

Chemie von Nitrilen und Isocyanaten in nah- und überkritischem Wasser



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Michael Sarlea

aus Agnetheln, Rumänien

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Tag der Einreichung:	30. Mai 2011
Tag der mündlichen Prüfung:	08. Juli 2011

Darmstadt 2011

D 17



Für meine Eltern



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, der mir die Anfertigung meiner Dissertation ermöglichte und mir durch seine freundliche und kompetente Betreuung stets zur Seite stand.

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner für zahlreiche Ideen und der Unterstützung bei der kinetischen Modellierung mit *Presto Kinetics*[®].

Frau Dr.-Ing. Vanessa Lehr und Herrn Dr.-Ing. Jochen Berg für die effektive Zusammenarbeit, hilfsbereite Unterstützung und Freundschaft.

Meinen Diplomanden und Hauptvertiefungspraktikanten Frau Dr.-Ing. Sabine Kohl, Frau Dipl.-Ing. Andrea Soler, Frau Dipl.-Ing. Nina Blickhan und Herrn Dipl.-Ing. Zoungou Sangwa für ihren Beitrag zur Entstehung dieser Arbeit.

Frau Dipl.-Ing. Andrea Soler, Herr Dr.-Ing. Gökhan Aras und Herr Dipl.-Ing. Horea Szedlacsek für zahlreiche Diskussionen und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

Herrn Leontin Grafmüller und meinem Vater für die Durchsicht der Arbeit und die Korrekturvorschläge.

Meiner Familie und Freunden für die immerwährende Unterstützung.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. April 2005 bis 30. Juni 2008 am Ernst Berl-
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

M. Sarlea, S. Kohl, H. Vogel
Hydrolyse von Nitrilen in überkritischem Wasser
Chemie Ingenieur Technik 80(9), 2008, 1400-1401.

M. Sarlea, S. Kohl, N. Blickhan, H. Vogel
Valeronitrile hydrolysis in supercritical water
Chemoschem 3(1), 2010, 85-90.

M. Sarlea, S. Kohl, N. Blickhan, H. Vogel
Hydrolyse von Nitrilen in überkritischem Wasser am Beispiel von Valeronitril
GVC / DECHEMA Jahrestagung, 07.-09. Oktober 2008, Karlsruhe

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	6
2.1. Überkritische Fluide	6
2.1.1. Überkritische Fluide als Reaktionsmedium.....	10
2.2. Hydrolyse von Nitrilen	20
2.2.1. Industrielle Herstellverfahren und Anwendung von Nitrilen.....	21
2.2.2. Reaktionsmechanismen der Nitrilhydrolyse.....	24
2.2.3. Hydrolyse von Nitrilen in nah- und überkritischem Wasser	26
2.3. Wiederverwertung von Kunststoffabfällen	29
2.3.1. Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von polymeren Werkstoffen	29
2.3.2. Verwertung von Polyurethanen und Isocyanat-Rückständen	31
3. Experimentelles	34
3.1. Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckanlage	34
3.2. Versuchsdurchführung	35
3.3. Analytische Methoden	36
4. Ergebnisse und Diskussion	41
4.1. Untersuchung der Valeronitril-Hydrolyse	41
4.1.1. Stabilitätsuntersuchung der Valeriansäure	42
4.1.2. Hydrolyse von Valerianamid	43
4.1.3. Hydrolyse von Valeronitril	45
4.1.4. Experimentelle Kinetik.....	47
4.1.5. Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors	51
4.1.6. Modellierung des Reaktionsnetzes der Umsetzung von Valeronitril.....	58
4.1.7. Zusammenfassung	64
4.2. Reaktionsnetz des Malondinitrils	66
4.2.1. Stabilität der Malonsäure.....	74
4.2.2. Stabilität des Malondiamids.....	80
4.2.3. Hydrolyse von Malondinitril	83
4.2.4. Hydrolyse von Cyanacetamid.....	88
4.2.5. Hydrolyse von Cyanessigsäure	93
4.2.6. Zusammenfassung	96
4.3. Überkritische Umsetzung von Rückständen aus der Isocyanat-Produktion	101
4.3.1. Aufgabenstellung und Charakterisierung des Edukts.....	102
4.3.2. Untersuchung der Modellsbstanzten und des Isocyanat-Rückstandes im Autoklav.....	112
4.3.3. Kontinuierliche Umsetzung der Amine und Isocyanate.....	122
4.3.4. Zusammenfassung	142

5. Literaturverzeichnis	145
6. Anhang	154
6.1. Abkürzungen und Formelzeichen.....	154
6.2. Versuchsergebnisse Valeronitril	155
6.3. Versuchsergebnisse Malondinitril	159
6.4. Versuchsergebnisse Isocyanate	164

1. Einleitung

Die globale Gesellschaft steht vor dramatischen Herausforderungen, zu deren Lösung ein signifikanter Wandel nötig ist. Im Spannungsfeld zwischen dem stetig wachsenden Energie- und Rohstoffbedarf bei zunehmend knapper werdenden fossilen Ressourcen gilt es dennoch, besonderes Augenmerk auf Umweltschutz und Sicherheit zu richten. Prognosen zum Klimawandel als auch aktuelle Ereignisse, wie die Notlage im japanischen Atomkraftwerk Fukushima, zeichnen ein deutliches Bild der Risiken gegenwärtiger Konzepte ab und fordern dazu auf, unsere Versorgungs- und Sicherheitsstrategien zu überdenken.

Treibkraft des erhöhten Energie- und Rohstoffbedarfs ist die wachsende Weltbevölkerung und zunehmende Industrialisierung bevölkerungsreicher Länder wie China und Indien. Man nimmt an, dass der aktuelle Wert von 6,9 Mrd. Menschen im Jahre 2050 auf 9,2 Mrd. angestiegen sein wird [Uno-2008]. Dabei ist die Entwicklung regional sehr unterschiedlich - die Bevölkerung Europas stagniert, Asien und Afrika verzeichnen einen starken Zuwachs, wie man Abb. 1-1 entnehmen kann.

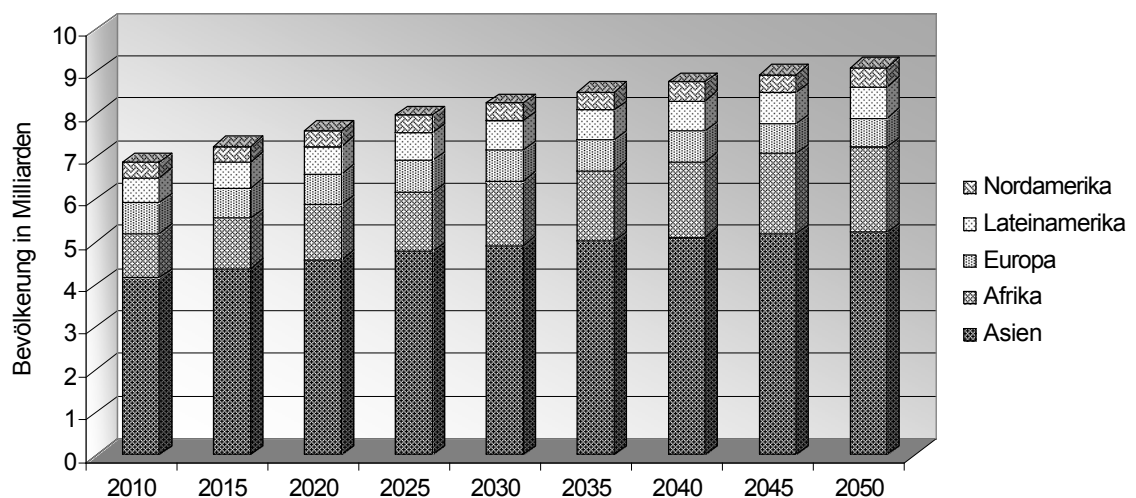


Abbildung 1-1: Vorhersage des globalen Bevölkerungswachstums bis 2050 in unterschiedlichen Regionen [Uno-2008].

Doch wie verhält es sich im Jahr 2050 mit dem globalen Energie- und Rohstoffbedarf? Schätzungen der Europäischen Kommission gehen von einer Vervierfachung des gegenwärtigen globalen Wirtschaftsvolumens aus. Der Energiebedarf hingegen wird knapp das doppelte Niveau des aktuellen Verbrauchs erreichen. Gründe hierfür sind neue technologische Entwicklungen und somit eine verbesserte Effizienz, als auch die drastisch angestiegenen Energiepreise, die weitere Ersparnisse vorantreiben werden. Hierbei treten ebenfalls starke regionale Unterschiede in Erscheinung - in den heutigen Industrieländern erhöht sich der Bedarf um den Faktor 1,4, in den

gegenwärtigen Schwellenländer wird eine Erhöhung um den Faktor 3,5 erwartet, welches in der Folge einem Energiebedarf von 65 % des globalen Volumens 2050 gleichkommt [Euc-2006].

Um diesen gesteigerten Bedarf zu befriedigen, werden unterschiedliche Energieträger zum Einsatz kommen, wie in Tabelle 1-1 dargestellt. Eine genaue Prognose ist schwierig und hängt zudem davon ab, wie die Weichen politisch gestellt werden - man geht jedoch davon aus, dass 70 % aus fossilen Quellen gedeckt wird, wobei Erdöl und Kohle mit jeweils 26 % den größten Anteil ausmachen werden. Die restlichen 18 % werden von Erdgas getragen. Weitere 30 % werden zu gleichen Teilen von Atom- und erneuerbare Energien geliefert.

Tabelle 1-1: Prognose der europäischen Kommission 2006; globaler Primärenergiebedarf 2010, 2030 und 2050 nach Energieträger unterteilt [Euc-2006].

globaler Energiebedarf	Jahr 2010		Jahr 2030		Jahr 2050	
/ Mtoe	12346		16853		22276	
Kohle	2937	(23,8 %)	3976	(23,6 %)	5678	(25,5 %)
Öl	3951	(32,0 %)	5385	(32,0 %)	5964	(26,8 %)
Gas	3164	(25,6 %)	4075	(24,2 %)	4084	(18,3 %)
Kernkraft	739	(6,0 %)	1425	(8,5 %)	3185	(14,3 %)
Wasser, Geothermie	275	(2,2 %)	357	(2,1 %)	417	(1,9 %)
Biomasse und Abfallstoffe	1261	(10,2 %)	1462	(8,7 %)	2261	(10,1 %)
Windkraft, Solarenergie	21	(0,2 %)	174	(1,0 %)	686	(3,1 %)

toe = tons of oil equivalent = 42 GJ = 7,3 barrel Rohöl = ca. 1200 Nm³ Erdgas.

Betrachtet man die Entwicklung über die kommenden Jahre, können besonders nach dem Jahr 2030 deutliche Trends ausgemacht werden. Man geht davon aus, dass die gegenwärtige (kontrovers diskutierte [Mau-2004]) statistische Reichweite von Erdöl etwa 40 Jahre; und die von Erdgas über 60 Jahre beträgt [Ope-2009]. Durch die Verknappung dieser Ressourcen und der damit verbundenen Versorgungsunsicherheit steigt der Preis, sodass Kohle (deren statistische Reichweite über 200 Jahre beträgt) wirtschaftlich zunehmend attraktiver wird und eine Renaissance erlebt [Sch-2002]. Im gleichen Zeitraum erwartet man signifikante Fortschritte im Bereich der erneuerbaren Energien, deren Umfang proportional mit dem gesteigerten Bedarf steigt [Iea-2010]. Eine erhebliche Zunahme (das vierfache des gegenwärtigen Volumens) wird im Bereich der Kernkraft erwartet, was zum einen durch die Klima-Problematik, zum anderen durch die Weiterentwicklung der Technologie maßgeblich bestimmt wird. Der starke Auftrieb ab 2030 wird durch die Verfügbarkeit sog. Generation-IV-Reaktoren begründet, die deutlich effizienter, wirtschaftlicher und sicherer als derzeitige Meiler arbeiten sollen [Sch-2004]. Weiterhin fraglich bleibt die gesellschaftliche Akzeptanz der Technologie, was die prognostizierten Werte mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Der erhöhte Energiebedarf wirkt sich unmittelbar auf den globalen Kohlendioxid-Ausstoß aus, der 2050 um den Faktor 1,5 höher liegen wird als zur heutigen Zeit. Tabelle 1-2 liefert eine Übersicht über die Hauptquellen der CO₂-Emissionen und eine Prognose bis zum Jahr 2050. Die CO₂-Sequestrierung in ihren unterschiedlichen Varianten wird als vielversprechende Technologie zur Reduktion der Kohlendioxid-Emissionen betrachtet und liefert ab 2030 einen signifikanten Beitrag zum Klimaschutz.

Tabelle 1-2: Prognose der europäischen Kommission 2006 bezüglich globalem Kohlendioxid-Ausstoß und -Sequestrierung 2010, 2030 und 2050, und Entwicklung der Hauptquellen [Euc-2006].

Kohlendioxid-Ausstoß / Mt CO ₂	Jahr 2010		Jahr 2030		Jahr 2050	
	29055		38749		44297	
Stromerzeugung	10562	(36,4 %)	13747	(35,5 %)	16065	(36,3 %)
Industrie	6045	(20,8 %)	7656	(19,8 %)	7971	(18,0 %)
Transport	5461	(18,8 %)	6815	(17,6 %)	7263	(16,4 %)
Agrikultur, Service, Haushalt	4128	(14,2 %)	6488	(16,7 %)	7891	(17,8 %)
CO ₂ -Sequestrierung / Mt CO ₂	0	(0 %)	271	(0,7 %)	2545	(5,7 %)

Auch hier sind starke regionale Tendenzen feststellbar, die mit der Entwicklung der Industrie korrelieren. In Europa wird der Ausstoß bis 2030 konstant bleiben und danach bis 2050 um 10 Prozentpunkte fallen. In den Schwellenländern wird sich der Kohlendioxid-Ausstoß im genannten Zeitraum verdreifachen.

Sollten sich die hier vorgestellten Werte als zutreffend erweisen, wird die Konzentration an Kohlendioxid 2050 über 900 ppmv liegen, was in der Folge zu einem Temperaturanstieg über 3 °C im Jahr 2100 führen wird. Der Kollaps ganzer Ökosysteme und weitere schwerwiegende Konsequenzen wie der starke Anstieg des Meeresspiegels werden durch die globale Erwärmung verursacht [Ipc-2007]. Um dieser Entwicklung Einhalt zu gebieten und eine maximale Temperaturerhöhung von 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau nicht zu überschreiten (entsprechend 550 ppmv CO₂), müsste der Anstieg der Emissionen 2015 zum Stillstand kommen, bis 2050 auf den Wert vom Jahr 1990 abfallen und über diesen Zeitpunkt hinaus weiterhin sinken. Dieser von der Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) der Vereinten Nationen erwünschte Verlauf steht im drastischen Gegensatz zur Prognose der Europäischen Kommission. Um dieses Ziel zu erreichen und gleichzeitig die Schwellenländer nicht in ihrer ökonomischen Entwicklung zu bremsen bzw. ihren beschränkten Möglichkeiten bezüglich Klimaschutz Rechnung zu tragen, wurde von der IPCC von den Industrienationen eine Rückgang des Ausstoßes im Jahr 2050 auf 25 % des Niveaus von 1990 gefordert. Ein rechtlich verbindlicher internationaler Konsens kam bei der vorletzten Klimakonferenz in Kopenhagen nicht zustande, da sich die USA in Bezug auf ihre wirtschaftliche Entwicklung im Vergleich zu

China und Indien (die als Schwellenländer keinerlei Restriktion hinsichtlich ihres CO₂-Ausstoßes unterliegen), benachteiligt sahen [Zei-2009]. Auch die Klimakonferenz 2010 in Cancún endete mit dem Minimalkonsens, die Emissionshöchstmengen für Industrieländer, die im Rahmen des Kyoto-Protokolls 1997 vereinbart worden sind, bis 2012 auszudehnen.

Die chemische Industrie ist von der zukünftigen Entwicklung vielfach betroffen, da sie sowohl auf eine stabile Energieversorgung, also auch auf Erdöl als bedeutsamster Rohstoff, angewiesen ist. Jedoch sind 96 % der geförderten fossilen Kohlenstoffquellen vornehmlich für die Energie- und Kraftstoffbereitstellung vorgesehen, somit stellt die Chemie einen eher unbedeutenden Abnehmer dar [Vci-2011], der wenig Einfluss auf die Preisbildung hat. Der rapide steigende Preis und dessen Volatilität als Folge der zunehmenden Verknappung wirken sich besonders nachteilig aus, da die Basis einer soliden Return on Investment-Kalkulation fehlt. Zudem werden Unternehmen in der öffentlichen Wahrnehmung zunehmend daran gemessen, wie sie zum Klimaschutz beitragen [Kir-2011]. Demzufolge können starke Tendenzen in der Branche beobachtet werden, die Produktion auf Verfahren umzustellen, die Ressourcen und Energie schonen. Die Abhängigkeit vom Erdöl soll durch den verstärkten Einsatz nachwachsender Rohstoffe gemindert werden, die gegenwärtig 13 % des Bedarfs der deutschen chemischen Industrie decken. Der Anteil soll bis 2030 auf 25 % steigen; die USA planen, dies anhand der "Roadmap for Bioenergy and Biobased Products in the United States" bereits 2020 zu erreichen (siehe Abb. 1-2) [Bio-2007].

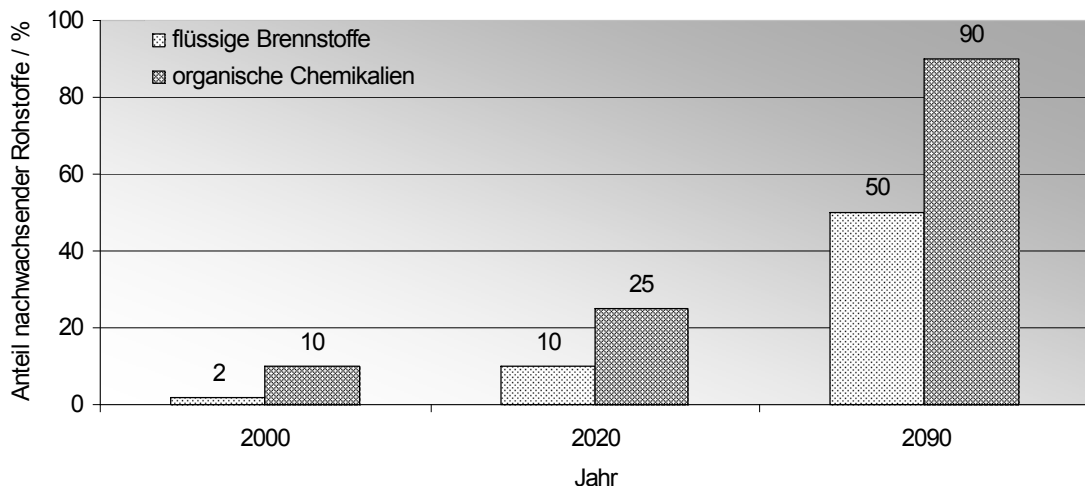


Abbildung 1-2: Geplante Steigerung des Beitrags nachwachsender Rohstoffe im Bereich organischer Chemikalien und flüssigen Brennstoffen in den USA [Tha-2000].

Herausforderungen, die es hierbei zu meistern gilt, sind der erhebliche Logistikaufwand von Ernte, Transport und Lagerung der saisonal anfallenden Agrarprodukte, sowie der sich bereits

abzeichnende Flächen- und Preiswettbewerb bei der Lebensmittelproduktion. Unter idealen Umständen soll dies zukünftig in Form einer Koppelproduktion welche die Frucht als Lebensmittel und die Restbiomasse für die stoffliche Umsetzung oder Energieerzeugung nutzt, gelöst werden [Kne-2011]. Maßgebliche Impulse werden hierbei von der Biotechnologie, den klassischen chemisch-thermischen Verfahren und der Katalyse erwartet [Met-2003]. Vielfältige Forschungsprojekte zur chemischen und biotechnologischen Erschließung von Lignocellulose als Kohlenstoffquelle wurden bereits initiiert [Tok-2002, How-2003]. Des Weiteren wird die dezentrale Umsetzung der Biomasse zu Slurries untersucht, die das Logistikproblem entschärfen soll [Hen-2008].

Weitere Bemühungen zielen darauf ab, Verfahren umweltfreundlicher zu gestalten oder ihre Effizienz durch Vermeidung oder Recycling von anfallenden Nebenprodukten zu steigern [Ana-1998], was im Rahmen dieser Arbeit präsentiert wird. Der Fokus der Untersuchungen lag hierbei auf der Anwendung überkritischer Fluide, insbesondere Wasser, als Reaktionsmedium für die Umsetzung von Nitrilen und Rückständen aus der Isocyanat-Produktion.

2. Literaturübersicht

Zu Beginn dieser Übersicht werden generelle Eigenschaften von nah- und überkritischen Fluiden - insbesondere Wasser - beschrieben und Anwendungsbeispiele überkritischer Medien vorgestellt. Anschließend folgt ein Überblick über die Herstellung von Nitrilen und deren Hydrolyse sowie der stofflichen Verwertung von Polymeren.

2.1. Überkritische Fluide

Der kritische Punkt bezeichnet das Verschwinden der Grenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und somit das obere Ende der Dampfdruckkurve eines Fluids. Dies ist als Angleichung der physikalischen Parameter der beiden Aggregatzustände vorzustellen, bis diese identische Werte erreicht haben. Reinstoffe oberhalb der kritischen Temperatur (T_c) und des kritischen Drucks (p_c) werden, wie in Abb. 2.1-1 dargestellt, als überkritische Fluide bezeichnet (*SCF* - supercritical fluid).

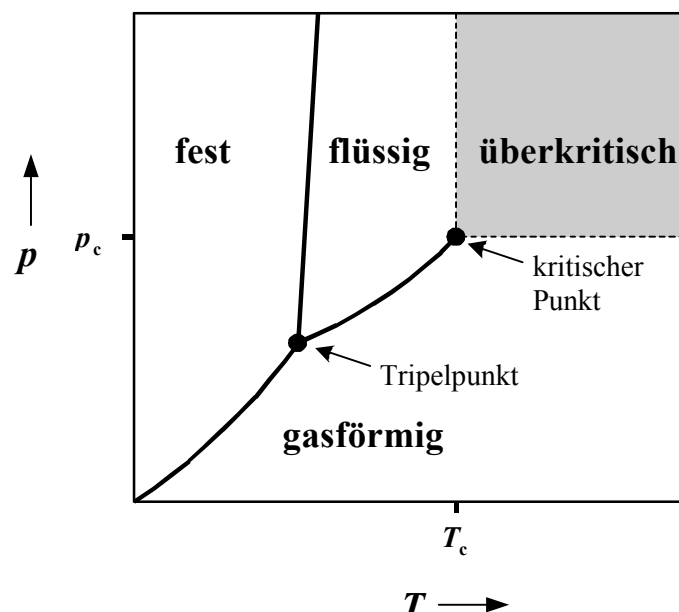


Abbildung 2.1-1: Schematisches p - T -Phasendiagramm einer Reinsubstanz [Zhe-1996]; T_c : kritische Temperatur, p_c : kritischer Druck.

Die kritischen Daten von Substanzen decken einen weiten Bereich ab, wie Tab. 2.1-1 entnommen werden kann.

Tabelle 2.1-1: Kritische Parameter gebräuchlicher Reinstoffe [Vdi-1997].

Substanz	kritische Temperatur $T_c / ^\circ\text{C}$	kritischer Druck p_c / MPa	kritische Dichte $\rho_c / \text{kg m}^{-3}$
Kohlendioxid	31	7	468
Dimethylether	127	5	260
Ammoniak	132	11	230
Acetaldehyd	188	56	286
n-Pentan	197	3	240
Methanol	240	8	237
Ethanol	241	6	280
Essigsäure	320	58	351
Wasser	374	22	322

Die physikalischen Eigenschaften eines Fluids werden durch die intermolekulare Wechselwirkung der Teilchen und deren kinetischer Energie (Temperatur) bestimmt. In einer Flüssigkeit dominieren die intermolekularen Kräfte. Wird diese erhitzt, erhöht sich die kinetische Energie der Teilchen und ein Übergang zum gasförmigen Zustand findet statt. Oberhalb der kritischen Temperatur überwiegt die kinetische Energie der Teilchen unabhängig davon wie hoch der Druck beziehungsweise wie klein die intermolekularen Abstände werden, demnach sind überkritische Fluide nicht kondensierbar. Weiterhin hängt die Dichte r von den intermolekularen Teilchenabständen ab, und kann im überkritischen Bereich von gas- bis flüssigkeitsähnlich durch Variation von Druck und Temperatur eingestellt werden. Da weitere physikalische Eigenschaften Funktionen der Dichte sind, lassen sich auch diese gezielt variieren. Folglich vereinen überkritische Fluide die Eigenschaften von Gasen (geringe Viskosität, großer Selbstdiffusionskoeffizient) mit relativ hohen, flüssigkeitsähnlichen Dichten (siehe Tab. 2.1-2). Die vorgestellte Option, physikalische Parameter über weite Bereiche zu verändern, kann mitunter erheblichen Einfluss auf Reaktionsmechanismen, Reaktionsgeschwindigkeiten und Gleichgewichts-Konstanten haben [Ant-1995].

Tabelle 2.1-2: Typische Wertebereiche ausgewählter physikalischer Größen für Fluide in unterschiedlichen Aggregatzuständen [Per-1992, Sch-1994].

	Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$	Selbstdiffusions- koeffizient $D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität $\eta / \text{mPa s}$
Gas 15 bis 30 °C, 1 MPa	$0,6 \cdot 10^{-3}$ bis $2,0 \cdot 10^{-3}$	0,1 bis 0,4	0,01 bis 0,03
SCF T_c, p_c bis $4 \cdot p_c$	0,2 bis 0,9	$0,2 \cdot 10^{-3}$ bis $0,7 \cdot 10^{-3}$	0,01 bis 0,09
Flüssigkeit (org. LSM - Wasser) 1 MPa, 15 bis 30 °C	0,6 bis 1,6	$0,2 \cdot 10^{-5}$ bis $2,0 \cdot 10^{-5}$	0,2 bis 3

Auf der mikroskopischen Ebene wurden in *SCF* anhand von Fluoreszenzexperimenten das Auftreten von Cluster-Phänomenen nachgewiesen [Tuc-1999]. Diese lokalen Dichtehomogenitäten treten insbesondere bei Anwesenheit einer gelösten Substanz auf, wie in Abbildung 2.1- 2 graphisch illustriert ist. Die Dichtefluktuation ist ein dynamischer Prozess, d.h. Orte mit hoher Teilchendichte werden nach einer gewissen Reorganisationszeit zu Orten mit geringer Dichte [Mad-2000].

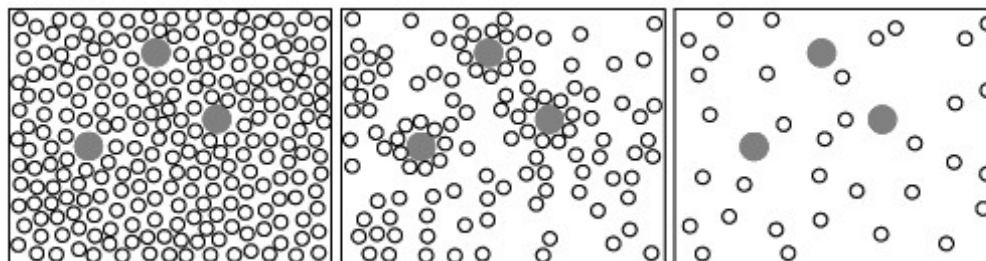


Abbildung 2.1-2: Darstellung der unterschiedlichen räumlichen Verteilung von Lösungsmittelpartikeln und gelösten Molekülen in einer Flüssigkeit (links), einem Gas (rechts) und einem überkritischen Fluid (Mitte) [nach Wan-2000].

Besonders intensiv wurde Wasser erforscht, dessen besonderen physikalischen Eigenschaften eng mit der dreidimensionalen Struktur, ausgeprägt durch Wasserstoffbrückenbindungen, zusammenhängt. Im hexagonalen Eis *Ih* ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier weiteren umgeben, die Wasserstoffatome sind in den O-O-Achsen positioniert [Wei-2002]. Mit steigender Temperatur und geringerer Dichte nimmt die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen und deren Lebensdauer ab [Boe-2004]. Ab einer geringeren Dichte als 100 kg m^{-3} verliert Wasser seine tetraedrische Struktur und es liegen vermehrt Cluster mit fünf oder weniger Wassermolekülen vor [Klo-1986]; im gasförmigen Zustand liegt Wasser als Monomer vor.

Abbildung 2.1-3 gibt die Strukturänderung von Wasser in Abhängigkeit von der Dichte wieder [Ric-2002].

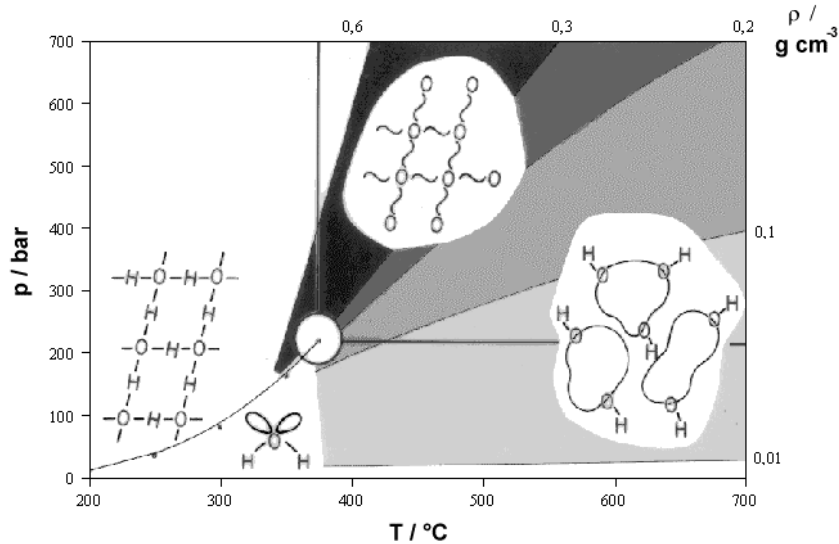


Abbildung 2.1-3: Darstellung der Struktur von Wasser als Funktion der Dichte [Ric-2002].

Demnach liegen in überkritischem Wasser flüssigkeitsähnliche Strukturen vor, die jedoch aufgrund des weniger stark ausgeprägten Wasserstoffbrückennetzes eine geringere Translations- und Rotationsbarriere aufweisen und somit eine höhere Selbstdiffusion ermöglichen.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden Reaktionen in überkritischen Medien vorgestellt, daher soll kurz auf Mehrkomponentensysteme eingegangen werden. Der Gibbsschen Phasenregel entsprechend, erhöht sich im Mehrkomponentensystem die Zahl der Freiheitsgrade für jeden zusätzliche Stoff um eins. Demnach erhält man für ein binäres System anstelle eines kritischen Punktes eine kritische Kurve. Diese resultiert im einfachsten Fall aus den kritischen Punkten des Zweikomponentensystems bei variabler Zusammensetzung, wie in Abb. 2.1-4 gezeigt. In der Darstellung hat der Zweiphasenbereich die Form eines Flugzeugflügels.

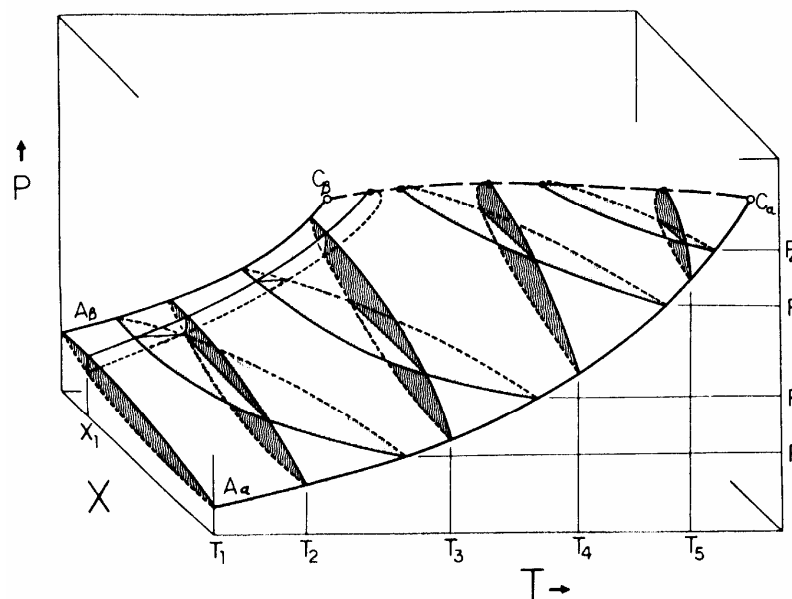


Abbildung 2.1-4: p - T - x -Phasendiagramm eines Zweikomponentensystems [Str-1983].

Oberhalb des Flügels liegt eine homogene Flüssigkeit vor, im Bereich unterhalb des Flügels eine homogene Gasphase. Die kritischen Punkte der reinen Komponenten sind mit C_α und C_β gekennzeichnet, die Dampfdrücke der reinen Komponenten mit A_α und A_β . Liegt in einem binären System die gelöste Substanz in relativ niedriger Konzentration vor ($\geq 5\%$ (g g^{-1})), ähnelt das Phasenverhalten dem reinen Lösungsmittel [Sha-1991, Krä-1996].

2.1.1. Überkritische Fluide als Reaktionsmedium

Die herausragende Eigenschaft überkritische Fluide ist, dass man eine Vielzahl physikalischer Parameter durch Druck- und Temperaturänderung variieren kann, was im Besonderen bei Wasser in der Nähe des kritischen Punkt der Fall ist [Kru-2008]. Lösemittel können einen erheblichen Einfluss auf die Kinetik (Geschwindigkeit, Gleichgewichte) oder den Mechanismus (Produkte, Reaktionsordnung) einer chemischen Reaktion ausüben, worauf im Verlauf des Kapitels näher eingegangen wird.

Reaktionsgeschwindigkeit

Besonders bei hohen Temperaturen verläuft die Umsetzung organischer Substanzen oft in einer Kombination aus Folge- und Parallelreaktionen, was die erwünschte Ausbeute durch die Bildung von Nebenprodukten schmälert. Kinetisch betrachtet wird hierbei die globale Reaktionsgeschwindigkeit durch den langsamsten Teilschritt bestimmt. Dieser kann kinetisch oder durch mangelnde Diffusion beeinträchtigt sein; letzteres tritt insbesondere bei heterogenen

katalysierten oder an Phasengrenzflächen stattfindenden Reaktionen auf. Der Einsatz überkritischer Fluide kann in diesen Fällen durch die niedrigen Dichten und im Vergleich zu Flüssigkeiten höheren Diffusionskoeffizienten zu einer Beschleunigung der Reaktion führen und somit die Raum-Zeit-Ausbeuten steigern. Weiterhin kann durch Variation des Drucks im System die Dichte und somit die Diffusion verändert werden (wie in Abb. 2.1-5 und Abb. 2.1-6 beispielhaft für Wasser dargestellt), um so optimale Selektivitäten für die erwünschte Reaktion zu erzielen.

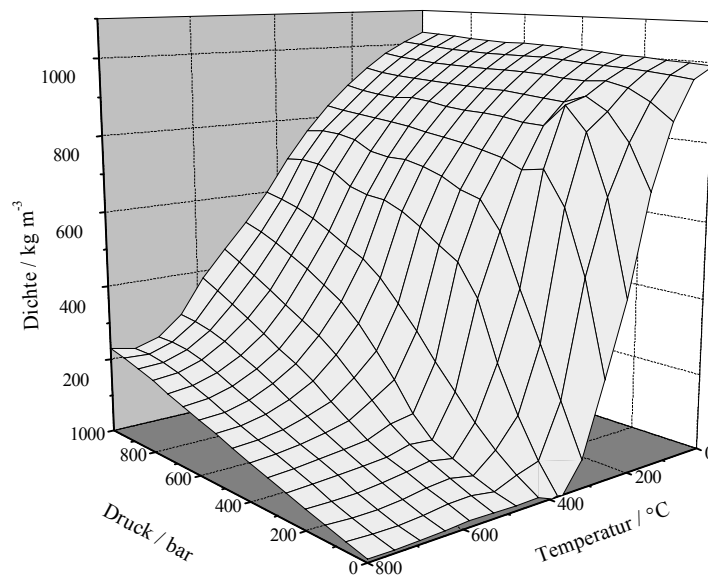


Abbildung 2.1-5: Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte von Wasser [Haa-1984].

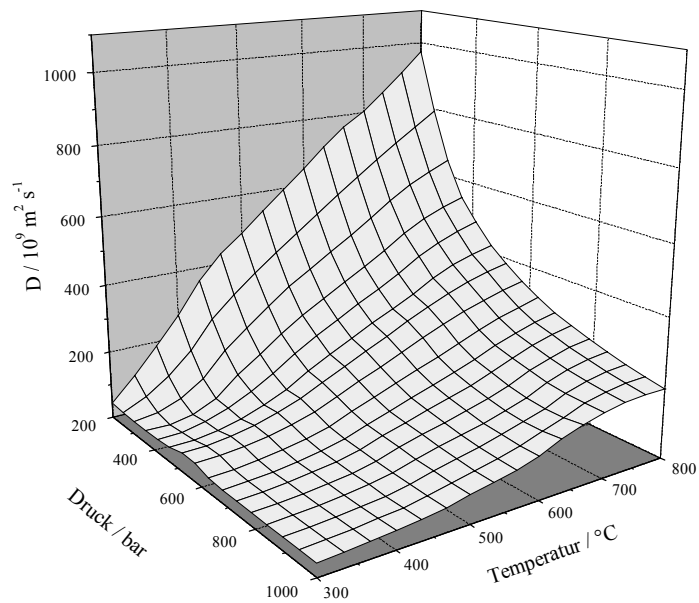


Abbildung 2.1-6: Druck- und Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D von Wasser [Lam-1981].

Ebenso hilfreich ist die geringe dynamische Viskosität η von Wasser, die bei Temperaturen oberhalb 200 °C gasähnliche Werte annimmt, was Transport- und Mischprozesse ebenfalls begünstigt. Der Druck hat dabei nur einen geringen Einfluss, wie man Abbildung 2.1-7 entnehmen kann.

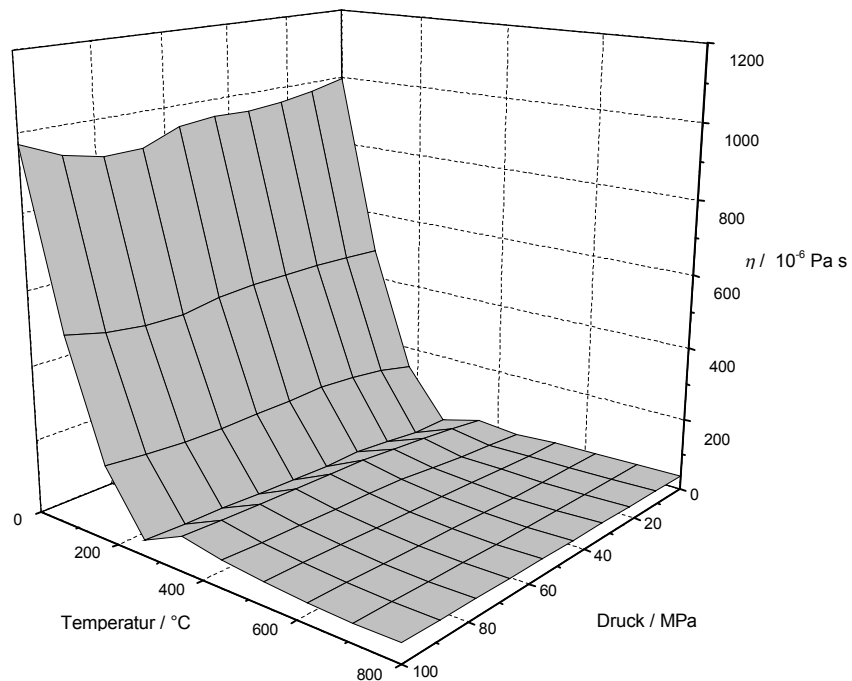
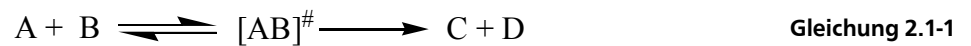


Abbildung 2.1-7: Temperatur- und Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität η von Wasser [Dud-1966, Vdi-1997].

Zudem lässt sich auch auf die Geschwindigkeit kinetisch kontrollierter Reaktionen durch die Verwendung überkritischer Medien in gewissem Maße steuern. Nach der Theorie des aktivierten Komplexes bzw. Übergangszustands [Eyr-1935, Atk-1996] steht die bimolekulare Reaktion von A und B mit einem aktivierten Komplex $[AB]^\ddagger$ im Gleichgewicht, welches irreversibel in die Produkte C und D zerfällt (siehe Gl. 2.1-1).



Das Reaktionsmedium wirkt sich auf die potenziellen Energie von Reaktanten und Übergangszustand, und demzufolge auf die Aktivierungsenergie als Differenz dieser, aus. Hierbei spielt vor allem die Dielektrizitätskonstante ϵ_r als Maß für die Polarität des Lösemittels eine wichtige Rolle [Jes-1999]. Wasser weist unter Standardbedingungen einen $\epsilon_r = 78$ auf und somit eine hohe Affinität gegenüber polaren Substanzen. Am kritischen Punkt sinkt dieser Wert aufgrund der verminderten Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen auf ca. 20 ab, was vergleichbar mit dem Wert für Aceton unter Normalbedingungen ist ($\epsilon_r = 20,7$). Mit steigender Temperatur fällt der Wert der Dielektrizitätskonstante weiter, wie man Abb. 2.1-8 entnehmen kann, wodurch überkritisches Wasser ein gutes Lösungsvermögen gegenüber unpolaren Moleküle aufbaut.

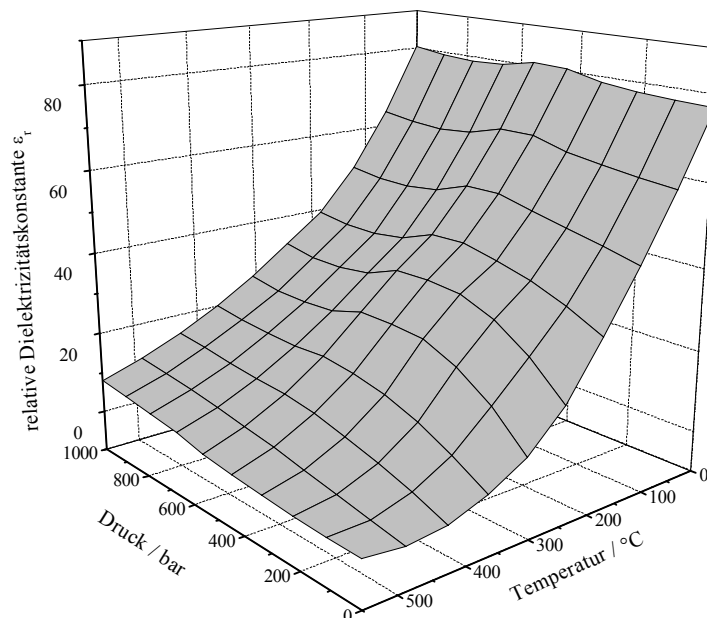


Abbildung 2.1-8: Temperatur- und Druckabhängigkeit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r von Wasser [Uem-1980].

Der Druck wirkt sich ebenfalls auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion aus, die Abhängigkeit stellt sich wie folgt dar (Gl. 2.1-2) [Log-1997]:

$$\left[\frac{d \ln k}{dp} \right] = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad \text{Gleichung 2.1-2}$$

ΔV^\ddagger : molares Aktivierungsvolumen / $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1} ($n=1$)

p : Druck / bar

R : universelle Gaskonstante ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T : Temperatur / K

Das molare Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger ergibt sich aus der Differenz des Molvolumens des aktivierten Komplexes und der Summe der Molvolumina der Edukte. Bei Reaktionen mit Ausbildung einer neuen Bindung ist ΔV^\ddagger negativ, eine Druckerhöhung bewirkt in diesem Fall eine Beschleunigung der Reaktion. Der schematische Verlauf des Molvolumens für eine Reaktion dieses Typs ist in Abbildung 2.1-9 illustriert.

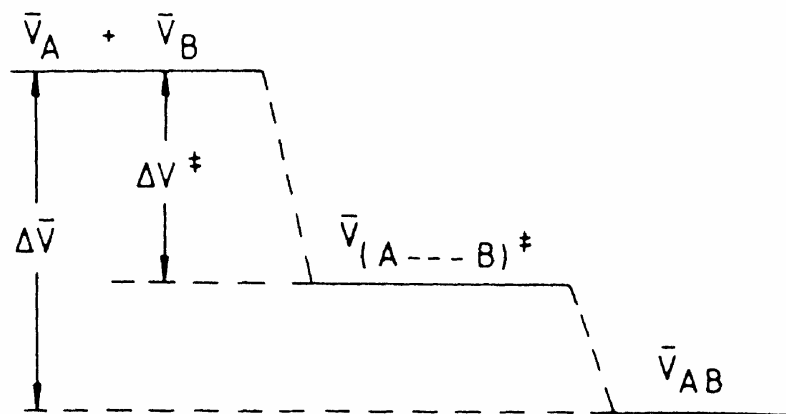


Abbildung 2.1-9: Profil des mittleren Molvolumens einer Reaktion des Typs $A + B \rightarrow AB$ entlang der Reaktionskoordinate [Van-1989].

Wird eine Bindung aufgebrochen, beispielsweise bei einer Zerfallsreaktion, nimmt das molare Aktivierungsvolumen positive Werte an, eine Druckerhöhung verringert die Reaktionsgeschwindigkeit. Werden während einer Reaktion Bindungen sowohl gebrochen als auch neu ausgebildet, dominiert meist die Neubildung einer Bindung, was zu einem negativen Aktivierungsvolumen führt. Analog zur Arrhenius-Gleichung kann man gemäß Gleichung 2.1-2

durch graphische Auftragung von $\ln k$ gegen p den Wert des Aktivierungsvolumens aus der Geradensteigung berechnen.

Aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen Lösemittel und Reaktanden ist es generell schwierig, eindeutige Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und physikalischen Parameter ($k = f(\rho, \varepsilon_r, K_w, \mu)$) zu belegen, oder den Einfluss des Lösemittels auf eine Reaktion vorherzusagen [Rei-1998], zumal die notwendigen physikalischen Parameter für Mehrkomponentensysteme oft nicht literaturbekannt sind.

Verhalten von Salzen und Säuren in nah- und überkritischem Wasser

Eine Vielzahl technisch relevanter Reaktionen laufen homogen katalysiert ab, meist unter Zugabe starker Säuren oder Basen. Ein typisches Beispiel hierfür ist die Hydrolyse von Nitrilen, bei der stöchiometrische Mengen Verwendung finden. Bei der Isolierung der Wertprodukte fallen hierbei große Mengen an Salz an, die sich aus umwelttechnischer und wirtschaftlicher Sicht problematisch darstellen. Die Anwendung von nah- oder überkritischem Wasser als Reaktionsmedium kann hierbei Abhilfe schaffen, wie in Teilen dieser Arbeit erörtert, da die Eigendissoziation des Wassers stark temperatur- und druckabhängig ist. Unter Normalbedingungen beläuft sich das Ionenprodukt von Wasser auf $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^2$ bzw. $\text{p}K_w = 14$. Erhöht man die Temperatur, wird die Eigendissoziation verstärkt und der $\text{p}K_w$ -Wert fällt deutlich ab, bis ein Minimum in der Nähe des kritischen Punktes erreicht ist. Erhöht man weiterhin die Temperatur, fällt die Eigendissoziation unter der bei *STP* falls Drücke unter 100 MPa vorherrschen, wie in Abbildung 2.1-10 gezeigt. Hingegen führt die isotherme Erhöhung des Drucks zu einer Verminderung des $\text{p}K_w$.

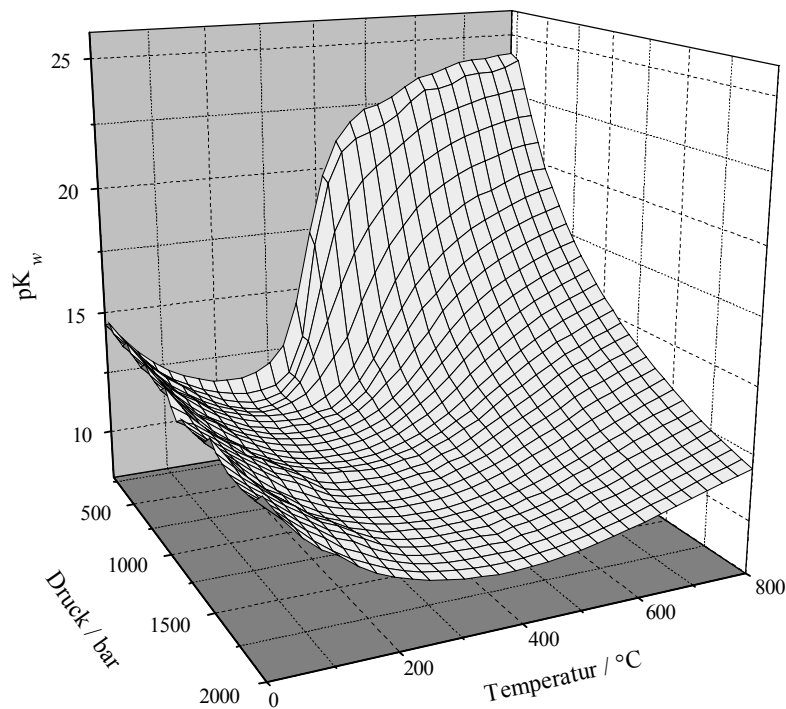


Abbildung 2.1-10: Temperatur- und Druckabhängigkeit des pK_w -Wertes von Wasser [Mar-1981].

Dieses Verhalten wird einerseits durch den endothermen Charakter der Eigendissoziation erklärt, andererseits durch die abnehmende Fähigkeit des Wassers ionische Spezies bei steigender Temperatur und fallender Dichte zu stabilisieren. Aufgrund der erhöhten Konzentration an H^+ - und OH^- -Ionen können säure- oder basenkatalysierte Reaktionen in nah-kritisches Wasser ohne Zusatz entsprechender Säuren oder Laugen durchgeführt werden, zumal das hohe Temperaturniveau einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Diese kann durch Zugabe von Mineralsäuren, Basen oder Laugen zusätzlich gesteigert werden, was jedoch den Einsatz spezieller Reaktormaterialien (Inconel 625, Hastelloy) oder Reaktorkonzepten erfordert, da die inherente Tendenz zur Korrosion von nah- und überkritischem Wasser zusätzlich verstärkt wird [Kri-1999, Kri-2004]. Weiterhin sind gewisse Unterschiede im Vergleich zum Einsatz von Säuren unter Normalbedingungen zu beachten. Bei steigender Temperatur nähern sich die Säurestärken von schwachen und starken Säuren an, was bisweilen zu einer Umkehrung der Säurestärken gegenüber Normalbedingungen führt. Zudem verliert Wasser bei hohen Temperaturen aufgrund der sinkenden Dichte die Fähigkeit freie Protonen aufzunehmen, was ein Verlust der Acidität von Säuren verursacht, folglich ist die Temperaturabhängigkeit der Dissoziation von Säuren stark ausgeprägt [Sue-2004]. Die freien H^+ -Ionen sind weitgehend unsolvatisiert und so in der Lage Substanzen zu protonieren, die unter Normalbedingungen nicht protoniert werden. Die Werte der Säurestärke von HCl und H_2O sind in der Nähe der kritischen Temperatur vergleichbar, da die Dissoziationskonstante von HCl um 13 Größenordnungen

niedriger liegt als unter Normalbedingungen [Bal-1996]. Dies gilt auch für Schwefelsäure, die als starke Säure einen $pK_s = -3$ unter Normalbedingungen aufweist, jedoch am kritischen Punkt von Wasser einen Wert von 6-7 besitzt [Xia-1996]. Die Dissoziationskonstante des zweiten Protons von Schwefelsäure ist im nahkritischen Bereich gering (um 10^{-7}) [Osc-1988].

Basen zeigen eine deutlich geringere Abhängigkeit der Dissoziationskonstante von Temperatur und Druck. Dies hat zu Folge dass in überkritischem Wasser gelöste Salze ein anderes Säure/Base-Verhalten aufweisen wie unter Normalbedingungen, so reagiert beispielsweise Na_2SO_4 basisch. Die gelösten Substanzen wirken sich stark auf die Umgebung aus und induzieren lokale Strukturen, was beispielsweise eine Erhöhung der Dichte oder der Dielektrizitätskonstante bewirkt. Dies gilt vor allem für hochgeladene Ionen, beispielsweise liegt die lokale Dichte in der Nähe von Ca^{2+} -Ionen etwa 30-100 mal höher als im übrigen Reaktionsmedium, bei Na^+ -Ionen ist die Dichte 9-20 mal höher [Bal-1996]. Allgemein lösen sich Salze aufgrund der geringen Dielektrizitätskonstante von Wasser bei hohen Temperaturen deutlich schlechter als bei Normalbedingungen [Tes-1998]. So fällt beispielsweise die Löslichkeit von Na_2SO_4 von 22 % (g g^{-1}) bei Normalbedingungen [Ple-2002] auf 1 % (g g^{-1}) bei 360 °C und 25 MPa [Kha-2004]. Abgesehen von der Temperatur ist die Salzlöslichkeit stark von der Dichte abhängig, wie in Abb. 2.1-11 und 2.1-12 am Beispiel von Na_2CO_3 illustriert.

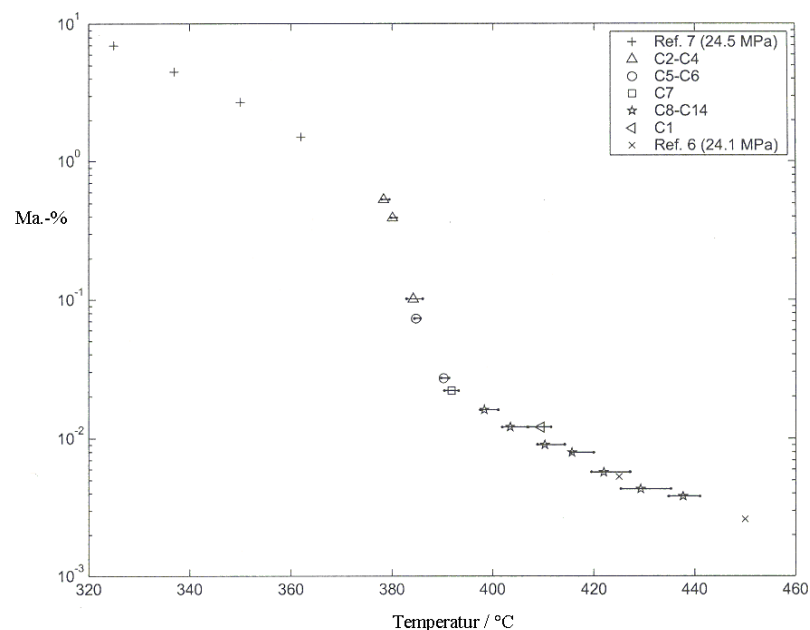


Abbildung 2.1-11: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Natriumcarbonat in Wasser bei 25 MPa [Kha-2004].

