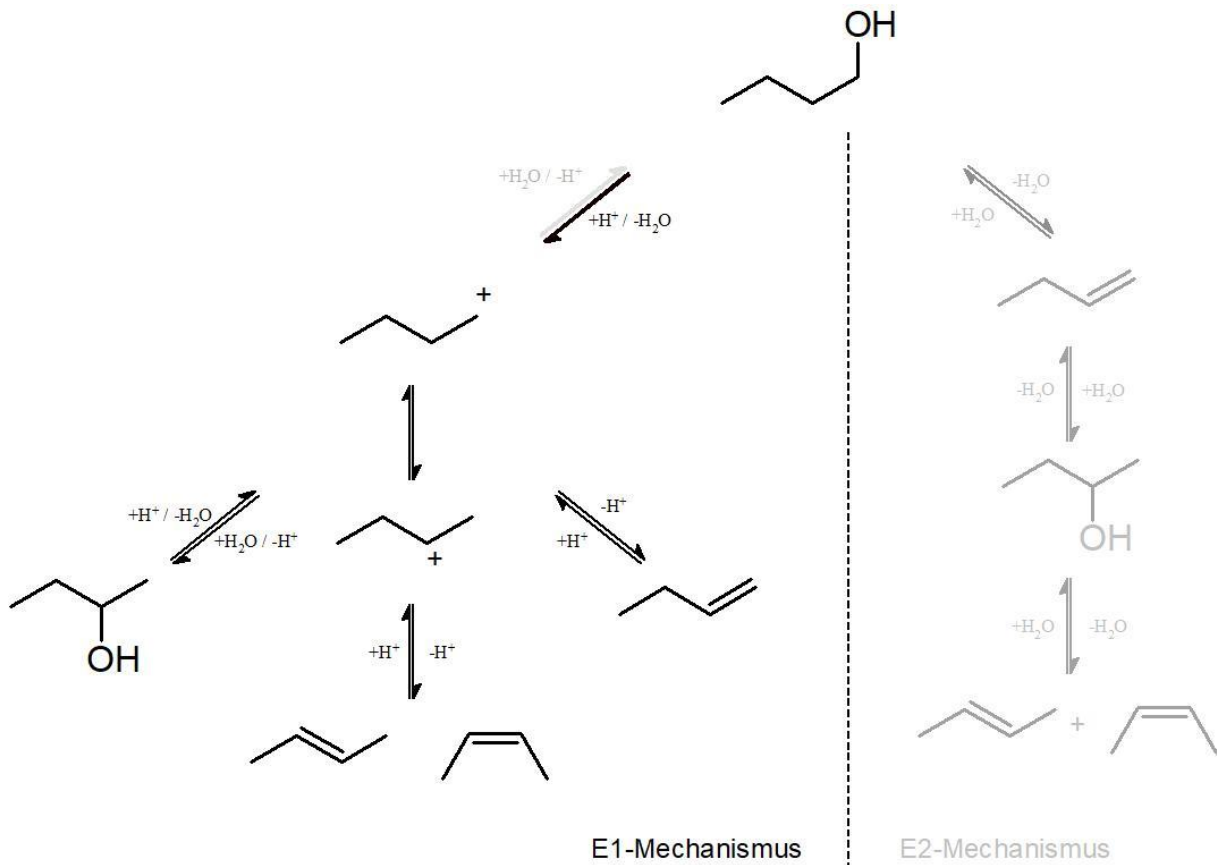
Durch den Zusatz von Säuren oder sauren Salzen wie Zinksulfat lässt sich der Umsatz der Reaktion von 1-Butanol deutlich steigern. Die Selektivität zu den Produkten erwies sich dabei als weitestgehend unabhängig von der Salzkonzentration.

Die Eliminierungsreaktion der Dehydratisierung kann über zwei verschiedene Reaktionsmechanismen ablaufen, als E1- oder E2-Reaktion. Beispielhaft ist in Schema 4-1 die Reaktion von 1-Butanol zu 1-Buten dargestellt.



Schema 4-1: Eliminierungsreaktionen von 1-Butanol zu 1-Buten nach dem E1- und E2-Mechanismus.

Eine in-situ Analyse ist auf Grund der anspruchsvollen Reaktionsbedingungen in Wasser nahe dem kritischen Punkt apparativ kaum möglich. Ein Nachweis des Mechanismus der Dehydratisierung von Alkoholen unter diesen Bedingungen ist daher schwer zu führen. In der Literatur wird für die säurekatalysierte Dehydratisierung von Ethanol und 1-Propanol ein E2-Mechanismus [Xu-1991], [Ant-1998] postuliert und für die Reaktion von *tert*-Butanol zu Isobuten ein E1-Mechanismus [Xu-1994]. Als Produkte der Dehydratisierung von 1-Butanol werden 2-Butanol, 1-Buten und *cis*-/*trans*-2-Buten detektiert. Zwei Reaktionswege sind denkbar und in Schema 4-2 dargestellt.



Schema 4-2: Mögliche Reaktionsmechanismen zur Dehydratisierung von 1-Butanol.

Die Versuchsergebnisse lassen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zu.

Dem E2-Mechanismus folgend würde 1-Butanol zu 1-Buten dehydratisiert. In einem zweiten Schritt ist als Rückreaktion die Hydratisierung zu 2-Butanol denkbar, dass anschließend zu den thermodynamisch stabileren Olefinen *cis*- und *trans*-2-Buten reagiert.

Bei einem E1-Mechanismus würde sich zuerst das Carbeniumion bilden. Über einen Wagner-Meerwein-Mechanismus könnte eine Umlagerung zum stabileren Kation mit der positiven Ladung am sekundären Kohlenstoff erfolgen. Aus den Kationen könnte nun durch Hydratisierung wiederum 2-Butanol gebildet werden, als auch eine Weiterreaktion zu den Olefinen erfolgen.

Aus der Untersuchung der Reaktionskinetik kann man eine Aussage über den vorliegenden Mechanismus der 1-Butanolumsetzung ableiten.

Die Experimente ergaben einen parallellaufenden Anstieg der Konzentrationen von 2-Butanol und den Olefinen mit der Verweilzeit. Die Produktverteilung erwies sich dabei als weitgehend konstant über den kompletten Umsatzbereich, wie die Darstellung der Selektivität gegen den Umsatz von 1-Butanol zeigt. Die Versuche legen damit das Vorhandensein einer Parallelreaktion von 1-Butanol zu 2-Butanol und den Olefinen nahe. Dies spricht für einen E1-Mechanismus über die Bildung eines Carbeniumions und gegen einen E2-Mechanismus mit einer Folgereaktion über 2-Butanol zu den Olefinen.

Eine weitere Frage war, ob die Hydratisierung von *n*-Buten zu 1-Butanol, also die Rückreaktion, in das Reaktionsschema mit aufgenommen werden muss. Dies konnte durch die Versuche mit 2-Butanol als Feed

ausgeschlossen werden. Bei diesen wurde ein vergleichbares Produktspektrum bezüglich der Olefine verzeichnet, jedoch in der Analytik keine Bildung von 1-Butanol detektiert.

4.6. Kohlenstoffbilanz

Zur Überprüfung der Qualität der Messergebnisse wurde für jeden Messpunkt die Kohlenstoffbilanz ermittelt. Dies geschieht durch eine Bilanzierung der Kohlenstoffatome in den Eingangs- und Ausgangsmolekülströmen (Beispiel siehe Gleichung 4-1).

$$\begin{aligned} \dot{n}_{0,1-BuOH} &= \sum \dot{n}_{aus} \\ &= \dot{n}_{aus,1-BuOH} + \dot{n}_{aus,2-BuOH} + \dot{n}_{aus,1-Buten} + \dot{n}_{aus,cis-2-Buten} + \dot{n}_{aus,trans-2-Buten} \end{aligned} \quad 4-1$$

Die Kohlenstoffbilanz lässt sich daraus folgend nach Gleichung 4-2 berechnen:

$$Kohlenstoffbilanz = \frac{\sum \dot{n}_{aus}}{\dot{n}_{0,1-BuOH}} \quad 4-2$$

Im Idealfall entspricht die Summe der Kohlenstoffatome der Edukte der der Produkte. Da dies durch Messungenauigkeiten zumeist nicht exakt der Fall ist, wird das Verhältnis nach Gleichung 4-2 betrachtet. Größere Abweichungen können auf die Bildung eines nicht detektierten Nebenproduktes hinweisen oder Fehler in der verwendeten Analyseverfahren aufzeigen.

Als Beispiel ist in Abbildung 4-31 die Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit der Verweilzeit für die Versuche zur Umsetzung von 1-Butanol mit der Zugabe von Zinksulfat bei 350 und 390 °C dargestellt.

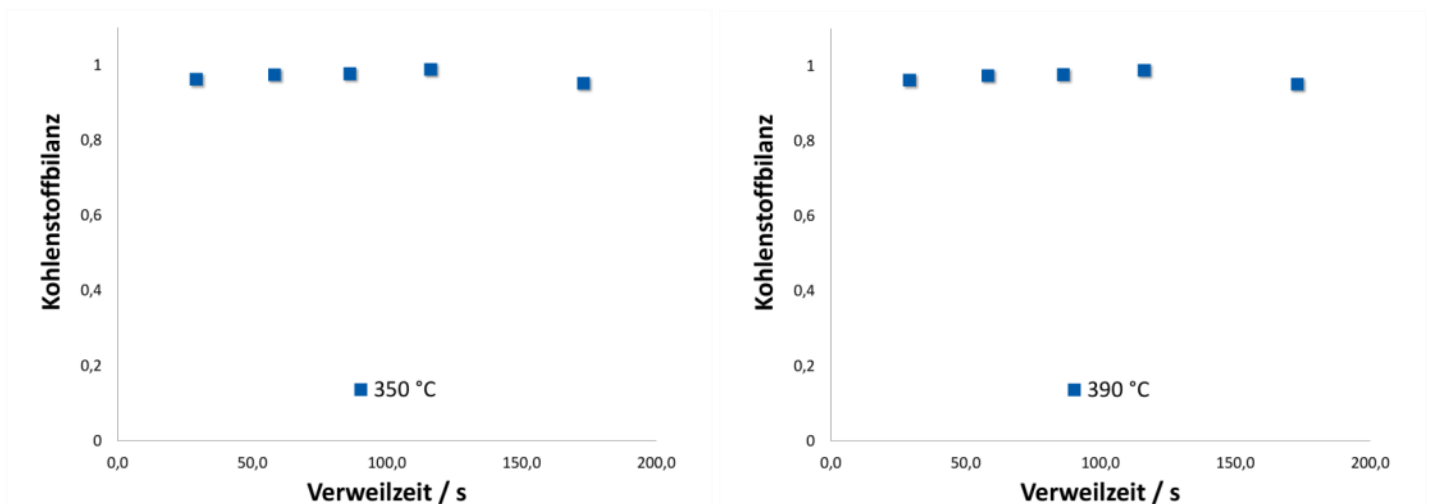


Abbildung 4-31: Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei der Umsetzung einer 5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄ bei 350 und 390 °C und 350 bar.

Die Kohlenstoffbilanz liegt bei den Versuchen über 95 %. Damit ist von einer guten Kohlenstoffwiederfindung im Produktstrom auszugehen und es sind keine Anzeichen auf weitere unbekannte Nebenprodukte oder Messfehler in der Analytik gegeben. Messungenauigkeiten sind vor allem auf die Quantifizierung der Gasmenge als potentielle Fehlerquelle zurückzuführen. Das Gas gelangt stoßweise in die Bürette, so dass vermutet werden kann, dass sich das Gas bis zur Entspannung der Reaktionslösung ansammelt. Gerade bei hohen Verweilzeiten, sprich kleinem Durchfluss, führt dies zu Abweichungen bei der Quantifizierung des entstehenden Gasstromes. Des Weiteren ist die (geringe) Löslichkeit der verschiedenen Buten-Isomere in Wasser als Messungenauigkeit auszumachen (1-Buten: 0,2 g/L; *cis*-2-Buten (0,4 g/L), *trans*-2-Buten: 0,5 g/L) [Sch-2006].

5. Zusammenfassung und Ausblick

Aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnenes Butanol und Ethanol sind potentielle nachhaltige Kraftstoffe der Zukunft. Mögliche Verwertungsrouten und daraus entstehende Produkte sind daher ein zukunftssträchtiges Forschungsgebiet.

In dieser Arbeit wurde die direkte Umsetzung der wässrigen alkoholischen Lösung, wie sie durch Fermentation gewonnen werden kann, unter Reaktionsbedingungen nahe dem kritischen Punkt von Wasser untersucht. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt im direkten Einsatz der wässrigen Lösung ohne energieintensive vorherige Abtrennung des Wassers.

Für die Experimente wurde ein Hochdruckreaktorsystem mit einem kontinuierlichem Rührkessel konstruiert. Die Analytik wurde speziell auf die Anforderungen sowohl der Flüssigphase, als auch der Gasphase angepasst. Die Güte der durchgeführten Experimente konnte durch Bilanzierung der Kohlenstoffatome im Edukt-, wie auch im Produktstrom verifiziert werden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen des Phasenverhaltens der Lösung während der Reaktion und Messungen der Dichte durchgeführt.

Mittels Hochtemperaturversuchen konnte gezeigt werden, dass bei der Umsetzung von Ethanol ab einer Temperatur von 525°C die Vergasungsreaktion zu Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Kohlendioxid dominiert.

Auf Grund von nur geringen Umsätzen ohne Katalysator in nah- und überkritischem Wasser wurde der Einfluss verschiedener Katalysatoren auf die Reaktion untersucht. Säuren zeigten hier eine deutliche Aktivität, führten aber auch zur Korrosionsproblemen. Zinksulfat hatte bei der Umsetzung von Polyolen und längerkettigen Monoalkoholen einen deutlichen positiven Effekt auf die Reaktion. Mit Ethanol konnte jedoch keine Umsatzsteigerung erzielt werden. Dies bestätigt die Vermutung, dass Ethanol auf Grund des weniger stabilisierten Carbokations am schwierigsten zu dehydratisieren ist.

Basierend auf dem literaturbekannten Einfluss auf die Dehydratisierung in der Gasphase wurden verschiedene saure Festkörper als heterogene Katalysatoren untersucht. Zum Einsatz kamen verschiedene sulfatierte Zirkoniumdioxide, Alumosilikate und sulfonierte Aktivkohlen.

Während durchweg ein positiver Einfluss auf den Umsatz an Ethanol festgestellt wurde, erwies sich erwartungsgemäß die Stabilität unter den Reaktionsbedingungen als größtes Hindernis. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden mit einem H-ZSM-5- Zeolith erzielt. Hier konnten zu Beginn Umsätze von über 50 % realisiert werden. Jedoch wurde auch hier in Langzeitversuchen eine Deaktivierung, vermutlich durch Desaluminierung des Zeolithen, festgestellt. Dennoch betrug nach 17 h der Umsatz immer noch 20 %. Als Hauptprodukt wurde bei allen Reaktionen in qualitativen Analysen Ethylen analysiert.