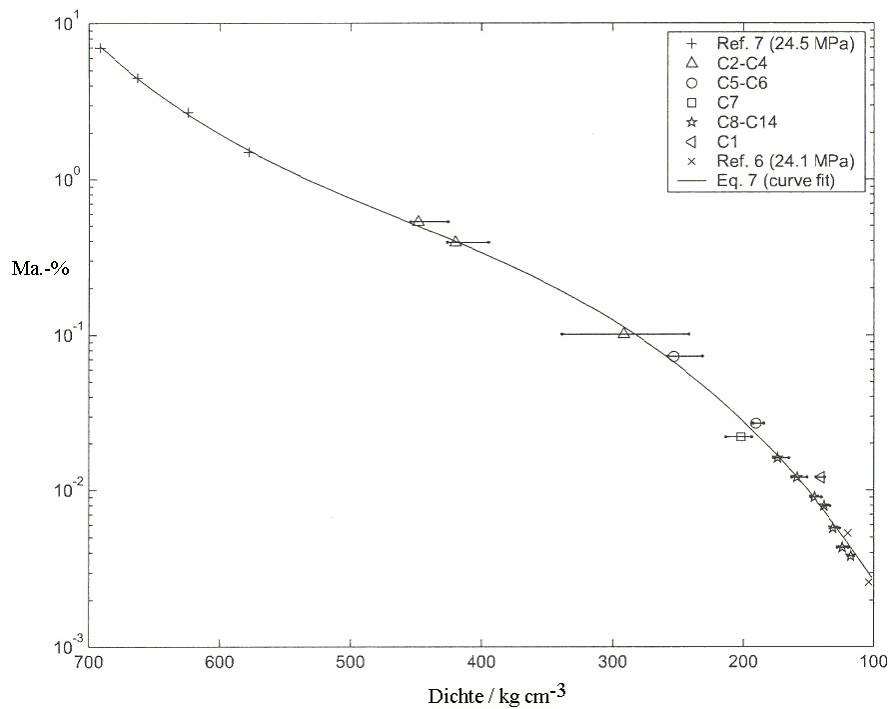


Abbildung 2.1-12: Löslichkeit von Natriumcarbonat in Wasser bei 25 MPa in Abhängigkeit der Dichte [Kha-2004].

Die hier vorgestellten Phänomene spielen bei der Anwendung von homogenen Katalysatoren, bei Reaktionen deren Haupt- oder Nebenprodukte als Salze anfallen sowie bei der Diskussion von Korrosionsprozessen eine wichtige Rolle.

Technische Anwendung

Die gegenwärtig technisch wichtigsten überkritischen Fluide sind ubiquitäre und leicht handhabbare Substanzen wie CO₂ und H₂O. Hinzu kommt Methanol, dessen kritische Temperatur und Druck sich zwischen denen von Wasser und Kohlendioxid einordnet. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften dieser drei Substanzen empfehlen sie sich für unterschiedliche Anwendungen, über die Abb. 2.1-13 einen Überblick gibt und nachfolgend näher eingegangen werden soll.

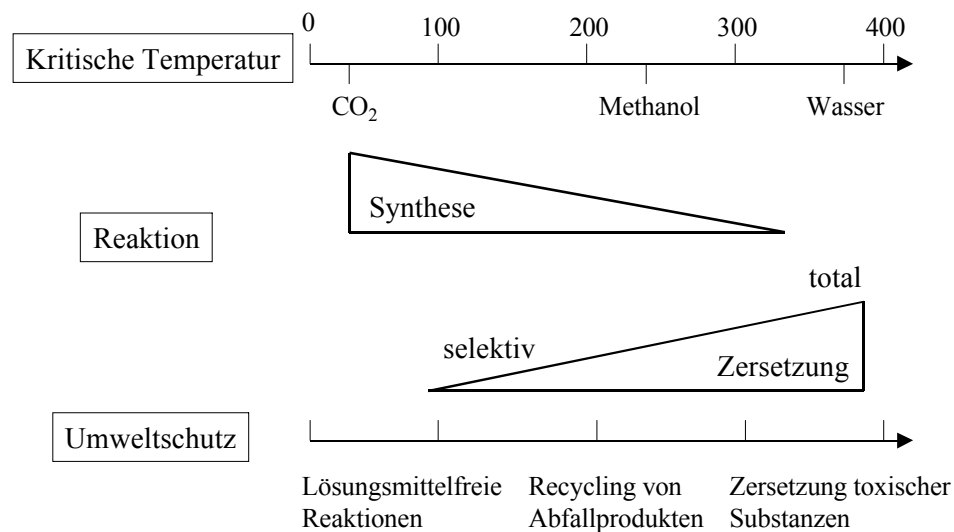


Abbildung 2.1-13: Anwendungsbeispiele gebräuchlicher überkritischer Fluide [Ara-2002].

Das populärste überkritische Fluid ist scCO_2 , das vielfach als Extraktionsmittel für Naturstoffe wie Koffein, Hopfen und Nikotin Verwendung findet [Sch-1994, Sim-2003]. Daneben wird scCO_2 zur Säuberung und Trocknung von Bauteilen sowie zur Herstellung feiner Partikel verwendet [Per-2000]. Die Beliebtheit dieser Verfahren beruht auf der eleganten Lösungsmittelabtrennung durch Entspannen, was in Kombination mit der niedrigen kritischen Temperatur und dem moderaten Druck von Vorteil ist. Zudem ist überkritisches Kohlendioxid eine gute Alternative zu organischen Lösemitteln, da es eine vergleichbare Polarität und eine z.T. bessere Löslichkeit von organischen Molekülen oder gasförmigen Reaktanten, beispielsweise Wasserstoff, aufweist. Durch Zugabe sogenannter "Entrainer" (Aceton, Amine, niedere Alkohole) können gewünschte Eigenschaften eingestellt werden, um beispielsweise eine Steigerung der Selektivität zu erzielen [Ara-2002].

Verglichen zu Wasser weist Methanol niedrigere kritische Daten auf. Es eignet sich somit sowohl für organische Synthesen, als auch für die selektive Zersetzung von Polymeren, wie beispielsweise das Recycling von PET [Gen-2003]. Zudem können in überkritischem Methanol hochselektive Alkylierungen durchgeführt werden [Tak-2008]. Diskutiert wird auch die Biodieselherstellung scMethanol als Alternative zur basischen Veresterung. Hierbei kann auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet und die damit verbundene unwirtschaftliche Salzfracht umgangen werden [Mad-2004, Min-2006].

Wasser wird durch eine große Eigendissoziation am kritischen Punkt gekennzeichnet, was vorteilhaft für die Durchführung von organischen Reaktionen ist, die durch H^+ - oder OH^- -Ionen katalysiert werden. Dies können beispielsweise Dehydratisierungen von Alkoholen oder

Esterhydrolysen sein, die bei unterkritischen Temperaturen wesentlich schneller ablaufen als im Temperaturbereich oberhalb des kritischen Punktes [Hen-2004].

Oberhalb der kritischen Temperatur ($T_c = 374\text{ °C}$) weist Wasser eine niedrige Dielektrizitätskonstante auf, was eine gute Löslichkeit unpolarer Substanzen gewährleistet. In Kombination mit der hohen Temperatur eignet sich scH_2O für die Zersetzung von Abfällen oder problematischer Substanzen wie Kampfmittel, Sprengstoffe oder Pestizide, was vorwiegend in Anwesenheit von Sauerstoff als Totaloxidation durchgeführt wird (SCWO -Supercritical Water Oxidation). Dies wird durch das bevorzugte Abfließen von Radikalkettenmechanismen gegenüber ionischen Reaktionen im überkritischen Bereich begünstigt.

Ein weitere wichtige Anwendung von SCW stellt die Umsetzung von Kunststoffen oder Biopolymeren dar, die sich hydrolytisch in kleinere Moleküle spalten lassen. Ein typisches Beispiel ist die Spaltung von PET in dessen Monomere Terephthalsäure und Ethylenglycol. Auf die Anwendung von SCW zum Recycling von hydrolyseempfindlichen Polymeren wird in Kap. 2.3 näher eingegangen. Vorteilhaft ist auch die Umsetzung von Cellulose und Lignin in überkritischem Wasser, da man hier ausgehend von Biomasse auf das Trocknen des Rohstoffs, was für die meisten anderen Verfahren unerlässlich ist, verzichten kann. Bei der Hydrolyse von Cellulose kann zudem über die Einstellung der Reaktionsbedingungen das Produktspektrum variiert werden. Im nahkritischen Bereich werden verstärkt Pyrolyseprodukte der Glucose gebildet, im überkritischem Wasser aufgrund der besseren Löslichkeit hingegen Hydrolyseprodukte wie Glucose, deren Oligomere und Fructose [Mok-1992, Har-1997].

Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Hydrothermalsynthese von anorganischen Materialien, beispielsweise Zeolithen.

2.2. Hydrolyse von Nitrilen

Zu Beginn dieser Übersicht wird kurz auf die industrielle Produktion von Nitrilen und deren Derivate eingegangen. Besondere Aufmerksamkeit wird hierbei Malonsäuredinitril und Valeronitril geschenkt, deren Umsetzung in überkritischem Wasser in späteren Kapiteln vorgestellt wird. Als nächstes wird der Reaktionsmechanismus der Nitrilhydrolyse diskutiert. Anschließend folgt ein Überblick über den Stand der Forschung bezüglich der Umsetzung von Nitrilen im überkritischen Wasser.

2.2.1. Industrielle Herstellverfahren und Anwendung von Nitrilen

Nitrile werden aufgrund ihrer funktionellen Gruppe vielseitig eingesetzt. Die technisch wichtigste Verbindung ist hierbei Acrylnitril, mit einer weltweiten Produktion von rund 6 Mio. Tonnen im Jahr 2005. Anwendung findet Acrylnitril vor allem als Monomer in der Kunststoffherstellung, aber auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Acrylamid, Acrylsäure und deren Ester [Wes-2009]. Das bedeutendste Verfahren zur Herstellung von Nitrilverbindungen ist die Ammonoxidation, deren Anwendung für die Darstellung von Blausäure ab 1927 als *Andrussow-Verfahren*, für die Produktion von Acrylnitril ab 1957 als *Sohio-Verfahren* bezeichnet wird. Hierbei wird Propen in Anwesenheit von Ammoniak und Sauerstoff katalytisch (meist Bismut-Molybdän-Oxide) bei einer Temperatur von 400 °C umgesetzt, wie man Abb. 2.2-1 entnehmen kann. Als verwertbares Nebenprodukt wird Acetonitril gebildet, welches als Lösemittel Verwendung findet.

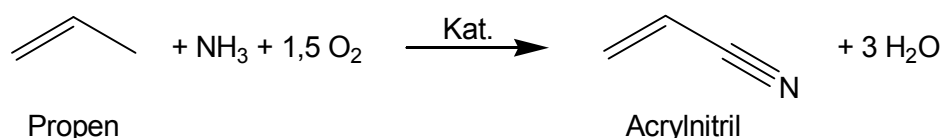


Abbildung 2.2–1: *Sohio*-Verfahren zur Herstellung von Acrylnitril aus Propen [Wes-2009].

Anstelle von Alkenen können auch Aromaten nach diesem Verfahren umgesetzt werden, um Produkte wie Benzonnitril aus Toluol oder Nicotinsäurenitril aus 3-Methyl-Pyridin zu erhalten.

Von besonderer Bedeutung für die Herstellung von Vitaminen, pharmazeutischen Wirkstoffen und Pestiziden ist Malonsäuredinitril [Ull-2007]. Im großtechnischen Maßstab wird es aus der Reaktion von Acetonitril mit Chlorcyan bei Temperaturen über 700 °C hergestellt, wie in Abb. 2.2-2 schematisch dargestellt.

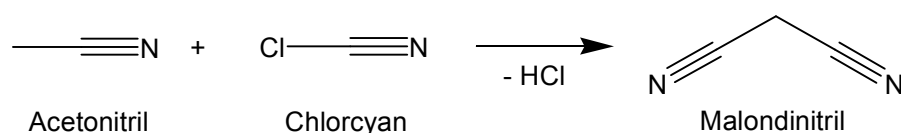


Abbildung 2.2–2: Schematisches Herstellungsverfahren von Malondinitril aus Acetonitril und Chlorcyan [Ull-2007].

Die Hydrolyse von Malonsäuredinitril liefert über die entsprechende Amid-Zwischenstufe Cyanessigsäure bzw. Malonsäure, die als wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung von Feinchemikalien wie Arzneimitteln, Farb- oder Duftstoffen genutzt werden. Aufgrund der hohen

Reaktivität der Nitrilgruppe und der damit verbundenen Vielzahl an möglichen Nebenprodukten wird diese Route technisch nicht genutzt. Für die Herstellung von Cyanessigsäure wurden drei alternative Verfahren entwickelt. Typischerweise findet die *Kolbe*-Synthese Anwendung, bei der Natriumchloracetat mit Natriumcyanid bei einer Temperatur von 40-60 °C reagiert (siehe Abb. 2.2-3). Anschließend wird angesäuert und mit organisches Lösemittel (Methyl- oder Ethylacetat) extrahiert [Eak-1951].

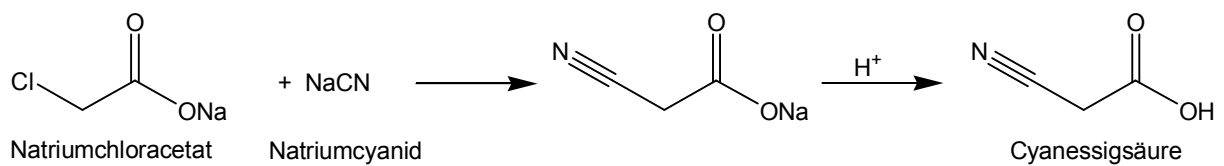


Abbildung 2.2-3: Synthese von Cyanessigsäure durch Cyanierung von Natriumchloracetat [Ull-2007].

Alternativ kann Cyanessigsäure durch elektrolytische Carboxylierung von Acetonitril bei 0 °C und Atmosphärendruck gewonnen werden, wie in Abbildung 2.2-4 illustriert. Besonders gute Ergebnisse werden bei der Verwendung von Tetraalkylammoniumtosylat als Elektrolytlösung in Kombination mit einer Quecksilberkathode und einer Platinanode erzielt [Tys-1974].

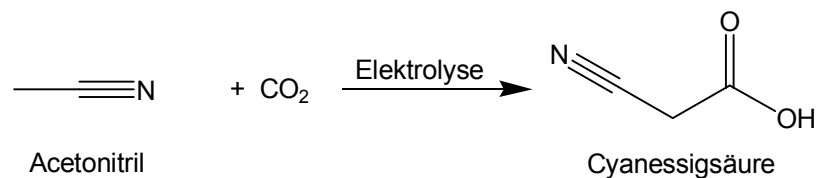


Abbildung 2.2-4: Elektrolytische Carboxylierung von Acetonitril zu Cyanessigsäure.

Als letzte Route zur technischen Herstellung von Cyanessigsäure soll die Partialoxidation von Propannitril erwähnt werden [Ull-2007], die in Abbildung 2.2-5 schematisch dargestellt ist.

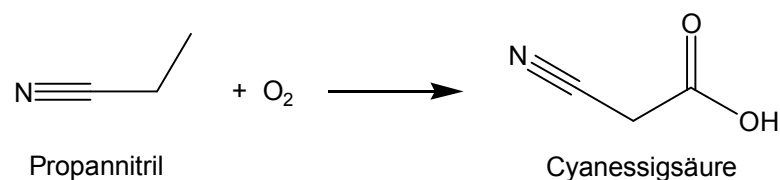


Abbildung 2.2-5: Synthese von Cyanessigsäure durch Partialoxidation von Propannitril.

Neben den bereits vorgestellten Anwendungsbereichen werden Ester der Cyanessigsäure bei der Herstellung von Sekundenkleber benutzt. Hierbei werden die Ester in einer *Knoevenagel*-

Reaktion mit Formaldehyd zu α -Cyanoacrylat umgesetzt, welches leicht zu Polycyanoacrylat polymerisiert, wie in Abbildung 2.2-6 gezeigt.

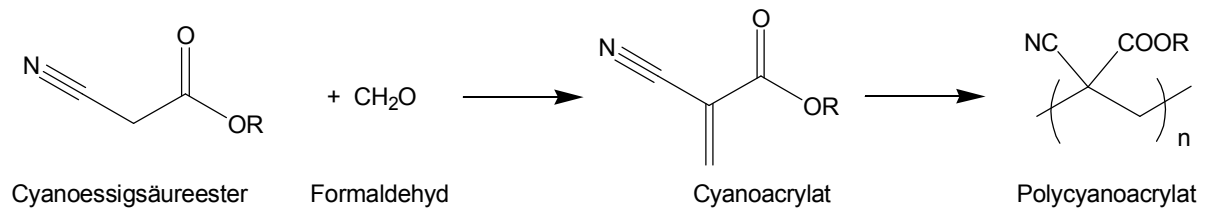


Abbildung 2.2-6: Schematische Darstellung der Synthese von Polycyanoacrylat [Ull-2007].

Die über die hier vorgestellten Herstellungsverfahren zugängliche Cyanessigsäure liefert durch Hydrolyse in wässriger Salzsäurelösung Malonsäure als eine weitere technisch wichtige Verbindung in Ausbeuten größer als 96 %. Die Reaktion findet bei Drücken von 1-7 bar und in einem Temperaturbereich von 60-90 °C statt [Ull-2007]. Alternativ ist Malonsäure durch heterogen katalysierte Partialoxidationen unterschiedlicher Edukte wie 1,3-Propanediol (s. Abb. 2.2-7), 3-Hydroxypropanal bzw. 3-Hydroxypropansäure zugänglich. Typischerweise werden Edelmetalle aus der Platingruppe bei Temperaturen von 40-60 °C als Katalysatoren eingesetzt [Beh-1991].

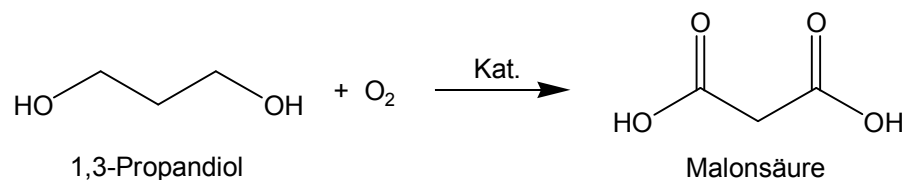


Abbildung 2.2-7: Partialoxidation von 1,3-Propanediol zu Malonsäure.

Die Hydrolyse von Mononitrilen wie Valeronitril erfolgt entweder katalytisch durch Zusatz von (z.T. stöchiometrischen Mengen) Mineralsäuren oder Basen als auch auf enzymatischem Wege. Der Vorteil der Biokatalyse sind die milden Reaktionsbedingungen (20-40 °C, pH 7, Atmosphärendruck), nachteilig sind jedoch die geringen Raum-Zeit-Ausbeuten und das eingeschränkte Produktspektrum [Hei-2003]. Hingegen liegen die Nachteile der homogen katalysierten Umsetzung in der Bildung von Nebenprodukten und vor allem in dem Anfall der gewünschten Carbonsäure in Form ihres Natriumsalzes bei der Hydrolyse in NaOH, bzw. der Bildung von $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ bei der Hydrolyse in Schwefelsäure [Lin-1975]. Die detaillierte Übersicht über die Reaktionsmechanismen ist das Thema des nächsten Kapitels.

2.2.2. Reaktionsmechanismen der Nitrilhydrolyse

Unter konventionellen Bedingungen erfordert die chemische Hydrolyse von Nitrilen den Zusatz von Säuren oder Basen, wobei die Reaktionszeit in der Regel mehrere Stunden beträgt [Met-1995, Kar-2001]. Hierbei wird in Form einer Folgereaktion im ersten Schritt ein Wassermolekül addiert und somit das Amid gebildet, welches im zweiten Schritt durch eine weitere Wasseranlagerung zur entsprechenden Carbonsäure und Ammoniak reagiert (siehe Abb. 2.2-8).

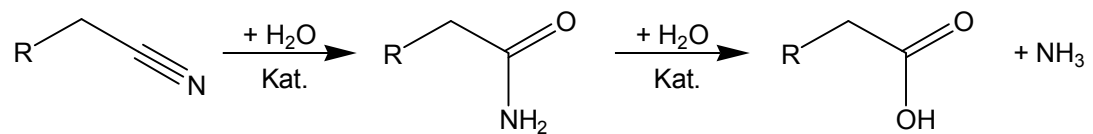


Abbildung 2.2–8: Schematische Darstellung der Nitril-Hydrolyse.

Die saure Umsetzung eines Nitrils zum Amid verläuft gemäß dem in Abb. 2.2-9 vorgestellten Mechanismus. Die Nitrilgruppe wird protoniert und durch ein Wassermolekül nucleophil angegriffen. Im nächsten Schritt erfolgt ein Protonen-Transfer von der Hydroxyl-Funktionalität zum Stickstoff mit anschließender Deprotonierung des Moleküls zum Amid [Cla-2001].

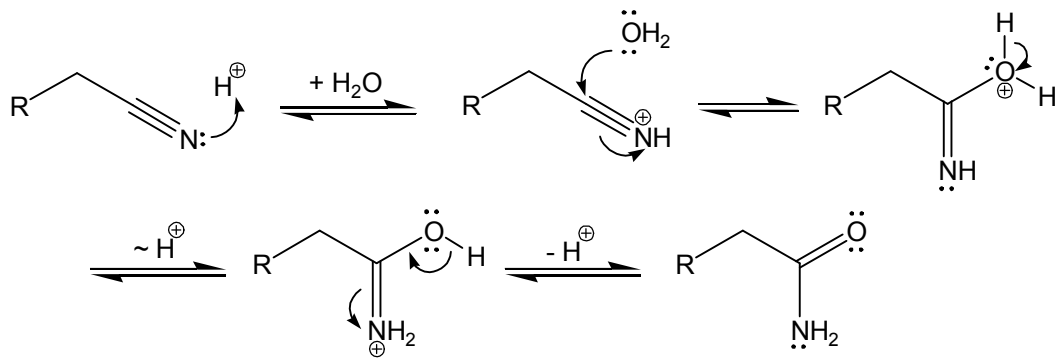


Abbildung 2.2–9: Reaktionsmechanismus der sauer katalysierten Hydrolyse eines Nitrils zum Amid.

Das entstandene Amid wird seinerseits in einem ähnlichen Mechanismus zur Carbonsäure umgesetzt. In Anwesenheit von Säure erfolgt die Protonierung des Amids, wodurch die Wasser-Addition erleichtert wird. Die Carbonsäure entsteht unter Eliminierung von Ammoniak aus der tetraedrischen Zwischenstufe nach vorangegangenem Protonentransfer, wie Abb. 2.2-10 entnommen werden kann.

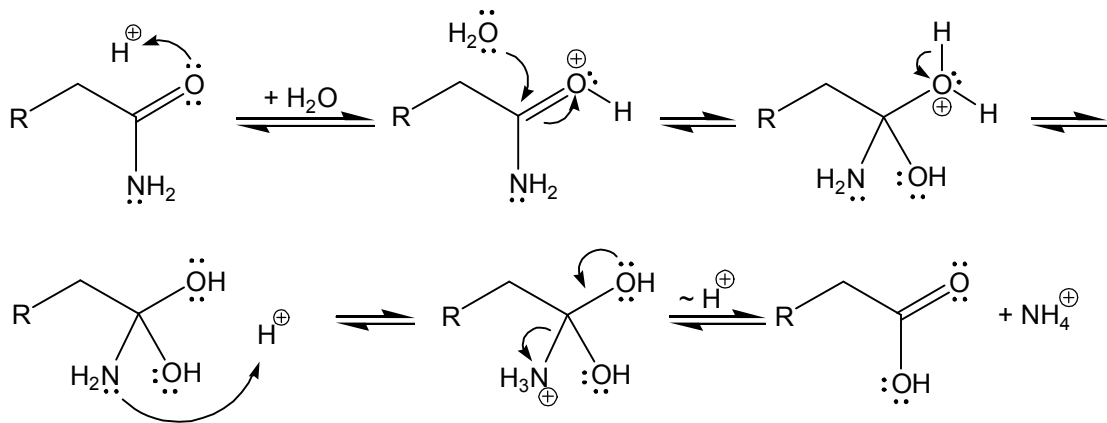


Abbildung 2.2–10: Reaktionsmechanismus der sauren Amid-Hydrolyse zur Carbonsäure.

Üblicherweise nimmt die Hydrolyse in 70 %iger wässriger Schwefelsäure bei Temperaturen um 100 °C mehreren Stunden Reaktionszeit in Anspruch. Alternativ kann die Umsetzung bei ähnlichen Temperaturen in 10 %iger Natriumhydroxid-Lösung stattfinden, jedoch bleibt auch hierbei die Raum-Zeit-Ausbeute unbefriedigend [Cla-2001].

Der erste Schritt der basisch-katalysierten Nitrilhydrolyse besteht aus dem nucleophilen Angriff des Hydroxid-Ions auf das Kohlenstoff-Atom der Nitril-Funktionalität. Die am Stickstoff-Atom lokalisierte negative Ladung wird durch das Proton eines Wassermoleküls neutralisiert. Im Zuge einer Protonenübertragung vom Sauerstoff- zum Stickstoff-Atom wird das Amid gebildet (siehe Abb. 2.2-11).

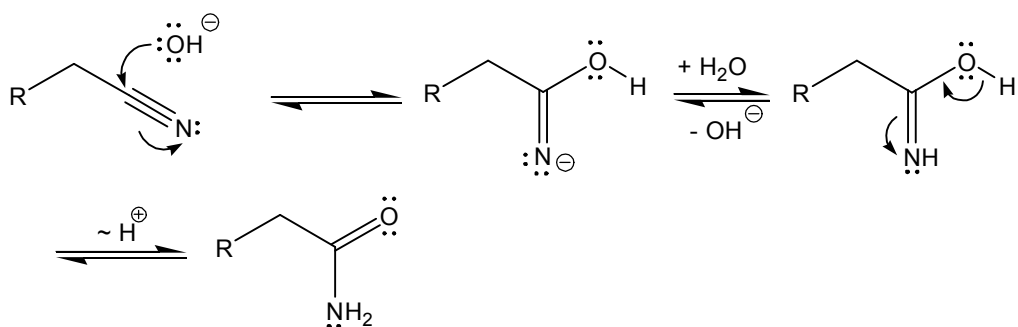


Abbildung 2.2–11: Reaktionsmechanismus der basisch katalysierten Hydrolyse eines Nitrils zum Amid.

Bei der weiteren Umsetzung des Amids unter basischen Bedingungen wird das Kohlenstoffatom der Amid-Gruppe durch das freie Elektronenpaar eines Hydroxyd-Ions angegriffen (siehe Abb. 2.2-12). Die anschließende Umlagerung der Zwischenstufe liefert das Carboxylat-Ion der Säure und ein NH_4^+ -Molekül aus der vorangegangenen Amid-Funktionalität.

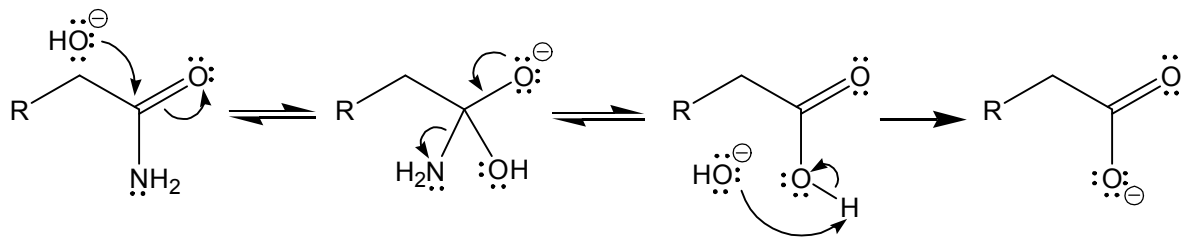


Abbildung 2.2–12: Reaktionsmechanismus der Hydrolyse eines Amids zur Carbonsäure im Basischen.

Auch bei hohen Temperaturen erfolgt die basenkatalysierte Hydrolyse von Amiden sehr langsam [Brü-2003]. Die niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten sowie die hohen Mengen an benötigten homogenen Katalysatoren und die daraus resultierende Salzfracht sind Nachteile, die man mit alternativen Verfahren zu umgehen versucht. Nah- und überkritisches Wasser eignet sich hervorragend hierfür aufgrund der Reaktionsbeschleunigung durch die Eigendissoziation, welche zudem polare Zwischenstufen begünstigt, und der hohen Temperatur. Nachfolgend soll ein Überblick über den Stand der Forschung gegeben werden.

2.2.3. Hydrolyse von Nitrilen in nah- und überkritischem Wasser

Bereits 1973 wurden Versuche unternommen, aromatische Dinitrile in wässriger Lösung bei Temperaturen bis zu 300 °C und Drücken bis zu 10 MPa zu hydrolysieren [Nor-1973], wobei angenommen wird, dass der Prozess durch die entstehenden Carbonsäuren bzw. Ammoniumsalze autokatalysiert wird. Das Verfahren liefert aromatische Dicarbonsäuren, beispielsweise Isophthalsäure, die als Monomere bei der Herstellung von Polyesterfasern Anwendung finden.

Belsky und *Brill* untersuchten hingegen die Hydrolyse unterschiedlicher aliphatischer Nitrile ($R = \text{CH}_3\text{-}, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}, (\text{CH}_3)_2\text{CH-}$) in wässriger Salzsäurelösung. Die Reaktionen fanden im Batch-Reaktor bei 150-260 °C und einem Druck von 27,5 MPa statt [Bel-1999a]. Weiterführend wurde der Einfluss unterschiedlicher Parameter wie Reaktormaterial oder Gegenionen auf die Decarboxylierung unterschiedlicher Essigsäure-Derivate, unter anderem Cyanessigsäure, untersucht. Hierbei stellte man fest, dass die Nitril-Hydrolyse favorisiert im sauren Milieu, die Decarboxylierung hingegen schneller im Basischen abläuft [Bel-1999b].

Wichtige Erkenntnisse zum Einfluss von Reaktionsparameter sowie hinsichtlich des Reaktionsmechanismus der Nitril-Hydrolyse unter hydrothermalen Bedingungen wurden von der Arbeitsgruppe um *Klein* beigesteuert. *Iyer* untersuchte in seinen Studien die Wirkung des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Butyronitril-Hydrolyse und konnte einen positiven

Zusammenhang feststellen [Iye-1997]. Die Umsetzung wurde im Autoklav bei 330 °C, einem Druck von 12,8-260 MPa und Verweilzeiten von 5-180 min durchgeführt. Des Weiteren wurde die Umsetzung von Acrylnitril und Propionitril bei niedrigeren Drücken (4-12 MPa) erforscht [Izz-1999]. Hierbei resultierte für Acrylnitril ein Umsatz von 70 % nach einer Stunde Verweilzeit, wohingegen Propionitril zu 32 % umgesetzt wurde. Bei der Untersuchung der Hydrolyse von Benzonitril und Acetonitril konnte festgestellt werden, dass die Abreaktion des aliphatischen Nitrils deutlich schneller als die des aromatischen Analogons erfolgt [Izz-1997]. Die Versuche wurden in einem 4 mL fassenden Autoklaven bei Verweilzeiten zwischen 10 und 225 min im Temperaturbereich zwischen 250 bis 300 °C und bei Drücken von 4 bis 8,7 MPa durchgeführt. Vollständiger Acetonitril-Umsatz wurde nach 180 min beobachtet, hingegen belief sich der Benzonitril-Umsatz nach 225 min auf 96 %. Zudem schließen *Klein et al.* aufgrund der Ergebnisse auf eine autokatalytische Reaktion, da sich die Messdaten nur bei niedrigen Nitril-Ausgangskonzentrationen mit einer Kinetik erster Ordnung abbilden lassen. Für höhere Konzentrationen, bei denen im Verlauf der Reaktion deutlich mehr Carbonsäure gebildet wird, erweiterte *Klein* das Reaktionsmodell wie in Abb. 2.2-13 dargestellt.

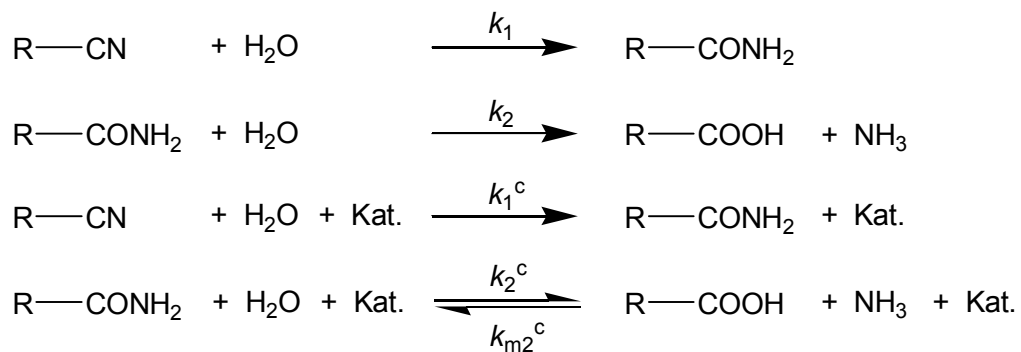


Abbildung 2.2–13: Reaktionsmodell der autokatalysierten Nitril-Hydrolyse [Izz-1997].

Die modellierten Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung bei einer Temperatur von 300 °C sind in Tabelle 2.2-1 angegeben.

Tabelle 2.2-1: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Acetonitril/Acetamid und Benzonitril/Benzamid bei einer Temperatur von 300 °C [Izz-1997].

System	k_1 /min ⁻¹	k_2 /min ⁻¹	k_1^c /L mol ⁻¹ min ⁻¹	k_2^c /L mol ⁻¹ min ⁻¹	k_{m2}^c /L mol ⁻¹ min ⁻¹
Acetonitril	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$6,61 \cdot 10^{-2}$	$4,63 \cdot 10^{-1}$	$5,43 \cdot 10^{-1}$
Benzonitril	$7,44 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$

Anhand der Daten lässt sich eine schnellere Abreaktion des Acetamids im Vergleich zu Acetonitril belegen, jedoch ist diese Tendenz bei Benzonitril/-amid deutlich weniger stark ausgeprägt, was von *Klein* durch die sterisch wesentlich stärker abschirmende Phenylgruppe erklärt wird.

Vergleichende Daten zur Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril wurden im Arbeitskreis *Vogel* erhoben. Im Gegensatz zu den beschriebenen Untersuchungen wurde kein Autoklav, sondern eine kontinuierliche Anlage für die Experimente benutzt. Zudem wurden Temperaturen zwischen 300 und 450 °C und Drücke von 23 bis 32 MPa als Reaktionsparameter gewählt [Mit-1998, Krä-1999]. Hierbei konnte bestätigt werden, dass die Hydrolyse von Nitrilen in überkritischen Wasser ohne Zusatz von Mineralsäuren oder Basen selektiv und mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute zu den entsprechenden Amiden bzw. Carbonsäuren verläuft. Für die Modellierung der experimentellen Verläufe wurde das in Abbildung 2.2-14 dargestellte Reaktionsnetz angenommen.

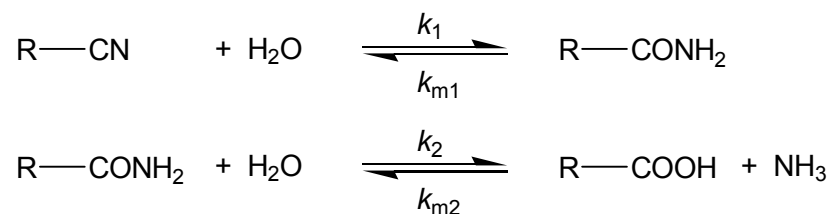


Abbildung 2.2–14: Reaktionsmodell der Nitril-Hydrolyse im überkritischen Wasser [Krä-1999].

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden über einen kinetischen Ansatz pseudo-1. Ordnung ermittelt, da Wasser im großen Überschuss vorhanden ist und damit die Änderung der Konzentration während der Reaktion vernachlässigt werden kann. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse bei einer Temperatur von 400 °C und 25 MPa sind in Tabelle 2.2-2 aufgeführt.

Tabelle 2.2-2: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril bei einer Temperatur von 400 °C [Krä-1999].

System	k_1 /s ⁻¹	k_{m1} /s ⁻¹	k_2 /s ⁻¹	k_{m2} /s ⁻¹
Acetonitril	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$
Benzonitril	$4,9 \cdot 10^{-3}$		$6,8 \cdot 10^{-3}$	

Die berechneten Werte sind für die Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril annähernd gleich, hingegen zeigt sich Benzamid weniger reaktionsfreudig, was sich mit den Beobachtungen von *Klein et al.* deckt.

Ebenfalls im Arbeitskreis *Vogel* wurde die Hydrolyse von Nicotinsäurenitril als heterocyclischer Aromat in Bezug auf optimale Reaktionsbedingungen für die Ausbeute-Maximierung des entsprechenden Amids bzw. Säure untersucht [Mic-2009]. Die Reaktion wurde in reinem Wasser als auch unter Zusatz von Schwefelsäure oder Ammoniaklösung im Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C bei einem Druck von maximal 30 MPa durchgeführt. Durch zusätzliche Variation der Verweilzeit konnten sowohl für das Nicotinsäureamid als auch für die Nicotinsäure Selektivitäten größer 90 % erzielt werden.

Die Literatur liefert nur spärliche Informationen zu mehrfach funktionalisierten Molekülen, ähnlich dem in dieser Arbeit untersuchten Malonsäuredinitrils. Die Arbeitsgruppe um *Dai* beschäftigte sich mit der Hydrolyse von 5-Cyanovaleramid im nahkritischen Wasser ohne Zusätze bei Temperaturen um 310 °C und 20 MPa Druck [Dua-2009a]. Vollständiger Umsatz wurde nach zwei Stunden Reaktionszeit erreicht, als Hauptprodukte ließen sich Adipinsäure und Adipinsäureamid identifizieren.

2.3. Wiederverwertung von Kunststoffabfällen

2.3.1. Möglichkeiten und Grenzen der Verwertung von polymeren Werkstoffen

Kunststoffe sind neben Metallen die wichtigsten Werkstoffe in unterschiedlichen Bereichen geworden, da kein anderer Werkstoff eine so maßgeschneiderte Produktgestaltung ermöglicht. Mit zunehmender Verbreitung der polymeren Werkstoffe ist auch die Frage nach der Beseitigung der Kunststoffe nach ihrem eigentlichen Lebenszyklus stark in das öffentliche Interesse gerückt. Die Idee, Kunststoffabfälle wiederzuverwerten, entspringt wirtschaftlichen und ökologischen Überlegungen [Sch-2011].

Die Vielseitigkeit von Kunststoffen spiegelt sich auch in der Verwertungsphase wider. Prinzipiell stehen drei unterschiedliche Wege zur Verfügung :

- Werkstoff-Recycling: das Umschmelzen von Altkunststoffen zu neuen Formteilen
- Rohstoff-Recycling: die Umwandlung der Altkunststoffe in chemische und petrochemische Rohstoffe
- energetische Verwertung: die Verbrennung mit Energiegewinnung

Im Vergleich mit der Deponierung entlasten alle Verwertungsverfahren die Umwelt und schonen Primärressourcen. Welcher dieser drei Wege beschritten wird, hängt von der Art und der Verfügbarkeit der Altkunststoffe ab [Huc-2000]. Ökobilanzielle Untersuchungen zeigen, dass die drei Verwertungswege prinzipiell gleichwertig sind; die ökologisch beste Lösung kann nur im Einzelfall und in Abhängigkeit vom jeweiligen Abfall bestimmt werden.

Die werkstoffliche Verwertung erfordert sortenreine, saubere und in großen Mengen an wenigen Orten anfallende Altkunststoffe. Dies ist bei Produktions- und Verarbeitungsabfällen, bei Transportverpackungen oder Landwirtschaftsfolien der Fall. Die Verwertung erfolgt hauptsächlich mit den üblichen Verfahren der Kunststoffverarbeitung, beispielsweise Extrusion, Spritzgieß- bzw. Spritzpressverfahren, Intrusion und Sinterpressverfahren [Bra-1995]. Die unvermeidlichen Eigenschaftsverschlechterungen (Downcycling) halten sich hierbei in Grenzen, der energetische Aufwand und Aufarbeitungskosten sind vertretbar und die Rezyklate können leicht vermarktet werden.

Die energetische Verwertung stellt für Kunststoff-Fraktionen, die stofflich nicht sinnvoll zu verwerten sind, eine gute Alternative dar. Dies trifft beispielsweise für den Großteil der Kunststoffe im Automobil- oder Elektrobereich zu, da diese im engen Verbund mit anderen Materialien auftreten. Kunststoffe haben den Energiegehalt von Erdöl, ihre energetische Nutzung schont fossile Energieträger, zumal umfangreichen Messungen bestätigen, dass die Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen keinerlei negativen umweltrelevanten Auswirkungen hat. Optional erfolgt die Verwertung in Kraftwerken oder Zementdrehrohröfen in Kombination mit Regelbrennstoffen.

Mit dem Verfahren des Rohstoff-Recyclings werden Kunststoffe in ihre Ausgangssubstanzen oder in chemische oder petrochemische Rohstoffe gespalten, die zur Herstellung neuer Kunststoffe oder anderer Produkte eingesetzt werden können. Kondensationspolymere wie

Polyethylenterephthalat (PET), Polyamid (PA) oder Polyurethane (PUR) lassen sich durch Solvolyse mit Wasser oder Alkoholen in ihre Monomere spalten. Bei den solvolytischen Verfahren werden weitgehend sortenreine Kunststoffe eingesetzt. Für vermischte Kunststoffe sowie Standardkunststoffe wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS) oder PVC kommen thermische Verfahren in Frage:

- Synthesegaserzeugung: Thermische Spaltung mit Sauerstoff
- Pyrolyse: Thermische Spaltung unter Luftabschluss
- Hydrierung: Thermische Spaltung unter Wasserstoff.

Als Produkte werden hierbei chemische oder petrochemische Rohstoffe gewonnen. Die Pyrolyse und Hydrierung liefern hauptsächlich Öle und Gase, die über Destillationskolonnen getrennt werden. Das erzeugte synthetische Öl wird ähnlich wie Erdöl in Raffinerien aufgearbeitet und zu Monomeren wie Ethylen oder Propylen umgesetzt. Übrig bleiben etwa 5 % mineralische Rückstände, wie Farbpigmente oder Aluminiumreste. Typisches Folgeprodukt der Synthesegaserzeugung hingegen ist Methanol, das ein breit gefächertes Anwendungsspektrum besitzt.

Die bei der Monomer- oder Kunststoff-Produktion anfallenden Rückstände stellen bei der Rückführung in den innerbetrieblichen Stoffkreislauf (internes Recycling) in der Regel kein Problem dar. Diese Produktionsabfälle erfüllen drei wesentliche Voraussetzungen: sie sind sortenrein, sauber und zumeist unwesentlich gealtert. Diese Voraussetzungen ermöglichen eine wirtschaftliche Wiederverwertung, die zu einem hochwertigen Produkt führt. Dies ist beispielsweise der Fall für Rückstände aus der Polyurethan- oder Isocyanatproduktion, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

2.3.2. Verwertung von Polyurethanen und Isocyanat-Rückständen

Isocyanataddukte fallen bei der Produktion in großen Mengen als Abfall an, zum Beispiel als Destillationsrückstand am Ende der Synthese der Toluoldiisocyanate (TDI). In diesen Rückständen können noch 30-50 % TDI enthalten sein. Bei Anlagen, die weit über 100 000 Tonnen/a produzieren, besteht verständlicherweise ein großer wirtschaftlicher Anreiz, diesen Rückstand stofflich zu verwerten [Cas-1978].

Schwerpunkt dieser Arbeit ist die stoffliche Verwertung solcher Produktionsrückstände sowie das Erfassen möglicher Nebenprodukte. Demzufolge soll hier ein Überblick über den Stand der Forschung in Bezug auf unterschiedliche Recyclingprozesse für die Behandlung von Isocyanat-

Rückstände gegeben werden. Isocyanate werden hauptsächlich zur Herstellung von Polyurethanen verwendet, weswegen auch deren Recycling in der Übersicht einbezogen wird.

Pyrolyse

Durch thermische Behandlung können Polyurethane zumindest teilweise depolymerisiert werden, parallel dazu erfolgt aber auch die Pyrolyse. Flüssige Bestandteile können rezykliert werden, die freiwerdenden Pyrolysegase werden zur Energiegewinnung genutzt. Nachteilig bei dieser Methode ist, dass eine komplexe Mischung verschiedener chemischen Komponenten generiert wird, deren Auftrennung in Reinstoffe wirtschaftlich nicht sinnvoll ist [Mce-1967, Alb-1981].

Glykolyse

Die einstufige Glykolyse von Rückständen aus der Isocyanat-Herstellung wurde bei einer Temperatur von 185-210 °C untersucht, mit dem Ziel, wiederverwendbare Polyolmischungen zu gewinnen [Ulr-2007]. Als Modellsubstanz wurde Triphenylisocyanurat eingesetzt, dessen Umsetzung ein Glykolderivat liefert, das halbseitig bereits in ein Urethan umgewandelt ist. Der Prozess kommt mit realen Rückständen bei vielen großen Konzernen zum Einsatz, und ist wirtschaftlich erfolgreich. Der so gewonnene Polyalkohol dient als Rohmaterial zur Herstellung von Hartpolyurethan, dessen Qualität jedoch nur hinlänglich ist.

Ammonolyse

Die Ammonolyse von Polyurethanen in überkritischem Ammoniak bei einer Temperatur von 139 °C und einem Druck von 14 MPa wurde von *Mormann et al.* untersucht [Len-1992]. Die so erhaltenen Amine und Polyole können als Rohstoffe der Isocyanat- bzw. Polyurethanproduktion wieder zugeführt werden. Besonders vorteilhaft ist, dass reiner Ammoniak eingesetzt wird, der weder Wasser enthält noch mit den Ausgangsmaterialien zu Wasser reagiert. Dies ist bei der anschließenden Phosgenierung des Amins von entscheidender Bedeutung, da schon Spuren von Wasser zu Korrosion und gegebenenfalls Betriebsstörungen führen können. Weitere Vorteile des Verfahrens sind die guten Ausbeuten bei niedriger Temperatur und das hohe Lösungsvermögen des Ammoniaks für Polyurethane unter überkritischen Bedingungen.

Die Umsetzung von Carbodiimiden und realen TDI-Rückständen in Ammoniak und Ammoniak-Wasser-Gemische wurden von *Mesri* im Rahmen ihrer Dissertation untersucht [Mes-2007]. Sowohl für die Modellsubstanz als auch für den realen Rückstand konnten hohe TDA-Ausbeuten realisiert werden, wobei die Zugabe von Wasser bessere Ergebnisse erzielte. Die Reaktion wurde

bei einer maximalen Temperatur von 400 °C und Drücken von 40 MPa durchgeführt, die Verweilzeiten deckten einen Bereich von 45 bis 120 min ab.

Hydrolyse

Die Umsetzung von Polyurethanschaumstoff mit überhitztem Wasserdampf bei einer Temperatur zwischen 232 und 316 °C unter atmosphärischem Druck ist ein lang angewandtes Verfahren [Cam-1976]. Freigewordene Polyole werden dabei direkt aus der Reaktionsmischung entfernt und entstehende Diamine aus der Kondensatphase extrahiert. Das Verfahren wurde nach und nach weiter verfeinert, um optimale Reaktionsbedingungen für unterschiedliche Abfallsorten zu gewährleisten [Sat-2003].

Das Recycling von TDI-Rückständen in überkritischem Wasser wurde ebenfalls untersucht [Kee-2004]. Nachteilig sind massiv auftretende Korrosionsprobleme falls der Rückstand chlorhaltige Verbindungen aus dem Phosgenierungsschritt enthält. Bei hohen Temperaturen wurde eine Verringerung der Ausbeute beobachtet, die Folgeprodukte wurden jedoch nicht identifiziert. Die im Rahmen dieser Arbeit dazu durchgeführten Untersuchungen werden im späteren Verlauf beschrieben.

3. Experimentelles

Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Beschreibung der Strömungsrohrapparatur. Danach wird die Durchführung der Versuche geschildert, bevor abschließend einige Aspekte der Analytik vorgestellt werden.

3.1. Beschreibung der kontinuierlichen Hochdruckanlage

Die Durchführung der Hydrolysen wasserlöslicher Edukte wie Nitrile und Isocyanat-Modellsubstanzen erfolgte in der in Abb. 3.1-1 schematisch dargestellten kontinuierlichen Hochdruckanlage. Für die Experimente mit unlöslichen Produktionsrückständen wurde die Anlage modifiziert, worauf an entsprechender Stelle eingegangen wird.

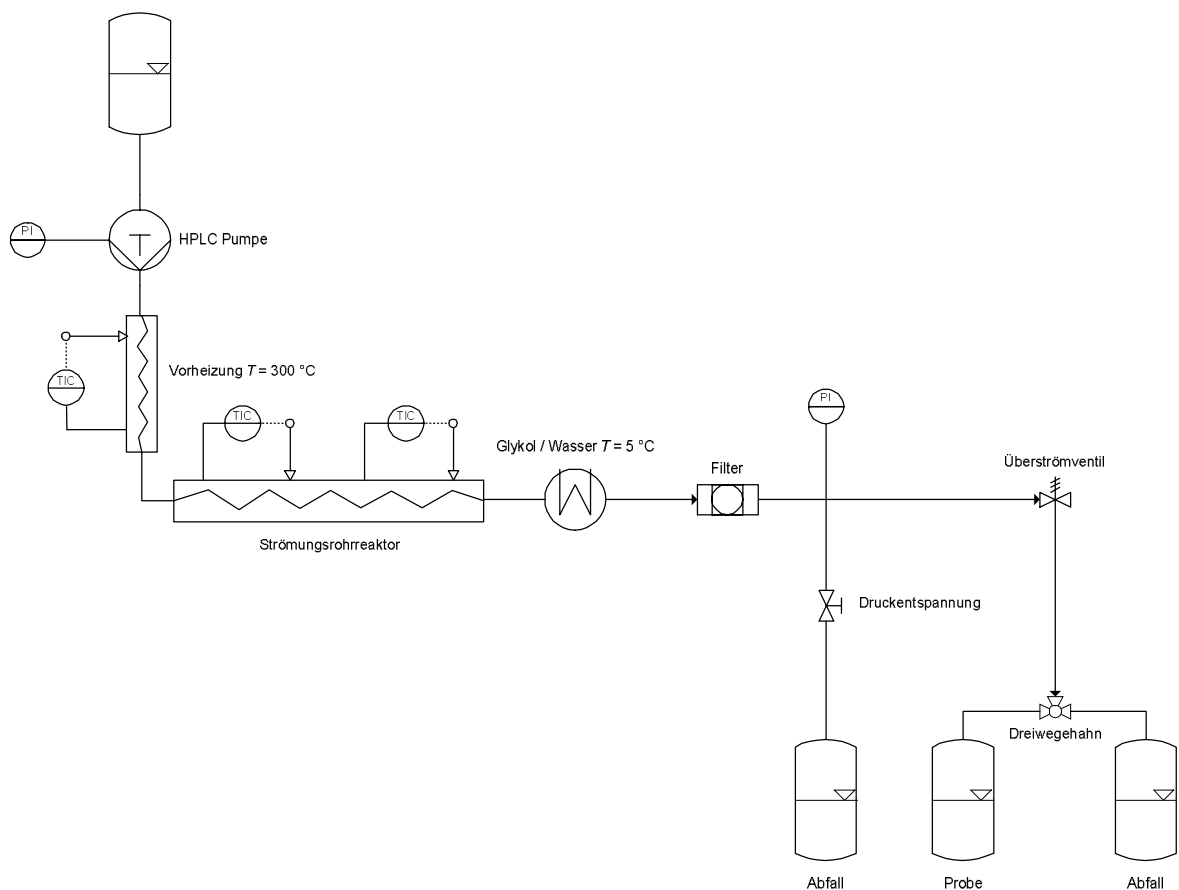


Abbildung 3.1–1: Fließschema der verwendeten Hochdruckanlage zur Hydrolyse löslicher Edukte in nah- und überkritischem Wasser.

Die homogene Reaktionslösung wird mittels einer HPLC-Pumpe (Kontron, Pumpenkopf 10 mL) aus einem Vorratsbehälter in die Anlage gefördert. Um das Verdampfen des Lösemittels im

Reaktor zu verhindern, muss ein Druck erzeugt werden, der höher als der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der Reaktionstemperatur ist. Dieser Druck wird von der HPLC-Pumpe gegen ein Überstromventil aufgebaut, das per Handrad unter Zuhilfenahme eines Manometers manuell reguliert wird. Die Vorheizung wird wie der Reaktor über eine elektrische Heizpatrone beheizt und über einen Temperaturregler mit zwei Thermoelementen angesteuert. In Vorversuchen wurde getestet ab welchen Temperaturen ein Umsatz des Edukt verzeichnet werden kann, um sicher zu stellen, dass in der Vorheizung keine Reaktion abläuft. Im Idealfall wird dadurch ein Temperaturgradient im Reaktor vermieden. Als Reaktor dient ein Strömungsrohr aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4401) oder *Hastelloy*[®] C276 (Werkstoffnummer 2.4819), das spiralförmig in einen Aluminiumzylinder eingebettet ist, in dessen Mitte sich eine 500 W Heizpatrone befindet. Der Zylinder wird von zwei Aluminiumhalbschalen umgeben, die zur Isolierung dienen. Auf die genauen Geometrien (Länge, Innendurchmesser, Volumen) der verwendeten Reaktoren wird in den entsprechenden Kapiteln eingegangen.

Der Reaktorausstrag wird in einem Doppelrohrwärmetauscher gekühlt und passiert eine Metallsinterfritte (15 µm) um das nachfolgende Überströmventil vor Partikel zu schützen. Nach dem Entspannen der Reaktionslösung auf Umgebungsdruck im Überströmventil erfolgt die Probennahme über einen Dreiwegehahn, der das Umschalten zwischen Probennahmegefäß und Abfallbehälter ermöglicht. Der maximal Anlagendruck beträgt 35 MPa und die maximale Temperatur 600 °C. Die realisierten Verweilzeiten sind abhängig von der maximalen Pumpenleistung und der Dichte von Wasser und Reaktionsbedingungen und deckten einen Bereich von 4-120 Sekunden ab.

3.2. Versuchsdurchführung

Ansetzen der Reaktionslösung

In einem 2 L-Vorratsgefäß wird die entsprechende Menge an Edukt vorgelegt sowie gegebenenfalls die berechnete Menge Säure oder Base zugegeben und mit deionisiertem Wasser auf 2 kg aufgefüllt. Im Anschluss wird die Reaktionslösung im Ultraschallbad homogenisiert und entgast. Nach ausreichender Durchmischung wird der Vorratsbehälter an die Anlage angeschlossen.

Versuchsdurchführung und Probennahme

Unter Berücksichtigung der bei Reaktionsbedingungen vorliegenden Dichte des Wassers werden die an der HPLC-Pumpe einzustellenden Volumenströme mit Hilfe der nachfolgenden Gleichung

berechnet (siehe Gl. 3.2-1). Die Dichteänderung durch den Zusatz an Schwefelsäure oder Ammoniak wurden nicht einbezogen, da die Abweichung vernachlässigbar klein ausfällt.

$$\tau = \frac{V_R \cdot \rho_{\text{Wasser,Reaktor}}}{\dot{V} \cdot \rho_{\text{Wasser,STP}}} \quad \text{Gleichung 3.2-1}$$

τ :	Verweilzeit / s
V_R :	Reaktorvolumen / mL
$\rho_{\text{Wasser,Reaktor}}$:	Dichte des Wassers bei Versuchsdruck und -temperatur / g mL ⁻¹
$\rho_{\text{Wasser,STP}}$:	Dichte des Wassers bei STP / g mL ⁻¹
\dot{V} :	Volumenstrom / mL s ⁻¹

Die Reaktionstemperatur wird am Regler des Thermostaten und die Verweilzeit durch den Volumenstrom der Pumpe eingestellt. Der Prozessdruck wird am Überströmventil eingestellt und am Manometer bzw. im Pumpendisplay überprüft. Vor der Probennahme wird das gesamte Anlagenvolumen fünfmal durchströmt, um Stationarität zu gewährleisten. Die Probennahme von etwa 20 mL Reaktionslösung erfolgt über den Dreiwegehahn. Die Proben werden bis zur Analyse unter Kühlung bei 2 °C aufbewahrt.

3.3. Analytische Methoden

Die Reaktorproben wurden mittels HPLC (*high pressure liquid chromatography*) und GC (*gas chromatography*) analysiert. Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Zugabe geringer Mengen der vermuteten Reinsubstanz zur Analyseprobe (sog. "Spiken"). Anhand der Chromatogramme vor und nach dem Spiken kann man erkennen, ob eines der Signale eine Intensitätszunahme erfährt. Entsteht hingegen ein neues Signal bei einer anderen Retentionszeit, ist der zugegebene Stoff nicht enthalten. Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, wurde das Verfahren auf unterschiedliche Systeme oder mit unterschiedlichen Detektoren (UV bzw. RI - *refractive index*) wiederholt. Zudem wurde bei Bedarf die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie (*nuclear magnetic resonance*) mit einbezogen. Für die quantitative Analytik wurden Proben bekannter Konzentration angesetzt und aus den Signalintensitäten im GC- bzw. HPLC-Spektrum Kalibriergeraden abgeleitet.

Zur Bestimmung der Kinetik sind die Konzentrationen unter Reaktionsbedingungen relevant, weswegen die dichtekorrigierte Konzentration c_{korr} gemäß Gl. 3.3-1 berechnet wird.

$$c_{korr}(i) = c_{STP}(i) \frac{\rho_{Wasser,Reaktor}}{\rho_{Wasser,STP}} \quad \text{Gleichung 3.3-1}$$

$c_{korr}(i)$: korrigierte Konzentration der Komponente i / mmol L^{-1}

$c_{STP}(i)$: Konzentration der Komponente i bei STP / mmol L^{-1}

Für alle kinetischen Bestimmungen wurde als Reaktormodell ein idealer Strömungsrohrreaktor angenommen. Inwieweit dies gerechtfertigt bzw. wie groß der Fehler zum realen Reaktor war, wird bei der Betrachtung der kinetischen Modellierung in den einzelnen Kapitel näher diskutiert.

Analytik der Valeronitril-Derivate

Die Proben aus den Valeronitril-Versuchen wurde mit unterschiedlichen Systemen analysiert.

Valeronitril wurde mit einem Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor quantitativ erfasst. Die wässrigen Reaktorproben wurden mit THF und einer Lösung von 1 % (g g^{-1}) 1-Hexanol in THF als interner Standard versetzt. Das Verhältnis von Probe : THF : Standard betrug 6 : 2 : 1. Das Verdünnen mit einem organischen Lösemittel ist notwendig, da das verwendete GC nicht über eine Vorverdampferkammer verfügt. Der hohe Wassergehalt führt bei einem herkömmlichen Probenaufgabesystem wegen der großen Verdampfungsenthalpie zur Abkühlung des Injektors und damit zur inhomogenen Verdampfung der Probe, was in einer schlechten Reproduzierbarkeit resultiert.

Analysebedingungen Shimadzu GC-17A

- Trennsäule: CW 20 M MN Fused Silica-Kapillare, $L = 19 \text{ m}$, $d_i = 0,32 \text{ mm}$, $d_f = 0,5 \text{ }\mu\text{m}$
- Trägergas: Stickstoff
- Splitverhältnis 100 : 1
- Detektortemperatur: 250 °C
- Temperaturprogramm Injektor: Start 140 °C, Heizrate 30 °C min^{-1} auf 220 °C, für 3 min halten
- Injektionsvolumen: 3 μL
- Interner Standard: 1-Hexanol
- Temperaturprogramm Ofen: Start 70 °C, Heizrate 15 °C min^{-1} auf 200 °C, 5,5 min halten

Die quantitative Analyse von Valerianamid und Valeriansäure erfolgte aus der unverdünnten Probe über zwei HPLC-Systeme mit unterschiedlichen Detektoren. Die weiteren Analysebedingungen sind im Folgenden aufgeführt.

Analysebedingungen HP 1090L

- Trennsäule: *ProntoSIL C18 ACE-EPS*, $L = 250$ mm, $d_i = 3$ mm, Korngröße = $3,0$ μm
- Säulentemperatur: 25 °C
- Eluent: $2,5$ mmol L^{-1} H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$ im Massenverhältnis 1:1
- Eluentendurchfluss: $0,5$ mL min^{-1}
- Injektionsvolumen: 5 μL
- UV-Detektor mit Filter bei $\lambda = 210$ nm

Analysebedingungen Knauer

- Entgaser Modell DG-1210, Firma *Uniflows-Degasys*
- Trennsäule: *ProntoSIL C18 ACE-EPS*, $L = 250$ mm, $d_i = 3$ mm, Korngröße = $3,0$ μm
- Säulentemperatur: 40 °C
- Eluent: $2,5$ mmol L^{-1} H_2SO_4 in $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitril}$ im Massenverhältnis 9:1
- Eluentenpumpe Modell K500, HPLC-Pumpe der Firma *Knauer* mit 10 mL Pumpenkopf
- Eluentendurchfluss: $0,5$ mL min^{-1}
- Injektionsvolumen: 5 μL
- Autosampler Modell Marathon, Firma *Spark*
- Brechungsindex-Detektor (RI): Differenzialrefraktometer der Firma *Knauer*, auf 40 °C temperiert

Die jeweiligen Retentionszeiten von Valeronitril, Valerianamid und Valeriansäure für die verschiedenen analytischen Systeme sind in Tab. 3.3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3.3-1: Retentionszeiten von Valeronitril, Valerianamid und Valeriansäure, gemessen auf unterschiedliche analytische Systeme.

Substanz	Gerät	Detektor	Retentionszeit / min
Valeronitril	GC-17A	FID	3,75
Valerianamid	HP 1090L	UV	3,70
Valeriansäure	HP 1090L	UV	4,70
Valerianamid	Knauer	RI	7,50
Valeriansäure	Knauer	RI	18,50

Analytik der Malonsäuredinitril-Derivate

Für die quantitative Analyse der Malonsäuredinitril-Experimente wurde die Knauer-Apparatur modifiziert und mit zwei Detektoren ausgestattet. Um die HPLC-Säule zu schützen, stellte man durch Zugabe von wässriger Schwefelsäure ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) einen pH-Wert = 2 ein. Zuvor wurde geprüft, dass diese Probenvorbereitung keinen Einfluss auf die Probenzusammensetzung hat.

Analysebedingungen

- Entgaser Modell DG-1210, Firma *Uniflows-Degasys*
- Trennsäule: *ION-300 Kationenaustauschersäule*, $L = 300 \text{ mm}$, $d_i = 7,8 \text{ mm}$, Korngröße = $8,0 \mu\text{m}$, Firma *Interaction Chromatography Inc.*
- Säulentemperatur: $40 \text{ }^\circ\text{C}$
- Eluent: $5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ in H_2O
- Eluentenpumpe Modell K500, HPLC-Pumpe der Firma *Knauer* mit 10 mL Pumpenkopf
- Eluentendurchfluss: $0,3 \text{ mL min}^{-1}$
- Injektionsvolumen: $5 \mu\text{L}$
- Autosampler Modell Marathon, Firma *Spark*
- Brechungsindex-Detektor (RI): Differenzialrefraktometer der Firma *Knauer*, auf $40 \text{ }^\circ\text{C}$ temperiert
- UV-Detektor mit Filter bei $\lambda = 210 \text{ nm}$

In der Tabelle 3.3-2 sind die jeweiligen Retentionszeiten von aufgelistet.

Tabelle 3.3-2: Retentionszeiten von Malonsäuredinitril, Cyanacetamid, Cyanessigsäure, Malondiamid, Malonsäure, Essigsäure und Acetonitril.

Substanz	Retentionszeit / min
Malonsäure	41,7
Cyanessigsäure	45,0
Essigsäure	48,4
Cyanacetamid	61,7
Malondiamid	66,0
Malonsäuredinitril	71,9
Acetonitril	74,2

Analytik der Isocyanat-Versuche

Alle Proben aus der Hydrolyse des Isocyanat-Produktionsrückstandes als auch der Modellsubstanzen wurden mit der HPLC analysiert. Da es sich hierbei ausschließlich um aromatische Verbindungen handelte, wurde ein empfindlicher UV-VIS-Diodenarraydetektor verwendet, der über das Absorptionsspektrum zusätzliche Hinweise zur Identifikation der Abbauprodukte liefern konnte.

Analysebedingungen

- Entgaser Modell ERC-3312, Firma *ERMA*
- Trennsäule: *Zorbax SB-C18*, $L = 250$ mm, $d_i = 4,6$ mm, Korngröße = $5,0$ μm , Firma *Agilent*
- Säulentemperatur: 50 °C
- Eluent: Methanol / $0,5$ % (g g^{-1}) KH_2PO_4 in H_2O , im Volumenverhältnis 6:4
- Eluentenpumpe Pump 125 Solvent, Firma *Beckman Coulter*
- Eluentendurchfluss: $0,8$ mL min^{-1}
- Injektionsvolumen: 2 μL
- Autosampler Injector 507e, Firma *Beckman Coulter*
- UV-VIS Detektor Dioden Array Detector 168, Firma *Beckman Coulter*.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Untersuchung der Valeronitril-Hydrolyse

Ziel der durchgeführten Arbeit war - neben der Bestätigung des in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus - die Optimierung der Reaktionsparameter. Es sollen möglichst hohe Selektivitäten und Ausbeute an Valerianamid und/oder Valeriansäure erreicht werden. Des Weiteren soll die Umsetzung in reinem SCW sowie die durch geringe Mengen an Schwefelsäure homogen katalysierte Reaktion die Vor- und Nachteile beider Prozesse beleuchten.

Die Umsetzung findet, wie in Abb. 4.1-1 veranschaulicht, in Form von zwei aufeinander folgenden reversiblen Wasseradditionen statt, dabei wird Valeronitril zu Valerianamid und anschließend zu Valeriansäure hydrolysiert.

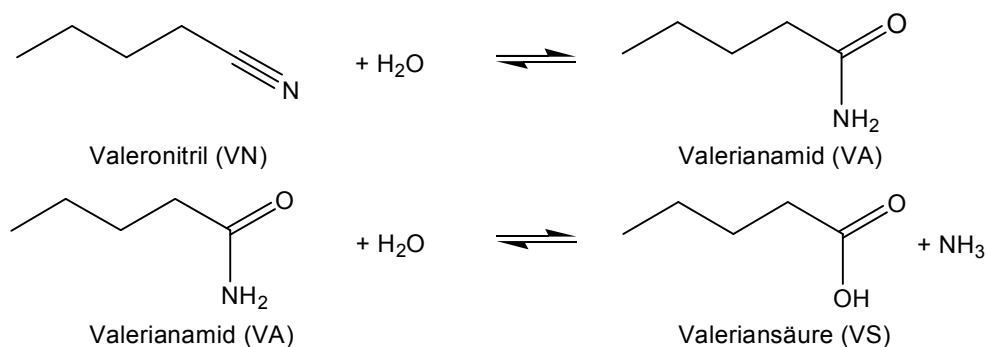


Abbildung 4.1–1: Schematische Darstellung der Hydrolyse von Valeronitril und Valerianamid.

Hierbei zeigt Valeronitril eine hohe Beständigkeit – die klassische Umsetzung erfolgt bei 100 °C innerhalb von Stunden in 70 %-iger Schwefelsäure, was hohe Mengen an Salzfracht, die bei der Isolierung der Valeriansäure anfallen, zur Folge hat. Die hohe Stabilität wurde von Versuchen in überkritischem Wasser untermauert. So fanden nennenswerte Umsätze in dem gewählten Verweilzeitfenster erst bei Temperaturen oberhalb 400 °C statt. Die hohe Temperatur birgt jedoch die Gefahr von Nebenreaktionen, beispielsweise kann die Ausbeute an Valeriansäure durch Decarboxylierung verringert werden (s. Abb. 4.1-2).

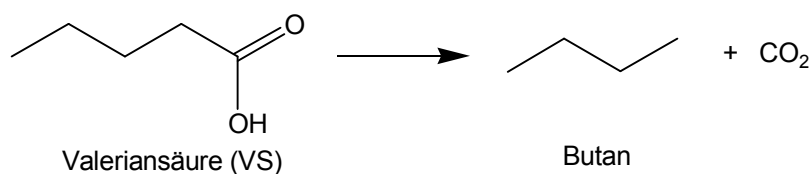


Abbildung 4.1–2: Darstellung der Decarboxylierung von Valeriansäure zu Butan.

Folglich besteht die Herausforderung des Projekts in der Definition geeigneter Reaktionsbedingungen, bei denen die Umsetzung der Valeriansäure noch keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbeute hat, jedoch über die vorgestellten Reaktionswege größere Mengen an Produkt zur Verfügung gestellt werden. Hierfür wurden alle drei Spezies bezüglich ihres Verhaltens in destilliertem Wasser beziehungsweise $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ im Temperaturbereich von $400\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einem Druck von 30 MPa als Funktion der Verweilzeit untersucht. Um die Resultate leicht nachvollziehbar zu vermitteln, wird als Erstes die Stabilität der Valeriansäure dargestellt, gefolgt von der Hydrolyse des Intermediats Valerianamid und schließlich die Umsetzung von Valeronitril.

4.1.1. Stabilitätsuntersuchung der Valeriansäure

Im untersuchten Parameterbereich zeigt die Valeriansäure eine hohe Stabilität. Signifikante Umsätze sind sowohl in überkritischem Wasser als auch in verdünnter Schwefelsäure erst oberhalb von $460 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten (s. Abb. 4.1-3). Bei dieser Temperatur zeigt der Einsatz der Schwefelsäure überraschenderweise kaum Wirkung, die Umsätze liegen in beiden Medien bei etwa 8% nach 53 s Verweilzeit. Bei höheren Temperaturen jedoch wird die Decarboxylierung durch den Einsatz der Schwefelsäure beschleunigt, was eine leichte Umsatzsteigerung von 22 auf 28% bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ und 53 s Verweilzeit zur Folge hat.

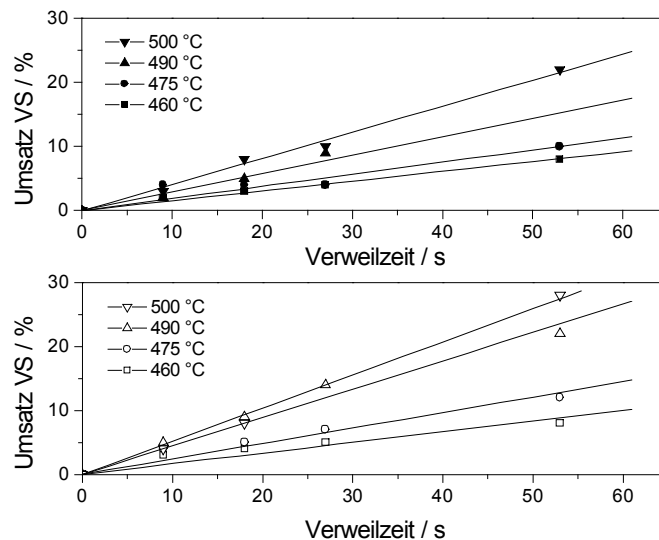


Abbildung 4.1-3: Temperatureinfluss auf den Umsatz von 8 g L^{-1} Valeriansäure bei 30 MPa in a) Wasser (obere Darstellung) und b) $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ (untere Darstellung).

Generell lässt die hohe thermische Stabilität der Valeriansäure sowie der geringe Einfluss der Schwefelsäure auf die Umsetzung auf gute Ausbeuten hoffen, da das Produkt durch die Decarboxylierung nicht abgebaut wird.

4.1.2. Hydrolyse von Valerianamid

Die Hydrolyse des Intermediats Valerianamid zeigt im Vergleich zur Valeriansäure eine deutlich ausgeprägtere Temperatursensitivität, wie Abb. 4.1-4 entnommen werden kann. So werden bereits bei 400 °C in reinem Wasser Umsätze über 50 % verbucht, bei 475 °C wird das Amid komplett verbraucht. Zudem wirkt sich die Schwefelsäure deutlich auf die Reaktion aus. Sie führt zu einer starken Beschleunigung der Hydrolyse und führt zu hohen Umsätzen (>80 %) bei Verweilzeiten unter 10 s.

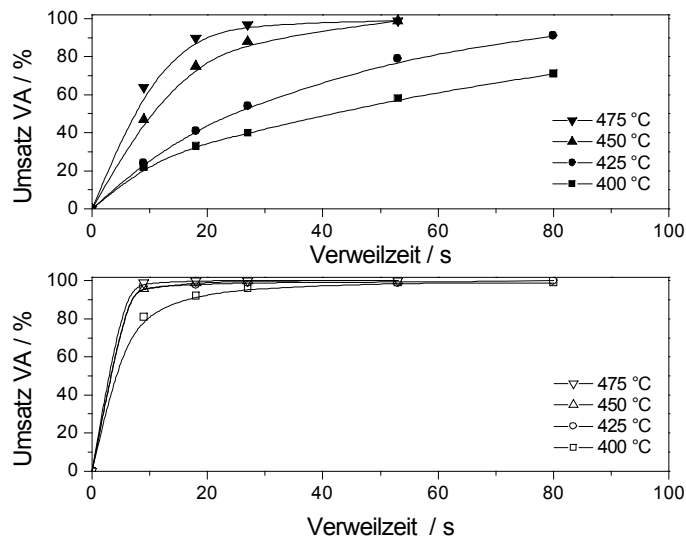


Abbildung 4.1-4: Temperatureinfluss auf den Umsatz von 3 g L⁻¹ Valerianamid bei 30 MPa in a) Wasser (obere Darstellung) und b) 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (untere Darstellung).

Die günstige Konfiguration der hohen Umsatzraten kombiniert mit der gegebenen Stabilität des erwünschten Produkts liefert im Falle einer hochselektiven Reaktion außerordentlich gute Ausbeuten. Bereits die Umsetzung des Valerianamids in Wasser verläuft zufriedenstellend und weist im betrachteten Temperatur- und Verweilzeitfenster durchgehend Selektivitäten größer 80 % auf. Die Auftragung als Selektivitäts-Umsatz-Diagramm in Abb. 4.1-5 (First-rank-Delplot) bestätigt zudem, dass Valeriansäure als direktes Produkt der Valerianamid-Hydrolyse entsteht [Bho-1990].

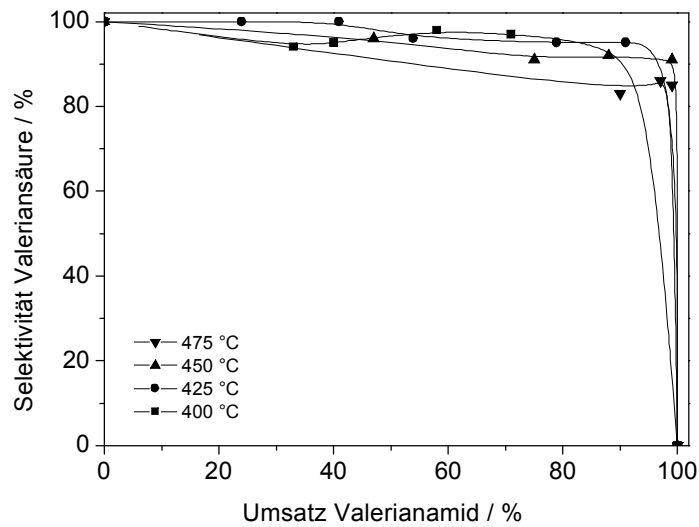


Abbildung 4.1-5: Darstellung der Selektivität bezüglich Valeriansäure in Abhängigkeit des Umsatzes der Valerianamid-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa in Wasser.

Werden hingegen die in Abb. 4.1-6 dargestellten Ausbeuten in verdünnter Schwefelsäure in Betracht gezogen, erkennt man, dass der Katalysatoreinsatz eine deutliche Erhöhung dieser sowie eine Verschiebung zu kürzeren Verweilzeiten nach sich zieht. Bei längeren Verweilzeiten macht sich die Decarboxylierung der Valeriansäure bemerkbar und die Werte sinken leicht, bei 475 °C sogar deutlich.

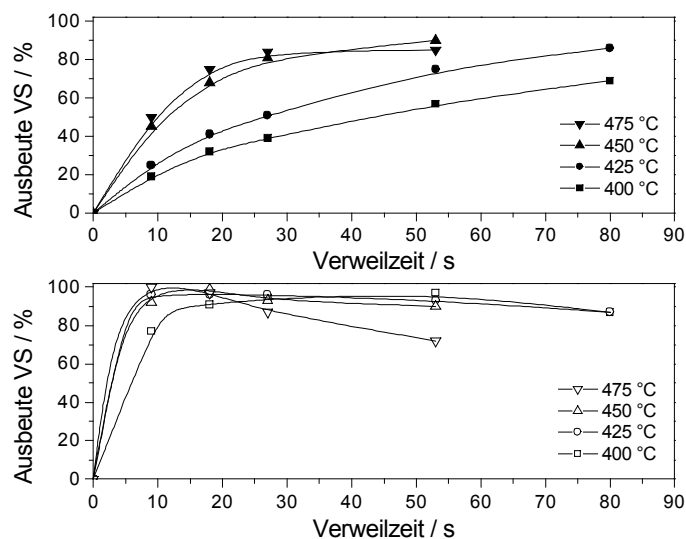


Abb. 4.1-6: Valeriansäure-Ausbeuten aus der Valerianamid-Hydrolyse bei unterschiedlichen Temperaturen und 30 MPa in a) Wasser (obere Darstellung) und b) 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (untere Darstellung).

Abschließend wird darauf hingewiesen, dass für die recht hohen Temperaturen außergewöhnlich hohe Selektivitäten und Ausbeuten erzielt wurden. Dies würde den Einsatz geringer Mengen an Schwefelsäure rechtfertigen, wenn auch Nachteile zu nennen sind. So wirken Sulfat-Anionen oxidierend und führen vor allem unter nahkritischen Bedingungen zu starker Korrosion; in der vorgestellten Anlage werden besonders die Vorheizung beziehungsweise der dem Reaktor nachgeschaltete Wärmetauscher beansprucht [Kri-2004].

4.1.3. Hydrolyse von Valeronitril

Im letzten Schritt wurde die Umsetzung des Valeronitrils betrachtet. Hierbei wird eine leichte Beschleunigung der Reaktion im Bereich niedriger Temperaturen und kurzer Verweilzeiten verzeichnet (s. Abb. 4.1-7), der Einfluss der Schwefelsäure ist jedoch gering verglichen mit dem Effekt, der bei der Hydrolyse des Valerianamids zu beobachten ist. Dadurch wird die Umsetzung des Valeronitrils in Schwefelsäure zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydrolyse.

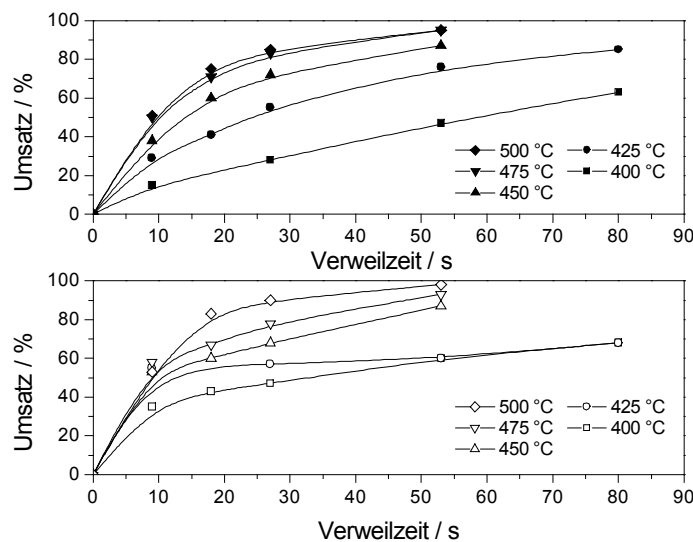


Abbildung 4.1-7: Temperatureinfluss auf den Umsatz von 6 g L⁻¹ Valeronitril bei 30 MPa in a) Wasser (obere Darstellung) und b) 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (untere Darstellung).

Die in Abb. 4.1-8 illustrierten Verläufe der Selektivitäten bezüglich Valerianamid und Valeriansäure, aufgetragen gegen den Umsatz an Valeronitril in Wasser, bestätigen weiterhin das angenommene Reaktionsnetz. So lässt sich Valerianamid anhand der sinkenden Selektivitäten bei längeren Verweilzeiten und höheren Temperaturen als das direkte Folgeprodukt der Valeronitril-Hydrolyse identifizieren. Betrachtet man die Valeriansäure, so wird eine umgekehrte Wirkung der Temperatur und Verweilzeit verzeichnet, bis die Selektivität durch die Folgereaktion zu Butan bei höheren Temperaturen geschmälert wird. Dennoch werden

beachtliche Selektivitäten >90 % beobachtet, die relativ selten im überkritischen Bereich aufgrund der hohen Temperaturen erreicht werden.

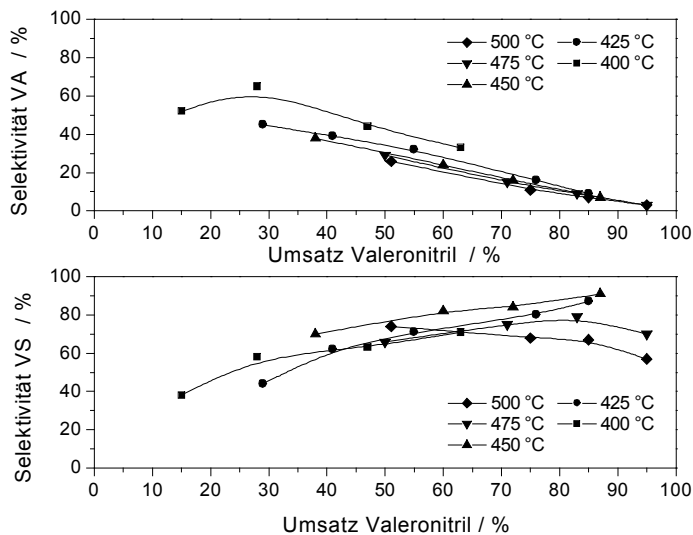


Abbildung 4.1-8: Darstellung der Selektivität bezüglich a) Valerianamid (obere Darstellung) sowie b) Valeriansäure (untere Darstellung) in Abhängigkeit des Umsatzes der Valeronitril-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa in Wasser.

Die Darstellung der Umsetzung des Valeronitrils in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ verdeutlicht die bereits vorgestellte schnelle Umsetzung des Amids, was sich auf die Selektivitäten auswirkt (siehe Abb. 4.1-9).

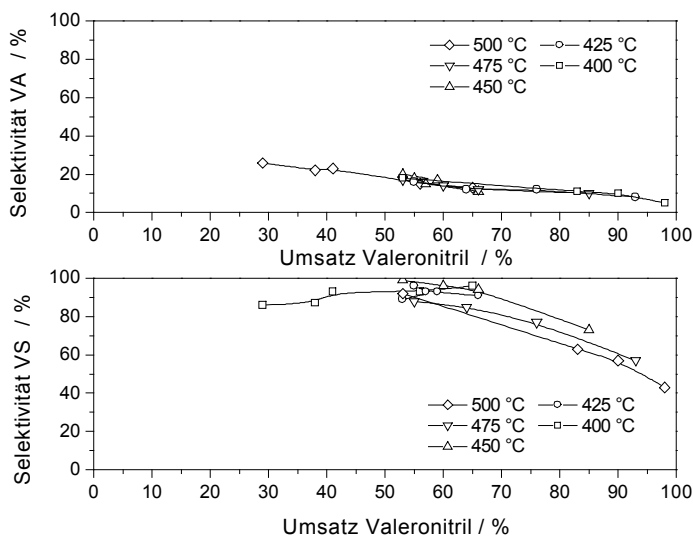


Abbildung 4.1-9: Darstellung der Selektivität bezüglich a) Valerianamid (obere Darstellung) sowie b) Valeriansäure (untere Darstellung) in Abhängigkeit des Umsatzes der Valeronitril-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Der Einfluss der Schwefelsäure auf die Decarboxylierung zeigt sich bereits bei mittleren Umsatzraten, der beschleunigte Abbau bewirkt eine Abnahme der Selektivität, die im Gegensatz zu den Versuchen in Wasser im unteren Bereich der gemessenen Temperaturen einsetzt.

Es werden höhere Selektivitäten bezüglich Valeriansäure erzielt (annähernd 100 %), jedoch bei geringeren Umsatzraten. Dadurch bleiben die Ausbeuten in verdünnter Schwefelsäure hinter denen in reinem überkritischem Wasser zurück, wie in Abb. 4.1-10 illustriert. Bei 450 °C und 53 s Verweilzeit werden Valeriansäure-Ausbeuten von 80 % in Wasser und von 59 % in verdünnter Schwefelsäure verzeichnet.

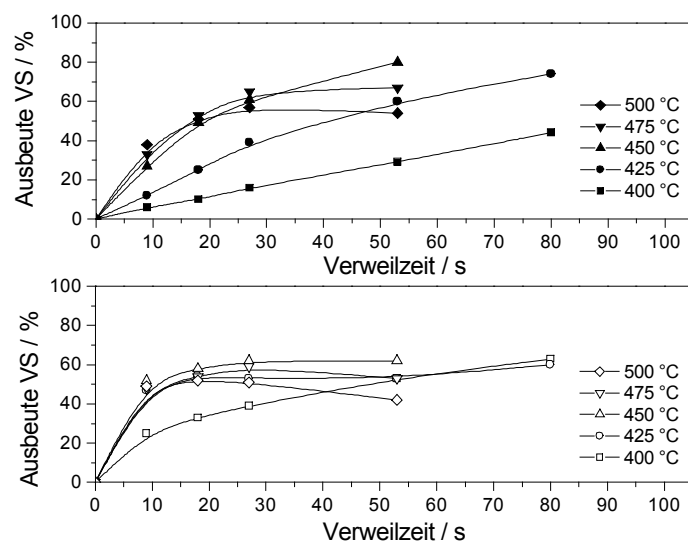


Abbildung 4.1-10: Valeriansäure-Ausbeuten aus der Valeronitril-Hydrolyse bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa in a) Wasser (obere Darstellung) und b) 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄ (untere Darstellung).

Die Versuche bestätigen das in der Literatur vorgestellte Reaktionsnetz und weisen gute Selektivitäten und Ausbeuten bezüglich Valerianamid und Valeriansäure auf.

Das nachfolgende Kapitel präsentiert die kinetische Auswertung der hier dargestellten Ergebnisse.

4.1.4. Experimentelle Kinetik

Für die Ermittlung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors nach *Arrhenius* wurde für die Hydrolysereaktion eine pseudo-erste Ordnung, für die Decarboxylierung eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Die Validität dieser Annahme ist im vorherigen Kapitel bereits diskutiert worden. Die hohen *TRC*-Werte (*total recovered carbon*), die meist höher als 90 % liegen, deuten darauf hin, dass das vorgestellte Reaktionsnetz den tatsächlich ablaufenden Prozess gut

wiedergibt. Erst bei höheren Temperaturen verschlechtern sich die Werte. Dies liegt vor allem darin begründet, dass die Abbauprodukte der Valeriansäure nicht erfasst werden; die Decarboxylierung verringert somit den *TRC*-Wert. Die geringen Mengen an nicht erfassten Reaktionsspezies lassen somit einen globalen kinetischen Ansatz zu, ohne die Aktivierungsenergien der vorgestellten Reaktionsschritte allzu sehr zu verfälschen. Als Beispiel wird nachfolgend (Abb. 4.1-11) die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten über die Auftragung der natürlichen Logarithmen der verweilzeitabhängigen Konzentration für die Valeronitril-Hydrolyse in Wasser dargestellt:

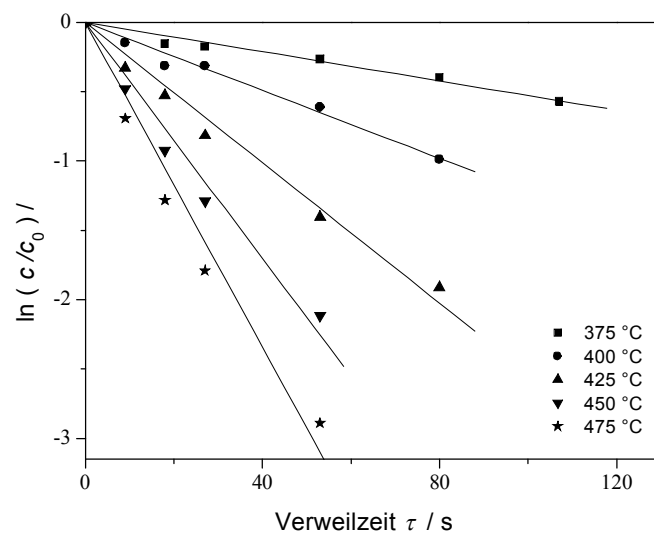


Abbildung 4.1-11: Logarithmische Auftragung der Valeronitril-Konzentration gegen die Verweilzeit für verschiedene Temperaturen in Wasser bei $p = 30 \text{ MPa}$ zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k .

Die in Abb. 4.1-11 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abhängigkeit der Temperatur in Tabelle 4.1-1 aufgeführt.

Tabelle 4.1-1: Aus Abbildung 4.1-11 ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche Temperaturen bei $p = 30 \text{ MPa}$ und 6 g L^{-1} Valeronitril in Wasser.

Temperatur $T / \text{°C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
375	0,53	0,974
400	1,23	0,981
425	2,53	0,981
450	4,26	0,972
475	5,85	0,965

Vergleicht man die Resultate aus Tab. 4.1-1 mit der katalysierten Umsetzung (Tab. 4.1-2), lässt sich die experimentell beobachtete leichte Beschleunigung der Reaktion quantifizieren.

Tabelle 4.1-2: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der Valeronitril-Hydrolyse ($c_0 = 6 \text{ g L}^{-1}$) in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $p = 30 \text{ MPa}$.

Temperatur $T / \text{°C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
375	0,61	0,909
400	1,33	0,929
425	3,44	0,932
450	4,57	0,981
475	7,18	0,986

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wird nach *Arrhenius* durch Auftragung der natürlichen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Temperatur bestimmt (s. Abb. 4.1-12); aus der Steigung lässt sich die Aktivierungsenergie E_A , aus dem Achsenabschnitt der Stoßfaktor A der Reaktion ermitteln. Die Ergebnisse werden im späteren Verlauf der Arbeit den Daten aus den modellierten Verläufen gegenübergestellt.

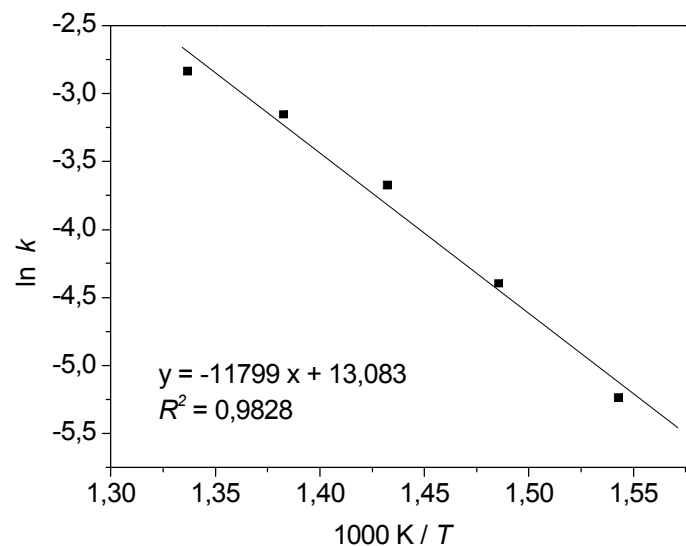


Abbildung 4.1-12: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A sowie des Stoßfaktors A der Hydrolyse von Valeronitril in Wasser durch Auftragung von $\ln k$ gegen T^{-1} .

Nach der dargestellten Vorgehensweise wurden alle Reaktionsschritte sowohl für die im Wasser, als auch für die katalysierte Umsetzung ausgewertet. Die Ergebnisse werden in nachfolgenden Tabellen dargestellt:

Wie bereits im Kap. 4.1.2 gezeigt, verläuft die Hydrolyse des Valerianamids deutlich schneller als die Abreaktion der Valeriansäure. Zudem beschleunigt der Schwefelsäure-Zusatz die Hydrolyse, die Ergebnisse liegen hierbei um eine Größenordnung höher als bei den nicht katalysierten Versuchen, wie man Tab. 4.1-3 (Reaktion in Wasser) und Tab. 4.1-4 (Reaktion in Säure) entnehmen kann.

Tabelle 4.1-3: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Valerianamid-Abbaus in Wasser bei $p = 30 \text{ MPa}$ ($c_0 = 3 \text{ g L}^{-1}$).

Temperatur $T / \text{ }^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
400	1,40	0,989
425	2,66	0,999
450	7,20	0,999
475	9,63	0,958

Tabelle 5.1-4: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Valerianamid-Abbaus in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $p = 30 \text{ MPa}$ ($c_0 = 3 \text{ g L}^{-1}$).

Temperatur $T / \text{ }^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-1} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
400	0,920	0,946
425	1,23	0,934
450	2,49	0,938
475	4,44	0,999

Der Abbau der Valeriansäure durch Decarboxylierung setzt höhere Temperaturen voraus, wie bereits im vorangehenden Kapitel beschrieben. Zudem liegen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten eine bis zwei Größenordnungen unterhalb der vorgestellten Werte der Valeronitril- bzw. Valerianamid-Hydrolyse. Die ermittelten experimentellen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.1-5 und 4.1-6 dargelegt.

Tabelle 4.1-5: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Valeriansäure-Abbaus in Wasser bei $p = 30 \text{ MPa}$ ($c_0 = 8 \text{ g L}^{-1}$).

Temperatur $T / \text{ }^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
460	1,36	0,979
475	1,72	0,921
490	3,73	0,975
500	4,05	0,995

Tabelle 5.1-6: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten des Valeriansäure-Abbaus in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $p = 30 \text{ MPa}$ ($c_0 = 8 \text{ g L}^{-1}$).

Temperatur $T / \text{ }^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
460	1,54	0,968
475	2,28	0,977
490	4,41	0,993
500	5,40	0,993

4.1.5. Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors

Eine Gegenüberstellung der aus den experimentellen Daten ermittelten kinetischen Parameter mit den modellierten Werten bedarf einer eingehenden Diskussion des hydrodynamischen Reaktorverhaltens, welches einen Einfluss auf die vorgestellten Umsatzraten ausübt. Die Untersuchung soll die Auswahl des verwendeten Reaktormodells für die Modellierung erläutern; die Resultate der kinetischen Modellierung werden im Kap. 4.1.6 präsentiert.

Die Auswahl des Reaktors kann einen signifikanten Einfluss auf das Selektivitäts-Umsatz-Verhalten einer Reaktion ausüben. Entscheidend hierbei ist neben der Temperaturführung das hydrodynamische Verhalten, welches die Zeit bestimmt, die den Reaktionspartnern für die Reaktion zur Verfügung steht. Hierbei unterscheidet man idealisiert betrachtend zwei Grenzfälle – die Pfropfenströmung im Rohrreaktor sowie den kontinuierlichen Rührkessel mit vollständiger Rückvermischung [Vog-2002]. Beide Idealreaktoren stellen definitionsgemäß Extreme des Mischungsverhaltens dar, jeder reale Reaktor kann bezüglich der Vermischung zwischen dem idealen Strömungrohr, auf welches näher eingegangen werden soll, und dem idealen kontinuierlichen Rührkessel eingeordnet werden [Fit-1995]. Die realen Verhältnisse in einem Strömungrohrreaktor werden experimentell bestimmt oder simuliert; die Abweichung vom idealen Strömungrohr kann mithilfe eines axialen Dispersionskoeffizienten (Dispersionsmodell)

oder durch eine Approximation in Form einer Kaskade idealer Rührkessel (Zellenmodell) ausgedrückt werden.

Für ein gerades zylindrisches Rohr wird eine laminare Strömung für Reynoldszahlen < 2300 angenommen; bei Reynoldszahlen zwischen 2300-10000 erwartet man eine turbulente Strömung, bei höheren Werten tritt die Pfropfenströmung ein. Die Reynoldszahl wird nach folgender Formel berechnet:

$$Re = u \cdot d_i / \nu_F \quad \text{mit} \quad \nu_F = \eta / \rho \quad \text{Gleichung 4.1-1}$$

u : über den Querschnitt gemittelte Geschwindigkeit / m s^{-1}

d_i : Rohrinne Durchmesser / m

ν_F : kinematische Viskosität des Fluids / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

η : dynamische Viskosität / Pa s

ρ : spezifische Dichte des Fluids / kg m^{-3}

Der für die Nitrilhydrolyse verwendete Strömungsrohrreaktor besitzt ein Innendurchmesser von 1,5 mm, die Fluidgeschwindigkeit errechnet sich aus dem Quotienten des Volumenstroms unter Reaktionsbedingungen und dem Querschnitt des Reaktorrohrs. Die kinematische Viskosität eines Fluids verändert sich in Abhängigkeit von Temperatur und Druck, sie kann im Falle von Wasser den Wasserdampf Tafeln entnommen werden [Haa-1988]. Dabei nimmt die Viskosität bei einem gleich bleibenden Druck von 30 MPa bis etwa 450 °C ab, was dem Verhalten einer Flüssigkeit entspricht, um danach mit der Temperatur anzusteigen, wie man es von Gasen allgemein erwartet (s. Tab. 4.1-7).

Tabelle 4.1-7: Fluidparameter zur Berechnung der Reynoldszahlen bei 30 MPa [Haa-1988].

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dichte $\rho / \text{kg m}^{-3}$	kin. Viskosität $\nu / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
25	1010,2	$8,91 \cdot 10^{-3}$
375	558,0	$1,16 \cdot 10^{-3}$
450	148,3	$2,08 \cdot 10^{-3}$
500	115,1	$2,76 \cdot 10^{-3}$

Die in der Versuchsanlage eingebaute HPLC-Pumpe liefert Volumenströme bis 10 mL min^{-1} unter Standardbedingungen. Die hydrodynamische Verweilzeit wird aus dem Quotient des

Volumenstroms bei den Versuchsbedingungen und dem Reaktorvolumen von 2,83 cm³ gebildet. Tab. 4.1-8 stellt für den Temperaturbereich von 375-450 °C und 30 MPa die ermittelten Reynoldszahlen bei unterschiedlichen Volumenströmen dar.

Tabelle 4.1-8: Reynoldszahlen und hydrodynamische Verweilzeiten im Strömungsrohrreaktor bei 30 MPa. Die grau unterlegten hydrodynamischen Verweilzeiten und dazugehörigen Reynoldszahlen dienen der Illustration und wurden nicht im Experiment verwendet.

V_{STP} / mL min ⁻¹	$Re_{375^\circ C}$ / -	$Re_{450^\circ C}$ / -	$Re_{500^\circ C}$ / -	$\tau_{375^\circ C}$ / s	$\tau_{450^\circ C}$ / s	$\tau_{500^\circ C}$ / s
0,5	109	229	223	189	50	39
1	219	459	445	95	25	20
2	437	917	891	47	13	10
4	874	1835	1781	24	6	5
6	1311	2752	2672	16	4	3
8	1748	3669	3563	12	3	2
10	2186	4586	4453	9	3	2

Bei Verweilzeiten unter 9 s wurden keine Daten erhoben, da man davon ausgeht dass ein unzureichender Wärmeaustausch zwischen Reaktorwand und Fluid bei diesen Bedingungen besteht, die errechneten Reynoldszahlen sind in der Tabelle grau unterlegt. Als Teil seiner Dissertation diskutierte *Ott* den Wärmeaustausch eines ähnlichen Reaktors anhand von Simulationen und verdeutlichte, dass bei kurzen Verweilzeiten die Gefahr bestehe angestrebte Temperaturen im Reaktor nicht schnell genug zu erreichen, was zu einer Diskrepanz zwischen der angenommenen und tatsächlichen Verweilzeit bei der gewünschten Temperatur führe [Ott-2005].

Es kann der Tabelle 4.1-8 entnommen werden, dass im gesamten angestrebten Temperatur- und Verweilzeitbereich Reynoldszahlen kleiner 2300 berechnet worden sind und somit ein laminares Strömungsprofil im Reaktor vorliegt. Turbulente Strömung wird erst im überkritischen Bereich bei Verweilzeiten unter vier Sekunden beobachtet.

Verwendetes Reaktormodell

Die errechneten hydrodynamischen Verhältnisse lassen eine gewisse Abweichung vom Verhalten eines idealen Strömungsrohrreaktors erwarten, was vor allem durch die laminare Strömung und somit das unterschiedliche Verweilzeitverhalten von Teilchen, die sich entlang verschiedener Stromlinien bewegen, verursacht wird [Vog-2002]. Diese Diskrepanz soll im Rahmen dieses Kapitels diskutiert werden.

Mit Hilfe der Massenbilanz des kontinuierlichen Strömungsrohrreaktors mit Dispersion (Gl. 4.1-2) lässt sich sowohl der ideale Strömungsrohrreaktor (PFR), als auch das Dispersionsmodell für den eindimensionalen Fall diskutieren [Jak-1991].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j r_j \nu_{ij} \quad \text{Gleichung 4.1-2}$$

mit:

c_i : Konzentration der Komponente i / mmol L⁻¹

u : Strömungsgeschwindigkeit / m s⁻¹

x : Ortskoordinate in x-Richtung von 0 bis L / m

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient / m² s⁻¹

r_j : Reaktionsgeschwindigkeit der j -ten Reaktion / mmol L⁻¹ s⁻¹

ν_{ij} : stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der j -ten Reaktion / –

Für den Grenzfall des idealen Strömungsrohrreaktors gilt bei Stationarität $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ und es tritt aufgrund der Pfropfenströmung keine Rückvermischung auf, also $D_{ax} = 0$.

Betrachtet man eine Reaktion erster Ordnung bzgl. A, so vereinfacht sich Gl. 4.1-2 zu:

$$0 = -u \frac{\partial c_A}{\partial x} - k \cdot c_A \quad \text{Gleichung 4.1-3}$$

mit:

c_A : Konzentration der Komponente A / mmol L⁻¹

k : Geschwindigkeitskonstante / s⁻¹

Die hydrodynamische Verweilzeit τ ergibt sich als Quotient aus Reaktorlänge und Strömungsgeschwindigkeit:

$$\tau = \frac{L}{u} \quad \text{Gleichung 4.1-4}$$

mit:

τ : (hydrodynamische) Verweilzeit / s

L : Reaktorlänge / m

u : Strömungsgeschwindigkeit / m s⁻¹

Das führt für den PFR über Gleichung 4.1-3 zu folgender Funktion:

$$c_A(\tau) = c_{A,0} \cdot \exp(-k\tau) \quad \text{Gleichung 4.1-5}$$

Wird nun ausgehend vom idealen Strömungsrohrreaktor mit Pfropfenströmung und idealer Vermischung im Rohrquerschnitt ein diffusiver Term (D_{ax}) in axialer Richtung eingeführt, erhält man das Dispersionsmodell [Bae-2006]. Der axiale Diffusionskoeffizient kann über die Bodensteinzahl (Bo) berechnet werden:

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gleichung 4.1-6}$$

mit:

Bo : Bodensteinzahl / -

L : Reaktorlänge / m

u : Strömungsgeschwindigkeit / m s^{-1}

D_{ax} : axialer Dispersionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Das Verweilzeitverhalten und die Bodensteinzahl eines ähnlichen Strömungsrohrreaktors wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten ermittelt [Bic-2005]. Dabei wurde das Verweilzeitverhalten bei 25 °C und 0,1 MPa experimentell bestimmt und zusätzlich eine Stoß- bzw. Verdrängungsmarkierung unter Reaktionsbedingungen von 260 °C bzw. 400 °C und 25 MPa simuliert. Bei 400 °C ergibt sich ein mittlerer Wert der Bodensteinzahl von 30.

Eine zweite Möglichkeit, die Verweilzeit realer Systeme abzubilden, stellt das Zellenmodell dar. Dabei wird das Gesamtvolumen in gleiche vollständig gemischte Zellen eingeteilt. Das Verweilzeitverhalten dieser Rührkesselkaskade nähert sich immer mehr dem eines idealen Strömungsrohres an und wird mit diesem identisch, wenn die Anzahl der Rührkessel gegen unendlich geht [Bae-2006]. Setzt man Dispersion- und Zellenmodell in Zusammenhang, ergibt sich ein Verhältnis der Bodensteinzahl zu der Anzahl der Rührkessel von 2. Hieraus resultiert, dass der verwendete Reaktor durch eine Kaskade mit 15 Rührkesseln approximiert werden kann.

Um die Abweichung der experimentellen Umsätze von den idealen beziehungsweise real simulierten näher zu überprüfen, wurden die ermittelten Daten von Valeronitril (Abb. 4.1-13), Valerianamid (Abb. 4.1-14) und Valeriansäure (Abb. 4.1-15) mit theoretisch berechneten Umsätzen des idealen Strömungsrohres (Gl. 4.1-7) und einer Reaktorkaskade mit 15 Rührkesseln (Gl. 4.1-8) verglichen.

Umsatz im Strömungsrohrreaktor :

$$1 - \exp(-k\tau)$$

Gleichung 4.1-7

mit:

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}

τ : (hydrodynamische) Verweilzeit / s

Umsatz in der Rührkesselkaskade:

$$1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{k\tau}{n}\right)^n}$$

Gleichung 4.1-8

mit:

k : Geschwindigkeitskonstante / s^{-1}

τ : (hydrodynamische) Verweilzeit / s

n : Anzahl der Rührkessel

Für die vergleichenden Berechnungen der beiden Reaktormodelle wurden die bei der kinetischen Modellierung der jeweiligen Datensätze (unter Annahme eines idealen Strömungsrohrreaktors) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten verwendet (siehe Kap. 4.1.6). Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt.

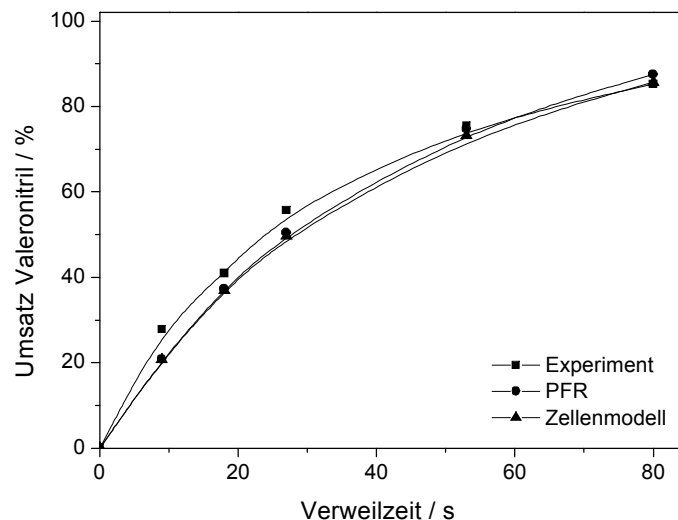


Abbildung 4.1-13: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade der Hydrolyse von Valeronitril bei 425 °C und 30 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Strömungsrohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit 15 Rührkesseln.

Aus der Auswertung wird eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 3,8 % und eine Abweichung zur fünfzehnstufigen Reaktorkaskade von 4,0 % bestimmt.

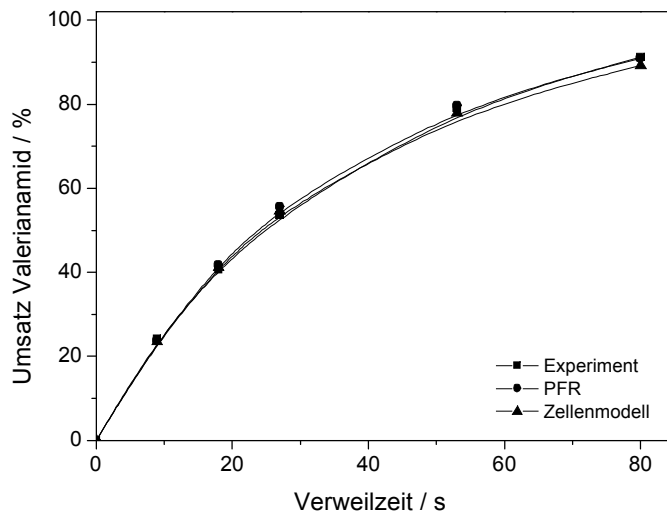


Abbildung 4.1-14: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade der Hydrolyse von Valerianamid bei 425 °C und 30 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Strömungsrohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit 15 Rührkesseln.

Die Resultate für Valerianamid liegen mit einer durchschnittlichen Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 0,8 % und einer Abweichung zur fünfzehnstufigen Reaktorkaskade von 1,0 % eng zusammen.

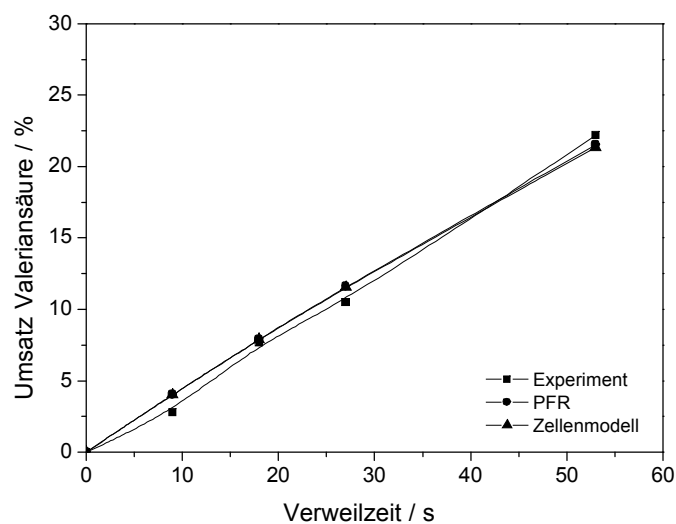


Abbildung 4.1-15: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Valeriansäure bei 500 °C und 30 MPa mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Strömungsrohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit 15 Rührkesseln.

Ähnliche Werte werden bei Betrachtung der Valeriansäure ermittelt, die durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr als auch zur fünfzehnstufigen Reaktorkaskade beträgt 0,8 %.

Durch Mittelwertbildung über alle drei Versuchsreihen ergibt sich eine Abweichung von ca. 2 % der experimentell bestimmten Werte zum idealen Strömungsrohr. Die Verläufe werden durch die fünfzehnstufige Reaktorkaskade nicht besser dargestellt, die gemittelte Abweichung beträgt ebenfalls 2 %. Vermutlich wird die Abweichung nicht durch das reale Reaktorverhalten, sondern durch analytische Schwankungen bedingt. Die Vernachlässigung des realen Reaktorverhaltens bewirkt demnach lediglich einen geringen Fehler in den angepassten mathematischen Modellen. Die in Kapitel 4.1.6 vorgestellten Ergebnisse nutzen zur kinetischen Modellierung das ideale Strömungsrohr als Reaktormodell.

4.1.6. Modellierung des Reaktionsnetzes der Umsetzung von Valeronitril

Die experimentellen Ergebnisse wurden mit Hilfe der Software *Presto-Kinetics*[®] modelliert und die erhaltenen Werte mit den zuvor ermittelten verglichen. Das kommerzielle Programm wurde speziell für kinetische Modellierungen entwickelt und verfügt sowohl über Algorithmen zur Lösung partieller Differentialgleichungen (PDE), als auch über einen Parameterschätzer für die Anpassung der modellierten an den vorgegebenen Verläufen.