Um die Reaktion in Gänze zu betrachten wurde die Rückreaktion von Ethylen zu Ethanol unter den Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass lediglich mit dem Zusatz von Zeolithen mit einer nennenswerten Rückreaktion bei der Dehydratisierung von Ethanol zu rechnen ist.

Versuche mit 1-Butanol zeigten, dass sich dieses, im Gegensatz zu Polyolen und höher substituierten Alkoholen wie *tert*-Butanol, in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen ohne Zusatz bis zu einer Temperatur von 400 °C nur zu einem sehr geringen Teil umsetzten lässt (< 10 %).

Bei höheren Temperaturen (>500 °C) wurde analog zum Ethanol die Vergasung zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserstoff und Methan nachgewiesen.

Durch den Einsatz von Phosphorsäure als Katalysator konnte der Umsatz auf bis zu 31 % gesteigert werden. Gleichzeitig traten jedoch Probleme durch Korrosion und mangelnde Salzlöslichkeit auf, sodass auf weitere Versuche mit diesem Additiv verzichtet wurde.

Als effektiver Katalysator für die Dehydratisierung erwies sich Zinksulfat. Bereits mit 400 ppm (g g^{-1}) Zinksulfat konnte der Umsatz deutlich gesteigert werden (bis 73 %). Durch eine höhere Katalysatorkonzentration konnte die Umsetzung noch einmal leicht erhöht werden (bis 80 %).

Für alle untersuchten Temperaturen im Bereich zwischen 350-390°C wurden Verweilzeitvariationen durchgeführt.

Als Hauptprodukte der Dehydratisierung von 1-Butanol wurde *trans*-2-Buten (Selektivität 42 %), *cis*-2-Buten (Selektivität 35 %) und 1-Buten (Selektivität 15 %) quantifiziert. Des Weiteren wurde 2-Butanol in der Flüssigphase quantifiziert (Selektivität 8 %). Die Selektivität zu den Produkten erwies sich dabei als weitgehend unabhängig von der Verweilzeit im Reaktor und der Reaktionstemperatur.

Anhand der Verteilung der Produkte in den durchgeführten Versuchen wurde der mögliche Reaktionsmechanismus diskutiert. Es wird ein E1-Mechanismus der Dehydratisierung von 1-Butanol unter diesen Bedingungen ausgegangen.

Durch die Untersuchung der Reaktion von 2-Butanol in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen konnte zudem gezeigt werden, dass eine Rückreaktion der gebildeten Olefine und des 2-Butanols zum 1-Butanol ausgeschlossen werden kann.

Zusammenfassend konnten in der vorliegenden Arbeit Versuchsbedingungen gefunden werden, die eine direkte Umsetzung einer wässrigen 1-Butanollösung ermöglichen. Mit Zinksulfat als Additiv in homogener Phase wurde ein effektiver Katalysator für die Reaktion gefunden. Durch kinetische Untersuchungen konnte zudem ein Reaktionsmechanismus für die Dehydratisierung von 1-Butanol in Wasser postuliert werden. Die Dehydratisierung von Ethanol zu Ethylen unter diesen Bedingungen erwies sich erwartungsgemäß schwieriger. Hier führten homogen katalysiert nur Säuren zu nennenswerten Umsätzen zu Ethylen, begleitet jedoch von Korrosionsproblemen. Verschieden heterogene Katalysatoren wurden getestet und gerade mit Zeolithen auch gute Umsätze erzielt. Die Langzeitstabilität der Katalysatoren erwies sich jedoch als nicht ausreichend für eine industrielle Anwendung.

Zur Bewertung des großtechnischen Nutzens im Hinblick auf die Nutzung der Verfahren bei der Umsetzung von nachhaltig gewonnenem Butanol wären in weiteren Schritten die Untersuchung einer realen Fermenterlösung nötig. Diese kann unter anderem noch einige Salze beinhalten, die das Verhalten bei der Reaktion beeinflussen können und deren Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen zu untersuchen ist. Des Weiteren wäre eine energetische Betrachtung des hier vorgestellten Hochdruckprozesses gegenüber einer Reaktion in der Gasphase mit vorheriger Wasserabtrennung zur objektiven Beurteilung des Verfahrens interessant. Zudem lässt sich sagen, dass eine Verwendung von sowohl Ethanol als auch Butanol aus nachwachsenden Rohstoffen als Grundstoff in der chemischen Industrie vermutlich nur wirtschaftlich ist, wenn eine breite Verwendung der Alkohole als Kraftstoffadditiv Anwendung finden würde, die eine verstärkte Optimierung des Fermentationsprozesses beinhaltet

Die erzielten Ergebnisse der Ethanol- und Butanol-Dehydratisierung ließen Rückschlüsse auf die möglichen Reaktionsmechanismen zu. Zur Verifizierung dieser und zum besseren Verständnis des Einflusses der Wasserstruktur unter diesen Bedingungen wären in-situ-Untersuchungen der Reaktion mittels einer Sichtzelle und beispielsweise Ramanspektroskopie anzudenken.

6. Literaturverzeichnis

- [And-1870] Andrews, T. *Journal of the Chemical Society*, **1870**, 23, 74–95.
- [Ant-1990] Antal, M.J., Narayan, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1927–1931.
- [Ant-1998] Antal, M.J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1998**, 37, 10, 3820–3829.
- [Ant-1991] Antal, M.J.; DeAlmeida, C.P.; Xu, X., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1478–1485.
- [Bai-1999] Baiker, A., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 453–473.
- [Bak-2001] Bakoyannakis, D., Zamboulis, D., Stadilis, G., Deliyanni, E., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2001**, 76, 11, 1159.
- [Beh-2010] Behr, A., Kleyensteiber, A., Hartge, U., *Chem. Ing. Tech.*, **2010**, 82, 201.
- [Bic-2006] Bicker, M., Ott L., Vogel, H., *Green Chem.*, **2006**, 8, 214 – 220.
- [Bic-2006] Bicker, M., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Bla-2004] Ezejl, T.C., Qureshi, N., Blascher, H.P., *The Chemical Record*, **2004**, 4, 305–314.
- [Bru-2010] Brunner, G., *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **2010**, 1(1), 321–342.
- [Cas-2008] Casconne, R. *Chemical Engineering Progress*, **2008**, 104, 4–9.
- [Che-2007] Chen, G., Li, S., Jiao, F., Yuan, Q., *Catal. Today*, **2007**, 125, 1/2, 111.
- [Cou-2013] de Andrade Coutinho, P. L., Morita, A. T., Cassinelli, L. F., Morschbacker, A., Werneck Do Carmo, R., *Braskem's Ethanol to Polyethylene Process Development*. In *Catalytic Process Development for Renewable Materials* (eds P. Imhof and J. C. van der Waal), **2013**.
- [Due-2008] Dürre, P., *Ann NY Acad Sci*, **2008**, 1125, 353–362.
- [Dum-2009] Dumesic, J.A., Braden, D.J., West, R. M., *Journal of Catalysis*, **2009**, 262, 134–143.
- [FNR-2018] FNR, *Basisdaten biobasierte Produkte*, 3. Auflage, **2018**.
- [FNR-2010] Keim, W., Röper, M. *Rohstoffbasis im Wandel*, GDCh, VCI, Dechema, **2010**.
- [Fra-1980] Franck, E.U.; Uemats, M., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1980**, 9, 1291–1306.
- [Fra-2002] Fraga, M.A., Mendes, M.J., Jordão, E., *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2002, 179, 243.