Dabei wurden unterschiedliche Modelle aufgestellt und auf ihre Eignung, die experimentellen Daten wiederzugeben, mithilfe der Summe der kleinsten Fehlerquadrate (FQS) überprüft. Die im Versuch bestimmten Ergebnisse wurden hierfür auf die tatsächlich unter den Reaktionsbedingungen vorherrschenden Konzentrationen mit Hilfe der untenstehenden Formel berechnet:

$$c_{\text{exp}} = \frac{c_{STP} \cdot \rho_{\text{exp}}}{\rho_{STP}} \quad \text{Gleichung 4.1-9}$$

mit:

c_{exp} : Konzentration unter Versuchsbedingungen / mol L⁻¹

c_{STP} : Konzentration unter Standardbedingungen / mol L⁻¹

ρ_{exp} : Dichte unter Versuchsbedingungen / kg m⁻³

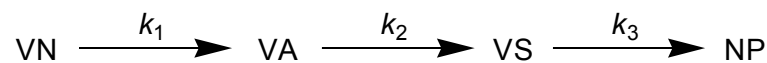
ρ_{STP} : Dichte unter Standardbedingungen / kg m⁻³

Die Modelldiskriminierung bedient sich unterschiedlich komplexer Simulationen, beginnend mit einer einfachen Folgereaktion ohne Valeriansäureabbau bis hin zu der in der Literatur diskutierten Gleichgewichten zwischen dem Intermediat Valerianamid und Valeronitril beziehungsweise der Valeriansäure. Im Folgenden werden die vier untersuchten Modelle vorgestellt.

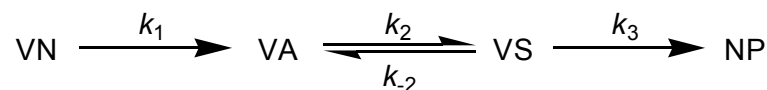
- **Modell 1** entspricht der erwähnten irreversiblen Folgereaktion von Valeronitril (VN) über Valerianamid (VA) zu Valeriansäure (VS) ohne der Valeriansäure die Möglichkeit zum beobachteten Abbau zu eröffnen. Dieses Modell eignet sich dazu, im Bereich niedriger Temperaturen, bei denen der Säureabbau eine untergeordnete Rolle spielt, eine korrekte Abschätzung über den Verlauf der Reaktion zu liefern.



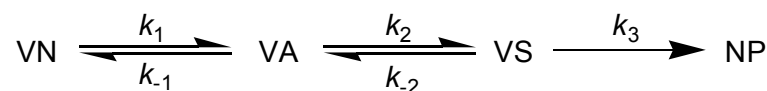
- **Modell 2** lässt die Abreaktion der Valeriansäure zu Nebenprodukten (NP) zu und kann dadurch auch bei höheren Temperaturen eine gute Anpassung der Kurvenverläufe an den experimentellen Werten erlangen.



- **Modell 3** führt das aus der Literatur bekannte Gleichgewicht zwischen Valerianamid und Valeriansäure [Izz-1997] ein.



- **Modell 4** wird ebenfalls in der Literatur diskutiert [Krä-1999] und stellt durch das zusätzliche Gleichgewicht zwischen Valeronitril und Valerianamid ein komplexes System auf, welches in der Lage ist, sehr flexibel auf die unterschiedlichen experimentellen Verläufe zu reagieren und diese wiederzugeben.



Nachfolgend werden exemplarisch die modellierten Verläufe für die Umsetzung des Valeronitrils in Wasser bei 450 °C (Abb. 4.1-16) und in 10 mmol L⁻¹ Schwefelsäure bei 375 °C (Abb. 4.1-17) vorgestellt und diskutiert.

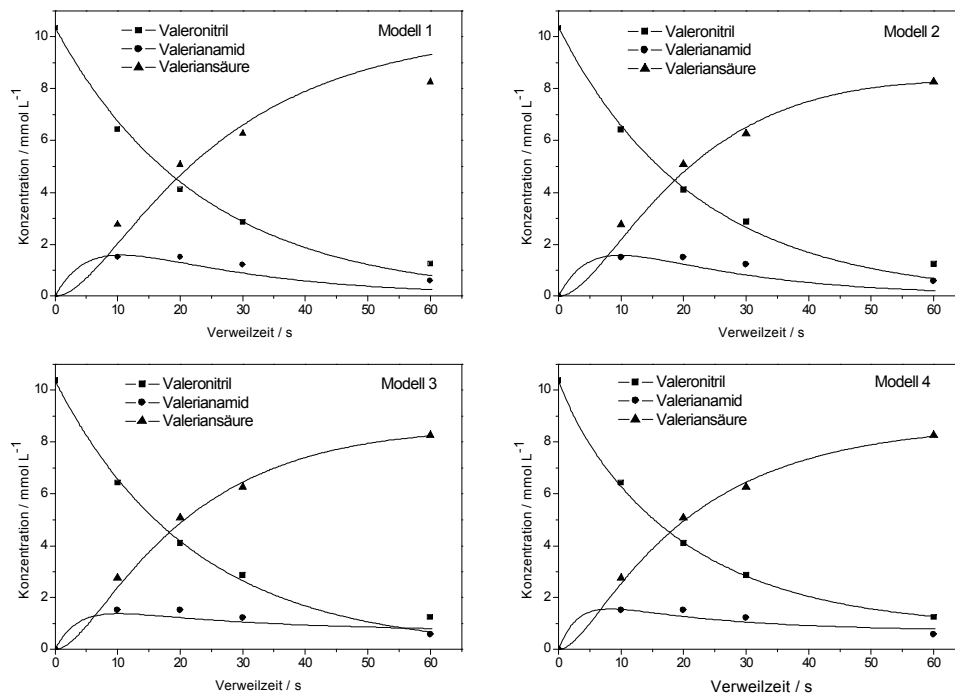


Abbildung 4.1-16: Modelldiskriminierung anhand der Hydrolyse von Valeronitril in Wasser bei 450 °C.

Modell 1 zeigt bereits eine gute Wiedergabe des Valeronitril-Verlaufs, bei langen Verweilzeiten gibt es sowohl beim Intermediat Valerianamid, als auch bei der Valeriansäure Abweichungen. Dies wird durch Modell 2 für die Valeriansäure behoben, hier ist bereits eine recht gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Daten festzustellen. Die Verläufe des Nitrils und des Amids werden durch die Einführung der Abbaureaktion jedoch nicht beeinflusst. Hingegen verbessert die Implementierung der Gleichgewichtsreaktion zwischen Valerianamid und –säure im Modell 3 den Verlauf des Amids im Bereich längerer Verweilzeiten deutlich und schließlich führt die Erweiterung um das Gleichgewicht zwischen Nitril und Amid im Rahmen des Modells 4 zu einer entsprechend guten Wiedergabe der Valeronitril-Kurve bei langen Verweilzeiten. Letztenendes wird aber bereits mit der doppelten Folgereaktion im Modell 2 eine befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt.

Betrachtet man die Ergebnisse in verdünnter Schwefelsäure, machen sich deutliche Unterschiede in dem Potential der Modelle bemerkbar, die experimentellen Verläufe abzubilden (Abb. 4.1-18).

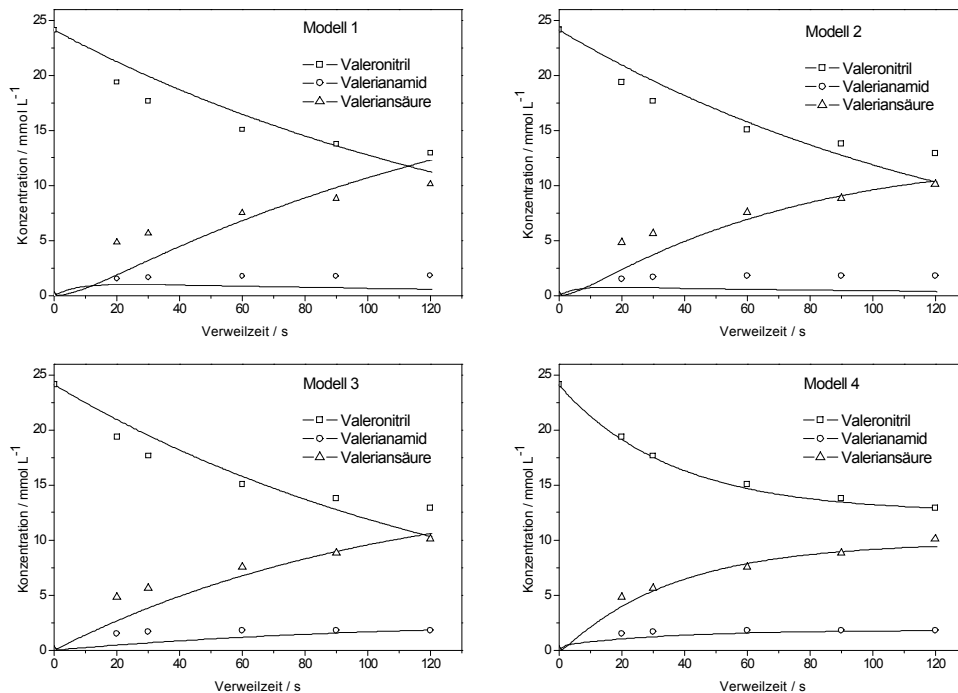


Abbildung 4.1-17: Modelldiskriminierung anhand der Hydrolyse von Valeronitril $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei $375 \text{ }^\circ\text{C}$.

So liefert die Modellierung der Valeronitrilhydrolyse bei einer Temperatur von $375 \text{ }^\circ\text{C}$ unter der Annahme des Modell 1 eine schlechte Anpassung der Verläufe an den experimentellen Daten. Der Abbau des Valeronitrils erfolgt anfangs zu langsam und bei längeren Verweilzeiten zu schnell. Für die Valeriansäure ergibt sich das umgekehrte Bild, und die Konzentrationen bezüglich Valerianamid liegen durchweg zu niedrig. Modell 2 verbessert durch die Abreaktion der Valeriansäure den Verlauf bei Verweilzeiten über 60 Sekunden, die anderen Verläufe bleiben unverändert. Modell 3 zeigt eine signifikante Anhebung der Valerianamid-Konzentrationen, was durch Modell 4 auch im Bereich der kürzeren Verweilzeiten weiterhin optimiert wird. Den größten Effekt zeigt jedoch die Einführung des Gleichgewichts zwischen Valeronitril und Valerianamid auf den Verlauf der Valeriansäure bei kurzen und des Valeronitrils über den gesamten Verweilzeit-Verlauf.

Allgemein zeigt die Modellierung deutliche Unterschiede zwischen den beiden Reaktionsmedien. So lässt sich die nicht katalysierte Reaktion bereits mit Hilfe des Modells 2 zufriedenstellend wiedergeben, dagegen zeigt die katalysierte Reaktion deutlich ausgeprägtere Unterschiede in der Qualität der Anpassung hinsichtlich des verwendeten Modells. Eine befriedigende Wiedergabe der experimentellen Werte wird mithilfe des Modells 4 erreicht, was vermutlich durch eine

schnelle Einstellung des Gleichgewichts zwischen Nitril und Amid verursacht wird. Betrachtet man die Fehlerquadratsummen beider Reaktionen über alle Temperaturen hinweg, wird die Diskrepanz besonders deutlich (Tab. 4.1-9 und Tab. 4.1-10):

Tabelle 4.1-9: Vergleich der aus der Modellierung der Hydrolyse von Valeronitril in Wasser erhaltenen Fehlerquadratsummen.

Modell	Temperatur / °C					
	375	400	425	450	475	500
1	0,500	0,590	0,322	0,174	0,476	1,072
2	0,500	0,587	0,157	0,084	0,027	0,062
3	0,413	0,410	0,103	0,052	0,018	0,041
4	0,411	0,330	0,038	0,017	0,006	0,024

Tabelle 4.1-10: Fehlerquadratsummen aus der Modellierung der Hydrolyse von Valeronitril in 10 mmol L⁻¹ H₂SO₄.

Modell	Temperatur / °C					
	375	400	425	450	475	500
1	2,148	3,561	4,011	1,206	1,184	2,032
2	1,742	2,945	2,856	0,558	0,239	0,142
3	1,417	2,445	2,707	0,469	0,159	0,046
4	0,128	0,482	0,130	0,144	0,079	0,043

Die in Wasser durchgeführten Versuche liefern annähernd durchgehend Werte ≤ 1 , was die gute Wiedergabe der experimentellen Werte widerspiegelt. Die Tendenz zu kleineren Fehlerquadratsummen bei Verwendung komplexeren Modellen ist klar erkennbar, die Unterschiede fallen jedoch bei weitem nicht so deutlich aus im Vergleich zur katalysierten Reaktion. Hier liegen gerade für die Modelle 1-3 im Temperaturbereich zwischen 375-425 °C die Werte meist deutlich über 1 und zeigen somit keinen zufriedenstellenden Fit. Dies ändert sich ab 450 °C, da bereits die geringe Komplexität (doppelte Folgereaktion) des Modells 2 zu einer guten Darstellung der Kurvenverläufe ausreicht.

Die kinetische Auswertung der Versuche wurde, wie oben gezeigt, sowohl für die experimentellen, als auch für die simulierten Daten durchgeführt. Wie bereits diskutiert, wurde eine Reaktion pseudo-erster Ordnung angenommen. In der Literatur werden Gleichgewichtsschritte zwischen den einzelnen Spezies der Nitrilhydrolyse vorgestellt, die Untersuchung der Intermediate unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeigte jedoch, dass die Gleichgewichte fast vollständig auf der Seite der Produkte liegt. Man kann in erster Näherung die Gleichgewichtsreaktionen durch irreversible Reaktionen approximieren, was für

die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten durchgeführt worden ist. Die komplexeren Modelle 3 und 4 stellen dem Programm durch die Einführung von Gleichgewichten weitere Freiheitsgrade zur Verfügung, was einerseits zu einer besseren Anpassung der Kurvenverläufe an den experimentellen Daten, andererseits jedoch dazu führt, dass die resultierenden Geschwindigkeitskonstanten keine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius aufweisen.

In Tabelle 4.1-11 und Tabelle 4.1-12 sind die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der einzelnen Reaktionsschritte für die Hydrolyse in Wasser und für die Hydrolyse in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ gegenübergestellt.

Tabelle 4.1-11: Vergleich der Aktivierungsenergien aus den Experimenten und aus der Modellierung für die Hydrolyse in Wasser.

Reaktionsschritt	Experiment $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Experiment Stoßfaktor A / s^{-1}	Modellierung $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Modellierung Stoßfaktor A / s^{-1}
VN \rightarrow VA	98	$4,81 \cdot 10^5$	89	$8,64 \cdot 10^4$
VA \rightarrow VS	114	$1,08 \cdot 10^7$	114	$1,03 \cdot 10^7$
VS \rightarrow NP	143	$2,03 \cdot 10^7$	143	$1,83 \cdot 10^7$

Tabelle 4.1-12: Vergleich der Aktivierungsenergien aus den Experimenten und der Modellierung für die Hydrolyse in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Reaktionsschritt	Experiment $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Experiment Stoßfaktor A / s^{-1}	Modellierung $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Modellierung Stoßfaktor A / s^{-1}
VN \rightarrow VA	79	$1,70 \cdot 10^4$	79	$2,16 \cdot 10^4$
VA \rightarrow VS	87	$4,70 \cdot 10^5$	72	$5,21 \cdot 10^4$
VS \rightarrow NP	155	$1,70 \cdot 10^8$	154	$1,31 \cdot 10^8$

Es lässt sich eine gute Übereinstimmung der aus den Experimenten und aus der Modellierung gewonnenen Aktivierungsenergien feststellen. Die katalytische Wirkung der Schwefelsäure lässt sich neben der um etwa 20 kJ mol^{-1} niedrigeren Aktivierungsenergie im Fall des Valeronitrils vor allem anhand der deutlichen Senkung (ca. 35 kJ mol^{-1}) der Aktivierungsenergie bezüglich Valerianamid belegen. Dies bestätigt die deutlich höheren Geschwindigkeitskonstanten und damit die gesteigerten Umsatzraten, die experimentell beobachtet worden sind. Für den Abbau der Valeriansäure wird eine leichte Erhöhung der Aktivierungsenergie (etwa 10 kJ mol^{-1}) verzeichnet, allerdings führt der um eine Größenordnung höhere Stoßfaktor zu einer geringen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

4.1.7. Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Modellierung passen gut mit den Beobachtungen während der Experimente zusammen; Valerianamid wird schneller als Valeronitril hydrolysiert, was anhand der höheren Stoßfaktoren festgemacht werden kann. Generell zeigt die Decarboxylierung der Valeriansäure eine deutlich höhere Aktivierungsenergie, dies wird für vergleichbare organische Säuren in der Literatur ähnlich diskutiert [Mey-1995, Bel-1999b, Mik-2002]. Da weder Daten bezüglich der Valeriansäure-Decarboxylierung, noch für die Hydrolyse des Valeronitrils beziehungsweise des Valerianamids vorliegen, werden die Werte mit ähnlichen Substanzen verglichen. Versuche, die im Arbeitskreis *Vogel* von *Krämer* und *Mittelstädt* bei ähnlichen Bedingungen durchgeführt worden sind, lieferten bei 28 MPa eine Aktivierungsenergie von 69 kJ mol^{-1} für Acetonitril und 44 kJ mol^{-1} für Acetamid [Krä-1999]. Ähnliche Experimente in verdünnter Salzsäure, die von *Belsky* bei Temperaturen zwischen $150\text{-}260 \text{ °C}$ unternommen worden sind, lieferten eine Aktivierungsenergie für die Hydrolyse von Acetonitril von 127 kJ mol^{-1} . Des Weiteren wurde für Propionitril unter den gleichen Bedingungen eine Aktivierungsenergie von 90 kJ mol^{-1} sowie für Isobutyronitril von 83 kJ mol^{-1} ermittelt [Bel-1999a]. In diesem Trend der leichten Abnahme der Aktivierungsenergie bei längeren aliphatischen Resten fügt sich der Wert für Valeronitril mit 79 kJ mol^{-1} gut ein. Bezüglich des Valerianamids gibt es nur spärliche Informationen, die unter ähnlichen Bedingungen gesammelt worden sind – *Krämer* hat neben dem oben erwähnten Acetamid auch Benzamid untersucht und eine Aktivierungsenergie von 111 kJ mol^{-1} berechnet, die näher an dem Wert liegt, der in dieser Arbeit für Valerianamid (114 kJ mol^{-1}) bestimmt worden ist. Für die Decarboxylierung von aliphatischen organischen Säuren gibt es vielfache Literaturstellen, die sich meist mit dem Abbau von Essigsäure unter oxidativen Bedingungen beschäftigen. Die ermittelten Aktivierungsenergien streuen stark zwischen $88\text{--}314 \text{ kJ mol}^{-1}$, sodass ein Vergleich nur schwer fällt. *Meyer* führte die Umsetzung von Essigsäure bei Temperaturen um 600 °C ohne Sauerstoffzugabe durch und ermittelte eine Aktivierungsenergie von 94 kJ mol^{-1} [Mey-1995].

Die Modellierung der experimentellen Daten bestätigt den in der Literatur vorgeschlagenen Rektionsmechanismus und gibt den Verlauf der Umsatzkurven zufriedenstellend wieder. Die errechneten kinetischen Parameter stimmen sowohl in Bezug auf die experimentell bestimmten Werte, als auch im Vergleich mit Literaturangaben, gut überein.

Für die Umsetzung in reinem überkritischem Wasser als auch unter Zugabe von geringen Mengen an H_2SO_4 werden hervorragende Ausbeuten und Selektivitäten erzielt. Der Einsatz der

Mineralsäure führt vor allem bei der Abreaktion von Valerianamid zu Valeriansäure zu einer signifikanten Beschleunigung der Hydrolyse. Dies birgt jedoch auch Nachteile, beispielsweise eine stärkere Korrosion, was bei der Bewertung des Verfahrens berücksichtigt werden sollte.

4.2. Reaktionsnetz des Malondinitrils

Im vorangehenden Abschnitt wurde die Umsetzung von Valeronitril als Modellspezies für ein einfaches aliphatisches Nitril in Wasser beziehungsweise verdünnter Schwefelsäure vorgestellt. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Reaktionsnetz der Hydrolyse von Malondinitril als Modellspezies eines 1,3-Dinitrils. Das Reaktionsnetz ist verhältnismäßig komplex und besteht unter der Annahme der Stabilität der Essigsäure unter den gegebenen Reaktionsbedingungen aus neun unterschiedlichen Spezies die durch Hydrolyse- beziehungsweise Decarboxylierungsschritten ineinander umgewandelt werden (s. Abb. 4.2-1).

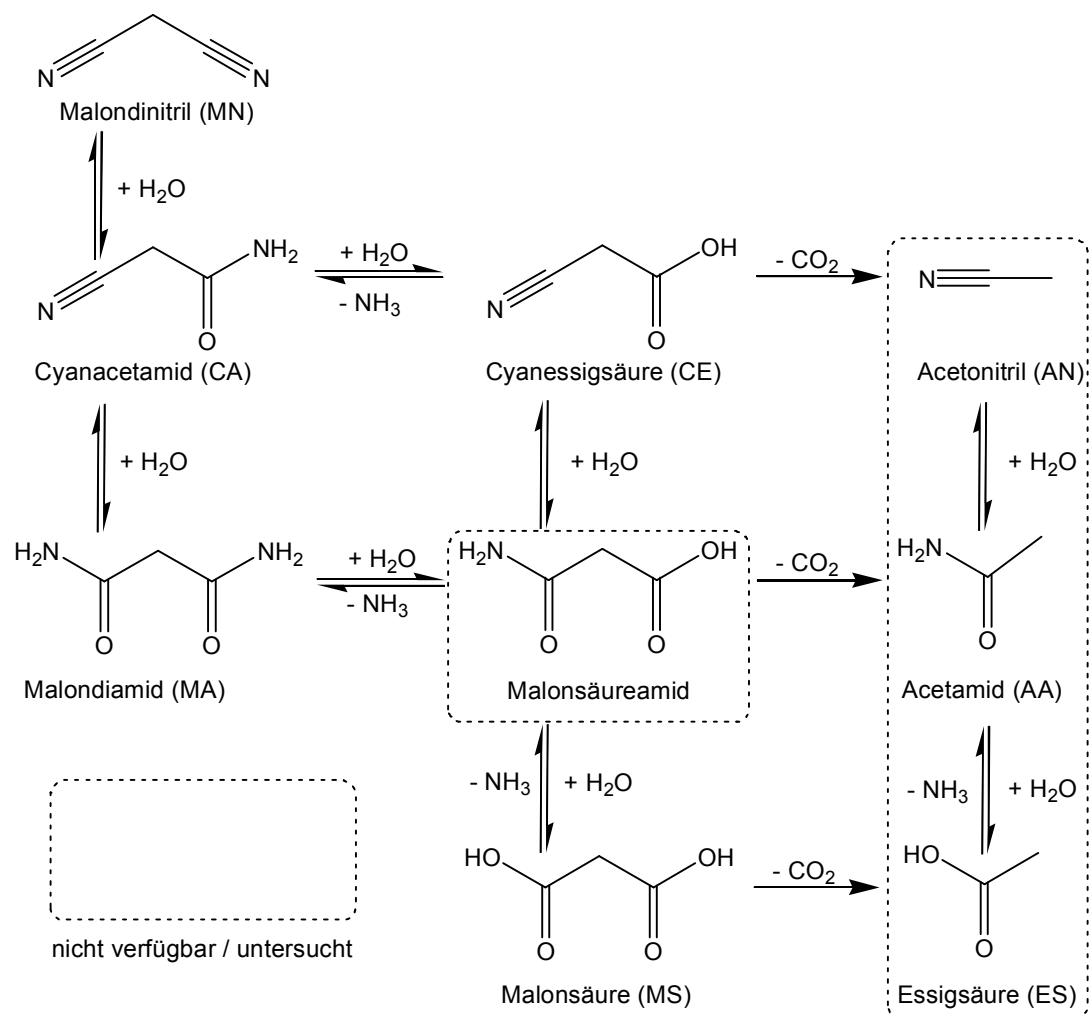


Abbildung 4.2-1: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzes des Malondinitril-Abbaus als Folge von Hydrolyse- und Decarboxylierungsschritten.

Analog zum Reaktionsnetz des Valeronitrils erfolgt die Umsetzung der Nitrilgruppen über das Amid-Intermediat zu Säure und Ammoniak. Die durch die Nachbarfunktionalität erhöhte Carbonylaktivität führt zu einer begünstigten Decarboxylierung der gebildeten Säuregruppen, die

Acetonitril, Acetamid beziehungsweise Essigsäure liefert, die ihrerseits ebenfalls über Hydrolysegleichgewichte in Verbindung stehen.

Aufgrund der durch die 1,3-Funktionalität erhöhten Reaktivität wurden im Vergleich zur Valeronitril-Hydrolyse entsprechend niedrigere Temperaturen gewählt. Die Reaktionen wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- Eingangskonzentration: 5 g L⁻¹ in Wasser und 11,5 g L⁻¹ in Ammoniak
- Ammoniakkonzentration: 1,5 mol L⁻¹, entspricht 2,5 % (g g⁻¹)
- Temperatur: 120 – 250 °C
- Druck: 20 – 35 MPa
- Verweilzeit: 30 – 110 Sekunden.

Um das Reaktionsnetz mechanistisch und kinetisch besser erfassen zu können wurden neben dem Edukt Malondinitril auch die Intermediate Cyanacetamid und Malondiamid hydrolysiert. Des Weiteren wurde die Stabilität von Cyanessigsäure und Malonsäure in Wasser und Ammoniaklösung untersucht.

Im weiteren Verlauf der Auswertung wurden experimentelle kinetische Parameter nach Arrhenius bestimmt und die Umsatzverläufe mittels der Software *Presto-Kinetics*[®] modelliert.

Von der Untersuchung ausgeschlossen wurde die Hydrolyse von Acetonitril über das Intermediat Acetamid zu Essigsäure, da diese hinreichend erforscht worden ist und bereits in der Literatur diskutiert wurde [Izz-1997, Izz-1999, Krä-1999]. Malonsäureamid ist kommerziell schwer erhältlich und wurde ebenfalls von der Untersuchung ausgeschlossen.

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Annahmen der kinetischen Auswertung dargelegt und diskutiert.

Kinetische Auswertung der experimentell ermittelten Daten

Analog der Auswertung im Kap. 4.1.4 für das Reaktionsnetz des Valeronitrils wurde die Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius für die vorgestellten experimentellen Ergebnisse ermittelt. Hierbei wurde für die Hydrolysereaktion eine pseudo-erste Ordnung und für die Decarboxylierung eine Reaktion erster Ordnung angenommen. Die Validität dieser Annahme ist im Kapitel 4.1.4 bereits diskutiert worden.

Aufgrund des komplexen Reaktionsnetzes werden niedrigere *TRC*-Werte als bei der Valeronitril-Hydrolyse erzielt. Daraus resultierend liefert die graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten naturgemäß verlässlichere Werte als die Berechnung dieser, da die Modellierung die Differenz über die gesamten Konzentrationsverläufe gleichmäßig verteilt und

somit auch der Umsatz des Edukts beträchtlich verfälscht wird. Auf eine Gegenüberstellung der experimentell bestimmten mit aus der Modellierung resultierenden Parameter wird demzufolge verzichtet.

Die Modellierung liefert jedoch wichtige Informationen für den Fall, dass der Abbau des Edukts in Form einer Parallelreaktion vonstattengeht - anders als im Valeronitrilnetz laufen die Hydrolysen des Malondinitrils, der Cyanessigsäure, des Cyanacetamids und des Malondiamids nicht selektiv ab, sondern enden in vielfältigen Produkten. Im Rahmen der experimentellen Auswertung kann nicht zwischen den einzelnen Reaktionspfaden unterschieden werden, es wird der gesamte Abbau als Summe dieser Reaktionen erfasst (globale Kinetik). Hier ermöglicht die Modellierung eine differenzierte Betrachtung und liefert kinetische Parameter für die jeweiligen Abbauwege. Die Ergebnisse der Auswertung werden in den jeweiligen Unterkapiteln dargestellt.

Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors

Analog zur Abschätzung hydrodynamischer Einflüsse auf die Umsätze im Valeronitrilsystem wurde eine Betrachtung für den verwendeten Rohrreaktor bei entsprechenden Reaktionsbedingungen der Malondinitril-Hydrolyse durchgeführt. Zuerst wurde die Strömungscharakteristik des Reaktors überprüft; wie bereits erwähnt erfolgt die Einteilung anhand der Reynoldszahl (Gleichung 4.2-1).

$$Re = u \cdot d_i / \nu_F \qquad \text{Gleichung 4.2-1}$$

u : über den Querschnitt gemittelte Geschwindigkeit / m s^{-1}

d_i : Rohrrinnendurchmesser / m

ν_F : kinematische Viskosität des Fluids / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Der für die Malondinitril-Hydrolyse verwendete Strömungsrrohrreaktor besitzt einen Innendurchmesser von 2 mm und weist somit eine leicht erhöhte Querschnittsfläche auf im Vergleich zu dem bei der Valeronitrilhydrolyse eingesetzten Reaktor. Die Dichte und kinematische Viskosität für die entsprechenden Reaktionsbedingungen können Tab. 4.2-1 entnommen werden.

Tabelle 4.2-1: Fluidparameter zur Berechnung der Reynoldszahlen bei 27 MPa [Haa-1988].

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Dichte $\rho / \text{kg m}^{-3}$	kin. Viskosität $\nu / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
25	1008,8	$8,80 \cdot 10^{-3}$
120	956,0	$2,50 \cdot 10^{-3}$
200	882,7	$1,59 \cdot 10^{-3}$
250	823,0	$1,36 \cdot 10^{-3}$

Die in der Versuchsanlage eingebaute HPLC-Pumpe liefert unter Standardbedingungen Volumenströme bis 10 mL min^{-1} . Die hydrodynamische Verweilzeit wird aus dem Quotient des Volumenstroms bei den Versuchsbedingungen und dem Reaktorvolumen von $4,71 \text{ cm}^3$ gebildet. Tab. 4.2-2 stellt für den Temperaturbereich von 120-250 °C und 27 MPa die ermittelten Reynoldszahlen bei unterschiedlichen Volumenströmen dar.

Tabelle 4.2-2: Reynoldszahlen und hydrodynamische Verweilzeiten im verwendeten Strömungsrohrreaktor bei 27 MPa.

\dot{V}_{STP} / mL min^{-1}	$Re_{120^\circ\text{C}}$ / -	$Re_{200^\circ\text{C}}$ / -	$Re_{250^\circ\text{C}}$ / -	$\tau_{120^\circ\text{C}}$ / s	$\tau_{200^\circ\text{C}}$ / s	$\tau_{250^\circ\text{C}}$ / s
2	89	151	190	135	125	116
3	133	227	284	90	83	78
4	178	302	379	68	62	58
5	222	378	474	54	50	47
6	266	454	569	45	42	39
7	311	529	664	39	36	33
8	355	605	758	34	31	29
9	400	680	853	30	28	26
10	444	756	948	27	25	23

Für ein gerades zylindrisches Rohr wird eine laminare Strömung für Reynoldszahlen < 2300 angenommen; da die höchsten berechneten Werte eine Reynoldszahl von 1000 nicht übersteigen, werden die Reaktionen über den kompletten Temperatur- und Verweilzeitbereich hinweg unter laminaren Strömungsbedingungen durchgeführt.

Verwendetes Reaktormodell

Im Kapitel 4.1.5 wurde anhand der Vergleiche zwischen den experimentellen Umsatzverläufen, den modellierten Verläufen für den idealen Strömungsrohrreaktor sowie einer Rührkesselkaskade der zu erwartende Fehler bei der Wahl des idealen Rohrreaktors als Reaktormodell abgeschätzt. Da die Abweichungen recht gering waren, darf ein ideales System angenommen werden. Ein analoger Vergleich soll für Malondinitril und dessen Hydrolyse-

Intermediate durchgeführt werden, um die Wahl des Reaktormodells zu unterstützen. Ein ähnlicher Reaktor wurde bereits von Bicker auf seine Rückvermischungseigenschaften untersucht, hierbei ermittelte er eine Bodensteinzahl von 20, was einer zehnstufigen Rührkesselkaskade entspricht [Bic-2005].

Die experimentellen Umsätze wurden mit den modellierten Verläufen aus dem idealen Rohrreaktor beziehungsweise der zehnstufigen Reaktorkaskade gegenübergestellt. Hierbei wurden alle untersuchten Intermediate einbezogen, die Geschwindigkeitskonstanten stammen aus der jeweiligen experimentellen kinetischen Auswertung.

Die Auswertung bezüglich der Malondinitril-Hydrolyse wird in Abbildung 4.2-2 gezeigt.

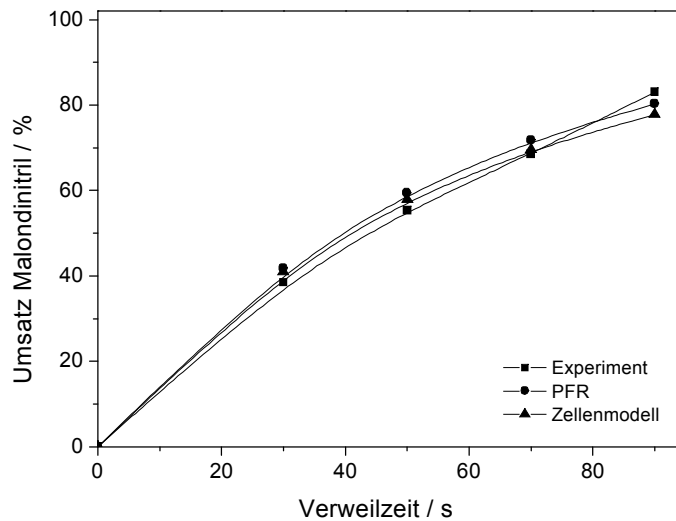


Abbildung 4.2-2: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade der Hydrolyse von Malondinitril bei 190 °C und 27 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Die experimentellen und modellierten Werte liegen eng zusammen, die höchste Abweichung wird bei der längsten Verweilzeit beobachtet. Im Durchschnitt beträgt die Abweichung zum idealen Strömungsrohr 3,3 %, die Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade beläuft sich auf 2,8 %.

Im nächsten Schritt wurde das Intermediat Cyanacetamid der gleichen Vorgehensweise unterzogen. Die Auswertung (s. Abb. 4.2-3) zeigt bei mittleren und langen Verweilzeiten eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Umsätze mit den modellierten Umsätzen im idealen Rohrreaktor. Die höchste Abweichung wird bei 30 Sekunden Verweilzeit verzeichnet. Im betrachteten Verweilzeitintervall ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 1,4 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 2,6 %.

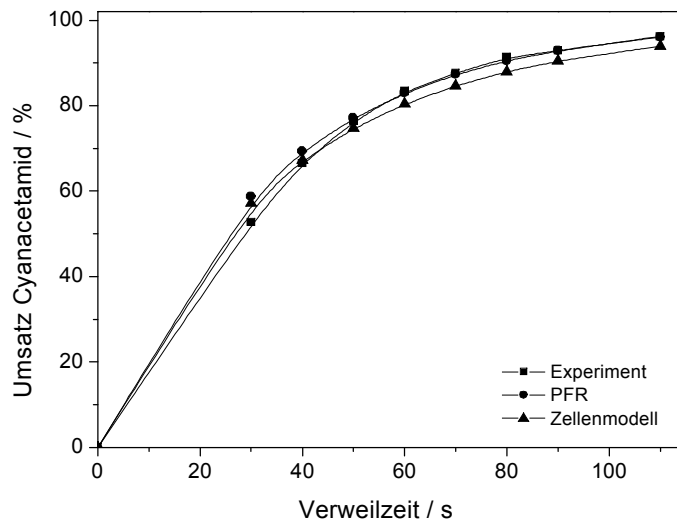


Abbildung 4.2-3: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade der Hydrolyse von Cyanacetamid bei 230 °C und 27 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Abbildung 4.2-4 zeigt den Vergleich für den experimentellen Abbau von Cyanessigsäure gegen die modellierten Umsätze. Dabei wird im Unterschied zu den vorangehenden Diagrammen ein nahezu linearer Verlauf betrachtet.

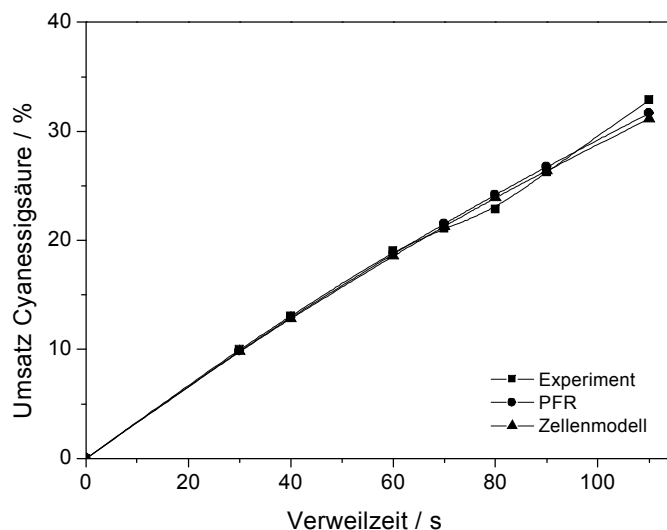


Abbildung 4.2-4: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Cyanessigsäure bei 190 °C und 27 MPa mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Abgesehen von den beiden experimentellen Ausreißern bei 80 und 110 Sekunden Verweilzeit wird eine sehr hohe Übereinstimmung der experimentellen zu beiden modellierten Verläufen beobachtet, die sich in der durchschnittlichen Abweichung von 0,6 % sowohl zum idealen Strömungsrohr, als auch zur zehnstufigen Reaktorkaskade widerspiegelt. Folglich lässt diese Auswertung keinen Schluss zu, welches der Modelle die experimentellen Werte besser darzustellen vermag.

Die Verläufe der modellierten und experimentellen Umsätze des Malondiamids sind in Abb. 4.2-5 dargestellt.

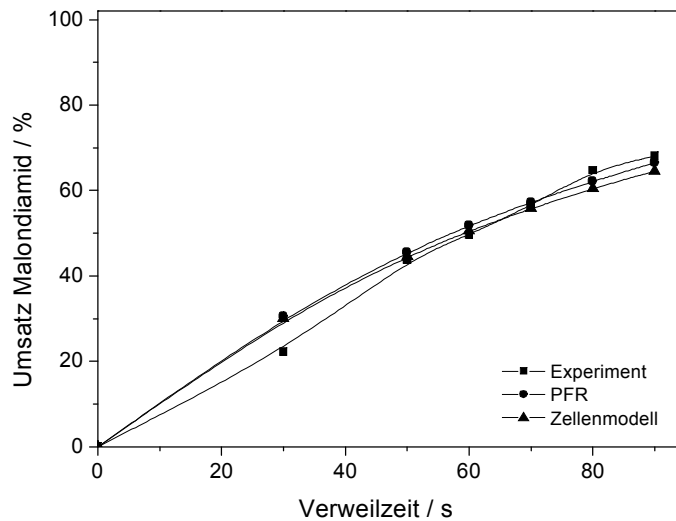


Abbildung 4.2-5: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Malondiamid bei 220 °C und 27 MPa mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Die experimentellen Daten zeigen eine negative Abweichung bei kurzen Verweilzeiten und eine positive Abweichung bei langen Verweilzeiten. Erneut sind die Unterschiede zwischen beiden Modellen relativ gering, es ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 2,9 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 3,0 %.

Abschließend wurde der Abbau der Malonsäure bei 180 °C analysiert (Abb. 4.2-6).

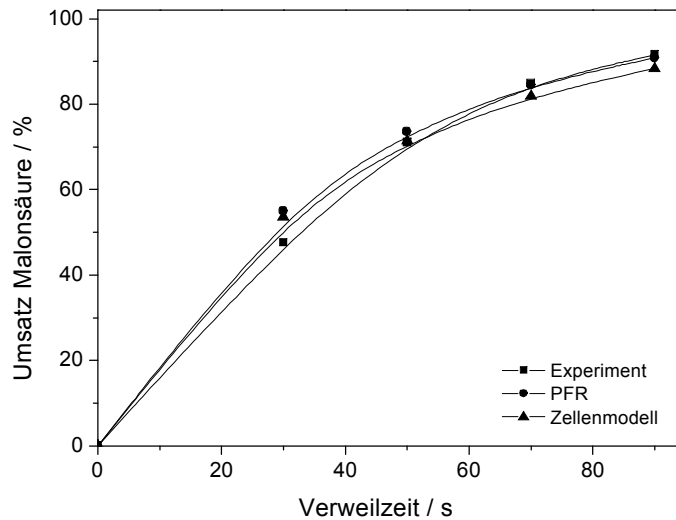


Abbildung 4.2-6: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzgrade von Malonsäure bei 180 °C und 27 MPa mit theoretisch berechneten Umsatzgraden eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Die experimentellen Daten nähern sich bei langen Verweilzeiten immer mehr den Werten des idealen Rohrreaktors an. Die durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr beträgt 2,8 %, die Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade beläuft sich auf 3,1 %.

Die Mittelwertbildung über die fünf Versuchsreihen führt zu einer Abweichung der experimentell bestimmten Werte zum idealen Strömungsrohr von 2,2 % und einer Abweichung zum Zellenmodell von 2,4 %. Die geringen Unterschiede in den beiden theoretischen Modelle zeigen, dass keine verbesserte Darstellung aus der Verwendung des Zellenmodells für die Modellierung resultiert und bestätigt die Wahl des idealen Rohrreaktors für die Anpassung an den experimentellen Werten in nachfolgenden Kapiteln. Zudem deutet die absolute Differenz von etwa 2 % auf den geringen Fehler in den angepassten mathematischen Modellen hin. Auffällig ist, dass die größten Abweichungen in den vergleichenden Darstellungen meistens bei kurzen Verweilzeiten aufgetreten sind, was eventuell auf einen unzureichenden Wärmeaustausch und demzufolge einer verkürzten realen Verweilzeit bei der erwünschten Temperatur im Bereich hoher Volumenströmen hinweist.

4.2.1. Stabilität der Malonsäure

Als Vorversuch wurde die Stabilität der Malonsäure in Bezug auf Temperatur, Druck und pH-Wert getestet. Sie wird als empfindliches Hauptprodukt betrachtet, da die freie Säure und ihre Salze über einen sechsgliedrigen Übergangszustand leicht zu Essigsäure decarboxylieren (Abb. 4.2-7).

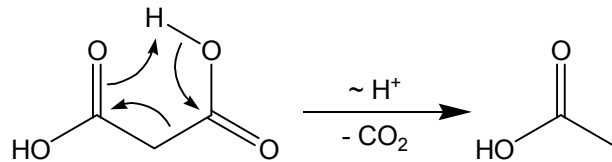


Abbildung 4.2-7: Reaktionsschema der Decarboxylierung von Malonsäure zu Essigsäure in Wasser [Brü-2003].

Durch die Stabilitätsuntersuchung sollte ein Parameterfenster festgelegt werden, in welchem eine hohe Ausbeute an Produkt erwartet werden kann, falls die vorangehenden Hydrolysen unter den gegebenen Bedingungen zufriedenstellend ablaufen.

Wie man Diagramm 4.2-8 entnehmen kann, hat die Erhöhung der Temperatur einen signifikanten Einfluss auf den Umsatz der Malonsäure. So wird bei 120 °C kaum Abbau im gegebenen Verweilzeitbereich verzeichnet, bei 200 °C jedoch wird bereits nach 50 s vollständiger Umsatz beobachtet.

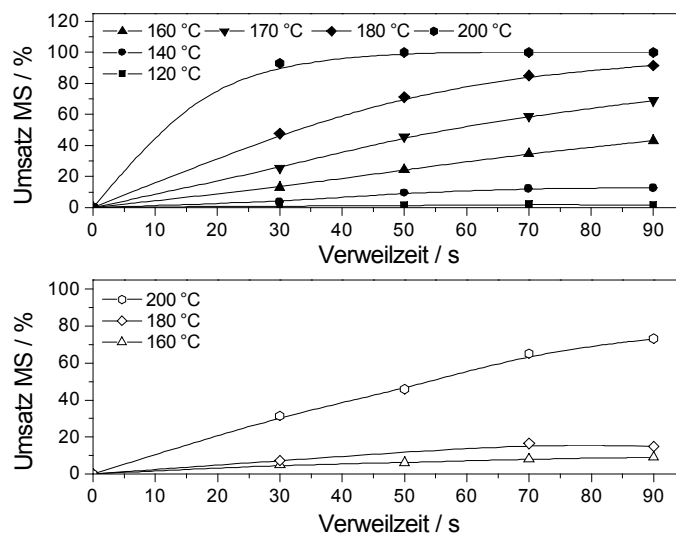


Abbildung 4.2-8: Temperatureinfluss auf den Umsatz von Malonsäure bei 27 MPa in a) Wasser, $c_0 = 5,1 \text{ g L}^{-1}$ (obere Darstellung) und b) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ammoniakalischer Lösung, $c_0 = 12,3 \text{ g L}^{-1}$ (untere Darstellung).

Die Versuche in ammoniakalischer Lösung zeigen eine deutliche Inhibierung der Decarboxylierung, so wird beispielsweise bei 180 °C ein Umsatz unter 20 % beobachtet,

hingegen steigen in reinem Wasser bei langen Verweilzeiten die Abbauraten über 90 %. Dies beruht darauf, dass der sechsgliedrige zyklische Übergangszustand, über den die Decarboxylierung der Malonsäure in Wasser abläuft, (s. Abb. 4.2-7) unter basischen Bedingungen aufgrund der Deprotonierung der Säure nur erschwert aufgebaut werden kann [Mai-1996]. Daher empfiehlt es sich, die Reaktion in reinem Wasser bei relativ niedrigen Temperaturen zu betreiben; in ammoniakalischer Lösung kann gegebenenfalls mit höheren Temperaturen gearbeitet werden. Zudem beschleunigt der Einsatz von Ammoniak die vorangehende Hydrolyse der Nitrile und Amide. Ziel dieser Arbeit war es jedoch, die Hydrolyse in reinem Wasser zu untersuchen, um den Anfall an Salz als Koppelprodukt der Produktion zu vermeiden. Zudem können auch Decarboxylierungs-Reaktionen aus den Vorgängern der Malonsäure beschleunigt werden, was wiederum die Ausbeute an Produkt und somit den Einsatz des Ammoniaks in Frage stellt. Dies betrifft spezifisch die Fragmentierung der Cyanessigsäure, welche durch Baseneinsatz begünstigt wird - die durchgeführte Versuche zeigen, dass sich die maximale Umsätze in reinem Wasser auf 26 % bei 190 °C bzw. auf 53 % bei 200 °C belaufen, in Ammoniak enthaltendem Medium steigen diese auf 76 % bzw. >92 % (s. Abb. 4.2-9). Als Hauptprodukt wird dabei Acetonitril gebildet, welches bei höheren Temperaturen wiederum hydrolysiert werden kann.

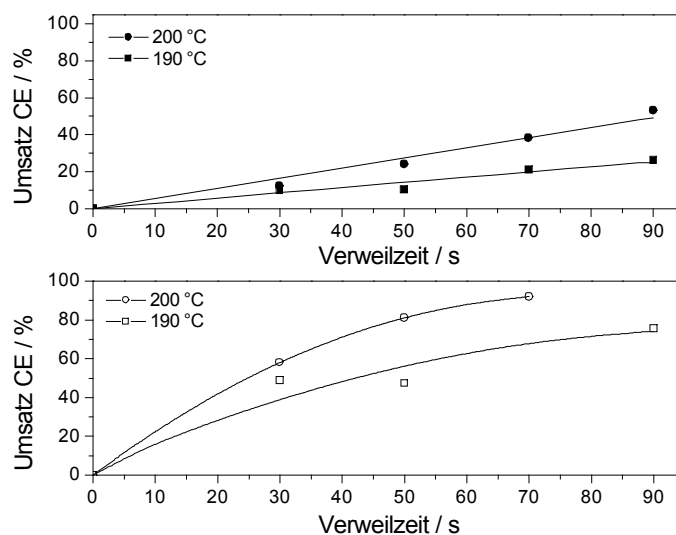


Abbildung 4.2-9: Temperatureinfluss auf den Umsatz von Cyanessigsäure bei 27 MPa in a) Wasser, $c_0 = 5,0 \text{ g L}^{-1}$ (obere Darstellung) und b) $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ammoniakalischer Lösung, $c_0 = 11,1 \text{ g L}^{-1}$ (untere Darstellung).

Der Grund für das unterschiedliche Verhalten beider Säuren gibt sich in den strukturellen Unterschieden zu erkennen. Die β -Carbonylgruppe der Malonsäure ermöglicht den sechsgliedrigen Übergangszustand bei der Decarboxylierung, der durch die Deprotonierung der

Säure im Ammoniak erschwert wird. Dies setzt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab [Mai-1996]. Hingegen wird der Abbau der Cyanessigsäure durch die Ammoniakzugabe deutlich erhöht – dies wurde in der Literatur für ähnliche aliphatische Säuren ohne 1,3-Carbonylfunktionalität (Trifluoressig- beziehungsweise Trichlorpropionsäure) beobachtet und diskutiert [Bel-1999b].

Die Umsetzung der Malonsäure zeigt sich ungeachtet der anfallenden gasförmigen Produkte als wenig drucksensitiv, wie in Abb. 4.2-10 dargestellt ist.

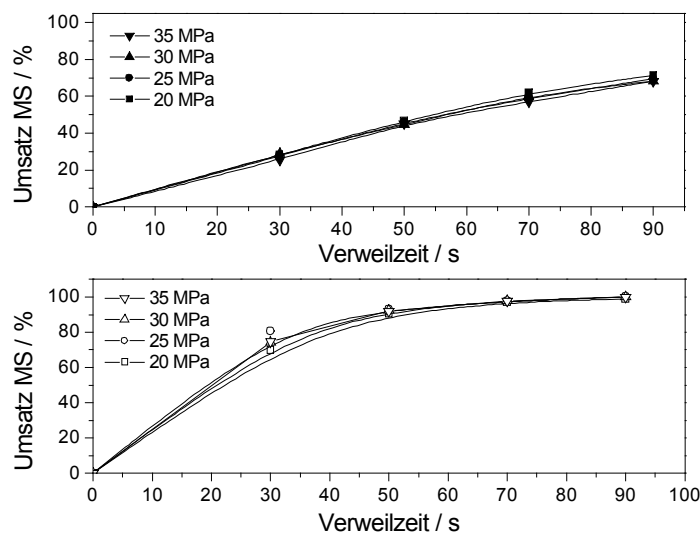


Abbildung 4.2-10: Druckeinfluss auf den Umsatz von Malonsäure ($c_0 = 5,0 \text{ g L}^{-1}$) in Wasser bei a) 170 °C (obere Darstellung) und b) 190 °C (untere Darstellung).

Der Einfluss des Drucks wird sowohl bei 170 als auch bei 190 °C als nicht signifikant erachtet, da die Abweichungen innerhalb der Toleranz der Analytik und der experimentellen Apparatur liegen. Dementsprechend wurde die Abwandlung des Drucks als Möglichkeit die Reaktion zu lenken, nicht weiter verfolgt.

Wie eingangs in der Einleitung erwähnt, wurden die experimentellen Daten mit Hilfe des Programms *Presto Kinetics*[®] modelliert. Für die Berechnung legte man der Decarboxylierung der Malonsäure zu Essigsäure eine irreversible Reaktion erster Ordnung zugrunde.

Dieses einfache Modell führt zu einer hohen Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten, wie in Abb. 4.2-11 exemplarisch an den Verläufen in Wasser bei 180 °C demonstriert wird.

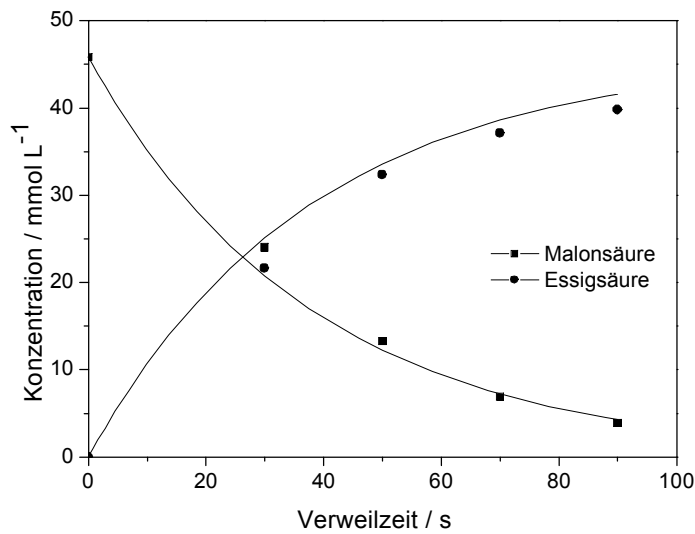


Abbildung 4.2-11: Vergleich der experimentellen Daten des Malonsäure-Abbaus zu Essigsäure bei 180 °C und 27 MPa mit modellierten Verläufen.

Die größte Abweichung wird bei kurzen Verweilzeiten registriert, die Ursache ist womöglich in der bereits erwähnten schlechten Wärmeübertragung bei hohen Volumenströmen zu suchen.

Die kinetische Auswertung der experimentellen Daten erfolgt gemäß der in Kapitel 4.1.4 und 4.1.6 im Rahmen der Diskussion der Valeronitril-Hydrolyse vorgestellter Vorgehensweise. Exemplarisch wird in Abbildung 4.2-12 die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau der Malonsäure im Temperaturbereich von 140 - 190 °C bei 27 MPa in Wasser dargestellt.

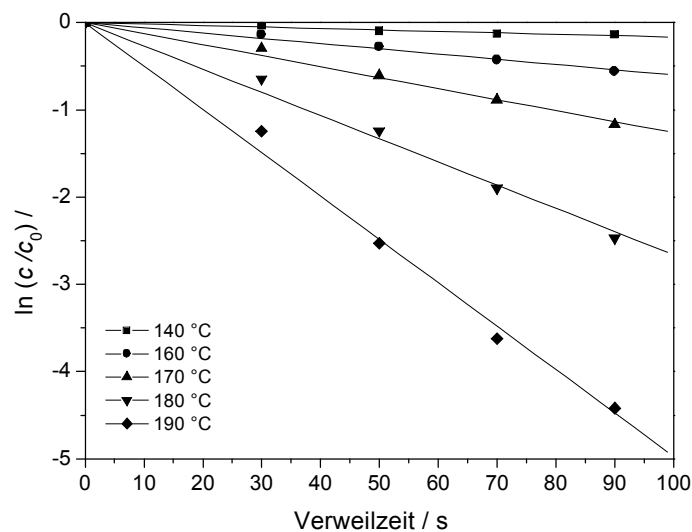


Abbildung 4.2-12: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Malonsäure-Decarboxylierung im Temperaturbereich von 140-190 °C und einem Druck von 27 MPa in Wasser.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.2-3 aufgeführt.

Tabelle 4.2-3: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Decarboxylierung von Malonsäure bei einem Druck von 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
140	0,166	0,970
160	0,600	0,995
170	1,260	0,999
180	2,663	0,997
190	4,927	0,997

Die natürlichen Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten wurden nach Arrhenius gegen die reziproken Temperaturen aufgetragen, um die Temperaturabhängigkeit und den Stoßfaktor zu ermitteln, wie man der Abbildung 4.2-13 entnehmen kann.

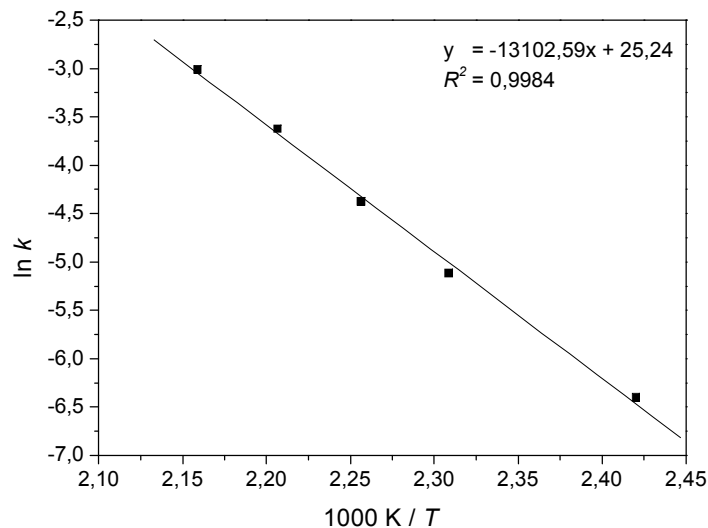


Abbildung 4.2-13: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors nach Arrhenius für den Abbau der Malonsäure in Wasser anhand der experimentellen Daten.

Für die Abreaktion von Malonsäure in Wasser resultiert eine experimentelle Aktivierungsenergie von 109 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von $9,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

Analog wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von Malonsäure in 1,5 mol L⁻¹ Ammoniaklösung bestimmt. Die Reaktion erfolgte im Temperaturbereich zwischen 160 - 200 °C bei einem Druck von 27 MPa und einer Eduktkonzentration von 11,5 g L⁻¹. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 4.2-4 dargestellt.

Tabelle 5.2-4: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Decarboxylierung von Malonsäure bei einem Druck von 27 MPa in 1,5 mol L⁻¹ Ammoniaklösung.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
160	0,116	0,976
180	0,195	0,901
200	1,429	0,994

Die Arrheniusauftragung der experimentellen Daten aus basischer Lösung liefern eine Aktivierungsenergie von 106 kJ mol⁻¹ und ein Stoßfaktor von $5,5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Vergleicht man die Resultate beider Medien, werden nur geringe Unterschiede in der Aktivierungsenergie vermerkt. Die deutliche Inhibierung der Reaktion in Ammoniaklösung lässt sich jedoch an dem um eine Größenordnung verringerten Stoßfaktor belegen.

4.2.2. Stabilität des Malondiamids

Malondiamid stellt neben der Malonsäure das gewünschte Produkt der Hydrolyse von Malondinitril dar. Infolgedessen wird der Hydrolyse- und Decarboxylierungsstabilität der beiden Zielprodukte besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Betrachtet man die Umsatzraten an Malondiamid in Abhängigkeit von Verweilzeit und Temperatur (s. Abb. 4.2-14), erkennt man, dass bereits bei 200 °C bis zu 37 % des Edukts im gewählten Verweilzeitbereich umgesetzt werden. Eine Erhöhung um weitere 20 °C verdoppelt etwa den Umsatz, bei Temperaturen ab 240 °C wird die komplette Abreaktion nach maximal 80 s erreicht.

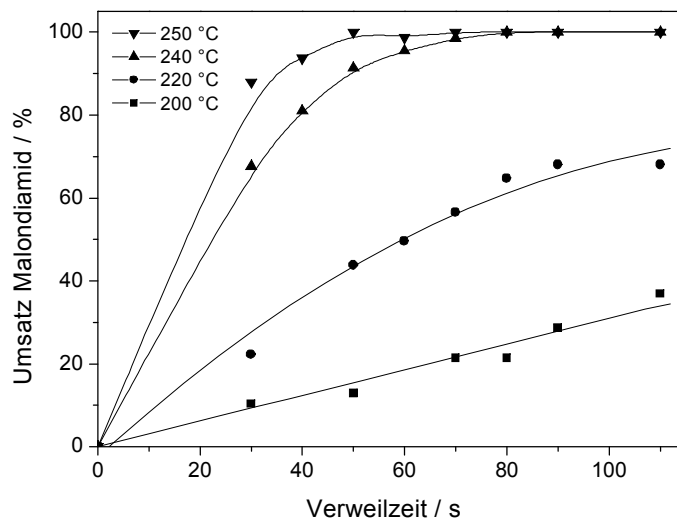


Abbildung 4.2-14: Umsatz an Malondiamid ($c_0 = 4,8 \text{ g L}^{-1}$) als Funktion der Verweilzeit bei 27 MPa in Wasser.

Als Produkt des Malondiamid-Abbaus wird nur Essigsäure erfasst, die entweder durch Decarboxylierung von Malonsäure, die ihrerseits nach der Hydrolyse der beiden Amid-Funktionalitäten des Edukts entsteht oder aber nach der Decarboxylierung von Malonsäureamid und anschließender Hydrolyse des entstandenen Acetamids gebildet wird.

Da Malonsäureamid ebenfalls zur Klasse der β -Carbonylsäuren gehört, liegt der Verdacht nahe, dass dieses - ähnlich der Malonsäure - eine durch den sechsgliedrigen Übergangszustand (siehe Abb. 4.2-15) begünstigte hohe Decarboxylierungsrate aufweist.

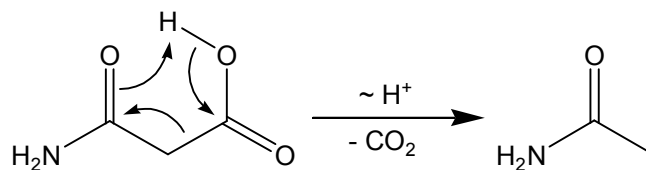


Abbildung 4.2–15: Reaktionsschema der Decarboxylierung von Malonsäureamid zu Acetamid.

Im direkten Vergleich wird die Malonsäure bei gleicher Temperatur deutlich schneller abgebaut - im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass bei 200 °C bereits 50 s Verweilzeit ausreichen, um den kompletten Umsatz zu erreichen. Die beobachtete Tendenz zur schnelleren Decarboxylierung hängt möglicherweise sowohl mit dem höheren Elektronenzug der Hydroxylfunktionalität, als auch mit dem Vorhandensein zweier Carboxylgruppen, die zur Kohlendioxid-Abspaltung befähigt sind, zusammen. Aufgrund dieser Konfiguration verwundert es nicht, dass Malonsäure als Folgeprodukt der Malondiamid-Hydrolyse nicht erfasst wird.

Aufgrund des relativ komplexen Reaktionsnetzes (Abb. 4.2-16) und der unzureichenden analytischen Möglichkeiten, die Intermediate des Abbaus zu quantifizieren, wird auf eine Modellierung des Reaktionsnetzwerks verzichtet, da diese stark unterdeterminiert wäre und somit keine verlässlichen Schlüsse gezogen werden könnten.

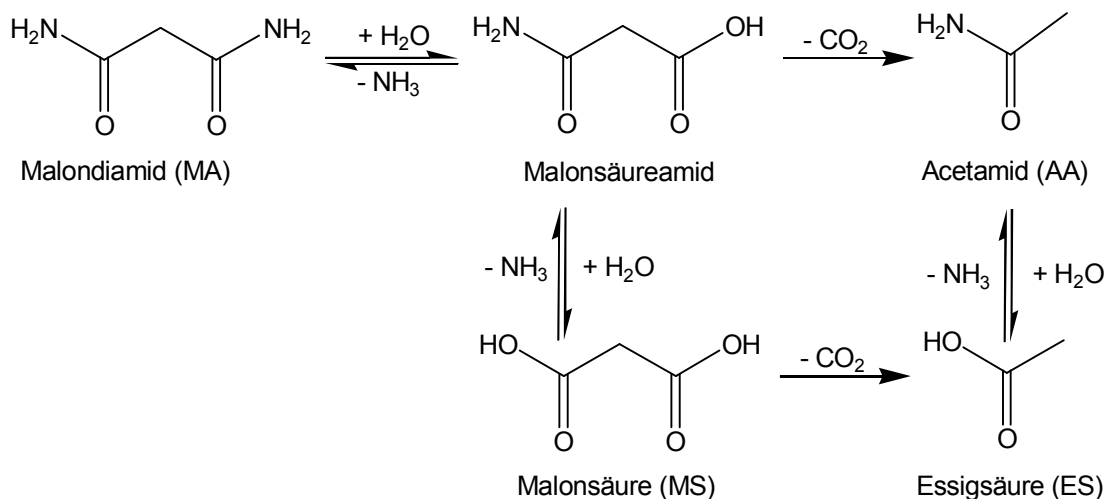


Abbildung 4.2–16: Schematische Darstellung des Reaktionsnetzes des Malondiamid-Abbaus als Folge von Hydrolyse- und Decarboxylierungsschritten.

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von Malondiamid sind in Tabelle 4.2-5 zusammengestellt.

Tabelle 4.2-5: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Malondiamid im Temperaturbereich von 200-250 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
200	0,365	0,973
220	1,215	0,992
240	5,202	0,976
250	7,135	0,999

Die logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproken Temperaturen zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit und des Stoßfaktors nach Arrhenius kann der Abbildung 4.2-17 entnommen werden.

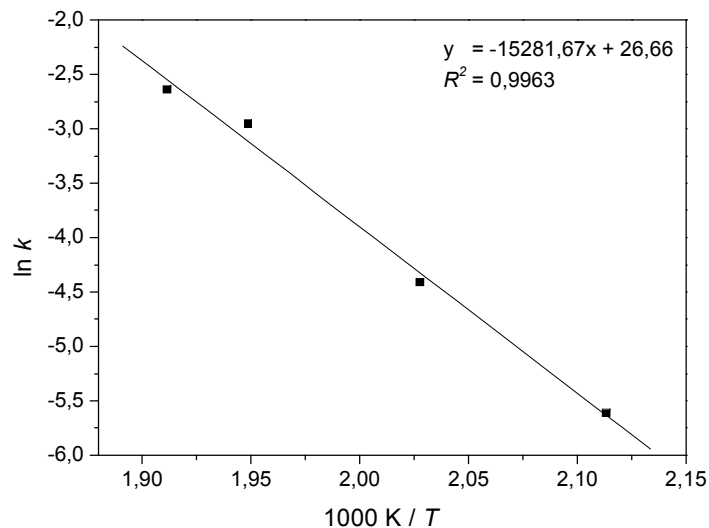


Abbildung 4.2-17: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors nach Arrhenius für den Abbau des Malondiamids in Wasser anhand der experimentellen Daten.

Die Aktivierungsenergie für die Abreaktion von Malondiamid in Wasser beträgt 127 kJ mol^{-1} , der Stoßfaktor beläuft sich auf $3,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

4.2.3. Hydrolyse von Malondinitril

Die Umsetzung des Malondinitrils liefert als Primärprodukt Cyanacetamid in mäßigen Ausbeuten. Dessen Hydrolyseprodukte Malondiamid und Cyanessigsäure werden in geringen Mengen erfasst, des Weiteren wird Essigsäure als Endprodukt der Reaktion gebildet.

Erwartungsgemäß steigt der Umsatzgrad des Malonnitrils in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit (Abb. 4.2-18). Nach 90 s bei 150 °C wurden 35 % abgebaut, nach der gleichen Verweilzeit bei 210 °C beträgt der Umsatz >90 %. Bei Temperaturen oberhalb dieses Wertes wird in kurzer Zeit ein vollständiger Umsatz erreicht.

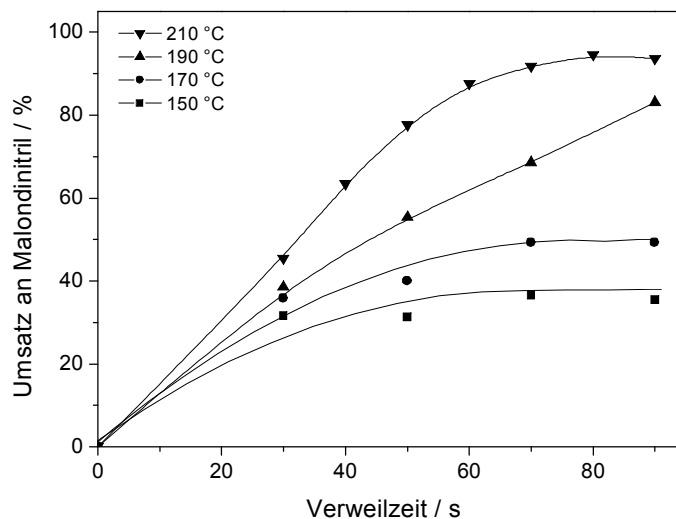


Abbildung 4.2-18: Temperatureinfluss auf den Umsatz von Malondinitril bei 27 MPa in Wasser.

Die Temperatur hat zudem einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeuten an Cyanacetamid, wie Abbildung 4.2-19 entnommen werden kann. Im Bereich zwischen 150 – 210 °C steigt die Ausbeute mit zunehmender Verweilzeit stetig. Zieht man die entsprechenden Umsätze in Betracht, wird auffällig, dass die Selektivitäten bezüglich Cyanacetamid ebenfalls steigen, was darauf hindeutet, dass die Hydrolyse des Malondinitrils stärker auf Temperaturveränderungen reagiert als die Abbaureaktionen des Cyanacetamids. Die maximale Ausbeute an Cyanacetamid von 56 % wird nach 70 s Verweilzeit bei 210 °C verzeichnet, bei längeren Verweilzeiten fällt die Ausbeute aufgrund der genannten Folgereaktionen. Höhere Temperaturen verringern die maximale Ausbeute und verschieben sie zu kürzeren Verweilzeiten hin.

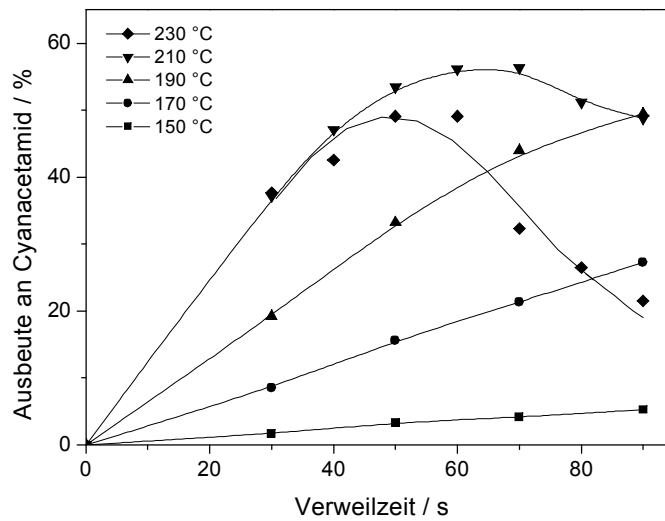


Abbildung 4.2-19: Ausbeute an Cyanacetamid als Funktion der Verweilzeit aus der Abreaktion von Malondinitril in Wasser bei 27 MPa.

Beide funktionellen Gruppen des Cyanacetamids können Hydrolysereaktionen eingehen und liefern Malondiamid bzw. Cyanessigsäure als Produkte. Im Versuch werden geringe Mengen (kleiner 5 %) dieser Produkte ab Temperaturen um 200 °C erfasst (s. Abb. 4.2-20).

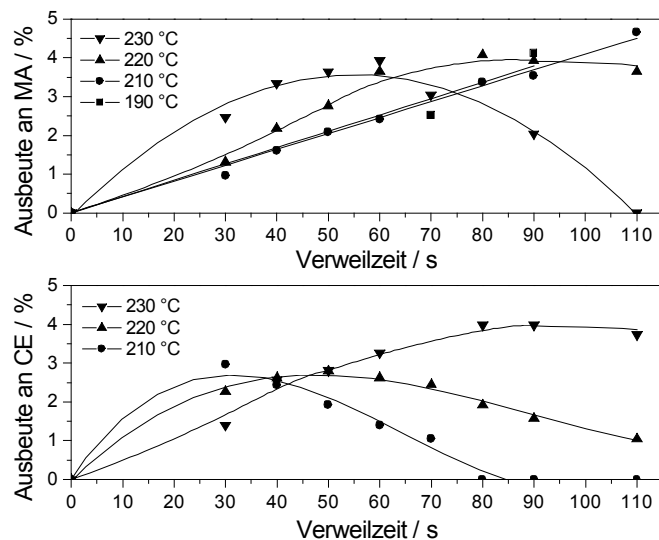


Abbildung 4.2-20: Ausbeuten an Malondiamid (MA) und Cyanessigsäure (CE) als Funktion der Verweilzeit aus der Abreaktion von Malondinitril in Wasser bei 27 MPa.

Betrachtet man die Ausbeuteverläufe, erkennt man, dass beide Produkte ihrerseits Hydrolyse- bzw. Decarboxylierungs-Folgereaktionen eingehen, dabei zeigt der Abbau der Cyanessigsäure eine höhere Temperatursensitivität.

Aus den vorgestellten Reaktionsverläufen lässt sich ein einfaches Modell für die Parameterabschätzung ableiten, welches die erfassten Spezies in erster Näherung durch irreversible Reaktionen verbindet, wie in Abbildung 4.2-21 dargestellt. Die Annahme Reaktionen pseudo-erster Ordnung ist zulässig, da es sich bei jedem Reaktionsschritt um eine Hydrolyse handelt und Wasser im Überschuss vorliegt, somit kann Wasser als Reaktionspartner außer Acht gelassen werden. Der beobachtete Abbau der Cyanessigsäure sowie des Malondiamids wurde aufgrund der geringen Konzentrationen im ersten Ansatz ignoriert.

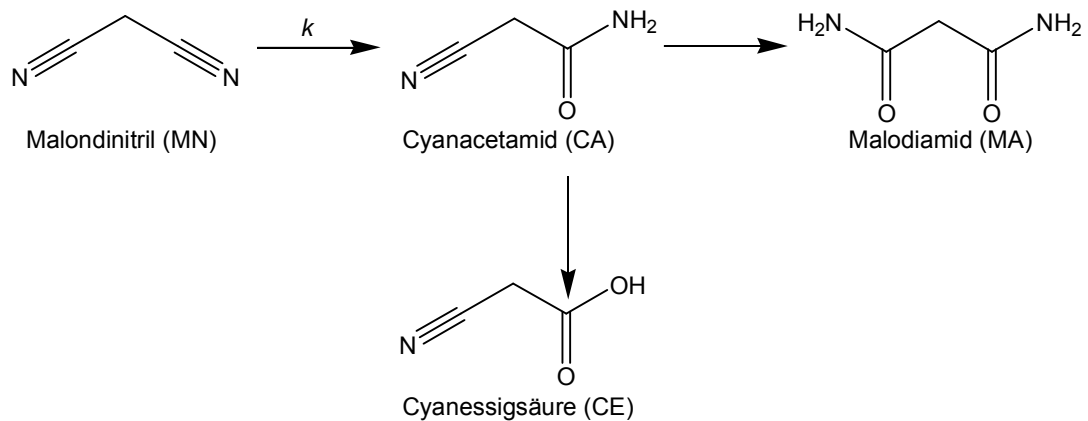


Abbildung 4.2-21: Modell für das Reaktionsnetz der Malondinitril-Hydrolyse.

Dieses einfache Modell führt nur zu einer bedingt befriedigenden Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten, wie in Abb. 4.2-22 exemplarisch an den Verläufen der Malondinitril-Umsetzung in Wasser bei 210 °C demonstriert wird.

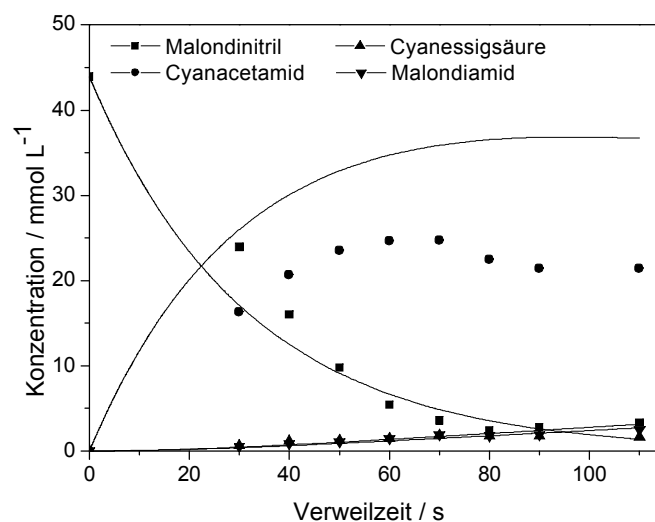


Abbildung 4.2-22: Vergleich der experimentellen Daten des Malondinitril-Abbaus bei 210 °C und 27 MPa in Wasser mit modellierten Verläufen.

Wie man erkennen kann, werden die Verläufe des Malondinitrils, des Malondiamids und der Cyanessigsäure gut dargestellt, jedoch liegen die modellierten Werte der Cyanacetamid-Konzentration weit über den experimentell ermittelten. Dies deutet wie erwähnt darauf hin, dass die Umsetzung nicht bei den beiden im Modell festgelegten Produkten Cyanessigsäure bzw. Malondiamid aufhört, sondern diese zu weiteren Produkten abgebaut werden, was wiederum Einfluss auf die Cyanacetamid-Konzentration nimmt. Erweitert man das Modell um diese Abbaureaktionen, erhält man eine qualitativ hochwertigere Übereinstimmung, wie Abb. 4.2-23 belegt. Führt man Gleichgewichtsreaktionen zwischen den Komponenten ein, werden inkrementell die Kurvenverläufe, jedoch nicht die beobachteten Konzentrationsunterschiede treffender dargestellt.

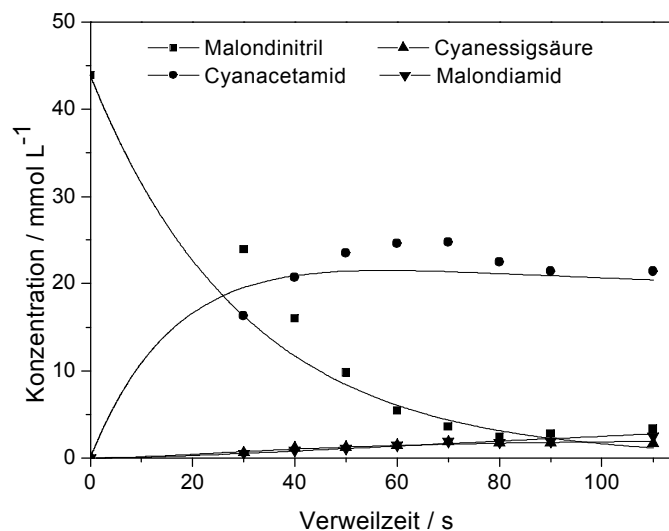


Abbildung 4.2-23: Darstellung der Konzentrationsverläufe aus dem erweiterten Reaktionsmodell des Malondinitril-Abbaus in Wasser bei 210 °C und 27 MPa.

Die experimentellen Verläufe wurden nach der üblichen Vorgehensweise kinetisch ausgewertet. Die dabei ermittelten Geschwindigkeitskonstanten können Tabelle 4.2-6 entnommen werden.

Tabelle 4.2-6: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Malondinitril im Temperaturbereich von 150-230 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
150	0,580	0,946
170	1,040	0,968
190	1,804	0,989
200	2,559	0,988
210	3,357	0,980
220	4,478	0,990
230	4,908	0,936

Aus dem Arrheniusdiagramm in Abb. 4.2-24 errechnet sich eine Aktivierungsenergie von 49 kJ mol^{-1} für die Hydrolyse von Malondinitril in Wasser bei 27 MPa, der Stoßfaktor beträgt $7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$.

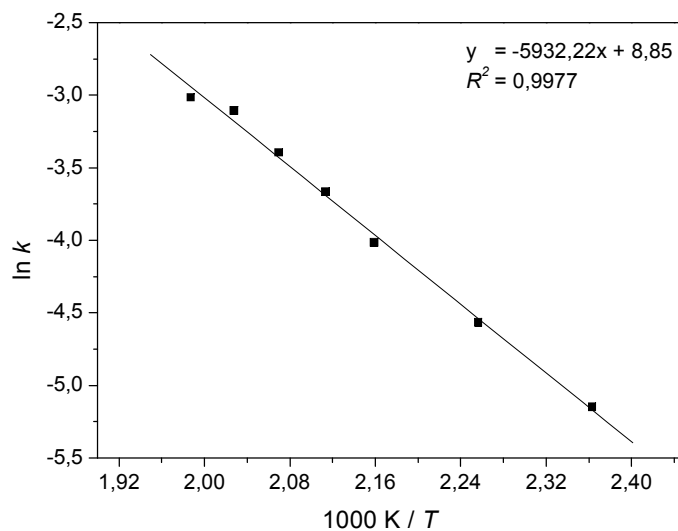


Abbildung 4.2-24: Bestimmung der experimentellen Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors nach Arrhenius für den Abbau des Malondinitrils bei 27 MPa in Wasser.

Sowohl die Aktivierungsenergie als auch der Stoßfaktor der Hydrolyse liegen hierbei deutlich niedriger als die der Decarboxylierung von Malonsäure (s. Kap. 4.2.1), was sich mit dem beobachteten Trend im Rahmen der Diskussion des Valeronitril-Abbaus deckt.

4.2.4. Hydrolyse von Cyanacetamid

Um das komplexe Reaktionsnetz besser zu verstehen, wurde weiterführend das Folgeprodukt Cyanacetamid untersucht. Als Produkte werden analog zu den vorherigen Versuchen geringe Mengen Malondiamid, Cyanessigsäure und Essigsäure beobachtet. Einen bemerkenswerten Unterschied stellen jedoch die hohen Ausbeuten an Acetonitril dar, welches als Folgeprodukt der Cyanessigsäure-Decarboxylierung entsteht.

Die Abreaktion des Cyanacetamids setzt erst bei Temperaturen über 170 °C ein und zeigt sich somit deutlich stabiler gegenüber Temperatureinflüssen als das zuvor behandelte Malondinitril. Vollständiger Umsatz wird erst bei Temperaturen oberhalb 230 °C erreicht, bei 250 °C ist dies bereits nach 50 s der Fall, wie man Abbildung 4.2-25 entnehmen kann.

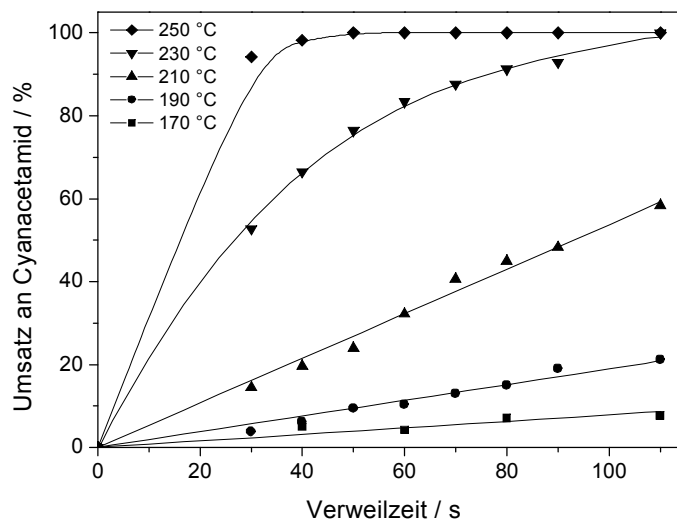


Abbildung 4.2-25: Umsatz an Cyanacetamid ($c_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$) als Funktion der Verweilzeit bei 27 MPa in Wasser.

Die direkten Hydrolyseprodukte Malondiamid und Cyanessigsäure werden in Ausbeuten kleiner 10 % beobachtet (s. Abb. 4.2-26) und liegen somit in der Größenordnung der bei der Umsetzung des Malondinitrils beobachteten Ergebnisse. Weiterhin zeichnet sich ein ähnliches Bild bei der Variation der Reaktionsparameter ab, die Decarboxylierung der Cyanessigsäure zeigt eine höhere Temperaturempfindlichkeit als die Hydrolyse des Malondiamids.

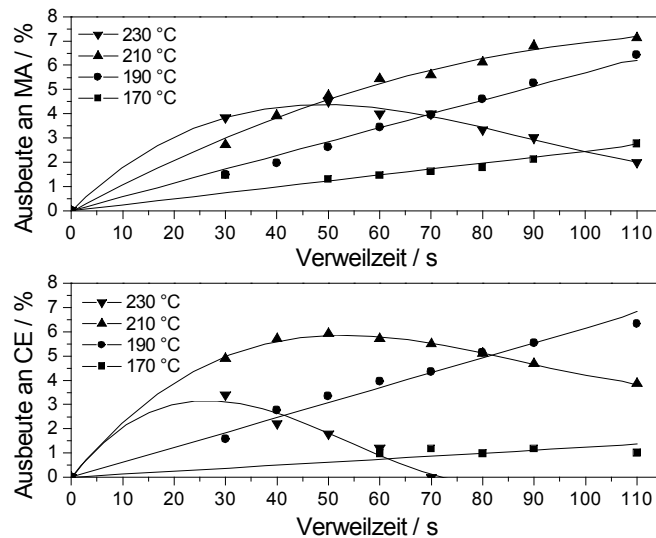


Abbildung 4.2-26: Ausbeuten an Cyanessigsäure (CE) und Malondiamid (MA) als Funktion der Verweilzeit aus der Abreaktion von Cyanacetamid in Wasser bei 27 MPa.

Interessant sind die Ausbeuten an Acetonitril (Abb. 4.2-27), die bei Temperaturen oberhalb 200 °C in Erscheinung treten und mit steigender Temperatur stetig zunehmen, um schließlich bei 240 °C bereits nach kurzer Verweilzeit Werte >90 % zu erreichen.

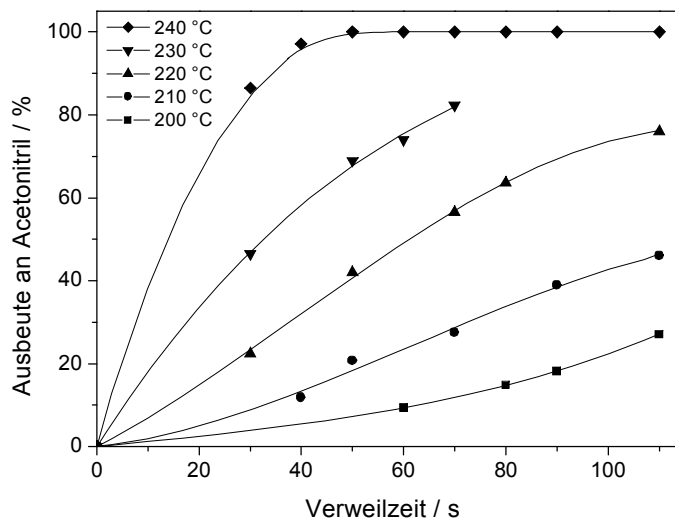


Abbildung 4.2-27: Ausbeute an Acetonitril als Folgeprodukt der Decarboxylierung von Cyanessigsäure, welche aus der Hydrolyse des Cyanacetamids in Wasser bei 27 MPa resultiert.

Acetonitril entsteht durch die Fragmentierung der Cyanessigsäure, d. h. dass bei höheren Temperaturen die Umsetzung dieser annähernd vollständig über die Decarboxylierung und nicht über den Reaktionsweg der Hydrolyse abläuft. Folglich überwiegt im vorangehenden

Reaktionsschritt die Hydrolyse der Amidfunktionalität gegenüber der Nitrilfunktionalität des Cyanacetamids. Wie man dem Verlauf bei 240 °C entnehmen kann, zeigt Acetonitril die erwartete hohe Stabilität unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

Für die Modellierung wurde versucht, die Beobachtungen aus der experimentellen Auswertung in der Wahl des Reaktionsnetzes einfließen zu lassen, wie Abbildung 4.2-28 entnommen werden kann.

Die Modellierung der experimentellen Ergebnisse lässt weiterhin eine deutlich differenziertere Betrachtung des Cyanacetamids-Abbaus zu, da beide Reaktionskanäle zu Cyanessigsäure sowie Malondiamid, die der Hydrolyse zur Verfügung stehen, getrennt bewertet werden können. Dem Modell wurden zusätzlich weitere irreversible Reaktionswege für den Abbau der primären Produkte zu Essigsäure (in der Annahme, dass die Intermediate Malonsäureamid und Malonsäure deutlich schneller abgebaut werden) und Acetonitril zugefügt, was durch die experimentellen Ergebnisse als auch durch die Erfahrung bei der Modellierung des Verlaufs des Malondinitrils unterstützt wird.

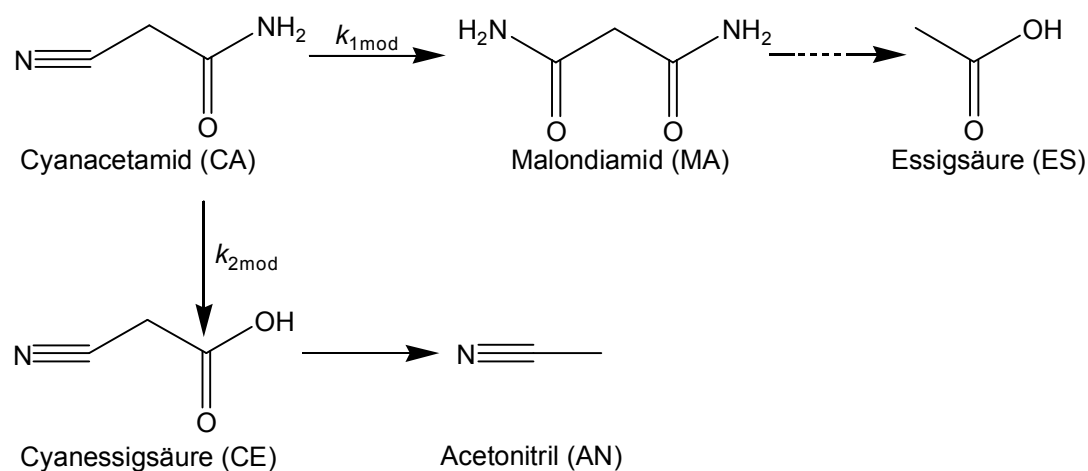


Abbildung 4.2-28: Modell für das Reaktionsnetz der Cyanacetamid-Hydrolyse.

In Abbildung 4.2-29 sind die bei 220 °C in Wasser ermittelten Verläufe der experimentellen und modellierten Konzentrationen des oben dargestellten Reaktionsnetzes dargelegt. Die Wiedergabe der experimentellen Verläufe gelingt über den gesamten Verweilzeitbereich mit dem einfachen Modell befriedigend für alle beteiligten Spezies.

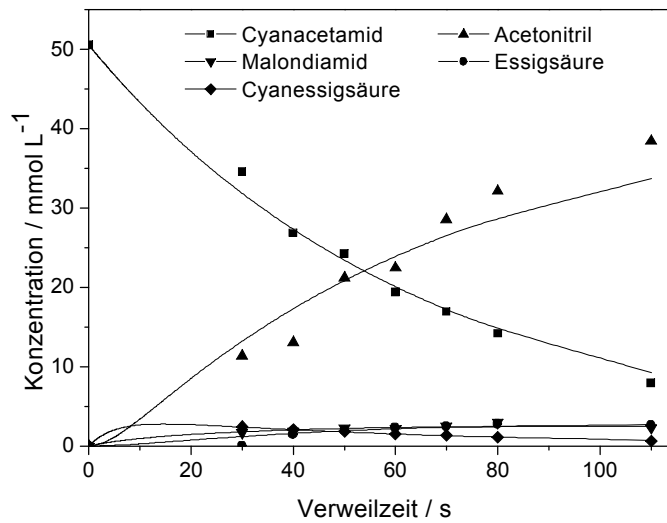


Abbildung 4.2-29: Darstellung der modellierten Konzentrationsverläufe der Cyanacetamid-Hydrolyse bei 220 °C und 27 MPa in Wasser.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die primären Abbauege des Cyanacetamids sind in Tabelle 4.2-7 festgehalten.

Tabelle 4.2-7: Modellierte Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Cyanacetamid zu Malondiamid sowie Cyanessigsäure im Temperaturbereich zwischen 180 und 240 °C bei einem Druck von 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{1\text{mod}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{2\text{mod}} / 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
180	0,33	0,37
190	0,64	0,57
200	2,92	1,20
210	1,02	0,46
220	1,30	2,60
230	2,52	4,38
240	5,22	4,27

Beide Reaktionswege, die dem Abbau des Cyanacetamids zur Verfügung stehen, bewirken von betrachteter Temperatur zu Temperatur Schwankungen in den modellierten Ergebnissen, was wiederum einen Unsicherheitsfaktor für die Bestimmung der kinetischen Parameter darstellt. Lässt man die vereinzelt Ausreißer außer Acht, ergeben sich Regressionswerte größer 97 % bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit nach *Arrhenius*.

Aus den modellierten Geschwindigkeitskonstanten wird eine Aktivierungsenergie von 85 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von $2,2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ für die Hydrolyse des Cyanacetamids zu Malondiamid und eine Aktivierungsenergie von 79 kJ mol^{-1} sowie ein Stoßfaktor von $4,0 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ für die Hydrolyse des Cyanacetamids zu Cyanessigsäure bestimmt.

Die kinetische Auswertung der experimentell ermittelten Daten lässt eine differenzierte Betrachtung der beiden primären Abbauwege des Cyanacetamids nicht zu, es kann lediglich ein globaler Ansatz verfolgt werden. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten bei der jeweiligen Temperatur wird durch Auftragung der natürlichen Logarithmen der Konzentration gegen die Verweilzeit erreicht, wie in Abbildung 4.2-30 zu sehen.

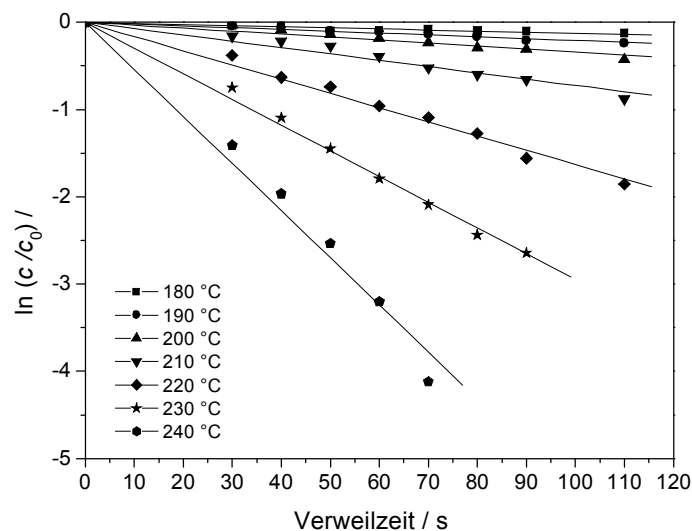


Abbildung 4.2-30: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Cyanacetamid-Hydrolyse im Temperaturbereich von 180-240 °C und einem Druck von 27 MPa in Wasser.

Die Ergebnisse der obigen Darstellung können der Tabelle 4.2-8 entnommen werden.

Tabelle 4.2-8: Experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse von Cyanacetamid im Temperaturbereich zwischen 180 und 240 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
180	0,116	0,999
190	0,207	0,988
200	0,346	0,983
210	0,724	0,988
220	1,630	0,996
230	2,949	0,998
240	5,397	0,991

Für die Hydrolyse von Cyanacetamid ergibt sich eine experimentelle Aktivierungsenergie von 127 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von $4,1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

4.2.5. Hydrolyse von Cyanessigsäure

Im nächsten Schritt wurde die Decarboxylierung der Cyanessigsäure eingehend untersucht. Hierbei bestätigt sich die bereits beobachtete Temperaturempfindlichkeit des Cyanessigsäure-Abbaus, da die Umsätze im Bereich von 180 – 220 °C bei einer Verweilzeit von 110 Sekunden von 20 % auf 100 % ansteigen (s. Abb. 4.2-31).

Wie vorher beschrieben wird Acetonitril als Hauptprodukt der Umsetzung beobachtet, weiterhin verzeichnet man geringe Mengen an Essigsäure (kleiner 8 %).

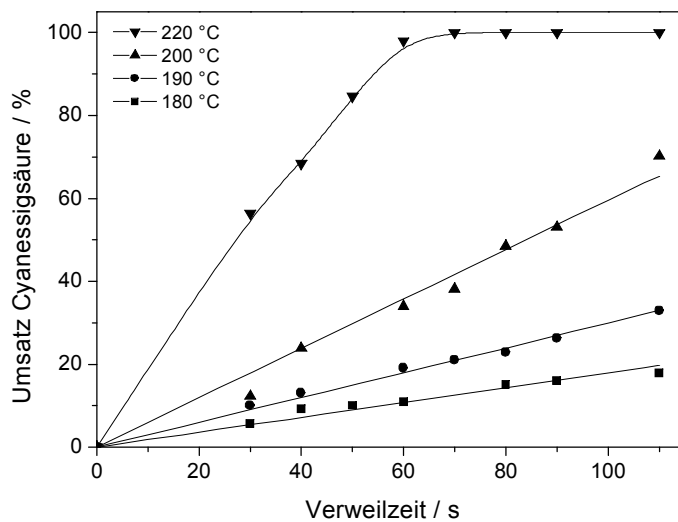


Abbildung 4.2-31: Umsatz an Cyanessigsäure ($c_0 = 5 \text{ g L}^{-1}$) als Funktion der Verweilzeit bei 27 MPa in Wasser.

Wie man Abbildung 4.2-32 entnehmen kann, werden hohe Ausbeuten an Acetonitril verzeichnet, die mit der Temperatur ansteigen und ab 240 °C einen Maximalwert von 100 % erreichen.

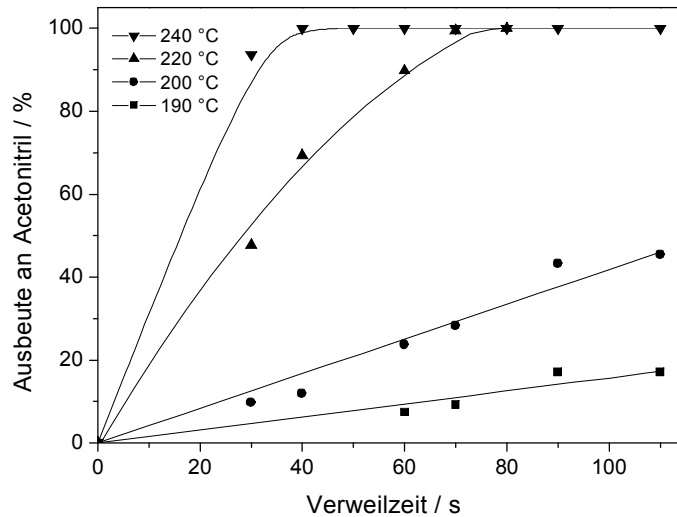


Abbildung 4.2-32: Ausbeute an Acetonitril als Funktion der Verweilzeit als Folge der Decarboxylierung von Cyanessigsäure bei 27 MPa in Wasser.

Anhand der experimentellen Daten wurde für die Modellierung des Cyanessigsäure-Abbaus ein Reaktionsnetz gewählt, welches als primäre Wege die Decarboxylierung der Säure zu Acetonitril und die Hydrolyse der Nitrilfunktionalität vorsieht (s. Abb. 4.2-33). Das entstandene Amid wird im nächsten Reaktionsschritt zu Malonsäure hydrolysiert, welche zu Essigsäure decarboxyliert.

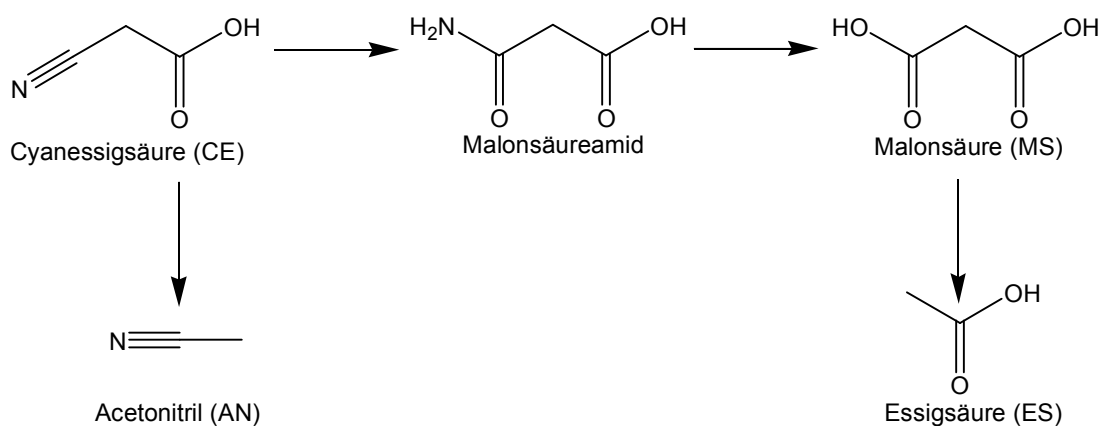


Abbildung 4.2-33: Modell für das Reaktionsnetz des Cyanessigsäure-Abbaus.

In Abbildung 4.2-34 sind die Ergebnisse der Modellierung für die Umsetzung der Cyanessigsäure bei 200 °C und 27 MPa in Wasser exemplarisch dargestellt.

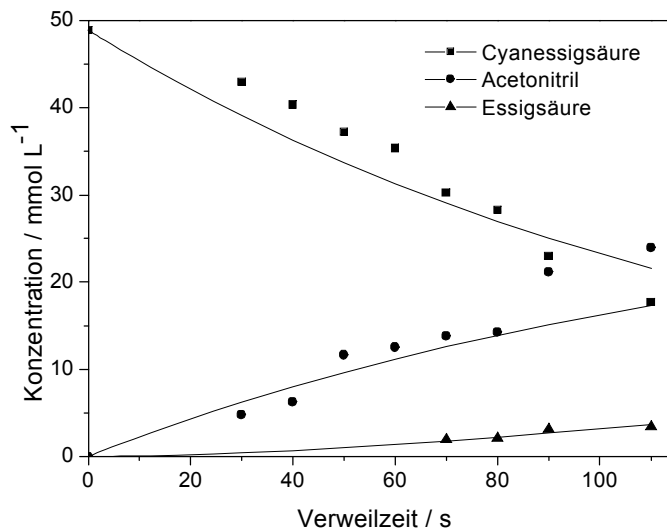


Abb. 4.2-34: Vergleich der experimentellen Daten de Cyanessigsäure-Abbaus in Wasser bei 200 °C und 27 MPa mit modellierten Verläufen.

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten des Cyanessigsäure-Abbaus bei 27 MPa in Wasser können Tabelle 4.2-9 entnommen werden.

Tabelle 4.2-9: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Cyanessigsäure im Temperaturbereich von 180-220 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
180	0,194	0,989
190	0,346	0,997
200	0,728	0,976
220	3,246	0,967

Die Auswertung der experimentellen Daten des Abbaus von Cyanessigsäure in Wasser liefert eine Aktivierungsenergie von 133 kJ mol^{-1} und einen Stoßfaktor von $3,4 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die Decarboxylierung der Cyanessigsäure zu ermitteln, wurden Versuche mit einer Eduktkonzentration von $11,5 \text{ g L}^{-1}$ bei 190, 200 und 210 °C und 27 MPa in $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ Ammoniak durchgeführt. Dabei wird eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet, was bereits im Kapitel 4.2.1 ausführlich diskutiert wurde. In Tabelle 4.2-10 sind die erfassten Geschwindigkeitskonstanten dargestellt.

Tabelle 4.2-10: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Cyanessigsäure im Temperaturbereich von 190-210 °C bei 27 MPa in 1,5 mol L⁻¹ ammoniakalischer Lösung.

Temperatur <i>T</i> / °C	Geschwindigkeitskonstante <i>k</i> _{exp} / 10 ⁻² s ⁻¹	Regressionsfaktor <i>R</i> ²
190	1,504	0,9682
200	3,424	0,9960
210	7,676	0,9992

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius für den Abbau von Cyanessigsäure in 1,5 mol L⁻¹ Ammoniaklösung liefert eine Aktivierungsenergie von 152 kJ mol⁻¹ und einem Stoßfaktor von 1,9·10¹⁵ s⁻¹.

4.2.6. Zusammenfassung

Die starke Tendenz der beiden Zielprodukte Malonsäure und Malondiamid, bereits bei relativ niedrigen Temperaturen in Wasser Folgereaktion in Form von Decarboxylierungen oder Hydrolysen einzugehen, macht es schwierig, unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vernünftige Ausbeuten zu erzielen. Erschwerend kommt hinzu, dass die Amid-Funktionalität zur deutlich schnelleren Hydrolyse neigt als das Nitril-Analogon, was auch für die Decarboxylierung von Säuregruppen der Fall ist. Im Hinblick auf das Reaktionsnetz ziehen diese Beobachtungen interessante Konsequenzen nach sich. Ausgehend von Malondinitril als Edukt erhält man Cyanacetamid als unmittelbares Folgeprodukt der Hydrolyse. Im Einklang mit der oben vorgestellten Reaktivitäts-Hierarchie bleibt die Nitrilfunktionalität überwiegend erhalten, die Ausbeute an beobachteten Nebenprodukten liegt unter 5 %. Führt man diesen Gedanken weiter, lässt sich das Reaktionsnetz wie in Abbildung 4.2-35 dargestellt vereinfacht unterteilt betrachten.

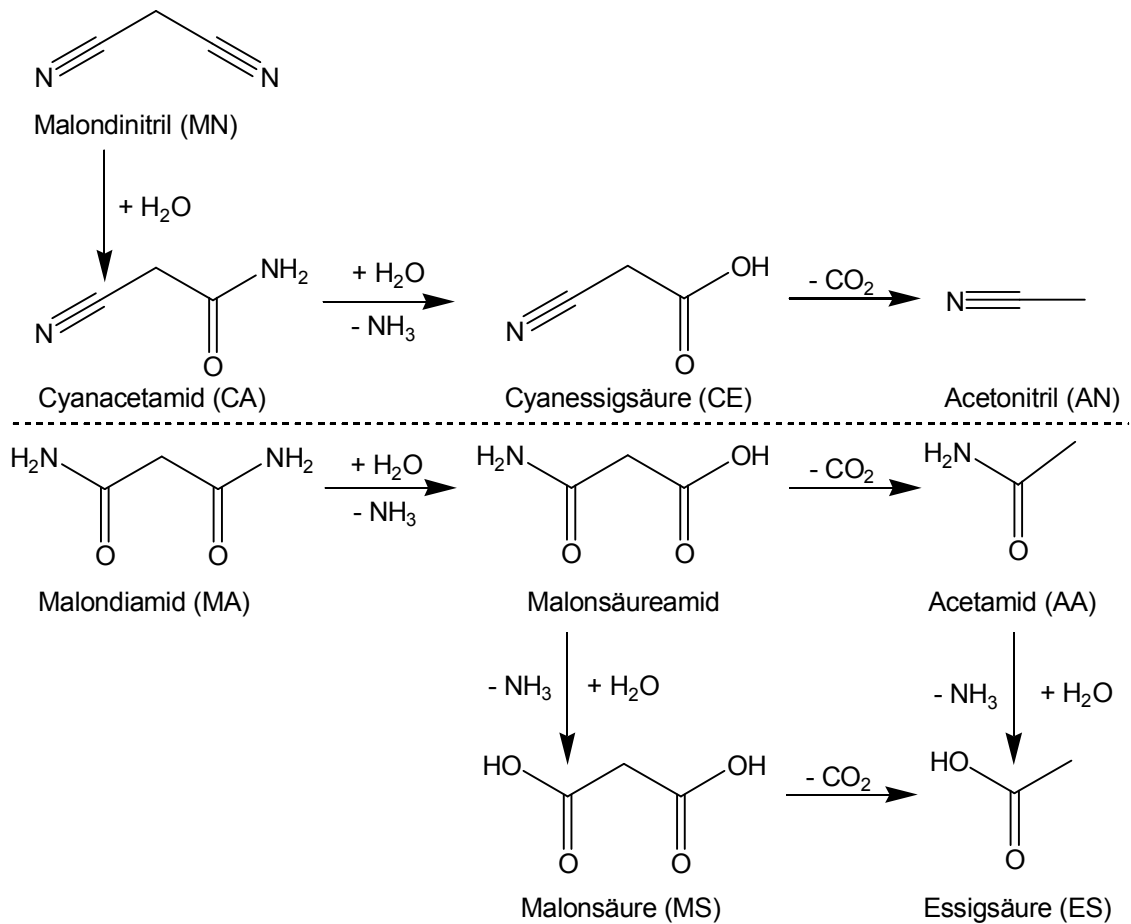


Abbildung 4.2–35: Vereinfachte Betrachtung des Reaktionsnetzes des Malondinitril-Abbaus durch Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

Ausgehend von Malondinitril oder Cyanacetamid werden maximale Malondiamid-Ausbeuten kleiner 10 % erreicht, Malonsäure wird aufgrund der Temperaturempfindlichkeit und der Anzahl vorausgehender Zwischenstufen nicht detektiert, was diese Methode unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als Grundlage eines technischen Verfahrens disqualifiziert. Der Grund hierfür ist in der durch die Interaktion der 1,3-Carbonyl-Funktionalität erhöhten Reaktivität der beteiligten Substanzen zu erkennen. Dies trat besonders bei dem Versuch, Malonsäure aus Malondiamid zu gewinnen, in den Vordergrund, da als Endprodukt nur Essigsäure verzeichnet wurde. Hierbei könnte der Einsatz einer ammoniakalischen Lösung als Reaktionsmedium bessere Ergebnisse liefern, da diese wie im Kap. 4.2.1 die Umsatzraten der beteiligten Spezies unterschiedlich beeinflusst. Unter den betrachteten Bedingungen empfiehlt sich für eine technische Umsetzung eventuell die Hydrolyse von Malondinitril zu Cyanacetamid mit maximalen Ausbeuten von 56 % bei einem Umsatz von 90 % als umweltfreundliches Verfahren.

Lässt man die aus wirtschaftlicher Sicht enttäuschenden Ergebnisse außen vor, liefern die durchgeführten Experimente die Basis für die kinetische Modellierung des Reaktionsnetzes. Eine Übersicht der erarbeiteten Parameter wird in Abbildung 4.2-36 dargestellt.