-
- [Gay-2010] Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J., *Fuel*, **2010**, 89, 3365-3372.
- [Gor-1998] Gorbary, Y.E.; Gupta, R.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 3026-3035.
- [Got-1992] Dürre, P., Bahl, H., Gottschalk, G., *Chem. Ing. Tech.*, **1992**, 64, 491-498.
- [Gri-1983] Grigull, U., *Brennstoff-Wärme-Kraft*, **1983**, 35.
- [Haa-1985] Haaland, D.M., Easterling, R.G., Vopicka D.A., *Appl. Spectrosc.* **1985**, 39, 73-84.
- [Hab-2003] Haber, J., Parmin, K., Matachoski, L., Mucha, D., *Appl. Catal.*, **2003**, 256, 1, 141.
- [Har-2004] Harvey, A.H.; Friend, D.G., *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, **2004**, Elsevier, Chapter 1, 1-28.
- [Har-2010] Harvey, B.G., Meylemans, H.A., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2010**, 86, 2-9.
- [Hav-2008] Van Haveren, J., Scott, E.L., Sanders, J., *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2008**, 2, 41-57.
- [Hen-2004] Henk, W., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2004**.
- [Hir-2003] Hirth, J., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Hir-2013] Hirth, T., Busch, R., *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, FNR, **2014**, 34, 116-198.
- [Hua-2003] H.H. Huang, M.C. Lu, J.N. Chen, C.T. Lee, *Chemosphere*, **2003**, 51, 935.
- [Hyd-2002] Hyde, J., Leitner, W., Polakoff, M., *Catalytic Reactions in Supercritical Fluids*, in High Pressure Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [Ina-2006] Inaba, M., Murata, K., Saito, M., *Green Chem.*, **2007**, 9, 1, 638.
- [Ina-2007] Inaba, M., Murata, K., Saito, Takahara, I., *R. Kin, Catal. Lett.*, **2006**, 88, 1, 135.
- [Jes-2005] Jessop, P.G., *The Journal of Supercritical Fluids*, **2005**, 38, 211-231.
- [Jun-2008] Lee, S.Y., Park, J.H., Jang, S.H., Nielsen, L.K., Kim, J., Jung, K.S., *Biotechnology and Bioengineering*, **2008**, 101, 209-228.
- [Jun-2005] Jung, M., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
- [Jsh-1997] H. Ishida, *Catal. Surv. Japn.*, **1997**, 1, 241.

-
- [Kam-2007] Kamiguchi, S., Nagashima, S., Komori, K., Kodomari, M., Chihara, T., *J. Cluster Sci.*, **2007**, 18, 2, 414.
- [Kom-2011] Kommoß, B., *Master-Arbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [Kos-2008] Koschinsky A., Garbe-Schönberg, D., Sander, S., Schmidt K., Gennerich, H., Strauss, H., *Geology*, **2008**, 36, 615-618.
- [Kri-1999] Kritzer, P.; Boukis, N.; Dinjus, E., *J. Materials Science Letters*, **1999**, 18, 1845-1847.
- [Kri-2001] Kritzer, P. und E. Dinjus, *Chemical Engineering Journal*, **2001**, 83(3), 207-214.
- [Kri-2004] Kritzer, P., *J. of Supercritical Fluids*, **2004**, 29, 1-29.
- [Lic-2010] Lichts, F.O., *World Ethanol & Biofuels Report*, **2010**, 9.
- [Mao-1989] Le van Mao, R., Nguyen, T., McLaughlin, G., *Appl. Catal.*, **1989**, 48, 2, 265.
- [Mar-1981] Marshall, L.M., Franck, E.U., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1981**, 10, 295-304.
- [Mas-2012] Mascal, M., *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, **2012**, 7.
- [May-1994] Mayo, I., Kauffman, G.B., *J. Chem. Edu.*, **1994**, 71, 209-214.
- [Mic-2009] Michalik, G., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Mo-2008] Xunhua Mo, Edgar Lotero, Changqing Lu, Yijun Liu, James G. Goodwin, *Catal. Lett.*, **2008**, 123, 1.
- [Nam-1985] S. Namba, Y. Wakushima, T. Shimizu, H. Masumoto, T. Yashima, *Catalysis by Acids and Bases*, **1985**, Elsevier Science Publisher, 205.
- [Nis-2009] *CataNIST Standard References Database 69: NIST Chemistry WebBook*, **2009**.
- [Oku-2002] T. Okuhara, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3641.
- [Ott-2005] Ott, L., Kohl, S., Bicker, M., Vogel, S., *Chem. Eng. Technol.*, **2005**, 28, 1561-1568.
- [Ott-2005] Ott, L., *Dissertation*, Technischer Universität Darmstadt, **2005**.
- [Ott-2006] Ott, L., Lehr, V., Urfels, S., Bicker, M., Vogel, H., *J. of Supercritical Fluids*, **2006**, 80-93.
- [Per-2000] Perrut, M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39(12), 4531-4535.
- [Pue-1998] G. de la Puente, A. Centeno, A. Gil, P. Grange, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1998**, 202, 155.

-
- [Rac-2004] Rack Sohn, J., S.Lee, S.H., *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 266, 89.
- [Rac-2006] Rack Sohn, J., S.Lee, S.H., *Catalysis Today*, **2006**, 116, 143.
- [Ram-1987] Ramayya, S.; Brittain, A.; DeAlmeida, C.; Mok, W.; Antal, M.J., *Fuel*, **1987**, 66, 1364.
- [Ric-2002] Richter, T., *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2002**.
- [Sav-2002] Akiya, N., Savage, P.E., *Chemical Review*, **2002**, 102, 2725-2750.
- [Sch-2006] Schön, H., *Handbuch der reinsten Gase*, Springer, Berlin, **2006**.
- [Sol-2010] A. Soler, H. Vogel, *Chem. Ing. Techn.*, **2010**, 82, 1563.
- [Sol-2011] A. Soler, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt, **2011**.
- [Spe-2006] *Special Metal Corporation*, Inconel 625, **2006**.
- [Tho-1990] Thomas, J.M., Makarova, M.A., Williams, C., Zamaraev, K.I., *Catal. Let.*, **1990**, 4, 261-264.
- [Ull-2005] Roland, E., Kleinschmit, P., *Zeolites*, **2005**, Ullmann, Wiley-VCH.
- [VDI-2008] Chemieingenieurwesen, G.V.u. *VDI-Wärmeatlas*, Springer, Berlin **2008**.
- [Vog-2011] Vogel, H., *Chem. Eng. Techn.*, **2011**, 83, 9, 1390-1398.
- [Wag-2014] Wagemann, K., *Chem. Ing. Techn.*, **2014**, 86, 12, 2115-2134.
- [Weiz-1919] Weizmann, C., *US1315585*, **1919**.
- [Wu-1980] Wu, Y., Marvil, J., US Patent 4234752, **1980**.
- [Wu-2010] M. Wu, J. Ni, Z. Yang, C. Li, C. Bu, Y. Sun, *Chem. Eng. Technol.*, **2010**, 33, 12, 2040.
- [Wu-2013] Wu, H.S., Fan, D., Dai, D.J., *Materials*, **2013**, 6, 101-105.
- [Xio-1995] Xio, G., Lu, M., Zhao, H., Cui, W., Gu, J., Bauser, H., *Catalysis Today*, **1995**, 25, 330-344.
- [Xu-1991] Xu, X., DeAlmeida, D.L., Antal, M.J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1478-1485.
- [Xu-1994] Xu, X., Antal, M.J., *AIChE Journal*, **1994**, 40, 9, 1524-1534.
- [Zak-2005] Zaki, T., *J. Colloid. Interface Sci.*, **2005**, 284, 2, 606.