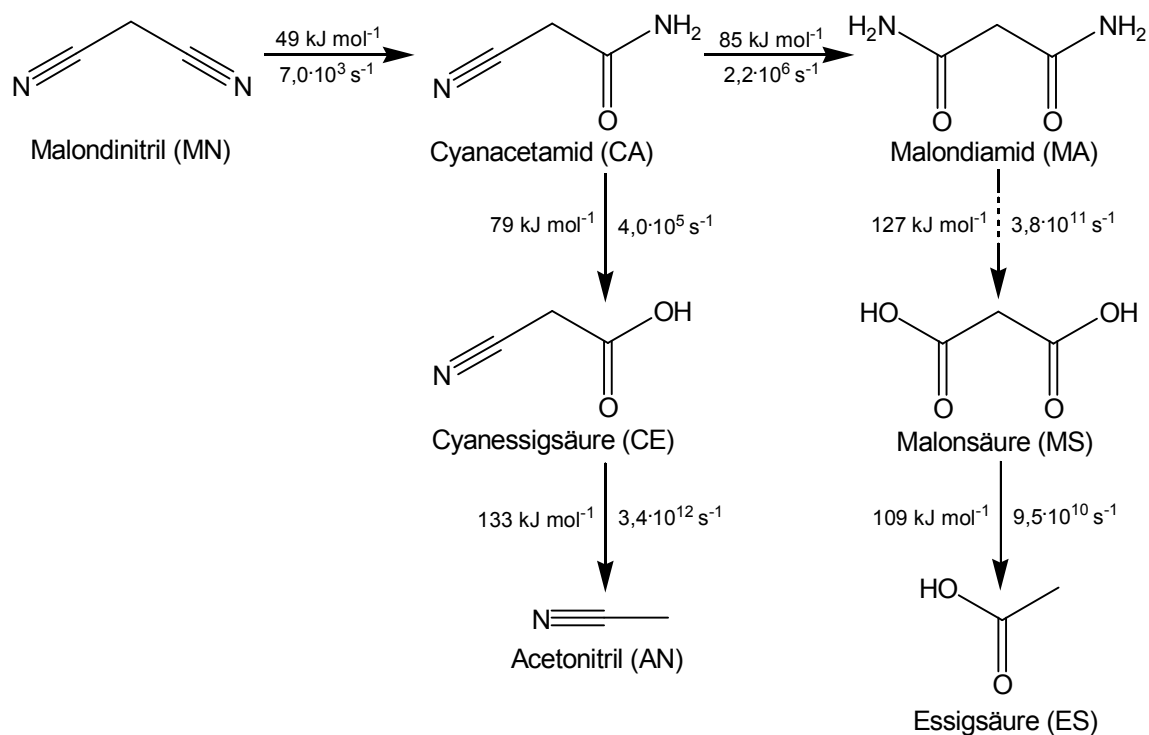


Abbildung 4.2–36: Darstellung der ermittelten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der einzelnen Reaktionsschritte in Wasser.

Der Vergleich mit Literaturstellen, die sich mit der Hydrolyse von Dinitrilen und deren Derivate unter den untersuchten Bedingungen beschäftigen, fällt aufgrund der geringen Anzahl schwer. *Duan* hat die Umsetzung von Iminodiacetonitril bei ähnlichen Bedingungen (200-260 °C) untersucht und ermittelte eine Aktivierungsenergie von 46 kJ mol⁻¹, was sich recht gut mit der Aktivierungsenergie des Malondinitril-Abbaus deckt [Dua-2007]. Von derselben Arbeitsgruppe wurde die Hydrolyse von 5-Cyanovaleramid erforscht, wobei ein Wert von 92 kJ mol⁻¹ bestimmt worden ist [Dua-2009a]. Das in dieser Arbeit untersuchte Cyanacetamid weist eine ähnliche Struktur auf und liefert eine globale Aktivierungsenergie von 82 kJ mol⁻¹ als Mittelwert der beiden Abbauwege.

Deutlich mehr Informationen sind zur Decarboxylierung der Malonsäure und deren Derivate verfügbar. Hervorzuheben wären hierbei vor allem die Arbeiten von *Brill* und dessen Mitarbeiter, die dieses System eingehend unter mehreren Gesichtspunkten untersucht haben.

Maiella beschäftigte sich mit der Kinetik des Abbaus von Malonsäure und deren Mono-Anion im Titanreaktor und ermittelte dabei eine Aktivierungsenergie von 126 kJ mol^{-1} für die freie Säure beziehungsweise von 120 kJ mol^{-1} für das Anion [Mai-1996]. Sowohl die Resultate als auch der Trend zur langsameren Decarboxylierung im basischen Medium passen gut zu den in dieser Arbeit ermittelten Werten von 109 kJ mol^{-1} für die Säure und entsprechend 106 kJ mol^{-1} für die Decarboxylierung im basischen Medium. Die Untersuchung wurde 2001 durch *Gunawardena* ausgeweitet, der zusätzlich die Decarboxylierung des Di-Anions als auch den Einfluss der Gegenionen aus den Hauptgruppen I und II ebenfalls im Titanreaktor vermessen hat [Gun-2001]. Hierbei wurden mit Werten zwischen $116\text{-}120 \text{ kJ mol}^{-1}$ keine großen Unterschiede in der Aktivierungsenergie festgestellt. Wegweisend ist die Publikation von *Belsky* im Jahr 1999, der Essigsäure-Derivate und deren Salze in Reaktoren aus Edelstahl und Titan abgebaut hat [Bel-1999b]. Es wurde festgestellt, dass die Wahl des Materials durchaus Einfluss auf die Kinetik der Decarboxylierung hat, es konnte jedoch kein Trend festgestellt werden. Für die Decarboxylierung der Malonsäure ist der Unterschied beträchtlich - im Titanreaktor beträgt die Aktivierungsenergie der freien Säure 121 kJ mol^{-1} , im Edelstahlreaktor nur $97,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, was eine Erklärung für die Differenz der vorgestellten Ergebnisse zu den eigenen liefert. Des Weiteren zeigte *Belsky* auf, dass die freien β -Ketosäuren wie Malonsäure und Malonsäureamid schneller als ihre Anionen in Wasser decarboxylieren, was sich mit den eigenen Beobachtungen deckt. Dies wird mit der Ausbildung des bereits erwähnten zyklischen Übergangszustandes erklärt. Umgekehrt wirkt sich die Erhöhung des pH-Wertes bei Säuren wie der Cyanessigsäure, die über keine Elektronenakzeptoren in β -Stellung verfügen, positiv auf den Umsatz aus, was ebenfalls den Erfahrungen entspricht. Für die Decarboxylierung im Edelstahlreaktor ermittelte *Belsky* eine Aktivierungsenergie von 173 kJ mol^{-1} , im basischen Medium beläuft sich der Wert auf 120 kJ mol^{-1} . Die in dieser Arbeit ermittelten Werte zeigen mit 133 kJ mol^{-1} in reinem Wasser und 152 kJ mol^{-1} in ammoniakalischer Lösung einen anderen Trend als von *Belsky* vorgestellt. Da jedoch auch der Stoßfaktor eine unterschiedliche Tendenz aufzeigt, ergibt sich für beiden Fälle eine vielfach höhere Umsatzrate im basischen Medium. *Belsky* liefert zudem auch kinetische Daten für den Abbau von selbst hergestelltem Malonsäureamid, die mit 146 kJ mol^{-1} im wässrigen und $80,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ im basischen Medium in etwa zwischen den Werten für Cyanessigsäure und Malonsäure liegen.

Als letzte zu erwähnende Literaturstelle ist die Arbeit von *Miksa* zu erwähnen, der den Einfluss des Gegenions auf die Decarboxylierung von Cyanessigsäure und Malonsäure untersucht hat

[Mik-2002]. Hierbei war der Einfluss im Falle der Cyanessigsäure vernachlässigbar, die Aktivierungsenergie bewegte sich zwischen 142-146 kJ mol⁻¹. Für die Malonsäure wurden die bereits von *Gunawardena* ermittelten Ergebnisse bestätigt.

Die Modellierung der experimentellen Daten zeigt eine hohe Kongruenz mit den experimentellen Verläufen und ermöglicht die differenzierte Bestimmung kinetischer Parameter, die über den globalen Ansatz nicht zugänglich sind.

4.3. Überkritische Umsetzung von Rückständen aus der Isocyanat-Produktion

Polyurethane stellen eine der wichtigsten Kunststoffklassen dar, da durch Variation der Isocyanat- und Polyolkomponenten vielfältige Eigenschaften erzielt werden können und sich somit unterschiedlichste Anwendungsmöglichkeiten ergeben. So können Polyurethane in Form von Schäumen als Dämmmaterial verwendet werden, sie stellen jedoch auch ausgezeichnete Kleber oder Lacke dar, die vor allem in der Automobilindustrie ihren Einsatz finden. Der Bedarf beträgt etwa 12 Mio. Tonnen pro Jahr (Stand 2007), die größten Abnehmer stellen die Bau- und Automobilbranche als auch die Möbel- und Textilindustrie, dar.

Als Isocyanatkomponente werden aliphatische oder aromatische Verbindungen eingesetzt. Die wichtigsten technischen Vertreter sind in der Abb. 4.3-1 dargestellt.

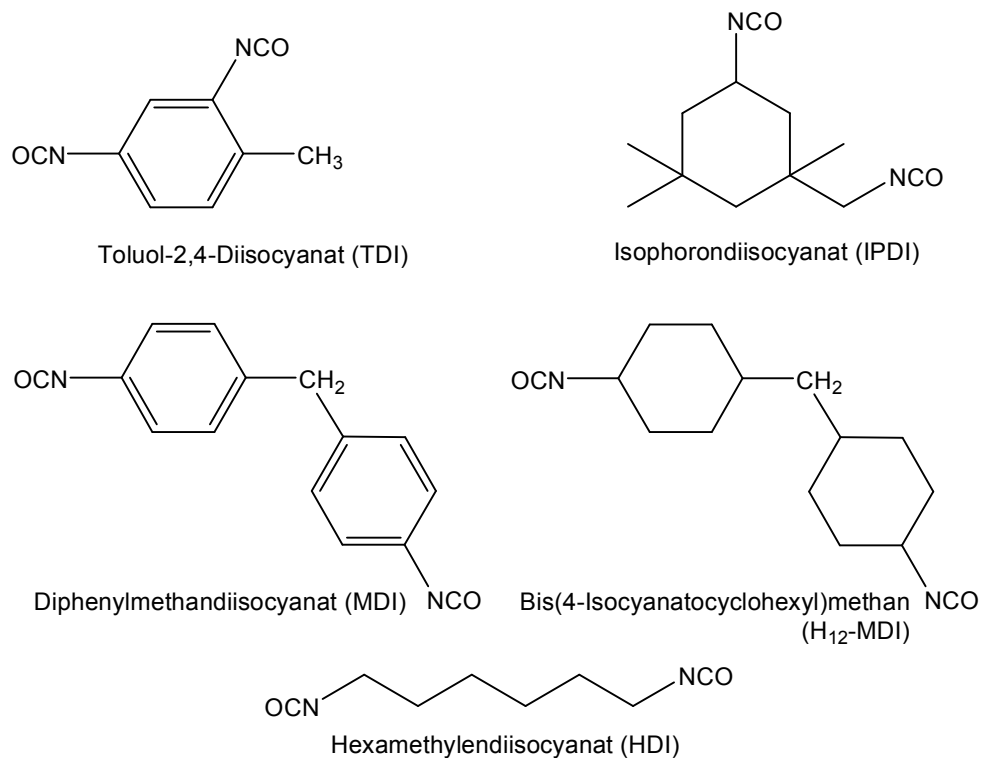


Abbildung 4.3-1: Übersicht über die technisch wichtigsten Isocyanate für die Polyurethan-Herstellung.

Mit 1,5 Mio. Tonnen (Stand 2005) ist Toluoldiisocyanat neben Diphenylmethandiisocyanat das Produkt mit dem größten Volumen. Vermarktet wird sowohl das reine Toluol-2,4-diisocyanat als auch das Isomergemisch aus Toluol-2,4- und Toluol-2,6-diisocyanat im Verhältnis 80:20 bzw. 65:35.

Die Herstellung des Isocyanats erfolgt in Anlagen, die weit über 100 000 Tonnen/a produzieren und soll hier kurz umrissen werden. Ausgehend von Toluol erfolgt eine doppelte Nitrierung, die bereits das gewünschte Isomerengemisch liefert. Die nachfolgende katalytische Hydrierung liefert 2,4- bzw. 2,6-Toluoldiamin. Die Amine werden anschließend mit Phosgen (hergestellt aus Kohlenmonoxid und Chlor über Aktivkohle) in einem inerten Lösemittel (meistens Monochlorbenzol oder *o*-Dichlorbenzol) umgesetzt. Hierbei wird das Verfahren in zwei Stufen unterteilt, der Kalt- und Heißphosgenierung. Als Produkt der ersten exothermen Reaktion erhält man Carbaminsäurechlorid, welches im zweiten endothermen Reaktionsschritt unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Isocyanat liefert (siehe Abb. 4.3-2).

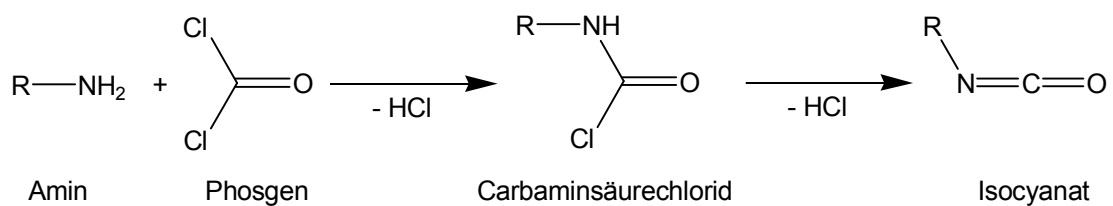


Abbildung 4.3-2: Schematische Darstellung der Umsetzung von Aminen mit Phosgen zu Isocyanaten.

Im Anschluss wird das Rohprodukt von Lösemittel, Chlorwasserstoff und restlichem Phosgen abgetrennt und per Vakuumdestillation zum Endprodukt aufgereinigt. Hierbei fallen geringe Mengen an Destillationsrückständen an, die von freien Anteilen an Isocyanat durch eine thermische Nachbehandlung mittels eines sogenannten *List*-Rührers (beheizte Extruder-Doppelschnecke) unter Vakuum befreit werden.

4.3.1. Aufgabenstellung und Charakterisierung des Edukts

Im Rahmen des hier vorgestellten Projekts soll das komplexe Polymer, welches als Abfallprodukt bei der Aufreinigung aromatischer Diisocyanate anfällt, in seinen monomeren Bestandteilen zerlegt werden, die anschließend der Produktion wieder zugeführt werden sollen (siehe Abb. 4.3-3).

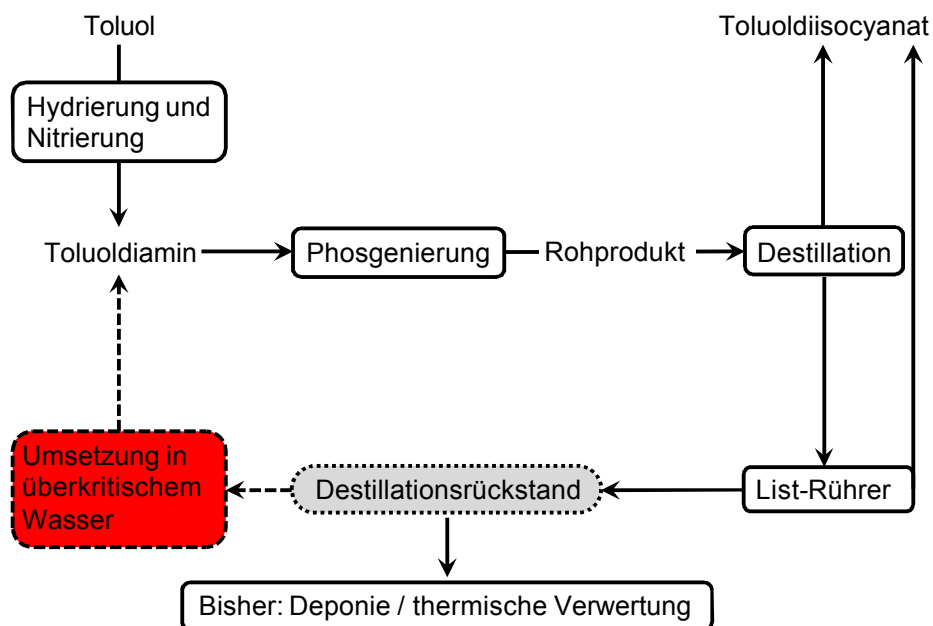


Abbildung 4.3–3: Anlagenkonzept zur Rückgewinnung von Toluoldiamin aus Destillationsrückständen der Isocyanat-Produktion.

Die vor der Extruderbehandlung (*List-Rührer*) noch flüssige Masse gewinnt im Laufe des Prozesses an Zähigkeit und fällt als dunkelbraune, bitumenartig erstarrte Schmelze nach dem Abkühlen an. Die thermische und mechanische Belastung führt zu einer starken Verdichtung des Materials, welches letztendlich als fein gemahlene, an Kaffeepulver erinnernde Fraktion, (siehe Abb. 4.3-4) anfällt. Der Rückstand zeigt sich unlöslich bzw. nicht quellbar in protischen und aprotischen Lösemitteln.



Abbildung 4.3–4: Rückstand aus der Toluoldiisocyanat-Aufreinigung, welches im Rahmen dieser Arbeit durch überkritische Behandlung in Toluoldiamine überführt werden soll.

Diese Eigenschaft erschwert die Charakterisierung der Substanz erheblich, da die meisten analytischen Methoden auf eine gewisse Löslichkeit oder Quellbarkeit der zu untersuchenden Substanz angewiesen sind.

Im Vordergrund der Analyse steht die qualitative und quantitative Erfassung der funktionellen Gruppen im Polymer im Verhältnis zur eingesetzten Menge oder charakteristischen Strukturen wie beispielsweise aromatischen Ringen. Dabei zeichnen sich vorab zwei Merkmale ab, die die Komplexität des Polymers bestimmen. Zum einen wird die Destillationskolonne mit einem Isomerengemisch aus Toluol-2,4-diisocyanat und Toluol-2,6-diisocyanat (siehe Abb. 4.3-5) im Verhältnis 80:20 betrieben, man kann also davon ausgehen, dass sich beide Isomere im Produktionsrückstand wieder finden lassen und analytisch gesondert erfasst werden müssen.

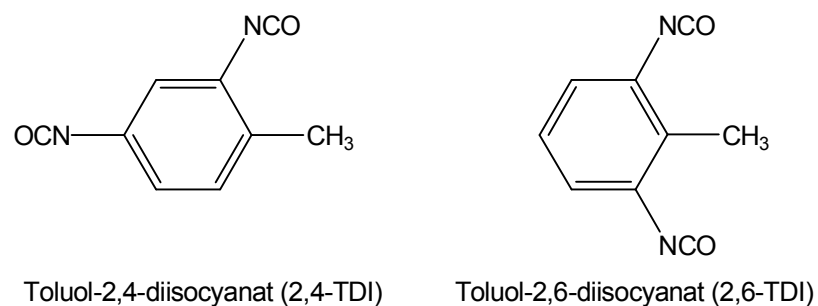


Abbildung 4.3-5: Strukturformeln der Isomere aus denen im Rahmen der gemeinsamen Aufarbeitung der polymere Rückstand entsteht.

Zum anderen ist die Chemie der Isocyanate vielfältig, es ergeben sich aufgrund des reaktionsfreudigen, stark elektrophilen Kohlenstoffatoms der funktionellen Gruppe sowie durch die vorhandenen Doppelbindungen verschiedenste Möglichkeiten zur Polymerisation. Diese sollen hier, unterteilt nach Anzahl an beteiligten Isocyanatgruppen, näher vorgestellt werden.

Dimere können entweder als Additionsprodukt Uretidion oder als Kondensationsprodukt in Form von Carbodiimid unter Abspaltung von Kohlendioxid entstehen, wie in Abb. 4.3-6 dargestellt. Unter Normalbedingungen bedarf die Entstehung von Carbodiimiden der Katalyse durch Metallcarbonyl, -alkoholate oder Phosphacyclopentenoxide, die langen Verweilzeiten bei hohen Temperaturen im Kolonnensumpf begünstigen anscheinend die Entstehung solcher Verbindungen.

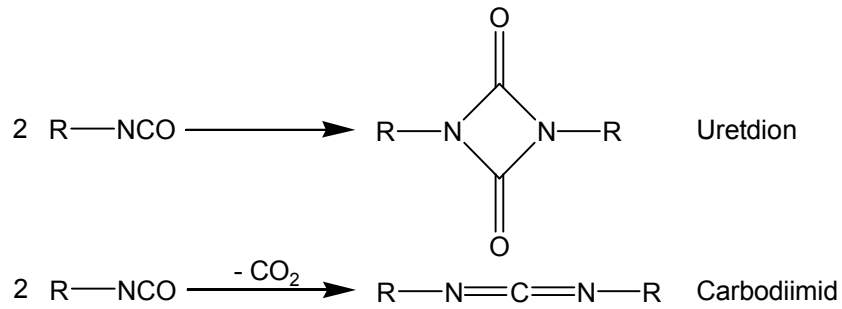


Abbildung 4.3–6: Schematische Darstellung der Dimerisierung von Isocyanaten zu Uretdion oder Carbodiimid.

Eine weitere Möglichkeit ist die Bildung von Trimeren, was vornehmlich cyclische Strukturen entstehen lässt, wie in Abb. 4.3-7 gezeigt.

Die Bildung von Isocyanuraten ist von technischem Interesse, da in dieser Form viele Isocyanate vermarktet werden, um deren Toxizität und den hohen Dampfdruck zu vermindern. Isocyanurate gelten als stabile Verbindungen, die man aufgrund der sterischen Abschirmung nur schwer aufbrechen kann. Eine Variante der Isocyanurate stellt das Iminooxadiazindion dar, welches durch den „verkehrten“ Einbau einer Isocyanatgruppe im Ring entsteht. Hingegen wird das Uretonimin als Carbodiimid des Uretdions verstanden und entsteht ebenfalls unter Kohlendioxid-Abspaltung.

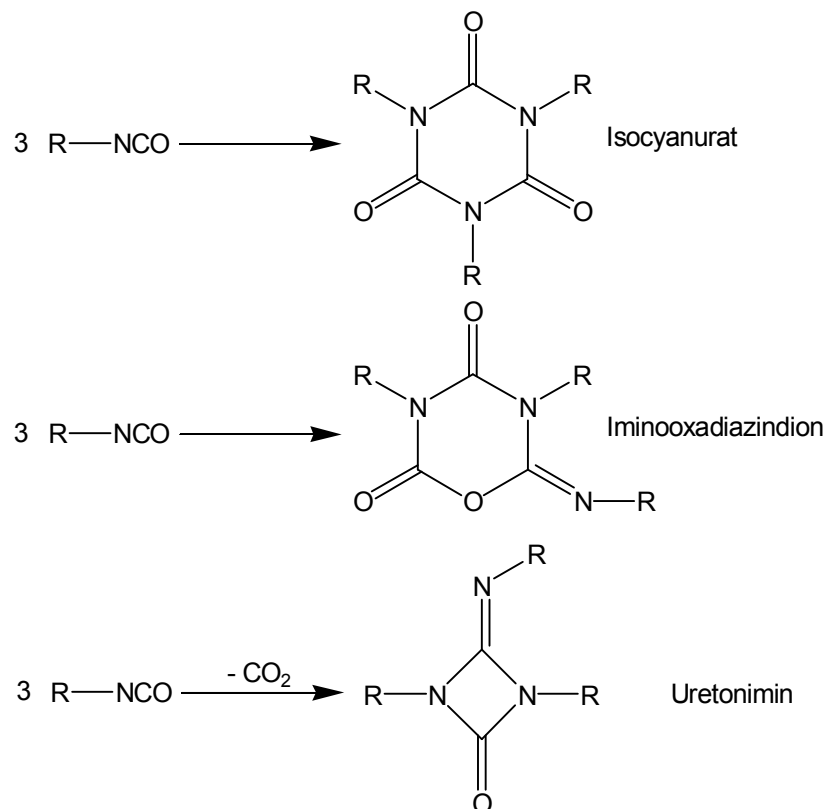


Abbildung 4.3–7: Schematische Darstellung der Trimerisierung von Isocyanaten zu unterschiedlichen Produkten.

Neben den bereits vorgestellten Verbindungen sind auch lineare Makromoleküle in Form von aufeinander folgenden Amidbindungen möglich (siehe Abb. 4.3-8).

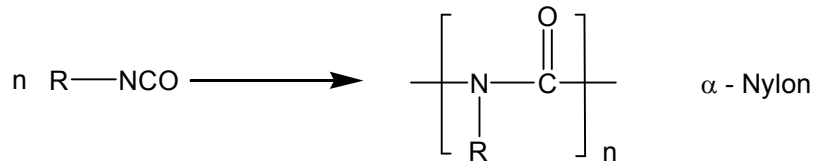


Abbildung 4.3-8: Schematische Darstellung der Oligomerisierung von Isocyanaten zu α -Nylon.

Diese Fülle an unterschiedlichen Reaktionen lassen ein komplexes und wahrscheinlich stark vernetztes Polymer entstehen. Zudem können abgesehen von den hier vorgestellten Verbindungen, da es sich um ein technisches Produkt handelt, weitere Funktionalitäten vorhanden sein. Diese werden, da sie unter technischen Gesichtspunkten und als Voraussetzung dieser Arbeit signifikante Bedeutung haben, näher vorgestellt. Es handelt sich dabei vornehmlich um die Reaktion von freien oder wie oben dargestellt, als Dimer oder Trimer maskierten Isocyanaten mit kleinen Molekülen wie Wasser und Alkohole, sowie Amine als Abbauprodukte der Isocyanate.

Die wirtschaftlich bedeutendste Umsetzung der Isocyanate stellt die Reaktion mit Alkoholen zu Polyurethanen dar, dies ist die Grundlage des 1937 von *Otto Bayer* entwickelten Polyadditionsverfahrens. In einer Folgereaktion reagiert das gebildete Urethan mit einem Isocyanatmolekül zum Allophanat (siehe Abbildung 4.3-9).

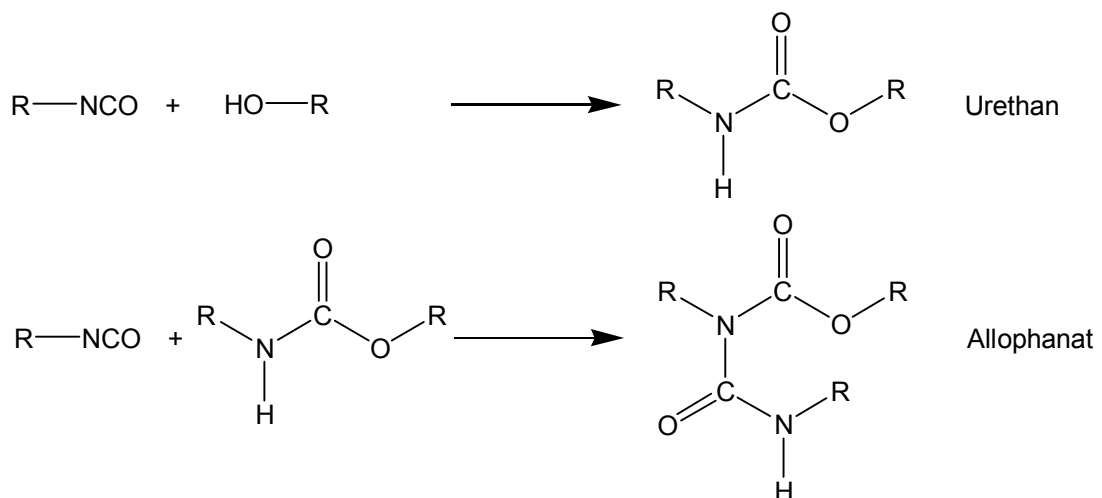


Abbildung 4.3-9: Darstellung von Urethan aus der Reaktion eines Isocyanats mit Alkohol. Als Nebenreaktion können Allophanate aus der Reaktion freier Isocyanat-Gruppen mit dem gebildeten Urethan entstehen.

Mit Wasser reagieren Isocyanate zur instabilen Carbaminsäure, die unter Kohlendioxid-Abspaltung zum primären Amin zerfällt, wie in Abbildung 4.3-10 gezeigt. Diese Reaktion wird

technisch genutzt, um Schäume aus Polyurethan herzustellen, die in Autositzen oder als Dämmmaterial in der Baubranche Anwendung finden.

Zudem stellt diese Reaktion die Grundlage dieser Arbeit dar, das polymere Isocyanat soll in überkritischem Wasser zum Amin gespalten werden, welches der Phosgenierung im Prozess zurückgeführt werden kann. Die durch die Phosgenierung eingeführte Carbonyl-Funktionalität kommt bei der Umsetzung durch Hydrolyse als Kohlendioxid abhanden, somit kann die theoretische Gewichtsausbeute nie 100 % der Eingangsmasse betragen.

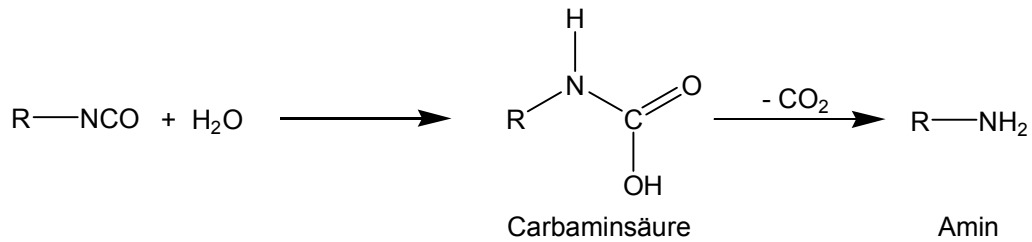


Abbildung 4.3–10: Decarboxylierung von Isocyanaten unter Wassereinwirkung über die instabile Carbaminsäure Zwischenstufe zu Aminen.

Häufig werden in Polyurethanen Harnstoffgruppen erfasst, diese können nach Kontakt des Isocyanats mit Feuchtigkeit auf zweierlei Weise gebildet werden. Die erste Möglichkeit liefert die Umsetzung der instabilen Carbaminsäure mit einer freien Isocyanatgruppe unter Kohlendioxid-Freisetzung, die zweite wäre die Reaktion eines Amins mit Isocyanat (siehe Abb. 4.3-11).

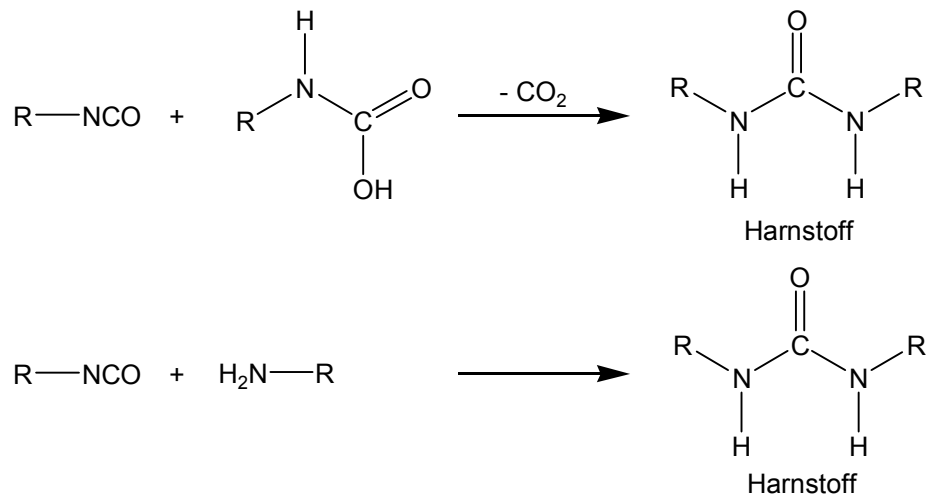


Abbildung 4.3–11: Bildung von Harnstoff aus den Hydrolyseprodukte von Isocyanaten.

Analog der Reaktion von Urethanen mit freiem Isocyanat zu Allophanaten kann Harnstoff zu Biuret-Strukturen umgesetzt werden, wie in Abbildung 4.3-12 dargestellt.

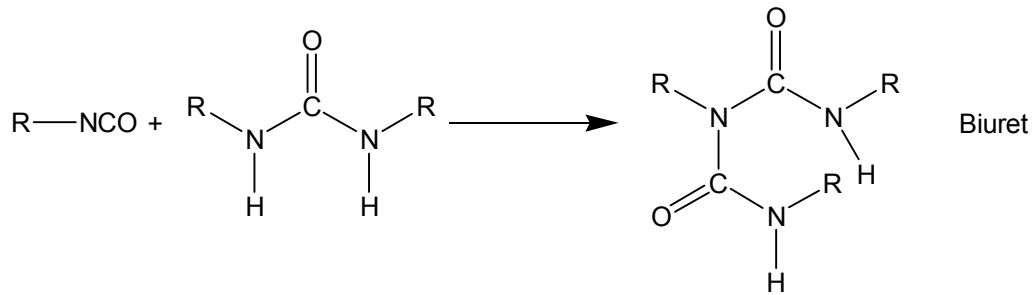


Abbildung 4.3–12: Bildung von Biuret-Strukturen als Produkt der Reaktion von Isocyanat mit Harmstoff.

In Anbetracht der unterschiedlichen Reaktionen der Isocyanate, ihrer Derivate und der limitierten analytischen Möglichkeiten aufgrund der Unlöslichkeit des Rückstandes stellt die Charakterisierung des Polymers eine echte Herausforderung dar.

Es ist zudem unerlässlich, eine Methode für die Ausbeute zu definieren, um den Erfolg der Versuche beurteilen zu können. Es kann keine standardmäßige Ausbeute berechnet werden, da Molmasse, beziehungsweise Polymer-Kettenlänge nicht bekannt sind. Daher wird in einem ersten Ansatz die Ausbeute als Quotient der Masse des erhaltenen Monomers in Bezug auf die Masse des eingesetzten Eduktes definiert:

$$A_{\text{Masse}} = 100 \cdot m_{\text{TDA}} / m_{\text{Rückstand}} \quad \text{Gleichung 5.3-1}$$

A_{Masse} : Massen-Ausbeute / %

m_{TDA} : Masse an 2,4- und/oder 2,6-TDA nach der Umsetzung / g

$m_{\text{Rückstand}}$: Masse an eingesetztem Produktions-Rückstand vor der Umsetzung / g

Bei gründlichen Kenntnissen über die Struktur des Polymers kann eine zu erwartende theoretische Massen-Ausbeute berechnet werden – dadurch wird eine zweite Möglichkeit eröffnet die Ausbeute zu definieren, nämlich der Quotient aus der realen Massen-Ausbeute und der theoretischen (Gl. 4.3-2). Diese effektive Ausbeute lässt eine bessere Abschätzung hinsichtlich des Potentials des Verfahrens zu.

$$A_{\text{effektiv}} = 100 \cdot A_{\text{Masse}} / A_{\text{theoretisch}} \quad \text{Gleichung 5.3-2}$$

A_{effektiv} : effektive Ausbeute / %

A_{Masse} : Massen-Ausbeute nach Gleichung 5.3-1 / %

$A_{\text{theoretisch}}$: theoretische Massen-Ausbeute, Berechnung analog Gleichung 4.3-1 / %

Betrachtet man das Problem idealisiert indem man von einem reinen Polyisocyanat ausgeht, d.h. ein durch Polyaddition entstandenes Makromolekül, so ergibt sich eine maximale Massenausbeute aus der Umsetzung des Toluoldiisocyanats ($M = 174,16 \text{ g mol}^{-1}$) zum Toluoldiamin ($M = 122,17 \text{ g mol}^{-1}$). Obwohl die Isocyanatgruppen maskiert sind, kann die Reaktion als Hydrolyse unter Kohlendioxid-Freisetzung gemäß der in Abbildung 4.3-13 gezeigten Reaktionsgleichung betrachtet werden. Aus der Massenbilanz der molaren Massen ergibt sich somit eine maximale theoretische Massenausbeute von 70 %.

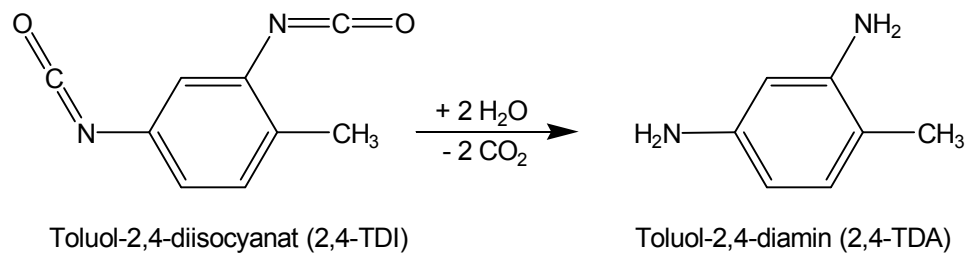


Abbildung 4.3-13: Hydrolyse von 2,4-Toluoldiisocyanat zu 2,4-Toluoldiamin.

Als einfachste Methode, um die Zusammensetzung des Polymers zu definieren und zugleich um die Frage zu klären, ob es sich um ein reines Polyadditionsprodukt handelt, wurde vom Industriepartner eine Elementaranalyse durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 4.3-1 dargestellt sind:

Tabelle 4.3-1: Ergebnisse der Elementaranalyse des Isocyanat-Rückstandes.

Element	Anteil in % / g g^{-1}
Kohlenstoff	67,1
Stickstoff	18,5
Sauerstoff	9,5
Wasserstoff	3,9
Chlor	1,0

Bezieht man nun die molaren Massen ein, so beträgt das Verhältnis der Elemente im Makromolekül $\text{C}_{16,94}\text{H}_{11,75}\text{N}_4\text{O}_{1,8}$ oder gerundet $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ was auf die in Abbildung 4.3-14 dargestellten Struktur hindeutet. Bereits hier wird deutlich, dass es sich bei dem Polymer nicht um ein reines Additionsprodukt handeln kann, da sonst das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff 1:1 betragen müsste. Demnach müssen gewisse Anteile an Carbodiimide, Uretonimine oder Iminooxadiazindione im Makromolekül vorhanden sein. Man kann sich also gemäß der

oben erstellten Summenformel den Rückstand als einen durch Polyaddition von 2,4-TDI-Carbodiimid-Untereinheiten entstandenes Makromolekül vorstellen, in welchem die Isocyanatgruppen zu einem gewissen Anteil auf unterschiedliche Art und Weise (Uretidone, Isocyanurate) untereinander reagiert haben.

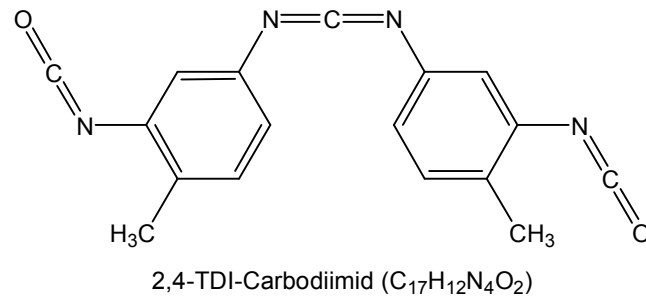


Abb. 5.3-14: Aus der Elementaranalyse abgeleitete Modell-Struktur des Rückstandes. Die Isocyanat-Gruppen liegen im Polymer zum größten Teil als Isocyanurate oder Uretidone vor.

Nimmt man nun dieses Molekül ($M = 304,3 \text{ g mol}^{-1}$) als Grundlage für die theoretische Ausbeuteberechnung indem man davon ausgeht, dass bei der Hydrolyse zwei 2,4-TDA Moleküle entstehen, ergibt sich eine maximale theoretische Massenausbeute von 80 %. Das Ergebnis ist fehlerbehaftet, da in der ursprünglichen Analyse das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff 2:0,9 beträgt und dieser Wert auf 2:1 gerundet worden ist, was auf einen geringfügig höheren Anteil an Carbodiimiden im Molekül deutet; das reicht jedoch für eine Abschätzung der zu erwartenden maximalen Ausbeuten.

Die geringen Mengen an Chlor weisen entweder auf Salze oder auf Chlorverbindungen, die aus der Phosgenierung der aromatischen Amine resultieren, hin. Das Auftreten von Chlor in dem Edukt ist kritisch zu betrachten, da Halogenide bei erhöhten Temperaturen in wässrigen Medien extreme Korrosion („Lochfraß“) bewirken.

Eine gern verwendete analytische Methode, die Auskunft über die Zusammensetzung fester Proben liefern kann, ist die IR-Spektroskopie. Das Spektrum des Rückstandes ist in Abbildung 4.3-15 dargestellt. Viele der bereits vorgestellten Bindungen liefern leider keine spezifischen Signale, da mehrere Schwingungen in diesem Wellenzahlbereich überlappen und somit eine Identifizierung erschwert ist. Drei charakteristische Bereiche des Spektrums konnten jedoch freien Isocyanatgruppen, Carbodiimiden sowie Isocyanuraten eindeutig zugeordnet werden. Weitere wahrscheinlich vorhandene Gruppen wie Amine können aufgrund ihrer schwachen Intensität nur schwer detektiert werden.

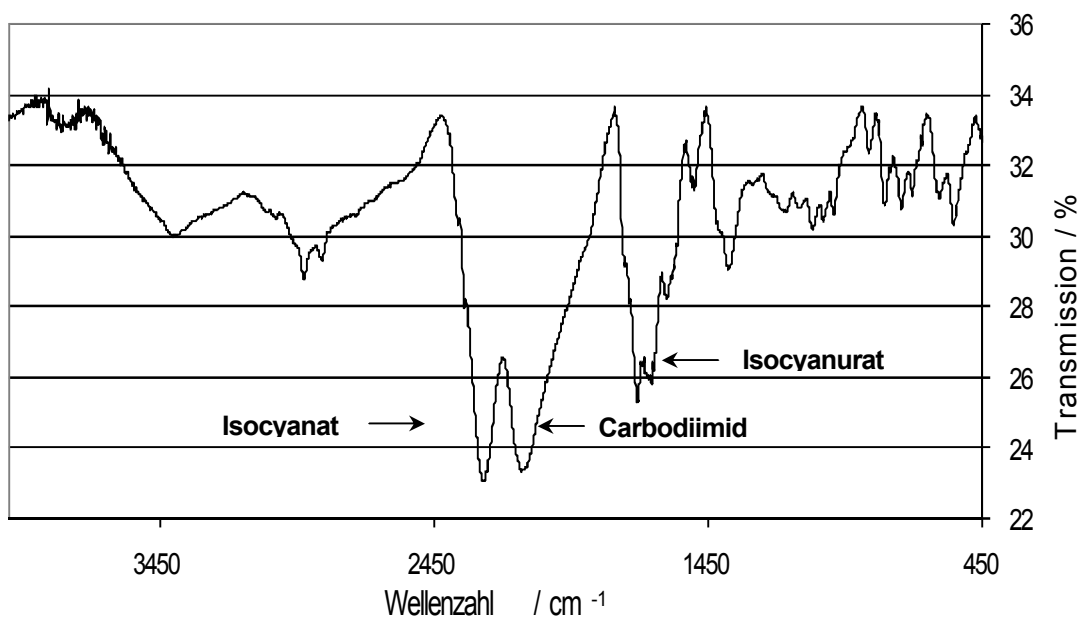


Abbildung 4.3–15: Das IR-Spektrum des Produktionsrückstandes weist spezifischen Banden für Isocyanat, Isocyanurat und Carbodiimid auf.

Versuche zur Quantifizierung der oben genannten Verbindungen über IR-Spektroskopie wurden unternommen. Die Ergebnisse sind unter unterschiedlichen Gesichtspunkten von Interesse. Zum einen kann die über die Elementaranalyse berechnete maximale Ausbeute über diesen zweiten Weg überprüft werden. Des Weiteren können die unterschiedlichen Aufkommen der einzelnen Bindungsklassen wichtige Hinweise liefern, falls die fehlende Ausbeute mit der Konzentration einer der Verbindungen korreliert, da man beispielsweise davon ausgeht, dass die vorkommenden Isocyanurate nur schwer hydrolysierbar sind.

Für die Untersuchung wurden KBr-Presslinge mit unterschiedlichen Mengen an Modellsubstanzen hergestellt, analog einer GC- oder HPLC-Mehrpunkt-Kalibration. Da es sich um eine nicht etablierte Methode handelt, sind die Ergebnisse kritisch zu betrachten, der Fehler wird aufgrund der schwer zu bestimmenden Basislinie und anhand von Referenzen in der Literatur auf 10 % geschätzt. Aus der Analyse resultiert die in Tab. 4.3-2 gezeigte Zusammensetzung; zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Ergebnisse auf die vor der Reaktion vorhandenen Isocyanatgruppen normiert (d.h. 60 % der freien Isocyanate wurden während der Polymerisation zum Carbodiimid umgesetzt).

Tabelle 4.3-2: Quantitative Ergebnisse der IR-Spektroskopie des Isocyanat-Rückstandes.

Verbindungstyp	Anteil in %
Carbodiimide	60
Isocyanurate	29
freie Isocyanate	17

Obwohl in der Messgenauigkeit nicht exakt, zeigen die Ergebnisse eine hohe Übereinstimmung mit der Elementaranalyse, da ein Stickstoff zu Sauerstoffverhältnis von 2,3:1 resultiert, bei der Elementaranalyse belief sich der Quotient auf 2,22:1. Dementsprechend konnte die zu erwartende maximale Massenausbeute von etwa 80 % bestätigt werden.

4.3.2. Untersuchung der Modellsubstanzen und des Isocyanat-Rückstandes im Autoklav

Aufbau des Autoklavs

Erste Versuche zur Umsetzung von Modellsubstanzen hin sichtlich der nachgewiesenen funktionellen Gruppen im Polymer wurden in einem Batchreaktor durchgeführt. Im weiteren Verlauf wurde die Stabilität der resultierenden Wertprodukte 2,4- und 2,6 TDA überprüft, um die Hydrolyse des Produktionsrückstands vorzubereiten.

Die Ergebnisse werden nach kurzer Beschreibung des Reaktors und dessen Eigenschaften vorgestellt.

Der Aufbau des Batchreaktors ist einfach gehalten und besteht aus einem unteren 50 cm³ fassendem Zylinder aus Edelstahl, der über sechs Schrauben mit einem Deckel verschlossen wird. Abgedichtet wird mit Hilfe eines Kupferrings, welcher in der Stirnfläche des Zylinders eingelassen ist. Die Reaktionslösung wird von einem in Edelstahl ummantelten Magneten gerührt. Der Deckel besitzt drei Ausgänge, einer davon wird mit einem Manometer verbunden, um den Druck während der Reaktion überprüfen zu können. Die restlichen Ausgänge dienen zur Befüllung des Reaktors im geschlossenen Zustand (z.B. für Reaktionen im flüssigen Ammoniak) und der Anbringung einer Berstscheibe bzw. eines Sicherheitsventils (siehe Abb. 4.3-16).

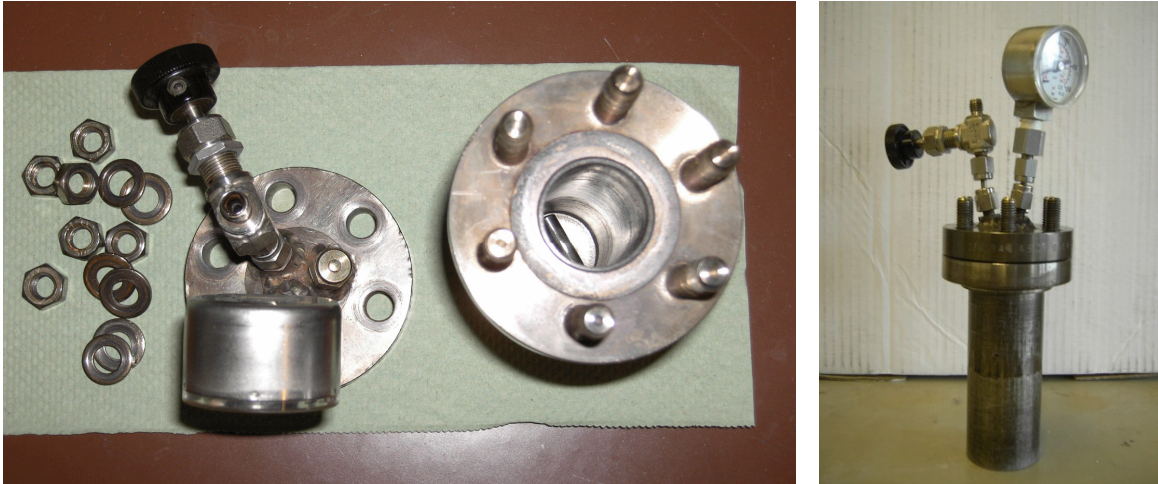


Abbildung 4.3-16: Aufbau des offenen und verschlossenen Batchreaktors.

Nachdem der Reaktor mit dem Edukt und dem Reaktionsmedium beschickt worden ist, werden die Schrauben mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels gleichmäßig angezogen, um den Reaktor abzudichten. Anschließend wird dieser in einen Alublock mit sechs Heizpatronen eingelassen, der bereits auf Betriebstemperatur aufgeheizt worden ist. Dies soll die benötigte Zeit, um den Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bringen, möglichst kurz halten (s. Abb. 4.3-17). Die Temperatur wird über zwei Thermoelemente überprüft und über einen Thermoregler mit Sicherheitsabschaltung (Fa. Eurotherm) eingestellt. Um den umgekehrten Prozess ebenfalls beschleunigen zu können, ist der Alumantel von einem hohlen Edelstahlmantel umfasst, der während der Abkühlung mit Druckluft oder einem hochsiedenden mineralischen Öl durchströmt werden kann.



Abbildung 4.3-17: Heizblock mit Heizpatronen und Thermoelementen ohne und mit Reaktor.

Dieser Bemühungen ungeachtet beansprucht der Reaktor etwa 15 min um die gewünschte Temperatur zu erreichen, was man am Ansteigen des Drucks bis zur Stationarität belegen kann. Das Abkühlen benötigt bis zu 30 Minuten bis zur gefahrlosen Reaktorentnahme, da der gesamte Alublock temperiert wird. Da die Verweilzeit üblicherweise ähnliche Zeiträume beansprucht, kann man davon ausgehen, dass in den letzten Minuten des Aufheizens als auch in den ersten Minuten des Abkühlens die Reaktion bereits einsetzt bzw. weiterläuft. Die resultierende Abweichung hängt selbstverständlich von der angepeilten Verweilzeit ab, verlässliche kinetische Daten sind jedoch mit der vorgestellten Apparatur nicht ermittelbar. Abhilfe würde eine kontinuierlich laufende Anlage bieten, die diese Nachteile in einem viel geringerem Maße aufweist.

Ergebnisse der Batch-Versuche mit Modellsubstanzen

Im Kapitel 4.3.1 wurde die Charakterisierung des Rückstandes vorgestellt, die sich größtenteils mit der Zusammensetzung des Polymers befasst. Eine der zentralen Aussagen aus der durchgeführten IR-Analytik ist der Nachweis dreier funktioneller Gruppen im Polymer: freie Isocyanate, Carbodiimide und Isocyanurate. Die Hydrolyse freier Isocyanate ist leicht durchzuführen und wird technisch für das Aufschäumen von Polyurethanen für Autositze oder als wertvolles Isoliermaterial im Immobilienbau genutzt. Carbodiimide gelten gemeinhin ebenfalls als feuchtigkeitsempfindlich, Isocyanurate hingegen werden aufgrund ihrer sechsgliedrigen zyklischen Struktur als relativ stabil eingestuft. Versuche mit Modellsubstanzen (siehe Abb. 4.3-18) im Batchreaktor sollen über die Stabilität dieser Verbindungen Auskunft geben.

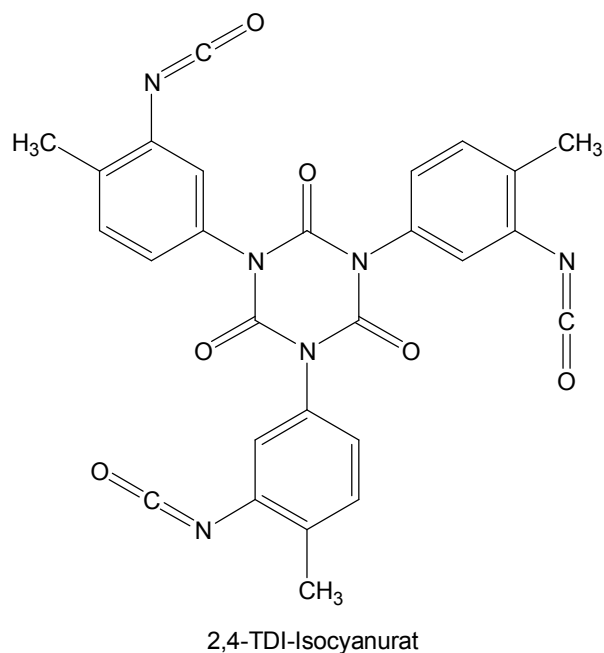
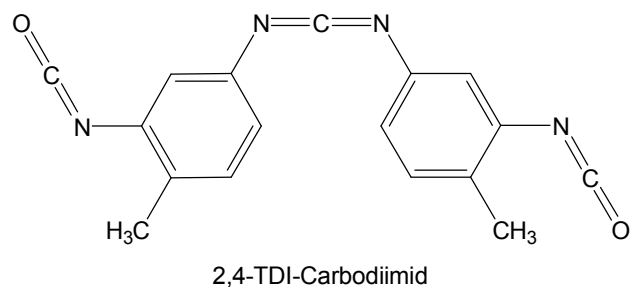


Abbildung 5.3–18: Modellsubstanzen, die vorhandene Verknüpfungen im polymeren Isocyanat-Rückstand wiedergeben.

Die Umsetzung wurde anhand der Ausbeute an 2,4-TDA als Produkt der Hydrolyse bewertet. Als erste Modellsubstanz wurde 2,4-TDI-Carbodiimid bei Temperaturen zwischen 250-380 °C bei einer konstanten Verweilzeit von 30 min in Wasser umgesetzt. Wie man Abb. 4.3-19 entnehmen kann, wurde bereits bei 250 °C das Carbodiimid erwartungsgemäß annähernd vollständig umgesetzt, da 2,4-TDA-Ausbeuten über 96 % vorliegen. Des Weiteren deutet sich an, dass mit steigender Temperatur die TDA-Ausbeuten sinken, d.h. TDA geht eine Folgereaktion ein. Dies ist eine wichtige Information, da dadurch die Wahl der Temperatur und Verweilzeit auf einen gewissen Bereich limitiert wird, in welcher die Folgereaktion die Produktausbeuten nicht gefährdet. Als untere Grenze werden hierbei 250 °C angenommen, da die Reaktivität des Produktionsrückstands unterhalb dieser Temperatur stark abnimmt (siehe Abb. 4.3-22).

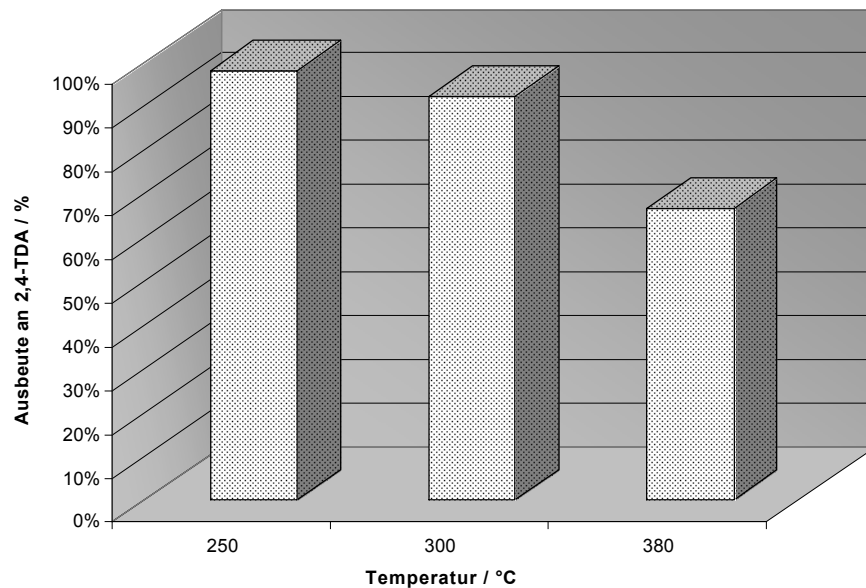


Abbildung 4.3–19: Ausbeute an Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA) als Funktion der Temperatur aus der Umsetzung von 2,4-TDI-Carbodiimid nach 30 min Verweilzeit in Wasser.

Als nächstes wurde das vermeintlich stabilere Isocyanurat unter den gleichen Bedingungen umgesetzt. Anhand Abbildung 4.3-20 erkennt man, dass die Ausbeute an 2,4-TDA bei 250 °C bei etwa 98 % liegt und man somit davon ausgehen kann, dass dieses Edukt ebenfalls komplett umgesetzt worden ist. Die Abnahme der Ausbeute aufgrund der steigenden Temperatur wird ebenfalls beobachtet.