7. Anhang

7.1. Abkürzungsverzeichnis

Lateinisches Alphabet		Einheit
A_n	Absorbanz bei der Wellenlänge n	
b	Weglänge in der Gasmesszelle	cm
BuOH	Butanol	
c	Konzentration	mol L ⁻¹
CSTR	Rührkessel (kontinuierlich betrieben) (continuous stirred-tank reactor)	
EtOH	Ethanol	
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektrometer	
HPLC	Hochleistung-Flüssigchromatographie (high performance liquid chromatography)	
k_n	Steigung der Kalibriergeraden	
k_{n0}	Koeffizient	
MFC	Mass Flow Controller	
M_i	Molare Masse der Komponente i	mol
\dot{n}	Stoffstrom	mol s ⁻¹
NIST	National Institute of Standards and Technology	
p	Druck	bar, bzw. MPa
p_c	Kritischer Druck	bar
S	Selektivität	%
t	Verweilzeit	s
T	Temperatur	°C
T_c	Kritische Temperatur	°C
V	Volumen	mL
\dot{V}	Volumenstrom	mL s ⁻¹
X, U	Umsatz	%
Y, A	Ausbeute	%
griechisches Alphabet		Einheit
ρ_c	kritische Dichte	kg/m ³
ϵ_r	rel. Dielektrizitätskonstante	
η	dynamische Viskosität	μPa s

7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Synthesewege zu Ethylen [Wag-2014].	4
Abbildung 2-2: Synthesewege zu C4-Basischemikalien [Wag-2014].	6
Abbildung 2-3: Phasendiagramm von Wasser (C: kritischer Punkt)[Har-2004].	7
Abbildung 2-4: Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindungen relativ zu Eis ($X=1$). (IR-Daten bei 100, 250 und 500 bar; Daten der Röntgenbeugung bei 1000 bar, NMR-Daten bei 250 und 400 bar) [Gor-1998].	10
Abbildung 2-5: Druck- und Temperaturabhängigkeit des K_w -Wertes von Wasser [Fra-1980].	11
Abbildung 2-6: Darstellung der Korrosionsgefahr in Wasser in Abhängigkeit der Dichte und des Druckes [Kri-2004].	11
Abbildung 2-7: Umsatz von 5 % (g g^{-1}) 1-Butanol bei unterschiedlichen Temperaturen, 25 MPa, 30 s Verweilzeit mit Zusatz von 0,1 % (g g^{-1}) Na_2SO_4 und 0,1 % (g g^{-1}) ZnSO_4 [Hen-2004].	15
Abbildung 2-8: Ausbeute von Ethanol, Ethylen und Diethylether gegen die Verweilzeit ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ethanol, $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $345 \text{ }^\circ\text{C}$, 345 bar) [Ant-1991].	16
Abbildung 2-9: Saure Zentren in ZrO_2 dotiert mit $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [Rac-2006].	17
Abbildung 2-10: Bildung saurer Zentren im Alumosilikat [Oku-2002].	18
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlage.	19
Abbildung 3-2: Verwendeter Reaktor aus Inconel®625 mit einem Volumen von 4,6 mL.	20
Abbildung 3-3: Abbildung Reaktorsystem.	20
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der kontinuierlich betriebenen Strömungsrohr-Hochdruckanlage.	21
Abbildung 3-5: Hochdruck-Strömungsrohranlage.	22
Abbildung 3-6: Verfahrensfliessbild und Foto des verwendeten Batchreaktors.	23
Abbildung 3-7: Schema und Foto der Sichtzelle.	24
Abbildung 3-8: Schematische Darstellung der Anlage zur Dichtemessung.	25
Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der an die Hochdruckanlage angeschlossenen Analytik.	26
Abbildung 3-10: FT-IR-Spektrometer mit Gasmesszelle.	27
Abbildung 3-11: Vergleich der Reinspektren von 1-Buten, <i>cis/trans</i> -2-Buten und einem Probenspektrum.	28
Abbildung 3-12: HPLC-Chromatogramm von Ethanol, 2-Butanol und 1-Butanol mit $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ Schwefelsäure als Eluent bei einem Fluss von $0,5 \text{ mL min}^{-1}$.	31
Abbildung 3-13: Bedienoberfläche des Biegeschwingers mit Messergebnissen.	34
Abbildung 4-1: Ethanol-Umsatz als Funktion der Temperatur bei 300 bar und 20 s Verweilzeit gegen den K_w -Wert von Wasser im nah- und überkritischen Bereich ($10 \text{ } \%$ (g g^{-1}) Ethanolösung).	35
Abbildung 4-2: Temperaturvariation bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom.	36

Abbildung 4-3: Verweilzeitvariation bei 300 bar und 525 °C mit Betrachtung des Umsatzes an Ethanol sowie der Ethylenkonzentration im Gasstrom. _____	36
Abbildung 4-4: FTIR-Spektren der Gasphase erhalten bei 300 bar, 5 min Verweilzeit und 370 °C, bzw. 550 °C im Vergleich mit den Spektren einiger Reingase. _____	37
Abbildung 4-5: Umsatz von Ethanol bei 300 bar und 5 min Verweilzeit mit und ohne den Zusatz von 10 % (g g ⁻¹) Essigsäure. _____	37
Abbildung 4-6: Umsatz von Ethanol mit 1000 ppm (g g ⁻¹) Additiv bei: CSTR: 390 °C, 350 bar, VWZ 180 s, 10 wt% EtOH PFR: 350 °C, 300 bar, VWZ 20 s, 10 wt% EtOH Batch: 350 °C, 300 bar, VWZ 30 min, 1 wt% EtOH. _____	38
Abbildung 4-7: Umsatz einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanol-Lösung im Batch-Reaktor mit verschiedenen Zusätzen (1 % (g g ⁻¹)) bei 250 bar, 350 °C und einer Reaktionszeit von 30 min. _____	42
Abbildung 4-8: Umsatz einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanol-Lösung im Batch-Reaktor mit verschiedenen Zusätzen (1 % (g g ⁻¹)) bei 250 bar, 350 °C und einer Reaktionszeit von 30 min. _____	43
Abbildung 4-9: Umsatz einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanol-Lösung im CSTR mit verschiedenen Zusätzen als heterogener Katalysator bei 350 bar, 350 °C und einer Verweilzeit von 120 s. _____	44
Abbildung 4-10: Umsatz einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanol-Lösung im CSTR mit H-MFI 27 als heterogener Katalysator bei 350 bar, Temperaturen von 200-390 °C und 120 s Verweilzeit. _____	45
Abbildung 4-11: Druckeinfluss auf den Umsatz von Ethanol unter Einsatz des _____	46
Abbildung 4-12: Umsatz einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanol-Lösung im CSTR mit H-MFI 27 als heterogener Katalysator bei 250 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit. _____	47
Abbildung 4-13: Ausbeute an Ethanol bei der Umsetzung von Ethylen in Wasser, Verweilzeit 30 min.	48
Abbildung 4-14: Blick in das innere der Sichtzelle während der Umsetzung einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanollösung bei 300 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit. _____	49
Abbildung 4-15: Vergleich der Dichte einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanollösung in Abhängigkeit der Temperatur mit der Dichte von Wasser [Nis-2009]. _____	50
Abbildung 4-16: Butanol-Umsatz als Funktion der Temperatur (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung ohne Zusatz bei 350 bar und einer Verweilzeit von 120 s). _____	53
Abbildung 4-17: 1-Butanol-Umsatz und die Konzentration von <i>n</i> -Buten in der Gasphase in Abhängigkeit der Temperatur bei 5 min Verweilzeit und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung ohne Zusatz). _____	54
Abbildung 4-18: Umsatz 1-Butanol und Ausbeuten an 2-Butanol, 1-Buten und <i>cis/trans</i> -2-Buten als Funktion der Verweilzeit (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 1000 ppm (g g ⁻¹) H ₃ PO ₄ bei 350 bar und 350 °C). _____	55
Abbildung 4-19: 1-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar). _____	56
Abbildung 4-20: 1-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 2-Butanol, 1-Buten und <i>cis/trans</i> -2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei 390 °C und 350 bar). _____	57

Abbildung 4-21: Selektivität zu 2-Butanol, <i>cis/trans</i> -2-Buten und 1-Buten in Abhängigkeit des Umsatzes einer 5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei 390 °C und 350 bar. _____	58
Abbildung 4-22: 1-Butanol-Umsatz bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C, 350 bar und 180 s Verweilzeit (5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung ohne Zusatz und mit 400, 700 und 1000 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄). _____	59
Abbildung 4-23: Selektivität zu <i>trans</i> -2-Buten in Abhängigkeit des Umsatzes einer 5 % (g g ⁻¹) 1-Butanol mit 400, 700 und 1000 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei, 390 °C und 350 bar. _____	60
Abbildung 4-24: Blick in das Innere der Sichtzelle bei der Umsetzung einer 5 % (g g ⁻¹) 1-Butanol- und 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei 300 bar, 390 °C und 120 s Verweilzeit. _____	61
Abbildung 4-25: Vergleich der Dichte einer 5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 1000 ppm (g g ⁻¹) Natriumsulfat in Abhängigkeit der Temperatur mit der Dichte von Wasser [Nis-2009]. _____	62
Abbildung 4-26: 2-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz). _____	63
Abbildung 4-27: 2-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 1-Buten und <i>cis/trans</i> -2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz). _____	64
Abbildung 4-28: 2-Butanol-Umsatz in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 350, 360, 370, 380 und 390 °C und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄). _____	65
Abbildung 4-29: 2-Butanol-Umsatz sowie die Ausbeuten an 1-Buten und <i>cis/trans</i> -2-Buten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 2-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄). _____	66
Abbildung 4-30: Selektivität zu <i>cis/trans</i> -2-Buten und 1-Buten in Abhängigkeit des 2-Butanol-Umsatzes bei 390 °C und 350 bar (5 % (g g ⁻¹) 2-Butanollösung ohne Zusatz (links) und mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ (rechts)). _____	66
Abbildung 4-31: Kohlenstoffbilanz in Abhängigkeit von der Verweilzeit bei der Umsetzung einer 5 % (g g ⁻¹) 1-Butanollösung mit 400 ppm (g g ⁻¹) ZnSO ₄ bei 350 und 390 °C und 350 bar. _____	70

7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kritische Parameter reiner Stoffe [VDI-2008].....	8
Tabelle 2: Stoffeigenschaften von Wasser bei verschiedenen Bedingungen [Nis-2009], [Gri-1983], [Fra-1980].	9
Tabelle 3: rel. Dielektrizitätskonstante bei 25°C, 1 bar [Nis-2009], [Gri-1983], [Fra-1980].	9
Tabelle 4: Zusammensetzung Inconel®625 (Werkstoffnr. 2.4856) [Spe-2006].....	12
Tabelle 5: Überblick über die Umsetzung von Alkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen.	14
Tabelle 6: Dichte einer 10 % (g g ⁻¹) Ethanollösung und die Dichte von Wasser [Nis-2009] bei verschiedenen Temperaturen und 350 bar.....	49

Tabelle 7: Dichte einer 5 % (g g⁻¹) 1-Butanollösung und die Dichte von Wasser [Nis-2009] bei verschiedenen Temperaturen und 350 bar..... 61

7.4. Versuchsergebnisse

7.4.1. Dehydratisierung Ethanol

10 % (g g⁻¹) EtOH, 300 bar, 20 s Verweilzeit

T / °C	U / %
350	2,31
350	3,39
370	9,08
380	8,07
400	8,93

10 % (g g⁻¹) EtOH, 300 bar, 5 min Verweilzeit

T / °C	U (Ethanol) / %	c (Ethylen) / % (L L ⁻¹)
449	2,6	8,28
500	3,62	16,78
525	10,81	13,49
548	30,58	7,22
574	67,21	0,29
600	89,58	0,05

10 % (g g⁻¹) EtOH, 300 bar, 525 °C

t / min	U (Ethanol) / %	c (Ethylen) / % (L L ⁻¹)
0	0	
2,06	10,69	11,97
3,63	9,2	11,06
4,98	10,81	13,49
8,78	12,73	10,23
25,84	19,87	4,98

10 % (g g⁻¹) EtOH, 300 bar, 5 min Verweilzeit

	U (Ethanol) / %	c (Ethylen) / % (L L ⁻¹)
525 °C		
Ohne Zusatz	10,81	13,50
10 % (g g ⁻¹) Essigsäure	53,82	45,48
550 °C		
Ohne Zusatz	30,58	7,22
10 % (g g ⁻¹) Essigsäure	85,78	22,70

1 % (g g⁻¹) EtOH (CSTR, PFR), 10 % (g g⁻¹) EtOH (Batch)

Reaktor	Zusatz	c / ppm (g g ⁻¹)	T / °C	P / bar	t / s	U / %
CSTR	-	1000	390	350	180	1,96
CSTR	K ₂ CO ₃	1000	390	350	180	4,17
CSTR	Kaliumoxalat	1000	390	350	180	4,6
CSTR	KHCO ₃	1000	390	350	180	9,7
CSTR	H ₃ PO ₄	1000	390	350	180	19,5
CSTR	AlTrf	1000	390	350	120	33,4
PFR	ZnSO ₄	1000	350	300	30 min	5
Batch	H ₂ SO ₄	1000	350	300	30 min	20
Batch	Al ₂ SO ₄	1000	350	300	30 min	25

10 % (g g⁻¹) EtOH, 250 bar, 350 °C, 30 min Verweilzeit, Batchreaktor

Katalysator	U / %
H-ZSM-5 Si/Al-25	33,97
H-ZSM-5 Si/Al-90	53,93
Na-ZSM-5 Si/Al-100	6,90
ZrO ₂ dot. Ce(SO ₄) ₂ Variant 1	18,54
ZrO ₂ dot. Ce(SO ₄) ₂ Variant 2	31,84
ZrO ₂ dot. Ce(SO ₄) ₂ Variant 3	36,77
ZrO ₂ dot. Ce(SO ₄) ₂ Variant 4	26,58
ZrO ₂ dot. K ₂ CO ₃	33,97
ZrO ₂ , TiO ₂	21,79
ZrO ₂ , TiO ₂ dot. NiSO ₄	38,49
Zr(H ₂ PO ₄) ₄	38,83
PCSO ₃ H	47,12

Steinkohle	20,37
Kokosnusskohle	19,5
Kugelkohle	10,5
Ohne Katalysator	5

10 % (g g⁻¹) EtOH, Zusatz: H-MFI 27, 350 bar, 120 s Verweilzeit, CSTR

T / °C	t / s	U / %
200	43	5,81
200	120	5,71
200	180	5,65
200	240	5,45
200	300	5,34
250	115	10,51
250	170	9,12
250	235	9,44
250	300	8,51
250	360	7,81
300	48	29,23
300	115	15,6
300	210	11,15
300	275	9,71
300	355	8,35
300	415	7,04
350	55	42,65
350	120	31,08
350	180	23,36
350	240	18,62
350	300	17,59
350	360	15,98
390	45	46,07
390	120	37,14
390	180	30,77
390	240	27,36
390	300	28,01
390	360	24,86

10 % (g g⁻¹) EtOH, Zusatz: H-MFI 27, 390 °C, 120 s Verweilzeit, CSTR

p / bar	t / s	U / %
350	45	46,07
350	120	37,14
350	180	30,77
350	240	27,36
350	300	28,01
350	360	24,86
300	45	47,34
300	120	35,99
300	180	32,29
300	240	28,69
300	315	26,95
300	360	24,91
250	45	53,87
250	130	40,07
250	185	37,19
250	240	34,02
250	300	32,61
250	360	31,92

10 % (g g⁻¹) EtOH, Zusatz: H-MFI 27, 250 bar, 390 °C, CSTR

t / s	U / %
50	42,35
120	37,74
180	34,89
240	32,09
300	31,20
360	29,04
420	28,40
480	27,33
540	27,28
660	24,96
780	22,89
900	21,90
1020	20,33

7.4.2. Hydratisierung von Ethylen

Ethylen in Wasser, 30 min Verweilzeit

Zusatz / Bedingungen	A (Ethanol) / %
ohne Zusatz 300 °C / 100 bar	0,65%
ohne Zusatz 350 °C / 170 bar	0,20%
Zeolith 300 °C / 100 bar	17,31%
Essigsäure 300 °C / 100 bar	0,11%
Zeolith 200 °C / 100 bar	3,78%
Amberlite 135 °C / 90 bar	0,00%
Aluminiumtriflat 200 °C / 110 bar	0,71%

7.4.3. Dehydratisierung von 1-Butanol

5 % (g g⁻¹) 1-BuOH, 350 bar, 5 min Verweilzeit, CSTR

T / °C	U / %	c (Buten) / % (L L ⁻¹)
600	97,0	33,97
575	89,9	43,11
549	66,7	50,49
526	39,3	56,28
500	17,3	59,49
450	9,1	39,53

5 % (g g⁻¹) 1-BuOH, 1000 ppm (g g⁻¹) H₃PO₄, 350 bar, 350 °C, CSTR

t / s	U (1-BuOH) / %	A (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
139,3	31,70	5,45	0,6	1,1	1,3
107,4	23,52	4,03	3,4	7,1	7,5
86,3	18,41	3,15	2,3	4,6	5,0
63,2	12,93	2,16	1,9	3,7	4,0

5 % (g g⁻¹) 1-BuOH, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, CSTR

T / °C	t / s	U (1-BuOH) / %	A (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
350	172,9	29,6	3,88	3,94	7,69	9,23
349,5	116,2	20,9	2,70	2,97	6,42	7,68

349,5	86,1	16,2	2,16	2,36	4,41	4,99
350,5	58,2	11,0	1,44	1,43	2,51	3,01
349,5	29,1	6,2	0,70	0,38	0,61	0,71
360,5	174,6	40,5	5,36	5,94	11,75	13,89
362,0	110,8	30,5	4,03	3,73	9,27	10,96
361,5	88,8	24,8	3,29	2,98	5,39	6,12
360,5	57,4	16,1	2,15	2,31	5,23	6,18
360,5	29,0	7,5	1,00	0,92	1,52	1,72
370,5	171,7	49,6	5,74	7,08	15,33	18,00
370,0	113,8	38,9	4,73	7,54	16,33	19,17
370,5	80,8	32,9	3,89	4,35	12,11	14,20
370,0	56,8	23,1	2,70	3,22	6,89	8,15
370,5	28,8	12,0	1,31	1,83	3,26	3,65
379,5	181,1	58,7	6,22	7,56	18,67	22,32
379,5	119,6	48,6	5,44	7,76	15,65	18,71
379,5	82,1	41,5	4,34	3,56	12,87	15,14
379,5	59,1	35,0	3,56	2,27	7,01	7,89
379,5	28,9	18,1	1,75	2,29	4,93	5,75
390,5	177,6	64,5	6,34	9,09	20,35	24,41
390,5	114,3	56,4	4,95	9,45	18,64	22,18
390,0	86,2	54,4	5,60	6,84	17,79	21,22
390,0	57,3	45,8	4,93	4,65	14,01	16,69
389,5	27,7	26,4	2,76	3,36	7,86	9,19
390,0	394,4	73,5	5,73	11,36	26,61	31,11
387,0	282,8	69,5	5,58	11,11	26,03	30,43
389,0	229,9	66,4	4,68	10,57	24,76	28,95
380,0	364,8	71,16	6,33	10,34	24,22	28,31
379,0	257,6	64,78	5,32	9,95	23,29	27,23
380,0	209,6	61,01	4,94	9,62	22,52	26,33

5 % (g g⁻¹) 1-BuOH, 700 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, CSTR

T / °C	t / s	U (1-BuOH) / %	A (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
350	174,6	31,9	4,50	3,43	10,29	12,41
351	116,3	25,0	3,60	2,59	7,91	9,45

350,0	86,9	16,3	2,30	2,37	5,70	6,87
351,0	61,9	14,4	2,03	1,29	2,50	2,82
350,0	29,0	5,9	0,72	0,44	0,70	0,79
362,0	170,6	55,1	8,77	5,86	17,37	20,13
361,0	110,0	43,4	6,36	4,89	13,10	14,83
360,0	86,1	29,1	3,83	2,96	7,36	8,43
360,0	56,1	22,3	2,99	2,98	6,27	7,13
361	26,7	11,1	1,43	1,26	2,22	2,41
370	177,3	61,3	9,03	7,55	23,37	26,80
371	114,0	50,5	6,37	6,14	17,42	21,06
370,0	88,7	41,9	6,00	4,21	13,23	15,71
371	58,9	31,8	4,95	2,85	12,05	14,54
370,0	29,2	14,6	2,75	1,55	3,97	4,68
380,5	172,3	65,2	6,92	12,40	23,26	28,48
380	118,3	64,7	8,37	5,17	18,61	21,57
380,0	87,9	45,1	5,27	4,93	14,28	17,54
380,0	58,0	44,6	5,56	3,74	13,95	16,59
380,0	28,5	30,7	3,88	6,00	11,27	13,28
390,5	168,9	69,2	7,01	11,56	23,15	27,81
390,0	116,2	69,6	8,14	8,35	22,52	27,22
389,5	86,8	54,9	5,86	10,11	19,17	23,01
390,0	54,2	58,7	6,46	6,60	18,65	22,31
389,5	28,2	38,9	4,13	7,53	13,38	16,61

5 % (g g⁻¹) 1-BuOH, 1000 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, CSTR

T / °C	t / s	U (1-BuOH) / %	A (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
350	178,3	37,2	5,72	4,13	7,32	8,44
350	129,8	33,1	4,75	4,52	7,74	9,39
350,0	98,3	28,0	3,92	4,63	7,76	9,37
350,0	70,9	21,1	2,92	3,87	6,25	7,55
350,0	32,4	11,1	1,25	1,03	1,50	1,75
360,0	180,3	52,7	7,73	9,94	18,71	22,07
360,0	124,2	43,1	6,41	7,17	14,72	17,31
360,0	90,5	34,2	5,08	5,31	11,77	13,94

360,0	62,0	26,7	3,90	5,78	10,44	11,88
360	29,8	12,2	1,45	1,53	2,52	2,84
370	183,1	72,6	9,52	8,97	15,93	18,60
370	132,7	65,1	8,98	8,06	23,50	28,56
370,0	90,2	58,3	7,85	6,36	18,76	22,34
370	57,3	43,2	5,17	5,78	12,32	14,35
370,0	29,2	29,8	3,51	5,26	8,56	9,55
380,0	215,0	71,4	8,23	13,15	21,28	26,41
380	116,9	64,9	7,13	6,83	23,54	28,28
380,0	106,9	60,6	7,36	7,72	24,27	29,13
380,0	64,2	42,3	5,06	6,45	18,56	22,34
380,0	32,2	23,2	2,89	4,88	8,17	9,59
390	156,1	78,5	10,17	15,23	24,60	30,72
390,0	100,3	76,9	9,77	10,72	18,84	23,49
390,0	73,9	71,6	10,13	8,42	22,94	28,54
390,0	49,6	64,2	9,83	9,10	20,46	25,47
390,0	25,1	48,7	5,99	7,64	16,90	20,59

7.4.4. Dehydratisierung von 2-Butanol

5 % (g g⁻¹) 2-BuOH, 400 ppm (g g⁻¹) ZnSO₄, CSTR

T / °C	t / s	U (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
351	183,7	85,67	10,51	32,11	39,13
351	108,3	85,26	5,28	34,11	41,05
350,0	80,8	85,02	4,75	33,75	40,03
350,0	50,1	84,46	4,06	34,67	40,09
349,0	29,9	80,20	2,14	37,65	39,37
360,0	180,2	86,39	8,37	37,77	47,13
361,0	119,7	86,78	7,07	37,84	46,07
360,0	90,1	86,52	6,42	36,71	44,18
360,0	60,1	86,86	6,13	37,66	44,08
359	29,4	85,47	4,69	40,79	44,97
369	175,5	87,71	9,16	35,53	43,59
369	116,6	87,87	7,54	35,05	42,69

370,0	86,8	87,85	7,47	35,93	43,44
371	58,5	87,43	7,21	36,14	43,39
370,0	29,3	87,26	5,96	38,81	44,46
381,0	180,8	88,76	9,83	33,98	42,59
379	123,9	89	8,86	37,85	46,12
379,0	88,4	88,84	8,25	37,85	46,23
380,0	60,5	88,35	7,67	36,72	44,55
379,0	29,5	88,29	7,09	36,86	44,71
390	175,7	89,87	12,90	34,92	43,75
389,0	119,5	90,14	9,27	35,19	44,36
389,0	88,9	89,86	10,52	35,11	42,93
390,0	62,3	89,01	8,92	36,48	46,26
390,0	30,0	89,39	8,74	36,94	45,39

5 % (g g⁻¹) 2-BuOH, ohne Zusatz, CSTR

T / °C	t / s	U (2-BuOH) / %	A (1-Buten) / %	A (cis-2-Buten) / %	A (trans-2-Buten) / %
350	185,6	54,87	8,86	33,22	32,08
350	117,3	50,9	4,61	20,72	20,40
350,0	88,3	25,98	2,06	8,36	7,85
350,0	59,1	23,60	2,20	8,70	8,25
349,0	29,3	9,60	1,10	4,49	4,21
359,0	171,4	45,26	4,80	17,91	17,62
359,0	112,8	33,48	4,02	14,81	13,76
359,0	91,0	28,65	3,36	12,61	11,49
359,0	59,3	23,66	2,09	8,03	7,37
359	30,0	18,06	1,19	4,44	4,37
370	183,2	55,26	6,98	24,41	24,07
370	121,7	44,89	5,75	19,73	18,50
370,0	87,8	32,70	4,76	16,46	15,29
370	60,1	24,59	2,29	12,56	11,55
370,0	29,1	14,01	1,53	6,40	5,94
380,0	182,9	55,51	2,28	23,69	23,13
382	116,5	44,34	4,23	20,81	19,27
380,0	86,0	35,55	3,78	17,20	15,82

380,0	58,7	28,42	2,12	14,46	13,31
379,0	29,5	14,94	1,59	7,62	7,05
391	173,6	52,96	8,32	29,76	29,22
390,0	118,5	44,50	5,57	26,76	25,36
390,0	90,6	36,52	4,60	22,21	20,84
390,0	59,4	25,99	4,20	13,93	13,02
390,0	29,0	15,67	2,50	8,31	7,87
350,0	180,1	33,41	4,59	15,59	15,35
351,0	119,7	24,70	2,75	9,97	9,23
350,0	90,9	18,76	2,21	8,18	7,59
350,0	60,0	12,97	2,26	8,17	7,61
350,0	29,1	9,27	0,50	1,86	1,76
390	414,7	73,57	4,81	35,45	38,11
389	293,1	67,918	3,97	32,33	34,30
389,0	234,8	59,50	2,33	28,23	30,03

Heiner Busch
Gerichtsstraße 2
59423 Unna

12. Dezember 2018

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Unna, den 12. Dezember 2018



(Heiner Busch)

Heiner Busch
Gerichtsstraße 2
59423 Unna

12. Dezember 2018

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Unna, den 12. Dezember 2018



(Heiner Busch)

Lebenslauf

Geburtsdatum 15.07.1983	Marburg
Akademische Ausbildung seit 09/2009	Technische Universität Darmstadt Promotionsstudent und wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. H. Vogel Promotionsthema: „ <i>Dehydratisierung von Monoalkoholen in Wasser unter nah- und überkritischen Bedingungen</i> “
01/2009 – 08/2009	Technische Universität Darmstadt Diplomarbeit im Fachgebiet Technische Chemie mit dem Thema: „ <i>Dehydratisierung von Ethanol in nah- und überkritischem Wasser</i> “
08/2003 – 08/2009	Technische Universität Darmstadt Studium der Chemie Abschluss: Dipl.-Ing.
08/2005 – 08/2006	Université Bordeaux 1 Auslandsstudium Forschungsarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. Servant mit dem Thema: „ <i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Microfluidic</i> “
Schulbildung 2001-2003	Goethe Gymnasium, Bensheim Abschluss: Abitur
1994-2001	Wolfgang-Ernst-Gymnasium, Büdingen
1990-1994	Grundschule Wolf, Büdingen
Weiter Tätigkeiten und Qualifikationen seit 04/2013	angestellt bei VTU Engineering Deutschland GmbH Engineering im Bereich der verfahrenstechnischen Planung und Beratung
2010-2013	Systemadministrator in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ing. H. Vogel, TU Darmstadt
WS 2009/2010	Lehrtätigkeit im Praktikum der Technischen Chemie an der TU Darmstadt
06/2009 – 07/2009	Life Long Learning Intensive Course, „ <i>Supercritical Fluids – Green Solvents in Chemical Engineering</i> “, KOC University Istanbul, Türkei

Unna, den 12. Dezember 2018



(Heiner Busch)