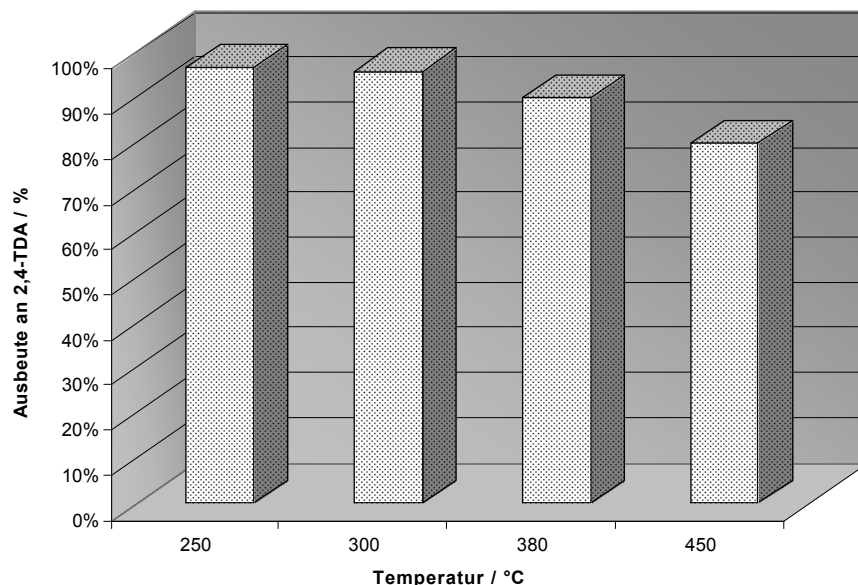


Abbildung 4.3–20: Ausbeute an Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA) als Funktion der Temperatur aus der Umsetzung von 2,4-TDI-Cyanurat nach 30 min Verweilzeit in Wasser.

Um die Ergebnisse zu überprüfen, wurde 2,4-TDA einer Stabilitätsprüfung unter den gleichen Reaktionsparameter unterzogen (Abb. 4.3-21). Es zeigt sich ein vergleichbarer Abbau von bis zu

12 % bei 400 °C und 30 Minuten Verweilzeit wie in den bereits beschriebenen Versuchen, was darauf hindeutet, dass die Umsetzung der Modellsubstanzen schnell vonstatten geht, um die entsprechenden Mengen TDA für die Umsetzung bereitzustellen. Die Abbaureaktion wurde in der kontinuierlichen Anlage genauer erforscht, die Ergebnisse werden im Kapitel 4.3.3 vorgestellt.

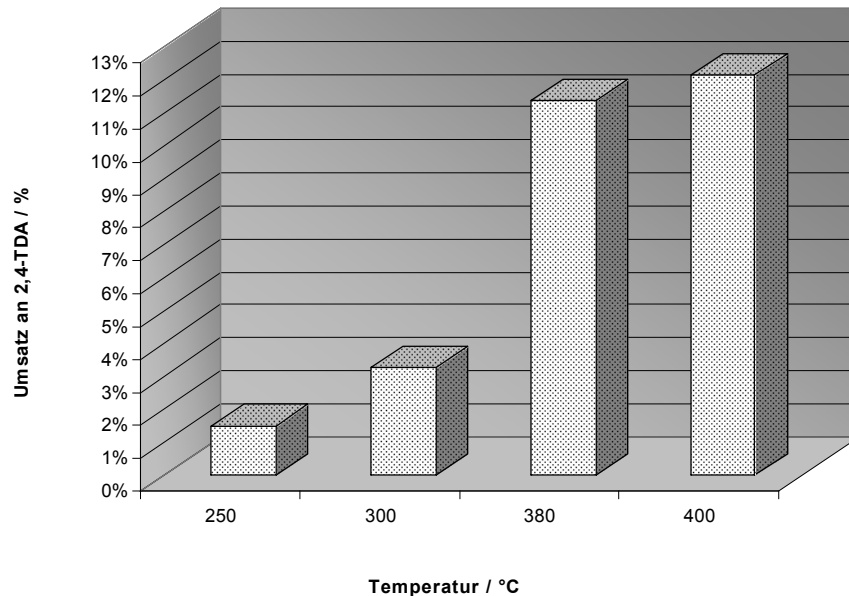


Abbildung 4.3–21: Umsatz an Toluol-2,4-diamin (2,4-TDA) als Funktion der Temperatur nach 30 min Verweilzeit in Wasser.

Ergebnisse der Umsetzung des Produktions-Rückstands im Autoklav

Ausgehend von den durchgeführten Vorversuchen mit Modellsubstanzen wird eine unkomplizierte Umsetzung des Rückstandes im Batch-Reaktor erwartet. Die erzielten Ausbeuten an Wertprodukt könnten jedoch durch Folgereaktionen geschmälert werden. Analog den Vorversuchen wurden Experimente mit dem Produktionsrückstand bei ähnlichen Bedingungen unternommen. Abbildung 4.3-22 zeigt die Verläufe der TDA-Ausbeuten bei Variation der Temperatur zwischen 200-450 °C und einer konstanten Verweilzeit von 30 Minuten.

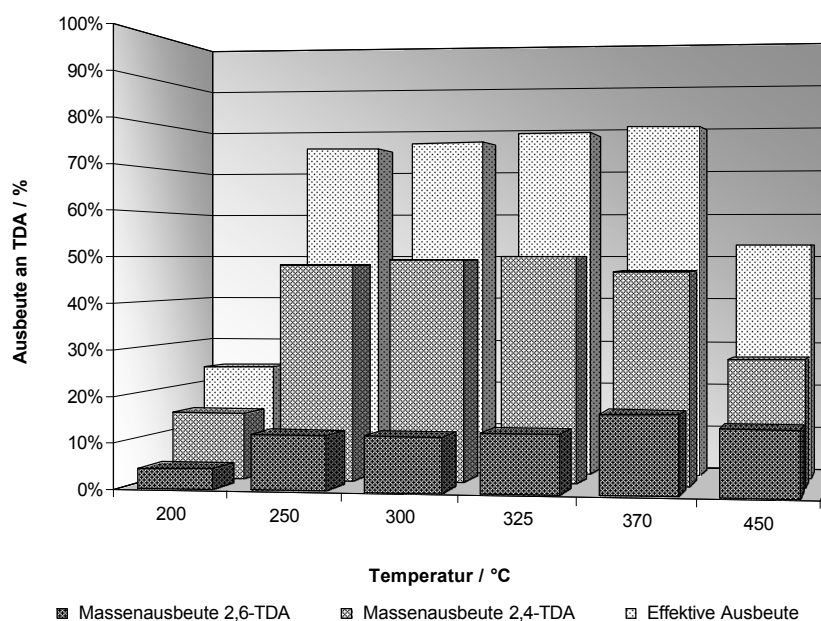


Abbildung 4.3–22: Ausbeute an Toluoldiamin als Funktion der Temperatur nach 30 min Verweilzeit in Wasser.

Die Ergebnisse zeigen einen schnellen Anstieg der Wertprodukte im Bereich zwischen 200-250 °C, danach bleiben die Ausbeuten über einen großen Temperaturbereich hinweg annähernd konstant. Die maximalen Werte belaufen sich bei 370 °C und 30 min Verweilzeit auf 17 % für 2,6-TDA sowie 47 % 2,4-TDA bezogen auf die Massenausbeute. Um einen besseren Eindruck der beobachteten Ergebnisse zu vermitteln, ist im Diagramm zusätzlich die effektive Ausbeute dargestellt, diese erreicht bei den angegebenen Reaktionsbedingungen einen Wert von knapp 80 %. Bei höheren Temperaturen nimmt die Ausbeute aufgrund des bereits beobachteten Abbaus der Wertprodukte ab.

Um die Ausbeuten zu erhöhen, wurden unterschiedliche Medien sowie Hilfsmittel getestet. Aufgrund der polymeren Struktur des Produktionsrückstandes wurde ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Wasser im Verhältnis 1:1 als Reaktionsmedium auserkoren, um eventuell den Aufschluss schwerlöslicher unpolarer Anteile zu erleichtern. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4.3-23 dargestellt.

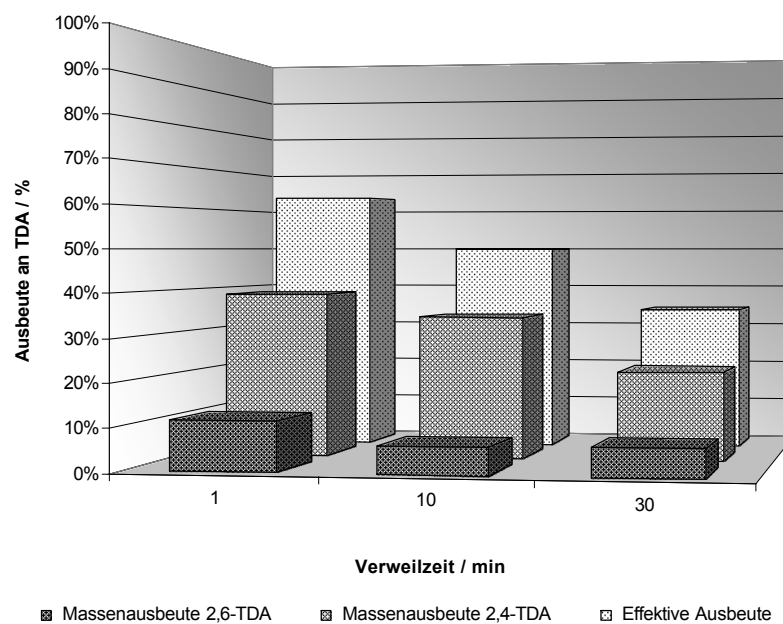


Abbildung 4.3–23: Ausbeute an Toluoldiamin als Funktion der Verweilzeit bei 300 °C in Tetrahydrofuran/Wasser.

Es ergibt sich ein anderes Bild als bei den in Wasser durchgeführten Versuchen, da ein starker Effekt der Verweilzeit verzeichnet wird. Die höchste theoretische Ausbeute von 63 % wird bereits nach einer Minute Verweilzeit erreicht, bei längeren Verweilzeiten fallen die Ausbeuten rapide ab. Basische Zusätze wie beispielsweise Triethylamin (in etwa 10 % des Reaktionsmediums) konnten diesen rasanten Abbau der Wertprodukte verhindern, wie in Diagramm 4.3-24 dargestellt.

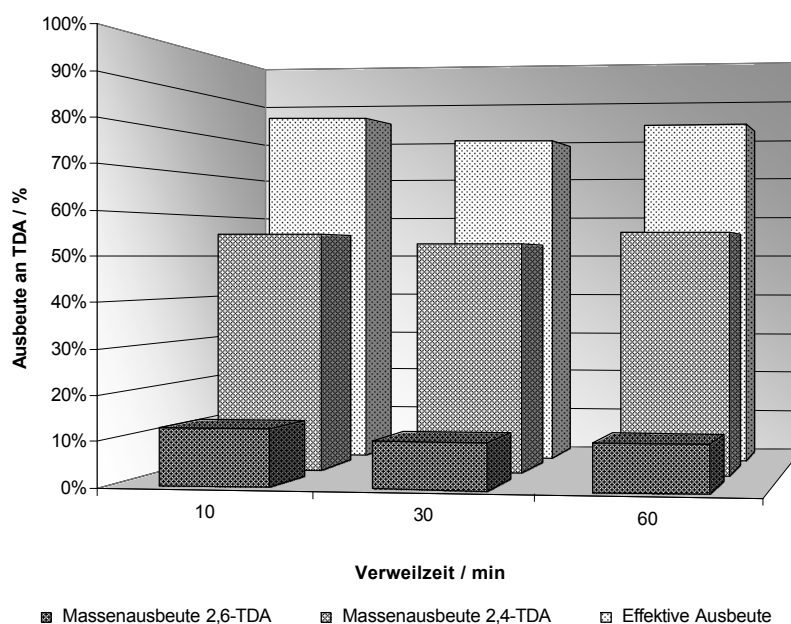


Abbildung 4.3–24: Ausbeute an Toluoldiamin als Funktion der Verweilzeit bei 300 °C in Tetrahydrofuran/Wasser 1:1 mit Triethylamin-Zusatz.

Es werden bemerkenswerte theoretische Ausbeuten von knapp 85 % erzielt, mit Fluktuation in Abhängigkeit der Verweilzeit, die in etwa den in reinem Wasser durchgeführten Versuchen entsprechen.

Fraglich ist es jedoch, ob es sich von einem technischen Standpunkt aus lohnt, die Ausbeute um wenige Prozent durch Einführung einer zusätzlichen Substanz im Prozess zu steigern, da diese vom Wertprodukt anschließend abgetrennt werden muss. Eine Alternative wäre der Einsatz von 2,4- bzw. 2,6-TDA als basischer Zusatz, da beide Verbindungen als Wertprodukte bereits im Prozess vorkommen und somit keinen zusätzlichen Aufwand bei der Aufreinigung des Produkts verursachen würden.

Aufgrund der guten Erfahrungen mit basischen Reaktionsmedien sollten Versuche in flüssigem beziehungsweise überkritischem Ammoniak ($T_{\text{krit}} = 132,4 \text{ °C}$, $p_{\text{krit}} = 11,3 \text{ MPa}$) zeigen, ob dieses Medium sich eventuell besser für die Umsetzung eignet. Dabei würde im protischen Lösemittel analog zur Hydrolyse Harnstoff statt Kohlensäure entstehen. Aus den bereits beschriebenen Versuchen wurde angenommen, dass die Aminogruppen der Wertprodukte Folgereaktionen eingehen, die durch die ammoniakalische Umgebung inhibiert werden könnten.

Abbildung 4.3-25 zeigt einen ähnlichen Verlauf der Ausbeuten zu den in Wasser durchgeführten Versuchen. Die Reaktion setzt bei 200 °C noch keine befriedigenden Mengen an Produkt frei, bei höheren Temperaturen werden gute Ausbeuten erzielt, die aufgrund von Folgereaktionen bei Erhöhung der Temperatur langsam fallen.

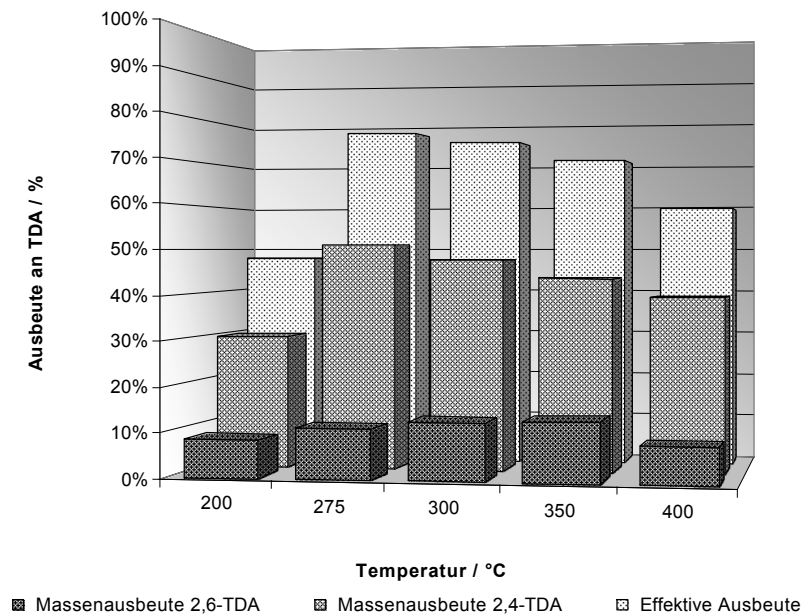


Abbildung 4.3–25: Ausbeute an Toluoldiamin als Funktion der Temperatur nach 60 min Verweilzeit in Ammoniak.

Die maximalen Ergebnisse mit 11 % für 2,6-TDA sowie 51 % 2,4-TDA Massenausbeute bei 275 °C und 60 min Verweilzeit liefern eine theoretische Ausbeute von 78 %, die mit den Resultaten im Wasser vergleichbar sind.

Abschließend wurde der Einsatz saurer Katalysatoren untersucht, da üblicherweise Protonen oder saure Zentren Hydrolysereaktionen beschleunigen. Aufgrund des Salzanfalls und der damit verbundenen problematischen Analytik wurde von der homogenen Katalyse durch beispielsweise Schwefelsäurezusatz Abstand genommen. Es wurden Versuche mit drei unterschiedlichen heterogenen Katalysatoren (Aluminiumoxid, Tonerde, Zeolith) durchgeführt, wie man Abbildung 4.3-26 entnehmen kann. Im Vergleich zu der unkatalysierten Reaktion zeigte nur das Aluminiumoxid eine Erhöhung der Ausbeute auf 88 %, was eine leichte Verbesserung gegenüber den Ergebnissen in Tetrahydrofuran/Triethylamin/Wasser darstellt. Die Tonerde hat keinen, der Zeolith eher einen leicht negativen Einfluss auf die Umsetzung des Rückstandes.

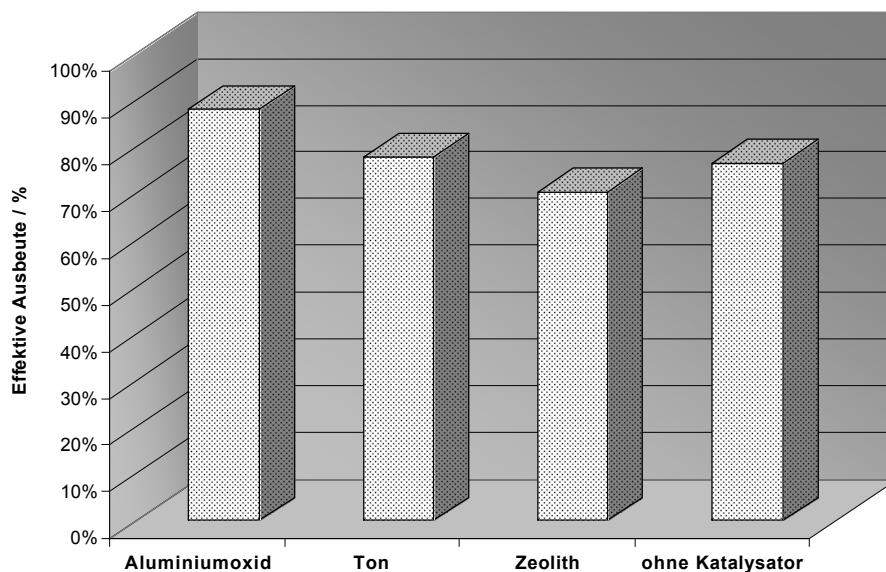


Abbildung 4.3–26: Vergleich unterschiedlicher heterogener Katalysatoren bei der Umsetzung des Produktionsrückstandes in Wasser bei 300 °C und 30 Minuten Verweilzeit.

Zusammenfassend lassen sich in unterschiedlichen Medien beachtliche Ausbeuten verzeichnen, wie in Tabelle 4.3-3 dargestellt.

Tabelle 4.3-3: Zusammenfassung der erzielten Ausbeuten in unterschiedlichen Medien mit und ohne Zusätze.

System	Temperatur / °C	Druck / MPa	Verweilzeit / min	Effektive Ausbeute / %
Wasser	300	9,5	30	80
Wasser/Al ₂ O ₃	300	9,5	30	88
Wasser/THF/Triethylamin	300	12	60	84
Ammoniak	275	23	60	78

Somit steht eine gewisse Bandbreite an Prozessführungen zur Auswahl, die alle ihre Vor- und Nachteile haben. Hierbei sind vor allem Sicherheitsaspekte, Wirtschaftlichkeit, Umweltverträglichkeit, Komplexität der Aufarbeitung, Standzeit heterogener Katalysatoren, Korrosion (und damit Wahl des Reaktormaterials) und die Robustheit des Prozesses zu nennen. Überkritisches Wasser zeigt sich unter vielen Gesichtspunkten als das Medium der Wahl, da keiner der Zusätze einen solch dramatischen Einfluss auf die Ausbeute genommen hat, um den Mehraufwand zu rechtfertigen. Dementsprechend wurde Wasser als bevorzugtes Medium für die Umsetzung im kontinuierlichen Verfahren gewählt.

4.3.3. Kontinuierliche Umsetzung der Amine und Isocyanate

Strömungscharakteristik des verwendeten Rohrreaktors

Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen wurde auch im Rahmen dieses Projekts die Strömungscharakteristik des Reaktors bestimmt. Es wurde derselbe Reaktor (Innendurchmesser 2 mm, Reaktorvolumen 4,71 cm³) wie für die Umsetzung von Malondinitril verwendet, jedoch bei deutlich höheren Temperaturen. Die Dichte und kinematische Viskosität für die entsprechenden Reaktionsbedingungen können Tab. 4.3-4 entnommen werden.

Tabelle 4.3-4: Fluidparameter zur Berechnung der Reynoldszahlen bei 27 MPa [Haa-1988].

Temperatur <i>T</i> / °C	Dichte ρ / kg m ⁻³	kin. Viskosität ν / cm ² s ⁻¹
25	1008,8	8,92·10 ⁻³
440	131,4	2,24·10 ⁻³
520	93,6	3,40·10 ⁻³
560	84,3	3,95·10 ⁻³

Die in der Versuchsanlage eingebaute HPLC-Pumpe liefert unter Standardbedingungen Volumenströme bis 10 mL min⁻¹. Die hydrodynamische Verweilzeit wird aus dem Quotient des Volumenstroms bei den Versuchsbedingungen und dem Reaktorvolumen gebildet.

Tabelle 4.3-5 stellt für den Temperaturbereich von 440-560 °C und 27 MPa die ermittelten Reynoldszahlen bei unterschiedlichen Volumenströmen dar.

Tabelle 4.3-5: Reynoldszahlen und hydrodynamische Verweilzeiten im verwendeten Strömungsrohrreaktor bei 27 MPa.

\dot{V}_{STP} / mL min ⁻¹	$Re_{440\text{ °C}}$ / -	$Re_{520\text{ °C}}$ / -	$Re_{560\text{ °C}}$ / -	$\tau_{440\text{ °C}}$ / s	$\tau_{520\text{ °C}}$ / s	$\tau_{560\text{ °C}}$ / s
2	734	667	645	19	13	12
3	1101	1000	968	12	9	8
4	1468	1334	1291	9	7	6
5	1835	1667	1614	7	5	5
6	2202	2000	1936	6	4	4
8	2936	2667	2582	5	3	3
10	3670	3334	3227	4	3	2

Die ermittelten Reynoldszahlen liegen z.T. oberhalb von 2300, sodass man bei hohen Volumenströmen von einer turbulenten Strömung ausgehen darf.

Zudem fallen die Reynoldszahlen bei höheren Temperaturen, was durch die höhere Viskosität des Fluids bedingt wird.

Überprüfung des Reaktormodells

Anhand der Vergleiche zwischen den experimentell bestimmten Umsatzraten unterschiedlicher Edukte und den modellierten Verläufen für den idealen Strömungsrohrreaktor sowie einer Rührkesselkaskade wird der zu erwartende Fehler abgeschätzt. Die hierfür verwendeten Geschwindigkeitskonstanten stammen aus der jeweiligen experimentellen kinetischen Auswertung.

Die Auswertung bezüglich der Umsetzung von 2,4-Toluoldiamin wird in Abbildung 4.3-27 gezeigt.

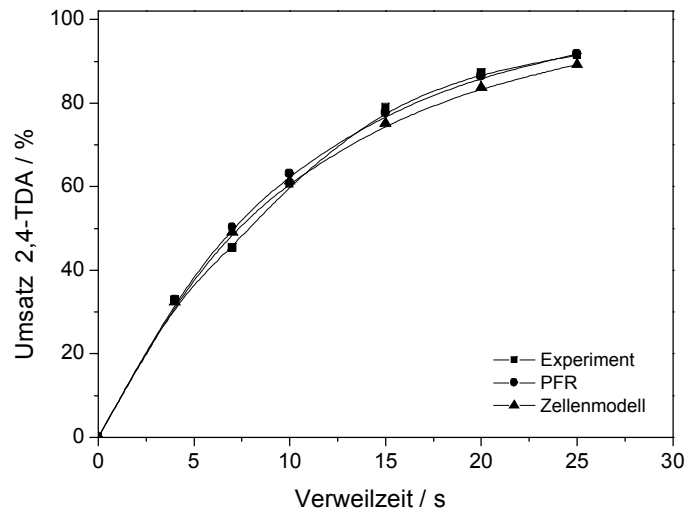


Abbildung 4.3-27: Vergleich der experimentell bestimmten Umsätze von 2,4-Toluoldiamin bei 540 °C und 27 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzraten eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Die experimentellen und modellierten Werte liegen eng zusammen. Im Durchschnitt beträgt die Abweichung zum idealen Strömungsrohr 1,7 %, die Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade beläuft sich auf 2,4 %.

Im nächsten Schritt wurde das Wertprodukt 2,6-Toluoldiamin der gleichen Vorgehensweise unterzogen. Die Auswertung (s. Abb. 4.3-28) zeigt bei kurzen Verweilzeiten eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Umsätze mit den modellierten Umsätzen.

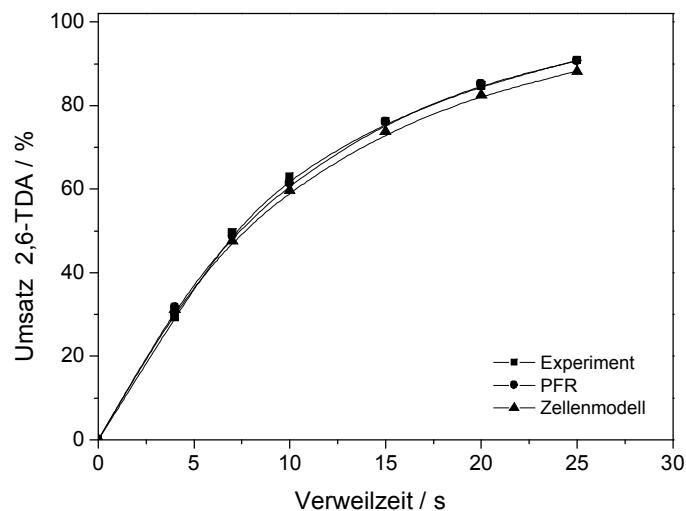


Abbildung 4.3-28: Vergleich des experimentell bestimmten Umsatzverlaufs von 2,6-Toluoldiamin bei 540 °C und 27 MPa in Wasser mit theoretisch berechneten Umsatzkurven.

Im betrachteten Verweilzeitintervall ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 0,9 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 2,4 %. Abbildung 4.3-29 zeigt den Vergleich für den experimentellen Abbau von 2-Methylresorcinol gegen die modellierten Umsätze.

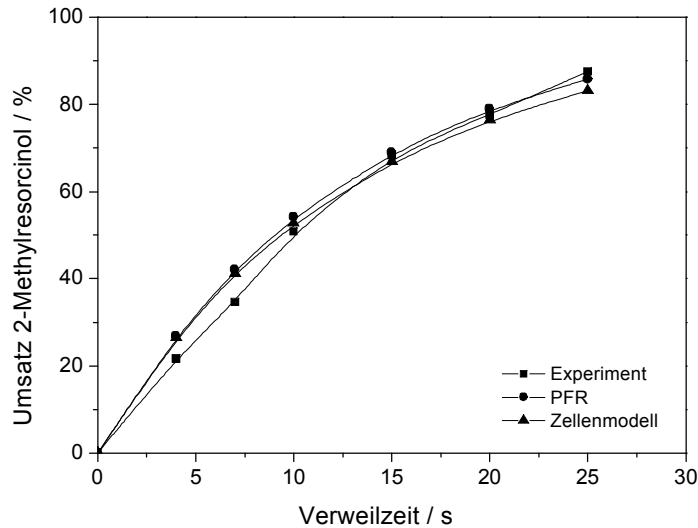


Abbildung 4.3-29: Vergleich der experimentell bestimmten Umsatzkurve von 2-Methylresorcinol bei 530 °C und 27 MPa mit der Modellierung.

Der experimentelle Verlauf zeigt zwei Ausreißer bei 4 und 7 Sekunden Verweilzeit. Die durchschnittlichen Abweichung von 3,3 % zum idealen Strömungsrohr und 3,4 % zur zehnstufigen Reaktorkaskade lässt keinen signifikanten Schluss zu, welches der Modelle die experimentellen Werte besser darzustellen vermag.

Die Verläufe der modellierten und experimentellen Stabilitätsüberprüfung von Resorcinol sind in Abb. 4.3-30 dargestellt.

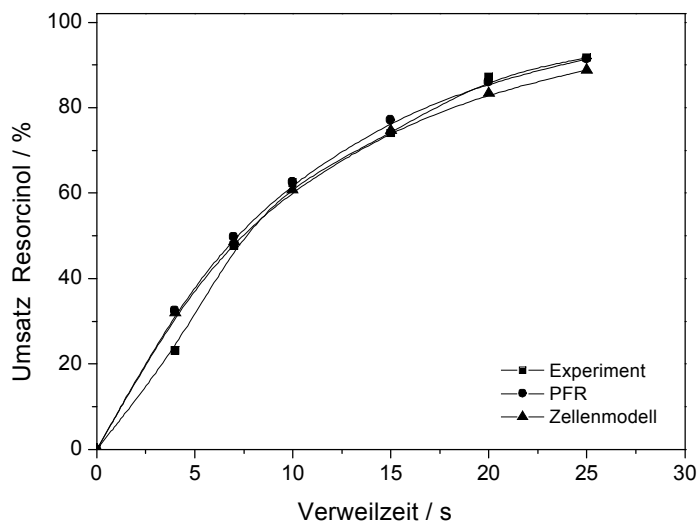


Abbildung 4.3-30: Vergleich des experimentell bestimmten Umsatzverlaufs von Resorcinol bei 540 °C und 27 MPa mit theoretisch berechneten Umsatzraten eines idealen Rohrreaktors und einer Reaktorkaskade mit zehn Rührkesseln.

Auch hier wird ein experimenteller Ausreißer bei 4 Sekunden Verweilzeit verzeichnet. Im betrachteten Verweilzeitintervall ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung zum idealen Strömungsrohr von 2,7 % und eine Abweichung zur zehnstufigen Reaktorkaskade von 3,1 %.

Die Mittelwertbildung über die vier Versuchsreihen ergibt eine Abweichung der experimentell bestimmten Werte zum idealen Strömungsrohr von 2,1 % und einer Abweichung zum Zellenmodell von 2,8 %, was sich konsistent mit den Ergebnissen der vorangehenden Kapiteln zeigt. Die geringen Unterschiede in den beiden theoretischen Modelle zeigen, dass keine verbesserte Darstellung aus der Verwendung des Zellenmodells für die Modellierung resultiert und bestätigt die Wahl des idealen Rohrreaktors für die Anpassung der experimentellen Werte.

Stabilitätsuntersuchung der Wertprodukte im kontinuierlichen Betrieb

Die vorangegangene Umsetzung der Modellsubstanzen sowie des Produktionsrückstandes werfen die Frage nach den Abbaureaktionen der beiden Wertprodukte 2,4- und 2,6-TDA auf. Aufgrund der teilweise ausgeprägten pH-Abhängigkeit in gewissen Medien (siehe Tetrahydrofuran/Wasser) lag die Vermutung nahe, dass die Aminogruppen der Produkte in der Umsetzung involviert sind. Stabilitätsuntersuchungen beider Wertprodukte in der kontinuierlichen Anlage bei hohen Temperaturen in Wasser lassen jedoch andere Schlüsse zu. Ausschlaggebender Faktor dieser Erkenntnis war die Verbesserung der verwendeten Analytik durch den Einsatz eines Multidioden-Arrays, welches nun die Möglichkeit eröffnete, die

Abbauprodukte zu detektieren. Dieser hat gegenüber den herkömmlich verwendeten UV-Detektoren den großen Vorteil, das HPLC-Chromatogramm parallel in einem Frequenzintervall aufzunehmen anstatt auf eine gewisse Wellenlänge beschränkt zu sein, was die Identifizierung unbekannter Spezies im Reaktionsnetz erleichtert.

Die bereits vorgestellten Versuche im Autoklav wiesen bereits auf die Beständigkeit der beiden TDA-Isomere hin, da deren Abbau erst bei Temperaturen über 300 °C nach 30 min Verweilzeit einsetzte. Die kontinuierliche Stabilitätsuntersuchung erfolgte aufgrund des gewählten Reaktorvolumens bei deutlich kürzeren Verweilzeiten. Demzufolge setzte der Abbau des 2,4-TDA erst bei 440 °C ein und erreichte bei 540 °C nach 25 Sekunden annähernd Vollständigkeit, wie in Abb. 4.3-31 dargestellt.

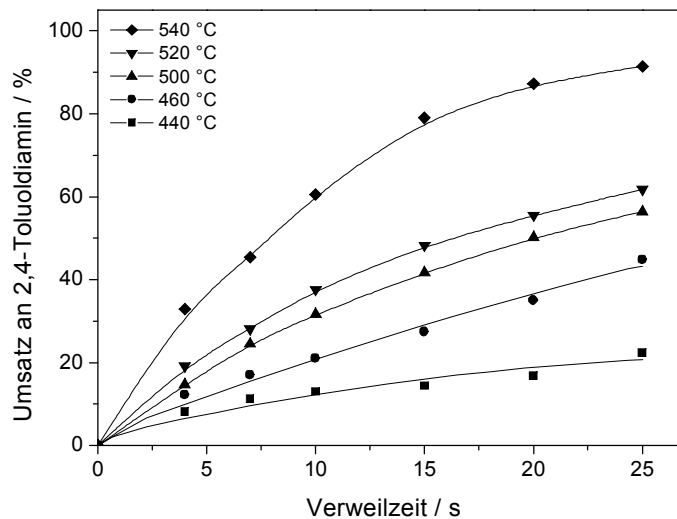


Abbildung 4.3-31: Umsatz an 2,4-Toluoldiamin in Wasser bei $p = 27$ MPa als Funktion der Verweilzeit.

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von 2,4-Toluoldiamin sind in Tabelle 4.3-6 zusammengestellt.

Tabelle 4.3-6: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von 2,4-Toluoldiamin im Temperaturbereich von 440-540 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
440	1,05	0,848
460	2,29	0,983
500	3,48	0,991
520	4,10	0,980
540	9,98	0,995

Aus der *Arrhenius*-Auftragung resultiert eine experimentelle Aktivierungsenergie von 91 kJ mol^{-1} und ein Stoßfaktor von $5,7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$.

Das in geringeren Mengen im Produktionsrückstand enthaltene 2,6-Isomer zeigt eine deutlich höhere Temperaturstabilität. So setzt im gleichen Verweilzeitbereich ein signifikanter Abbau erst bei Temperaturen oberhalb 480 °C ein. Zudem wird der komplette Umsatz erst bei einer Temperatur von 560 °C verzeichnet (siehe Abb. 4.3-32).

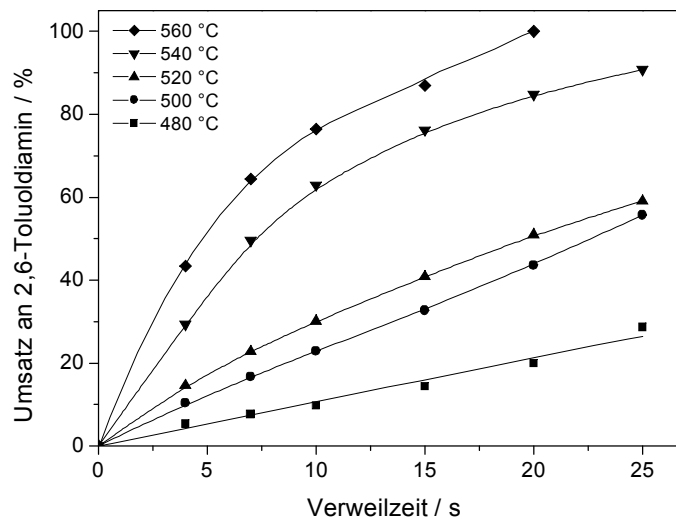


Abbildung 4.3-32: Umsatz an 2,6-Toluoldiamin in Wasser bei $p = 27 \text{ MPa}$ als Funktion der Verweilzeit.

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von 2,6-Toluoldiamin sind in Tabelle 4.3-7 zusammengestellt.

Tabelle 4.3-7: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von 2,6-Toluoldiamin im Temperaturbereich von $480\text{-}560 \text{ °C}$ bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / \text{°C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
480	1,26	0,968
500	3,15	0,984
520	3,53	0,999
540	9,53	0,999
560	10,37	0,997

Die *Arrhenius*-Auftragung der experimentellen Daten der 2,6-Toluoldiamin-Umsetzung liefert eine Aktivierungsenergie von 153 kJ mol^{-1} und einen Stoßfaktor von $5,9 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.

Identifikation und Quantifizierung des Folgeprodukts

Betrachtet man die Chromatogramme der oben dargestellten 2,4-TDA-Umsetzung bei einer bestimmten Temperatur, so wird ein einziges Abbauprodukt detektiert. Dessen Konzentration steigt stark mit dem Umsatzgrad des Edukts an. Darüber hinaus werden geringe Mengen des 2,6-Isomers beobachtet, wie man Abb. 4.3-33 entnehmen kann.

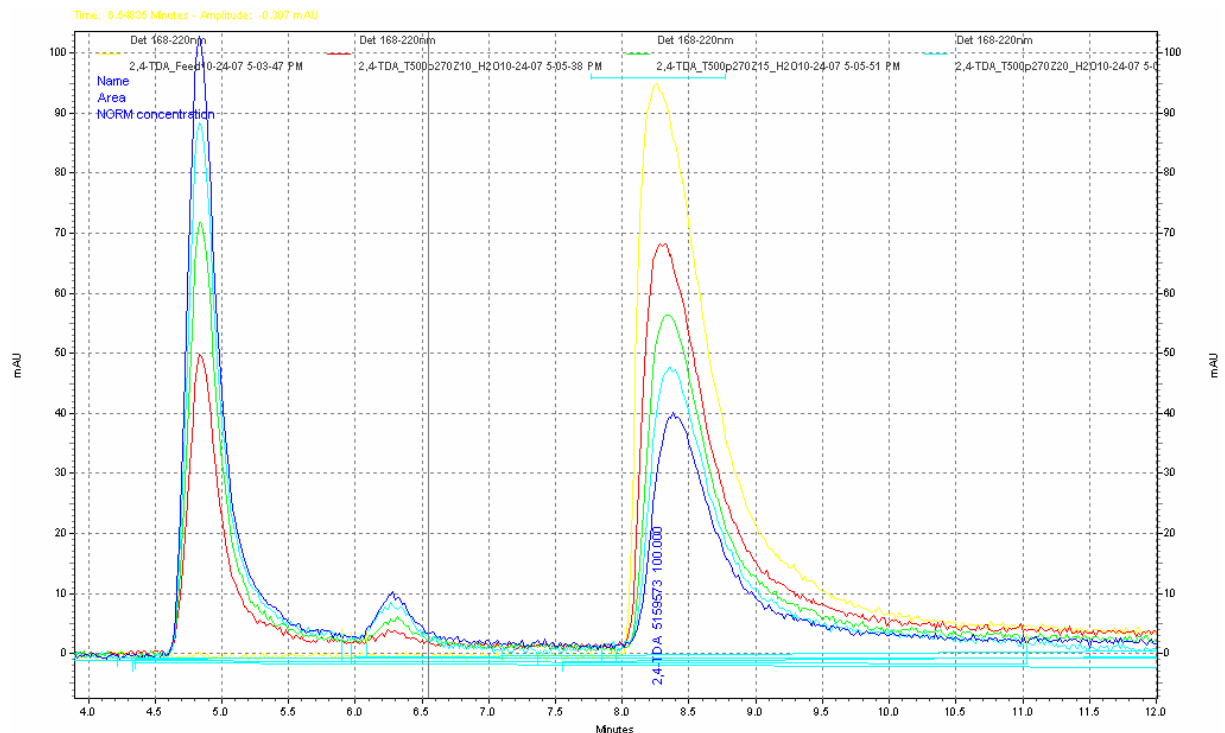


Abbildung 4.3–33: Überlagerte Chromatogramme der Abreaktion von 2,4-TDA in Wasser bei 500 °C bei unterschiedlichen Verweilzeiten (gelb = Feed, rot = 10 s, grün = 15 s, türkis = 20 s, blau = 25 s). Links im Bild wird ein Folgeprodukt beobachtet, dessen Konzentration proportional zur Abbaureaktion des 2,4-TDA ansteigt.

Erste Hinweise bezüglich der Identifizierung des gebildeten Abbauprodukts liefert das UV-Spektrum der Reaktion von 2,4-TDA in überkritischem Wasser im Bereich von 190-300 nm (siehe Abb. 4.3-34). Man erkennt offensichtliche Ähnlichkeiten zwischen den Spektren des Edukts und des unbekanntes Folgeprodukts. Daraus lässt sich auf eine ähnliche π -Elektronenkonfiguration beider Substanzen schließen, was wiederum eine Veränderung an den beiden Aminogruppen aufgrund des freien Elektronenpaares und des damit verbundenen mesomeren Effekts in Frage stellt.

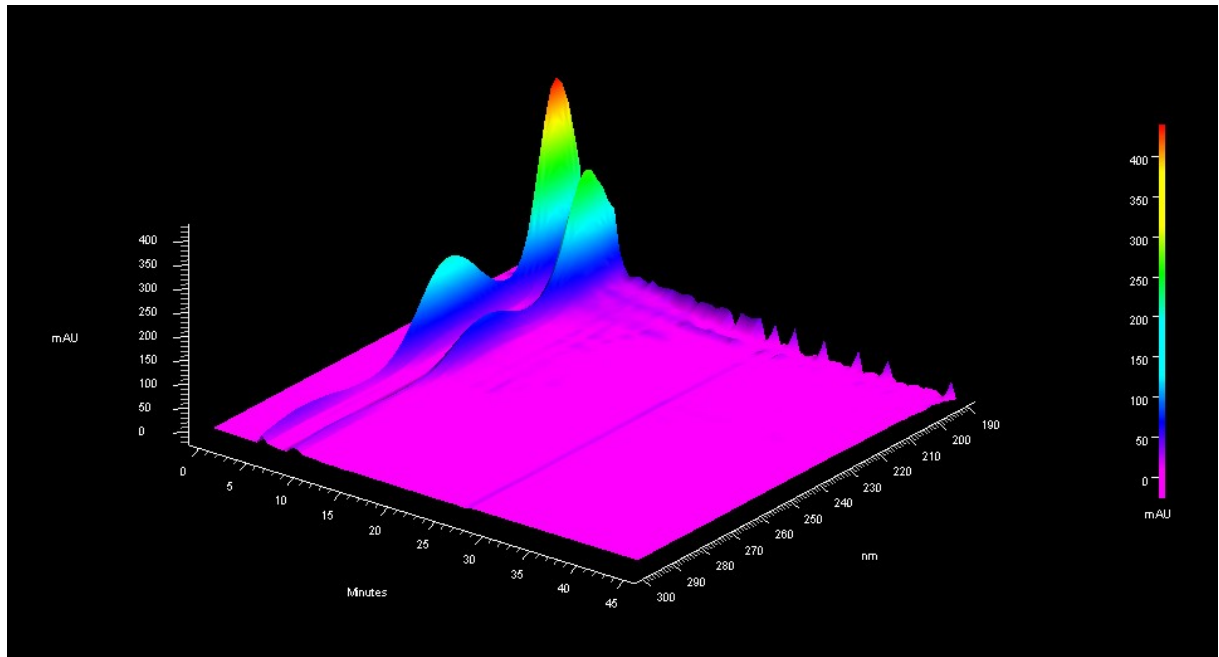


Abbildung 4.3–34: UV-Spektrum der 2,4-TDA-Umsetzung in überkritischem Wasser. Rechts im Bild das Edukt, links bei kürzeren Verweilzeiten das unbekannte Folgeprodukt.

Weitere Hinweise zur Charakterisierung des Folgeprodukts liefert die Überlagerung der Chromatogramme (Abb. 4.3-35) der Umsetzung der TDA-Isomere. Die Abreaktion der beiden Isomere bringt dasselbe Folgeprodukt hervor, welches in beiden Chromatogrammen bei einer Retentionszeit von knapp fünf Minuten zu verzeichnen ist.

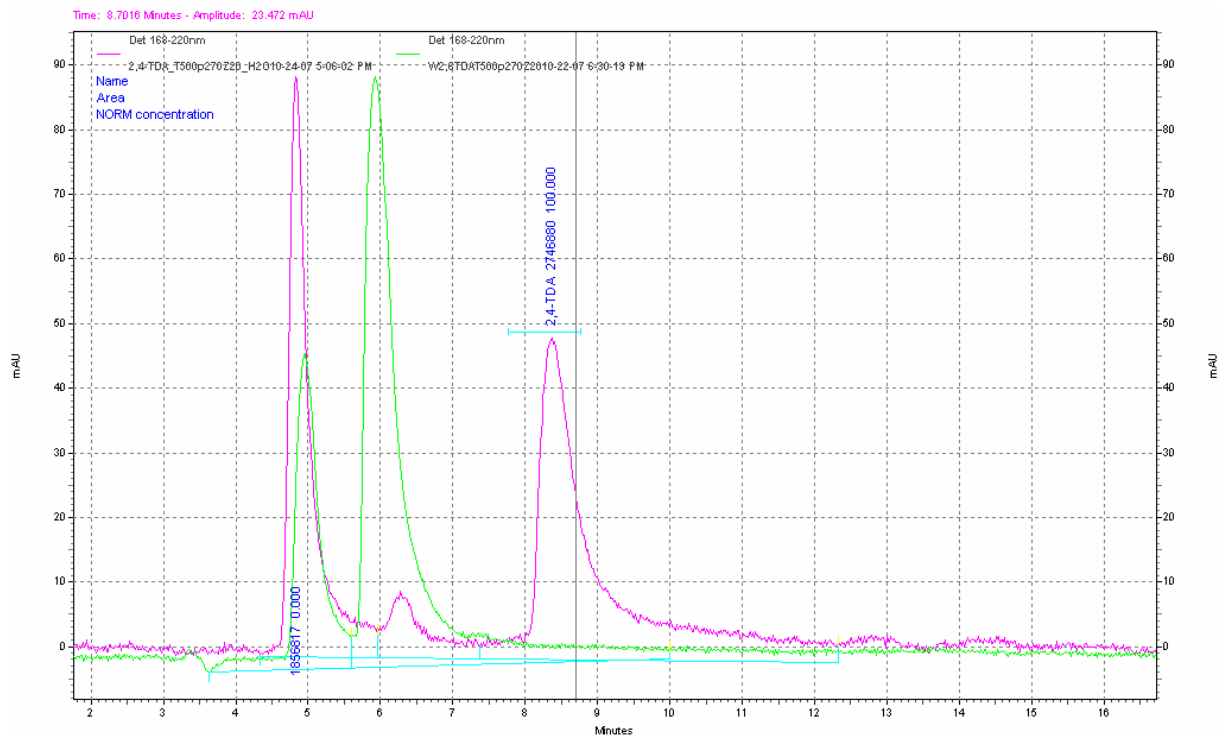


Abbildung 4.3–35: Überlagerte Chromatogramme der Abreaktion von 2,4-TDA (lila) und 2,6-TDA (grün) in Wasser bei 500 °C nach 20 Sekunden Verweilzeit. Links im Bild wird ein zu beiden Reaktionen zugehöriges Abbauprodukt beobachtet.

Fasst man alle Erkenntnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild. Die unbekannte Substanz verfügt über eine ähnliche π -Elektronenkonfiguration wie die beiden Toluoldiamin-Isomere. Des Weiteren führt die Umsetzung von 2,4-TDA und 2,6-TDA in überkritischem Wasser zum gleichen Produkt. Aufgrund dieser Schlüsse kommt nur *m*-Phenylendiamin als Dealkylierungsprodukt beider TDA-Isomere in Betracht, wie in Abb. 4.3-36 dargestellt:

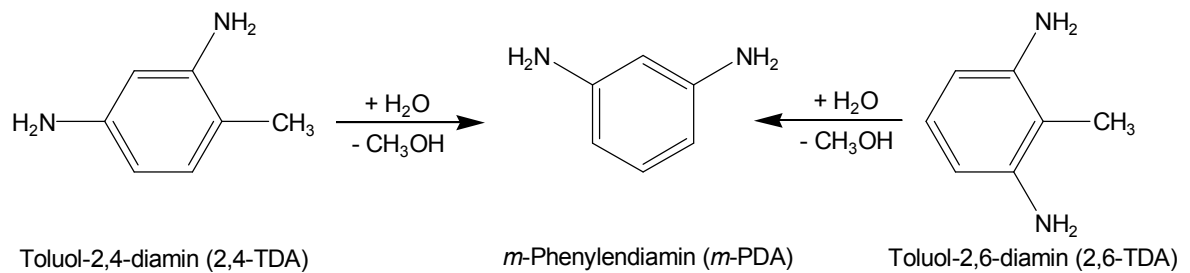


Abbildung 4.3–36: Reaktionsschema der Dealkylierung der beiden 2,4- und 2,6-TDA-Isomere zu Phenylendiamin.

Die vorgeschlagene Substanz weist die gleiche π -Elektronenkonfiguration auf wie die beiden Edukte, woraus sich ein ähnliches UV-Spektrum ergeben würde. Vergleicht man tatsächlich das UV-Spektrum von 2,4-TDA mit dem von *m*-PDA, so erkennt man Absorptionsmaxima und –minima bei denselben Wellenlängen, wie in Abb. 4.3-37 verdeutlicht.

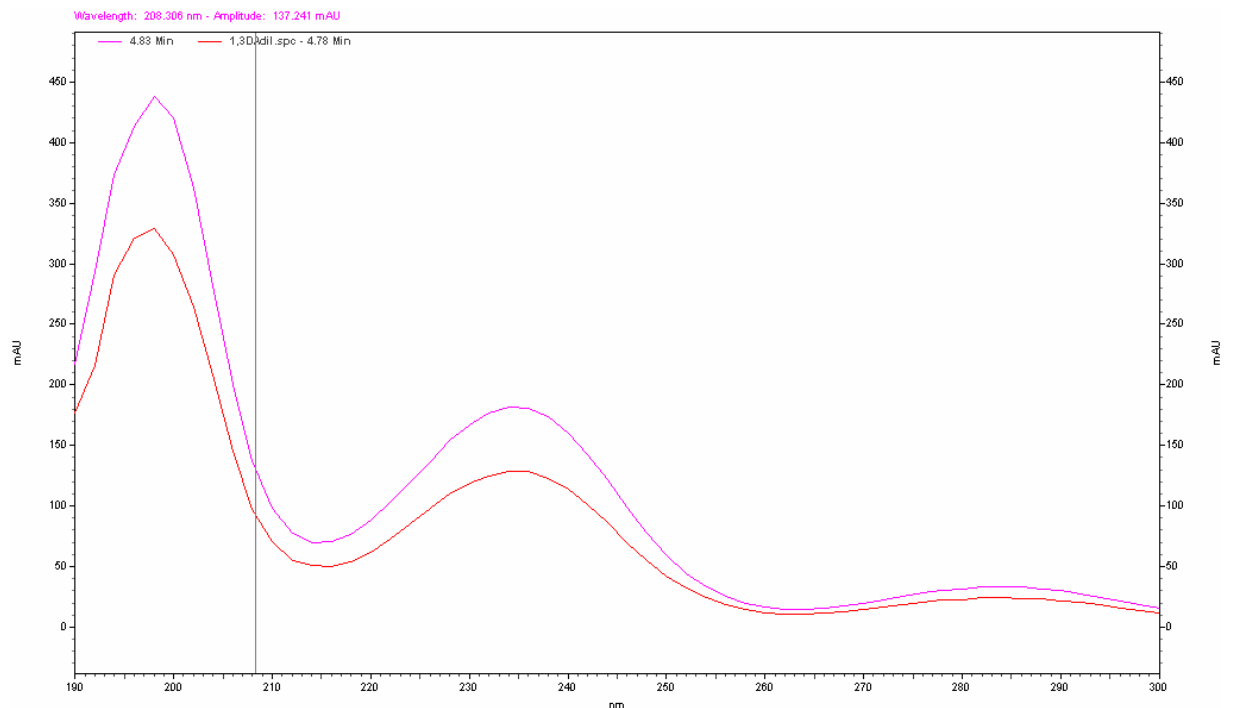


Abbildung 4.3–37: Vergleich der UV-Spektren von 2,4-TDA (lila) und *m*-PDA (rot) im Wellenlängenbereich zwischen 190-300 nm.

Ein analoger Vergleich der Retentionszeiten zwischen dem unbekanntem Produkt der 2,4-TDA-Umsetzung und der Retentionszeit von *m*-PDA bestätigt die oben getroffene Schlussfolgerung.

Es stellt sich natürlich die Frage, ob die Ausbeuten an 2,4- und 2,6-TDA, die bei der Abreaktion des Produktionsrückstandes im Batchbetrieb verzeichnet worden sind, durch diese Dealkylierungsreaktion geschmälert werden. Denkbar wäre auch, dass die Reaktion erst bei hohen Temperaturen einsetzt. Zur Klärung dieser Frage wurde eine Probe, die bei der Hydrolyse des Produktionsrückstandes in Wasser bei 325 °C und 12,5 MPa nach 30 min Verweilzeit gezogen worden ist, mit dem verbesserten HPLC-System analysiert. Es werden geringe Mengen an *m*-PDA beobachtet. Dies bedeutet, dass die Reaktion bereits bei niedrigen Temperaturen einsetzt und somit bei längeren Verweilzeiten eine gewisse Relevanz birgt.

Nach erfolgreicher Identifizierung des Abbauproduktes wurde die Stabilitätsuntersuchung der bei der Hydrolyse des Produktionsrückstands anfallenden Wertprodukte 2,4- und 2,6-TDA weitergeführt. Von wissenschaftlichem Interesse war hierbei die Ausbeute an *m*-PDA aus den beiden TDA-Isomeren, da die Dealkylierung von aromatischen Verbindungen in Wasser auch für andere zukunftssträchtige Verfahren, wie z.B. die Gewinnung von Aromaten aus Lignin oder der Zersetzung von industriellen Abwässern oder Kampfmitteln, von Bedeutung sein könnte.

Die Ausbeute an *m*-PDA aus 2,4-TDA in Wasser erreicht bei einer Temperatur von 530 °C und 20 s Verweilzeit einen maximalen Wert von 59 % wie im Diagramm 4.3-38 illustriert.

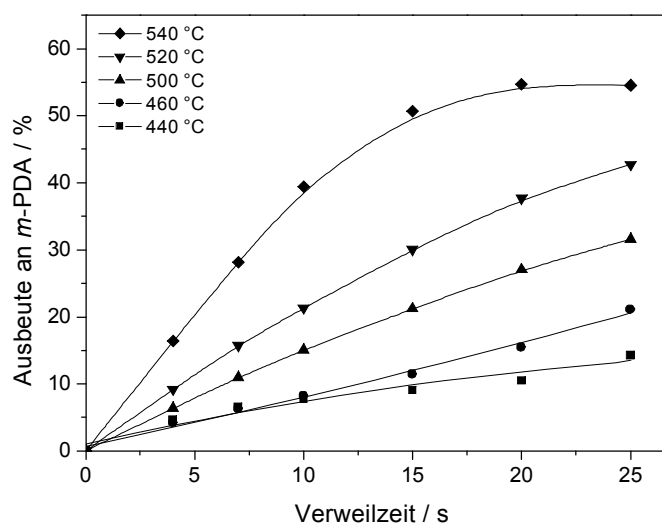


Abbildung 4.3-38: Ausbeute an *m*-PDA aus der Stabilitätsuntersuchung von 2,4-Toluoldiamin in Wasser bei einem Druck von $p = 27$ MPa als Funktion der Verweilzeit.

Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man die Ausbeute an *m*-PDA aus der Stabilitätsuntersuchung des 2,6-Isomers betrachtet, jedoch liegt die maximale Ausbeute, die bei einer Temperatur von 540 °C nach 20 s erreicht wird, bei etwa 45 % (Abb. 4.3-39). Darüber hinaus erkennt man bei Temperaturen oberhalb 540 °C und langen Verweilzeiten, dass *m*-PDA ebenfalls eine Folgereaktion eingeht.

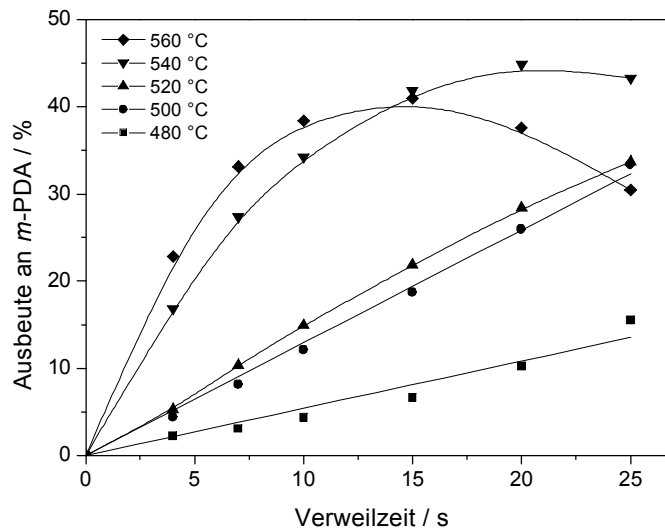


Abbildung 4.3-39: Ausbeute an *m*-PDA aus der Stabilitätsuntersuchung von 2,6-Toluoldiamin in Wasser bei einem Druck von $p = 27$ MPa als Funktion der Verweilzeit.

Zudem lassen die Selektivitäts-Umsatz-Diagramme auf Parallel-Reaktionen bei der Umsetzung der beiden Toluoldiamin-Isomere schließen. Die Modellierung der experimentellen Verläufe auf der Grundlage dieser Beobachtungen (als Kombination von Parallel- und Folgereaktion) liefert zufriedenstellende Ergebnisse, wie am Beispiel der Umsetzung von 2,6-Toluoldiamin in Wasser bei 540 °C und 27 MPa in Abb. 4.3-40 gezeigt wird:

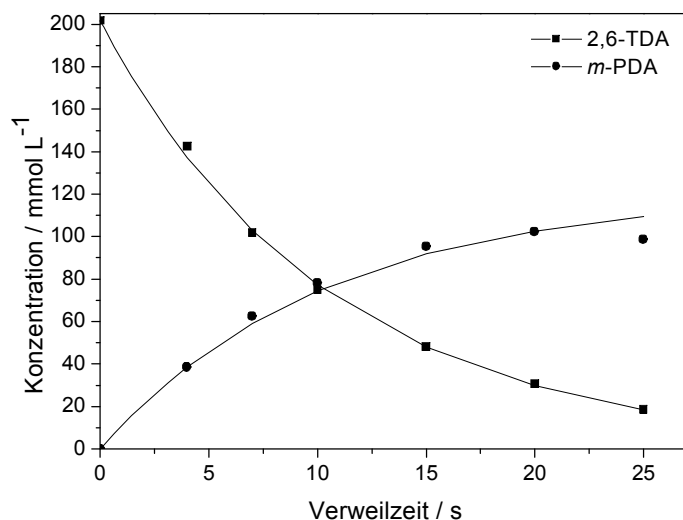


Abbildung 5.3-40: Vergleich der experimentellen Daten des 2,6-Toluoldiamin-Abbaus in Wasser bei 540 °C und 27 MPa mit modellierten Verläufen.

Überprüfung der Dealkylierungsreaktion für den Sauerstoff-Analogen

Um eine Aussage über den Einfluss der funktionellen Gruppen auf die Dealkylierung treffen zu können, wurde die Umsetzung des Sauerstoffanalogons 2-Methylresorcinol (2-MR) für 2,6-TDA in überkritischem Wasser zu Resorcinol untersucht.

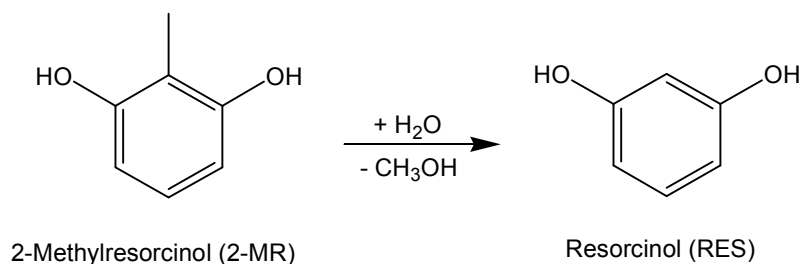


Abbildung 4.3-41: Reaktionsschema der Dealkylierung von 2-Methylresorcinol zu Resorcinol.

Die Dealkylierung von 2-Methylresorcinol verläuft ähnlich wie die des 2,6-Toluoldiamins (Abb. 4.3-41), vollständiger Umsatz wird jedoch bereits bei 540 °C erreicht (Abb. 4.3-42). Die Unterschiede sind jedoch geringfügig, der höhere Elektronenzug durch die Hydroxygruppen hat anscheinend keinen signifikanten Einfluss auf die Dealkylierung.

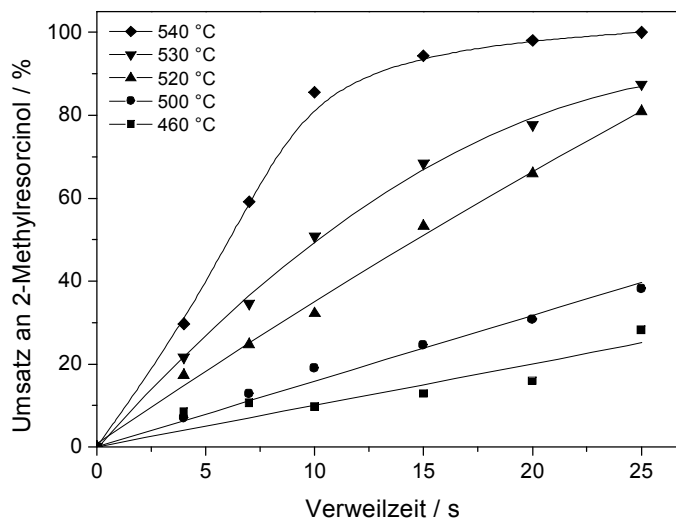


Abbildung 4.3-42: Umsatz an 2-Methylresorcinol in Wasser bei $p = 27$ MPa als Funktion der Verweilzeit.

Die experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Abreaktion von 2-Methylresorcinol sind in Tabelle 4.3-8 zusammengestellt.

Tabelle 5.3-8: Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von 2-Methylresorcinol im Temperaturbereich von 460-540 °C bei 27 MPa in Wasser.

Temperatur $T / ^\circ\text{C}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{exp}} / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	Regressionsfaktor R^2
460	1,12	0,850
500	1,90	0,996
520	5,72	0,945
530	7,80	0,986
540	18,95	0,968

Die Arrheniusauftragung der experimentellen Daten der 2-Methylresorcinol-Umsetzung liefert eine Aktivierungsenergie von 163 kJ mol^{-1} und einen Stoßfaktor von $3,8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Die maximalen Ausbeuten an Resorcinol belaufen sich auf etwa 50 %, da Resorcinol bei höheren Temperaturen ähnlich wie *m*-PDA eine Folgereaktion eingeht, wie in Abb. 4.3-43 dargestellt.

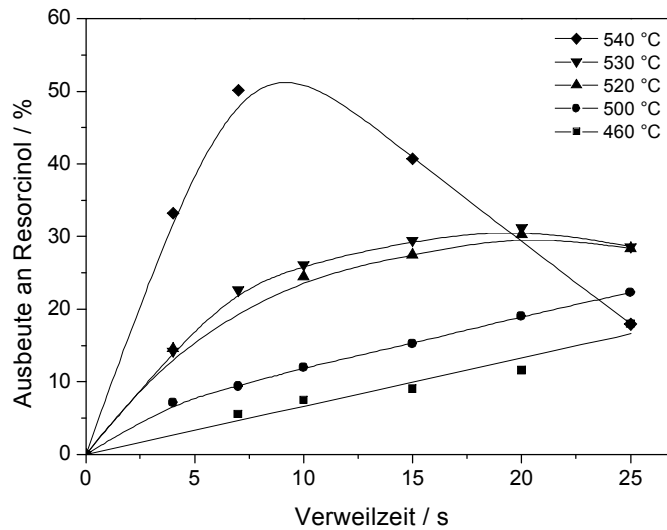


Abbildung 4.3-43: Ausbeute an Resorcinol aus der Stabilitätsuntersuchung von 2-Methylresorcinol in Wasser bei einem Druck von $p = 27$ MPa als Funktion der Verweilzeit.

Anders als bei der Umsetzung der Toluoldiamine lassen sich die Reaktionsverläufe als einfache Folgereaktion modellieren, wie am Beispiel der Dealkylierung von 2-Methylresorcinol in Wasser bei 530 °C und 27 MPa in Abb. 4.3-44 gezeigt wird:

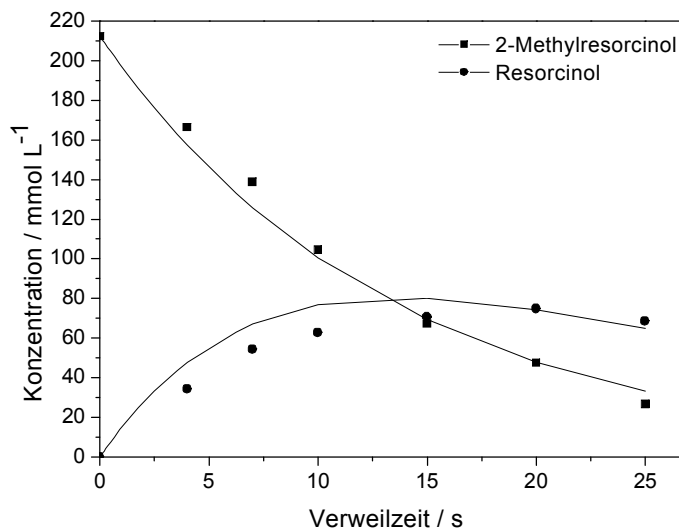


Abbildung 4.3-44: Vergleich der experimentellen Daten des 2-Methylresorcinol-Abbaus in Wasser bei 530 °C und 27 MPa mit modellierten Verläufen.

Nach erfolgreicher Identifikation der Folgeprodukte und Untersuchung der Dealkylierung wurde die Umsetzung des Produktions-Rückstands in der kontinuierlich betriebenen Anlage verfolgt.

Modifikation der Konti-Anlage und Umsetzung des Realrückstands

Die erwähnte Unlöslichkeit des Produktionsrückstandes bereitet nicht nur bei der Analytik Probleme, sie stellt auch eine massive Einschränkung für die Umsetzung in einem kontinuierlichen Verfahren dar. Zwar sind für industrielle Anwendungen (Kohleförderung usw.) Kolbenpumpen entworfen worden, die Slurries unter hohen Drücken fördern können, allerdings funktionieren aufgrund des vielfach geringeren Maßstabs die dabei verwendeten Ventile mit Gummikugeln in Laboranlagen nicht zuverlässig. Pilotanlagen wie die Forschungsanlage VERENA im Forschungszentrum Karlsruhe sind in der Lage, Suspensionen mit bis zu 20 % Trockenmasse, z.B. in Form von Babybrei, zu verarbeiten, und ermöglichen Reaktionsbedingungen bis zu einem Druck von 35 MPa bei einer maximalen Temperatur von 700 °C. Der Durchsatz der Anlage beläuft sich jedoch auf etwa 100 kg h⁻¹, was weit über den hier angestrebten Mengen liegt, zudem wurde ebenfalls von starker Beanspruchung der Kolbendichtungen der verwendeten Pumpen berichtet.

Prinzipiell lassen sich drei kritische Punkte am Design einer homogenen Anlage (s. Abb. 4.3-45) nennen, die bei Einsatz einer Polymer-Suspension zu Schwierigkeiten führen können - das wäre die Pumpe, der Reaktor sowie der Überströmer, der in Kombination mit der Pumpe dem Druckaufbau dient.

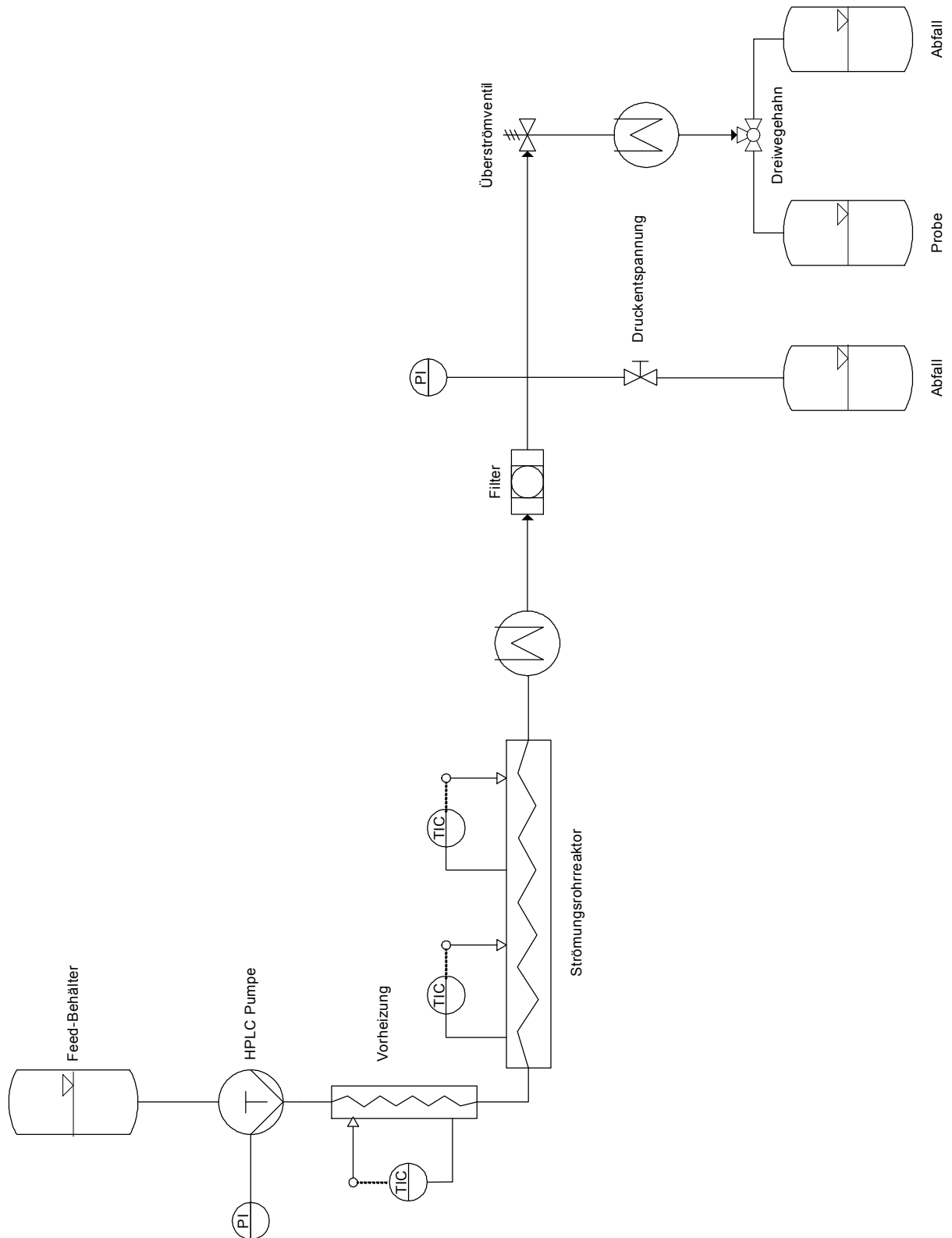


Abbildung 4.3-45: Schema der kontinuierlichen Anlage für die Umsetzung von homogenem Feed im Strömungsrohrreaktor.

Durch Einsatz eines Filters vor dem Überströmer lässt sich dieser jedoch leicht schützen, sodass Partikel im Bereich der bewegten Teile keinen Zugang haben. Der verwendete Rohrreaktor hat

einen inneren Durchmesser von 2 mm. Die Gefahr hierbei besteht darin, dass die Polymer-Suspension nicht schnell genug in lösliche Anteile umgesetzt wird, sondern als Schmelze den Reaktor verklebt. Wie bereits oben angerissen, stellt jedoch die Wahl einer geeigneten Pumpe zur Förderung der Lösung das größte Hindernis dar. Nach eingehender Beratung mit dem Industriepartner als auch mit einer spezialisierten Firma wurde eine Kolbenpumpe mit selbstreinigenden Tellerventilen bestellt. Auch dies führte zu keinem Erfolg, da die Polymer-Partikel aufgrund elektrostatischer Aufladung am Metall haften blieben und die Ventile zusetzten. Daher wurden Alternativen evaluiert, um dieses Problem zu lösen. Zwei Pumpentypen (Exzenterpumpen und Spritzenpumpen), die ohne Ventile auskommen, wurden identifiziert; der erste Vorschlag musste jedoch verworfen werden, da die benötigten Drücke nicht erreicht werden können, die zweite Bauart gibt es leider nicht mit integriertem Rührer, sodass die Suspension sedimentieren würde und eine gleichbleibende Feed-Konzentration nicht gewährleistet wäre.

Daher wurde ein neues Design entworfen, bei dem als Vorratsgefäß ein über eine Magnetkupplung gerührter Behälter dient, welcher unter Zuhilfenahme eines Kompressors aufgepresst wird. Dieser Druck dient dazu, die Lösung aus dem Gefäß in den Reaktor zu fördern und stellt zudem den Druck in der Anlage ein. Die vorher verwendete HPLC-Pumpe wurde in den Bereich zwischen Filter und Überströmer versetzt und saugt die Reaktionslösung an. Zudem reguliert der eingestellte Volumenstrom die Verweilzeit der Suspension im Reaktor. Zum Aufdrucken wurden Stickstoff und Helium getestet. Hierbei stellt Helium die bessere Wahl dar, da Stickstoff aufgrund der Löslichkeit in Wasser zum Ausgasen im Bereich der Pumpe neigt und Kavitationsvorgänge während der Kompression begünstigt.

Um die Anlage kontinuierlich betreiben zu können, werden zwei Druckgefäße parallel angeordnet wie man Abb. 4.3-46 entnehmen kann. Somit kann im Wechsel das eine Gefäß entleert werden, während das zweite Gefäß wieder befüllt wird. Gegenüber einem einzelnen großen Gefäß stehen dabei geringere Volumina unter Druck, was sicherheitstechnisch von Vorteil ist.

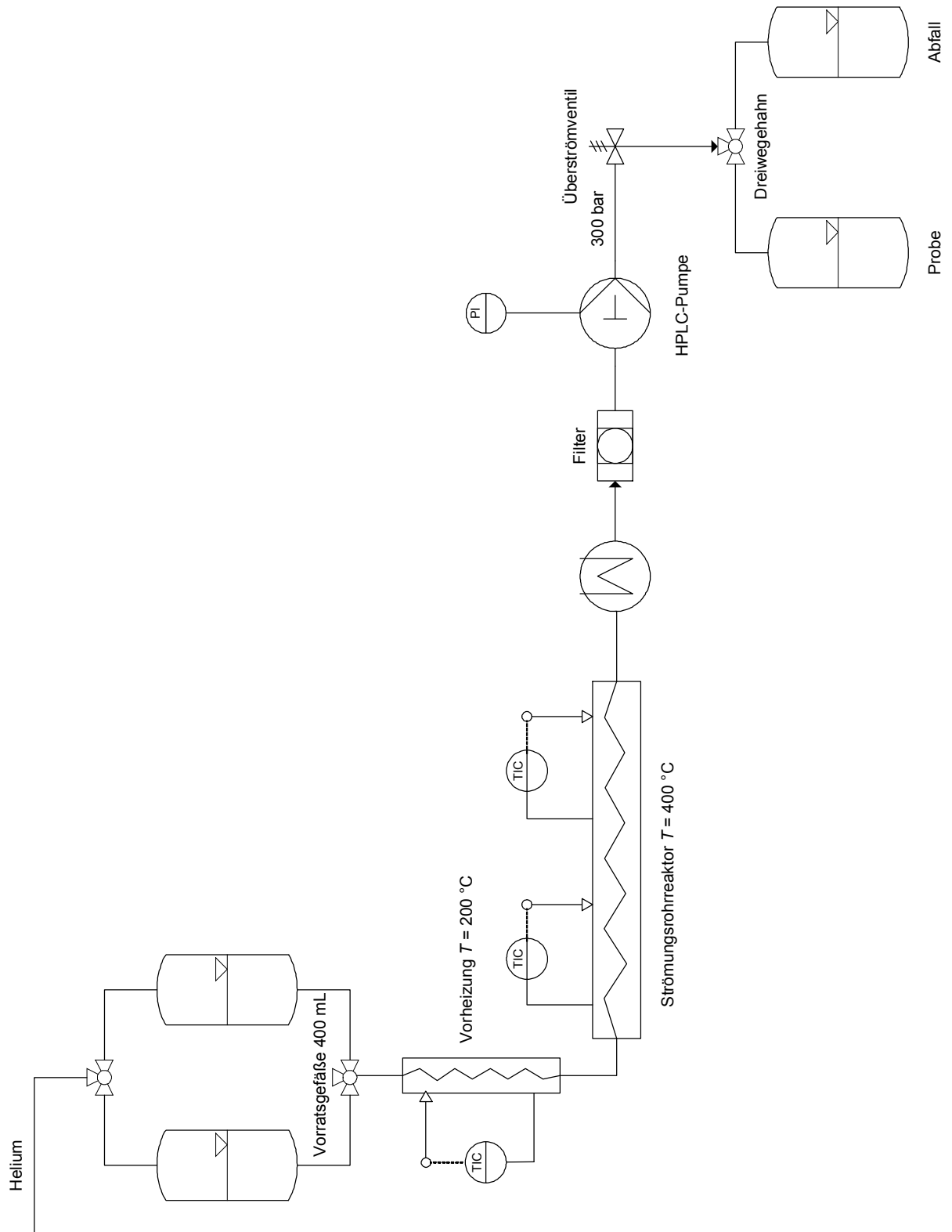


Abbildung 4.3-46: Schema einer kontinuierlichen Anlage für die Umsetzung einer Suspension im Strömungsrohrreaktor.

Herzstück der Anlage sind die gerührten Druckgefäße, die einen gleichmäßigen Fluss des Feeds gewährleisten sollen.

Dies zu erreichen ist nicht trivial, da eine homogene Verteilung der Partikel in der Lösung gegeben sein muss. Dies wurde mit Hilfe eines mehrstufigen Rührers und durch Einsatz von Strömungsbrecher, wie in Abbildung 4.3-47 dargestellt, zu erreichen versucht.

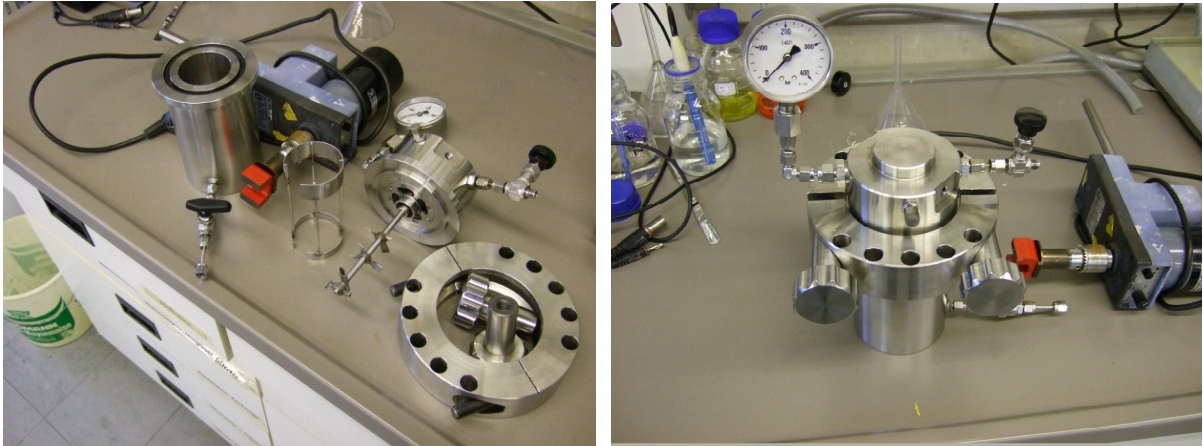


Abbildung 4.3–47: Aufbau des für die Suspensionsförderung eingesetzten offenen und verschlossenen gerührten Druckgefäßes.

Trotz aller Anstrengungen konnte keine gleichmäßige Verteilung erreicht werden. Dies wird anhand des besten erzielten Ergebnisses in Abbildung 4.3-48 belegt - hier wurden bei konstantem Durchfluss drei Proben bei hohem, mittleren und niedrigem Füllstand gezogen. Idealerweise sollten alle drei Proben dieselbe Ausbeute an TDA aufweisen, was nicht der Fall ist.

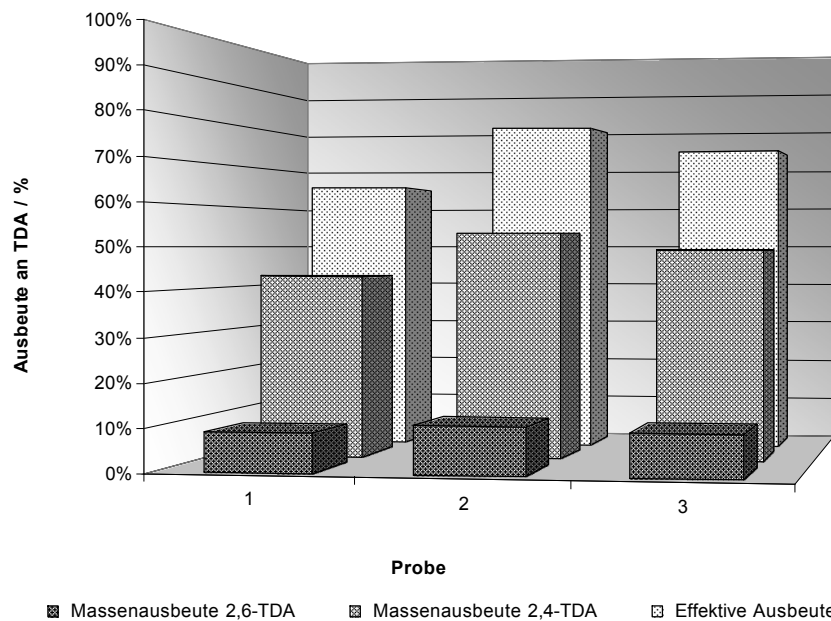


Abbildung 4.3–48: Ausbeute an Toluoldiamin über drei Füllstände bei 25 s Verweilzeit in Wasser bei 350 °C und 27 MPa.

Um eine homogene Suspendierung zu gewährleisten, müssen Druckbehälter und Rührwerk weiter optimiert werden - hier würde sich eine CFD-Simulation anbieten. Im Anschluss könnten verlässliche kinetische Werte erhoben und die Ausbeuten im kontinuierlichen Betrieb verbessert werden. Dennoch stimmen die Ergebnisse positiv, da sich weitere Befürchtungen, wie das Verkleben des Reaktors oder Schäden am Überströmer, als unbegründet herausgestellt haben. Zudem kommt der Mittelwert der Proben mit 73 % effektiver Ausbeute den im Batchbetrieb erzielten 80 % schon recht nahe. Somit konnte ein Proof of Concept erbracht werden, was zur weiteren Verfolgung des Designs für die Umsetzung von Polymeren oder Biomasse in Form von Suspensionen ermutigen sollte.

4.3.4. Zusammenfassung

Die Absicht des hier vorgestellten Projekts besteht in der Wiederverwertung von Produktionsrückständen aus der Isocyanat-Aufreinigung. Hierfür soll das polymere Material mit Hilfe von überkritischen Fluiden in Einheiten mit geringerer Molmasse abgebaut werden, die unter Decarboxylierung die Zielprodukte 2,4- und 2,6-Toluoldiamin liefern. Diese werden anschließend dem Produktionsprozess wieder zugeführt.

Unterschiedliche analytische Methoden wurden herangezogen, um die funktionellen Gruppen des Polymers zu charakterisieren. Hierbei konnten Carbodiimide, Isocyanurate und freie Isocyanate als Hauptbestandteile identifiziert und quantifiziert werden. Anhand der Zusammensetzung konnte bereits eine maximal zu erreichende (theoretische) Ausbeute berechnet werden, die 80 g Toluoldiamine auf 100 g eingesetzten Rückstand beträgt.

Im nächsten Schritt wurden im Autoklav Versuche zur Hydrolyse-Beständigkeit der identifizierten funktionellen Gruppen unternommen. Isocyanate sind bekanntlich hydrolyseempfindlich, eine Eigenschaft, die man zum Aufschäumen von Isoliermaterial nutzt, und wurden daher von der Untersuchung ausgeschlossen. Sowohl die Carbodiimid als auch die Isocyanurat enthaltenden Modellsubstanzen wurden unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Temperatur = 250 °C, Druck = 5 MPa, 30 min Verweilzeit) in Wasser vollständig zu 2,4-Toluoldiamin umgesetzt. Bei höheren Temperaturen sinken jedoch die Amin-Ausbeuten, was darauf hinweist, dass eine Folgereaktion einsetzt. Dies wurde anhand von Stabilitäts-Versuchen im kontinuierlichen Betrieb näher untersucht. Dank des Einsatzes eines Diodenarrays ließ sich das Produkt der Folgereaktion als *m*-Phenylendiamin identifizieren, welches durch Dealkylierung

der Methylgruppe aus beiden Toluoldiamin-Isomeren entsteht. Das System ist in Abb. 4.3-49 skizziert:

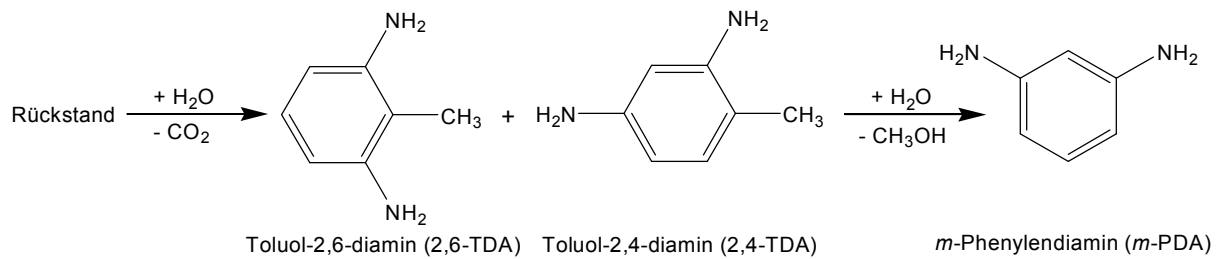


Abbildung 4.3-49: Schematische Darstellung der Umsetzung des Produktions-Rückstands zu den erwünschten Toluoldiamine, die ihrerseits eine Dealkylierung zu *m*-Phenyldiamin eingehen.

Die Stabilitäts-Versuche der beiden Toluoldiamin-Isomere wurden im Strömungsrohrreaktor in Wasser bei Temperaturen bis 560 °C, einem Druck von 27 MPa und Verweilzeiten bis zu 25 Sekunden durchgeführt. Die Modellierung der Daten unter der Annahme eines idealen Rohrreaktors gibt die experimentell ermittelten Kurvenverläufe zufriedenstellend wieder. Die nachfolgend durchgeführte Auswertung liefert für den Abbau von 2,4-Toluoldiamin eine Aktivierungsenergie von 91 kJ mol⁻¹, für den Abbau des 2,6-Isomers beträgt der Wert 153 kJ mol⁻¹. Die Fachliteratur liefert nur wenig Vergleichsmöglichkeiten - vornehmlich die reversible *Friedel-Crafts*-Alkylierungen von Phenolen. *Chandler* erforschte 1998 die Alkylierung von Phenol mit *tert*-Butanol unter nahkritischen Bedingungen in Wasser und stellte dabei ebenfalls erhebliche Unterschiede in der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Position der Alkylgruppe fest. Für die Dealkylierung von *o-tert*-Butylphenol wurde eine Aktivierungsenergie von 172 kJ mol⁻¹ vermerkt, das *p*-Isomer hingegen lieferte einen Wert von 67 kJ mol⁻¹. Um einen weiteren Vergleich zu haben, wurde 2-Methylresorcinol als Sauerstoff-Analogon zum 2,6-Toluoldiamin unter ähnlichen Versuchsbedingungen umgesetzt, was in einer Aktivierungsenergie von 163 kJ mol⁻¹ resultierte. Dieses Ergebnis unterstützt den beobachteten Trend, dass *ortho*-Dealkylierungen eine erheblich höhere Aktivierungsenergie aufweisen.

Die Ausbeuten an *m*-Phenyldiamin aus der Dealkylierung der Toluoldiamine beliefen sich auf über 50 %, ein Wert, der auch für die Umsetzung von 2-Methylresorcinol zu Resorcinol erzielt wurde. Das Verfahren zeigt demzufolge Potential auf, um Aromaten aus nachwachsenden Rohstoffen wie Lignin zugänglich zu machen. Die im Holz enthaltene Feuchtigkeit wird hierbei als Reaktionsmedium und -partner genutzt werden, eine unwirtschaftliche Trocknung der Rohstoffe vor der Verarbeitung entfällt.

Nach Abschluss der Untersuchung bezüglich der Stabilität und Folgereaktion der Wertprodukte wurden vermehrt Anstrengungen unternommen, um den Produktionsrückstand kontinuierlich

umzusetzen, mit der Zielsetzung, die Ausbeute zu optimieren und verlässliche kinetische Parameter zu generieren. Als Hauptschwierigkeit des Vorhabens kristallisierte sich dabei die Suspensionförderung im Labormaßstab heraus. Der Durchbruch gelang durch die Modifikation der Anlage hinsichtlich einer pneumatischen Förderung der Feed-Suspension aus einem gerührten Gefäß. Das System zeigte jedoch Schwankungen in der Konzentration im Verlauf der Versuche, was auf eine inhomogene Verteilung der Partikel im gerührten Vorratsgefäß schließen lässt. Dennoch konnten die im Batchbetrieb erreichten Ausbeuten annähernd reproduziert werden, was das Potential des Verfahrens zusätzlich untermauert.

5. Literaturverzeichnis

- Alb-1981 H. Albert, W. Tacke, Method of recovering polyols from scrap polyurethane foam, United States Patent 2998395, **1981**.
- Ana-1998 P. T. Anastas, J. C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, **1998**.
- Ant-1995 M.J. Antal Jr., Water: A traditional solvent pregnant with new applications, in: H.J. White (Hrsg.), Proc. Phys. Chem. Aqueous Syst., 12th Int. Conf. Prop. Water Steam, Begell House New York **1995**, 24-32.
- Ara-2002 Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi (Eds.), Supercritical Fluids Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications, Springer Verlag **2002**.
- Atk-1996 P.W. Atkins, Physikalische Chemie, 2. Auflage, VCH Weinheim, **1996**.
- Bae-2006 M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- Bal-1996 P. B. Balbuena, K. P. Johnston, P. J. Rossky, Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water, 1. Ion Solvation, *J. Phys. Chem.* **100(7)(1996)** 2706-2715.
- Beh-1991 A. Behr, Verfahren zur Herstellung von Malonsäure, Deutsches Patent DE4107986A1, **1991**.
- Bel-1998 A. J. Belsky, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 9. IR and Raman Spectroscopy of Hydrolysis and Self-Reaction of Cyanamide and Dicyanamide at 130-270 °C and 275 bar, *J. Phys. Chem. A* **102 (1998)** 4509-4516.
- Bel-1999a A. J. Belsky, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 12. Acid-Assisted Hydrothermolysis of Aliphatic Nitriles at 150-260 °C and 275 bar, *J. Phys. Chem. A* **103 (1999)** 3006-3012.
- Bel-1999b A. J. Belsky, P. G. Maiella, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 13. Kinetics and Mechanisms of Decarboxylation of Acetic Acid Derivatives at 100–260 °C under 275 bar, *J. Phys. Chem. A* **103 (1999)** 4253-4260.
- Bho-1990 N. A. Bhore, M. T. Klein, K. B. Bischoff, The delplot technique: a new method for reaction pathway analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **29(2) (1990)** 313-316.
- Bic-2005 M. Bicker, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe überkritischer Fluide – 5-Methoxyfurfural und Milchsäure, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2005**.

- Bio-2007 Biomass Research and Development Technical Advisory Committee, Roadmap for Bioenergy and Biobased Products in the United States, **2007**, http://www.usbiomassboard.gov/pdfs/obp_roadmapv2_webkw.pdf.
- Boe-2004 M.Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, Hydrogen bond driven chemical reactions: Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam in supercritical water, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(20) (**2004**) 6280-6286.
- Bra-1995 J. Brandrup, M. Bittner, W. Michaeli, Die Wiederverwertung von Kunststoffen, Carl Hanser Verlag, München Wien **1995**.
- Bri-2000 T.B. Brill, Geothermal Vents and Chemical Processing: The Infrared Spectroscopy of Hydrothermal Reactions, *J. Phys. Chem. A* **104** (**2000**) 4343-4351.
- Bro-2000 J. S. Brown, R. Gläser, C. L. Liotta, C. A. Eckert, Acylation of activated aromatics without added acid catalyst, *Chem. Commun.* (**2000**) 1295-1296.
- Brü-2003 R. Brückner, Reaktionsmechanismen, 2. Auflage, **2003**, Akad. Verlag.
- Cam-1976 G. A. Campbell, W. C. Meluch, *Environmental Science & Technology* **10**(2) (**1976**) 182-185.
- Cas-1978 J. R. Cassata, Process for deactivating toluene diisocyanate distillation residue, United States Patent 4091009, **1978**.
- Cha-1998 K. Chandler, C. L. Liotta, C.A. Eckert, Tuning Alkylation Reactions with Temperature in Near-Critical Water, *AIChE Journal* **44**(9) (**1998**) 2080-2087.
- Cla-2001 J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Organic Chemistry, **2001**, Oxford University Press.
- Dev-1991 T. S. Devarajan, P. N. Pintauro, Kinetic study of the Base-Catalyzed Hydrolysis of Aminocapronitrile and Aminononanenitrile, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** (**1991**) 581-585.
- Dua-2007 P.-G. Duan, X. Wang, L.-Y. Dai, Nuncatalytic hydrolysis of Imino-diacetonitrile in near-critical water – A green process for the manufacture of Iminodiacetic Acid, *Chem. Eng. Technol.* **30**(2) (**2007**) 265-269.
- Dua-2009a P.-G. Duan, S. Li, Y. Yang, Z.-Z. Wang, L.-Y. Dai, Green Medium for the Hydrolysis of 5-Cyanovaleramide, *Chem. Eng. Technol.* **32**(5) (**2009**) 771-777.
- Dua-2009b P.-G. Duan, Y. Wang, Y. Yang, L.-Y. Dai, Optimization of Adiponitrile Hydrolysis in Subcritical Water Using an Orthogonal Array Design, *J. Solution Chem.* **38** (**2009**) 241-258.
- Dud-1966 K.H. Dudziak, E.U. Franck, Messungen der Viskosität des Wassers bis 560 °C und 3500 bar, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70** (**1966**) 1120-1128.

- Eak-1951 C. M. Eaker, Process for the production of monochloroacetic acid, United States Patent 2539238, **1951**.
- Euc-2006 European Commission, Directorate-General for Research, Directorate Energy, World Energy Technology Outlook - *WETO H₂*, **2006**.
- Eyr-1935 H. Eyring, Activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107-115.
- Fit-1995 E. Fitzer, W. Fritz, Technische Chemie, Springer Verlag Berlin / Heidelberg / New York, **1995**.
- Gen-2003 M. Genta, R. Uehara, F. Yano, Y. Kondo, Development of chemical recycling process for post-consumer PET bottles by methanolysis in supercritical methanol, Proceeding of the 6th International Symposium on Supercritical Fluids, 28-30 April **2003**, Versailles (France), 1381-1386.
- Gun-2001 N. R. Gunawardena, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 15. The pH and Counterion Effects on the Decarboxylation Kinetics of the Malonate System, *J. Phys. Chem. A* **105** (2001) 1876-1881.
- Haa-1984 C. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, NBS/NRC Steam Tables: Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units, Hemisphere Publishing Washington D.C., **1984**.
- Haa-1988 L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, NBS/NRC Wasserdampfatafeln, Springer Verlag Berlin / Heidelberg / New York, **1988**.
- Har-1997 C. L. Harrell, M. T. Klein, T. Adschiri, *Adv. Environ. Res.* **1** (1997) 373.
- Hei-2003 U. Heinemann, C. Kiziak, S. Zibek, N. Layh, M. Schmidt, H. Griengl, A. Stolz, Conversion of aliphatic 2-acetoxynitriles by nitrile-hydrolysing bacteria, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **63** (2003) 274-281.
- Hen-2004 W. Henk, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen und zur Esterverseifung sowie zum Verhalten von anorganischen Materialien in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2004**.
- Hen-2008 E. Henrich, E. Dinjus, S. Rumpel, R. Stahl, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Blackwell Science Ltd, Oxford, **2008**.
- How-2003 R. L. Howard, E. Abotsi, E. L. Jansen van Rensburg, S. Howard, Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production, *Afr. J. Biotechnol.* **2**(12) (2003) 602-619.
- Huc-2000 B. Huckestein, T. Plesnivý, Möglichkeiten und Grenzen des Kunststoffrecyclings, *Chemie in unserer Zeit* **34**(5) (2000) 276-286.
- Iea-2010 OECD International Energy Agency, World Energy Outlook **2010**.

- Ipc-2007 Intergovernmental Panel on Climate Change, Fourth Assessment Report: Climate Change **2007**, http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_reports.shtml
- Iye-1997 S. D. Iyer, M. T. Klein, Effect of pressure on the rate of butyronitrile hydrolysis in high-temperature water, *J. Supercrit. Fluids* **10** (1997) 191-200.
- Izz-1997 B. Izzo, C. L. Harrell, M. T. Klein, Nitrile Reaction in High-Temperature Water: Kinetics and Mechanism, *AIChE J.* **43** (8) (1997) 2048-2058.
- Izz-1999 B. Izzo, M. T. Klein, Hydrothermal Reaction of Saturated and Unsaturated Nitriles: Reactivity and Reaction Pathway Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1183-1191.
- Jak-1991 M. Jakubith, Chemische Verfahrenstechnik, VCH-Weinheim, **1991**.
- Jes-1999 P. G. Jessop, W. Leitner, Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, Wiley-VCH Verlag Weinheim / New York, **1999**.
- Kar-2001 A. R. Katritzky, A. R. Lapucha, R. Murugan, F. J. Luxem, M. Siskin, G. Brons, Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 1. Introduction and reaction of 3-pyridylmethanol, pyridine-3-carboxyaldehyde, and pyridine-3-carboxylic acid, *Energy & Fuels* **4**(5) (1990) 493-498.
- Kee-2004 H. Kee-do, Method for recovering toluene diamine from high boiling tar residue discharged from toluene diisocyanate preparation process, World Patent 108656, **2004**.
- Kha-2004 M.S. Khan, S.N. Rogak, Solubility of Na₂SO₄, Na₂CO₃ and their mixture in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* **30** (2004) 359-373.
- Kie-1996 M. L. Kieke, J. W. Schoppelrei, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 1. The CO₂-H₂O System and Kinetics of Urea Decomposition in an FTIR Spectroscopy Flow Reactor Cell Operable to 725 K and 335 bar, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 7455-7462.
- Kir-2011 M. Kircher, T. Haas, Auf dem Weg in die Bio-Ökonomie, *CHEManager* **6** (2011) 4.
- Klo-1986 M. Klose, J.J. Naberuchim, Wasser - Struktur und Dynamik, Akademie Verlag, Berlin, **1986**.
- Kne-2011 B. Kneißel, Die Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen, *CHEManager* **5** (2011) 5.
- Krä-1996 A. Krämer, Phasengleichgewichte und Dichtemessungen wässriger Systeme bei hoher Temperatur und hohem Druck, *Diplomarbeit*, TH Darmstadt, **1996**.
- Krä-1999 A. Krämer, S. Mittelstädt, H. Vogel, Hydrolyse von Nitrilen in überkritischem Wasser, *Chemie Ingenieur Technik* **71** (1999) 261-267, *Chem. Eng. Technol.* **21**(6) (1998) 494-500.

- Kri-1998 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Corrosion of alloy 625 in high temperature high-pressure sulfate solutions, *Corrosion* 54(9) (1998) 689-699.
- Kri-1999 P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion parameters, *J. Supercrit. Fluids* 15 (1999) 205-227.
- Kri-2004 P. Kritzer, Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review, *J. Supercrit. Fluids* 29 (2004), 1-29.
- Kru-2008 A. Kruse, H. Vogel, Heterogene Katalyse in überkritischen Medien: 2. Nah- und überkritisches Wasser, *Chem. Ing. Tech.* 80(5) (2008) 567-572.
- Lam-1981 W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas, Self-Diffusion in compressed Supercritical Water, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6875-6880.
- Leh-2008 V. Lehr, Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in alternativen Lösemitteln unter Druck und hohen Temperaturen, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2008.
- Len-1992 H. Lenz, W. Mormann, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 57 (1992) 305-310.
- Li-2001a J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 16: Kinetics of Decarboxylation/Hydrolysis of Methyl Propiolate Ester and Decarboxylation of Propiolic Acid at 150-210 °C and 275 Bar, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 6171-6175.
- Li-2001b J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 18: pH-Dependent Kinetics of Itaconic Acid Reactions in Real Time, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 10839-10845.
- Li-2002 J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 20: Experimental and DFT Computational Comparison of Decarboxylation of Dicarboxylic Acids Connected by Single, Double, and Triple Bonds, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 9491-9498.
- Li-2003a J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 25: Kinetics of the Decarboxylation of Protein Amino Acids and the Effect of Side Chains on Hydrothermal Stability, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5987-5992.
- Li-2003b J. Li, T. B. Brill, Decarboxylation Mechanism of Amino Acids by Density Functional Theory, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5993-5997.
- Li-2003c J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 23: The Effect of OH Substitution on the Rates and Mechanisms of Decarboxylation of Benzoic Acid, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 2667-2673.
- Lin-1975 R. M. Lincoln, Process for the hydrolysis of Nitriles, US 3876691, 1975.
- Log-1997 S.R. Logan, Grundlagen der Chemischen Kinetik, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.

- Mai-1996 P. G. Maiella, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 5: Decarboxylation Kinetics of Malonic Acid and Monosodium Malonate, *J. Phys. Chem. A* **100** (1996) 14352-14355.
- Mai-1998 P. G. Maiella, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 10. Evidence of Wall Effects in Decarboxylation Kinetics of 1.00 m HCO₂X (X = H, Na) at 280–330 °C and 275 bar, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 5886-5891.
- Mad-2000 M.W. Maddox, G. Goodyear, S.C. Tucker, Effect of Critical Slowing Down on Local-Density Dynamics, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 6266-6270.
- Mad-2004 G. Madras, C. Kolluru, R. Kumar, Synthesis of biodiesel in supercritical methanol, *Fuel* **83**(14-15) (2004) 2029-2033.
- Mar-1981 W.L. Marshall, E.U. Franck, Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10000 bars. New International Formulation and its Background, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **10**(2) (1981) 295.
- Mau-2004 L. Maugeri, Oil: Never Cry Wolf - Why the Petroleum Age is Far From Over, *Science* **304** (2004) 1114-1115.
- Mce-1967 W. R. McElroy, W. Tacke, Polyurethane Plastics, United States Patent 3300417, 1967.
- Mes-2007 F. Mesri, Chemische Synthese in überkritischem Ammoniak, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2007.
- Met-1995 O. Meth-Cohn, M.-X. Wang, A powerful new nitrile hydratase for organic synthesis - aromatic and heteroaromatic nitrile hydrolyses - a rationalisation, *Tetrahedron Letters* **36**(52) (1995) 9561-9564.
- Met-2003 J.O. Metzger, Keine Chance ohne Folgechemie, *Nach. Chem.* **51** (2003) 458-460.
- Mey-1995 J.C. Meyer, P. A. Marrone, J. W. Tester, Acetic Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water, *AIChE J.* **41**(9) (1995) 2108-2121.
- Mic-2009 G. Michalik, Dichte und Salzlöslichkeit sowie Hydrolyse von Nicotinsäurenitril in nah- und überkritischen Medien, *Dissertation*, TU Darmstadt, 2009.
- Mik-2002 D. Miksa, J. Li, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 22. The Effects of Cations on the Decarboxylation Kinetics of Trifluoroacetate, Cyanoacetate, Propiolate, and Malonate Ions, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002) 11107-11114.
- Min-2006 E. Minami, S. Saka, Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, *Fuel* **85** (17-18) (2006) 2479-2483.

- Mit-1998 S. Mittelstädt, Anwendung der Chemie unter überkritischen Bedingungen auf technisch interessante Synthesen – Nitrilhydrolyse und Cyclohexanoxidation im überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **1998**.
- Mit-2002 A. Mitsutani, Future possibilities of recently commercialized acid/base-catalyzed chemical processes, *Catalysis Today* **73** (2002) 57-63.
- Mok-1992 W. S. L. Mok, M. J Antal, Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 94-100.
- Mül-1998 E. Müller-Erlwein, Chemische Reaktionstechnik, Teubner-Verlag Leipzig, **1998**.
- Nor-1973 V. R. Norton, Verfahren zur Herstellung von aromatischen Carbonsäuren, Patent 2358497, **1973**.
- Osc-1988 J.L. Oscarson, R.M. Izatt, P.R. Brown, S. Gillespie, J.J. Christensen, Thermodynamic Quantities for the Interaction of SO_4^{2-} with H^+ and Na^+ in Aqueous Solution from 150 °C to 320 °C, *J. Solution. Chem.* **17**(9) (1988) 841-863.
- Ope-2009 OPEC, Annual Statistical Bulletin **2009**, Ueberreuter Print, Österreich, http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/ASB2009.pdf
- Ott-2005 L. Ott, Stoffliche Nutzung von Biomasse mit Hilfe von nah- und überkritischem Wasser – homogenkatalysierte Dehydratisierung von Polyolen zu Aldehyden –, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2005**.
- Per-1992 M. Perrut, 4th World Congr. Chem. Eng. **1992**, Dechema, Frankfurt am Main, 972-990.
- Per-2000 M. Perrut, Supercritical Fluid Applications: Industrial Developments and Economic Issues, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 4531-4535.
- Ple-2002 H. von Plessen, Sodium Sulfates, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, **2002**, electronic release.
- Rei-1998 C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, Wiley VCH, Weinheim **1998**.
- Rei-2003 C. O'Reilly, P. D. Turner, The nitrilase family of CN hydrolysing enzymes – a comparative study, *J. Appl. Microbiol.* **95** (2003) 1161-1174.
- Ric-2002 T. Richter, Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen sowie zur Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser, *Dissertation*, TU Darmstadt, **2002**.
- Sat-2003 N. Satoshi, Process for hydrolyzing and recycling a polyurethane, United States Patent 6630517, **2003**.
- Sch-1994 G.M. Schneider, Applications of Fluid Mixtures and Supercritical Solvents: A Survey in Supercritical Fluids, Kluwer Academic Publishers **1994**, 739-759.

- Sch-1996 J. W. Schoppelrei, M. L. Kieke, X. Wang, M. T. Klein, T. B. Brill, Spectroscopy of Hydrothermal Reactions. 4. Kinetics of Urea and Guanidinium Nitrate at 200-300 °C in a Diamond Cell, Infrared Spectroscopy Flow Reactor, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 14343-14351.
- Sch-2002 H. Schobert, C. Song, Chemicals and materials from coal in the 21st century, *Fuel* **81** (2002), 15-32.
- Sch-2004 T. Schulenberg, L. Behnke, J. Hofmeister, M. Löwenberg, Was ist Generation IV, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe **2004**, FZKA 6967.
- Sch-2011 A. Schmiemann, Institut für Recycling, Hochschule für angewandte Wissenschaften Ostfalia, Forschungsschwerpunkt Kunststoffrecycling **2011**, http://www.ostfalia.de/cms/de/ifr/not_in_menu/forschung_projekte_agib_verbund.html.
- Sha-1991 R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, Supercritical Water - a medium for chemistry, *C&EN* **69(51)** (1991), 26-38.
- Sim-2003 B. Simándi, Extraction and Separation of Pharmaceutical Plants, High Pressure Chemical Engineering Processes: Basics and Applications, Socrates Intensive Course Budapest, Tagungsband **2003**.
- Str-1983 W.B. Streett, Phase Equilibria in Fluid and Solid Mixtures at High Pressure, in: Paulaitis et al. (Hrsg.), Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions, Ann Arbor Science **1983**, 3-30.
- Sue-2004 K. Sue, K. Arai, Specific behavior of acid-base and neutralization reactions in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids* **28(1)** (2004) 57-68.
- Tak-2008 Y. Takebayashi, H. Hotta, A. Shono, S. Yoda, T. Furuya, K. Otake, Non-catalytic *ortho*-selective methylation of phenol in supercritical methanol: the mechanism and acid/base effect, *Ind. Eng. Chem. Res* **47(3)** (2008) 704-709.
- Tes-1998 J. W. Tester, A. Marrone, M. M. DiPippo, K. Sako, M. T. Reagan, T. Arias, W. A. Peters, Chemical reaction and phase equilibria of model halocarbons and salts in sub and supercritical water (200-300 bar, 100-600 °C) *J. Supercrit. Fluids* **13 (1-3)** (1998) 225.
- Tha-2000 A. Thayer, Challenges of a biobased economy, *Chem. Eng. News* **78(22)** (2000) 40.
- Tok-2002 B.A. Tokay, Biomass Chemicals, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry **2002**, Wiley-VCH, Weinheim.
- Tuk-1999 S.C. Tucker, Solvent Density Inhomogeneities in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.* **99** (1999), 391-418.
- Tys-1974 D. A. Tyssee, Electrolytic carboxylation of acetonitrile and alpha-substituted acetonitriles, United States Patent 3945896, **1974**.

-
- Uem-1980 M. Uematsu, E.U. Franck, Static Dielectric Constant of Water and Steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9 (1980) 1291-1306.
- Ull-2007 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007, 7. Auflage, Elektronische Ausgabe, Wiley-VCH, Weinheim.
- Ulr-2007 H. Ulrich im Bericht Januar 2007 des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.
- Uno-2008 Population Division of the Department of Economic and Social Affairs of the United Nations Secretariat, World Population Prospects: The 2008 Revision.
- Van-1989 R. Van Eldik, T. Asano, W.J. LeNoble, Activation and Reaction Volumes in Solution, *Chem. Rev.* 89(3) (1989) 549-688.
- Vci-2011 Verband der Chemischen Industrie e.V., Die Energie(r)evolution, 2011, <http://www.vci.de/default~cmd~shd~docnr~128912~lastDokNr~114665.htm>
- Vdi-1997 VDI Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1997.
- Vog-2002 H. Vogel, Verfahrensentwicklung, VCH-Verlag Weinheim / New York 2002.
- Wan-2000 R. Wandeler, A. Baiker, Supercritical Fluids: Opportunities in Heterogeneous Catalysis, *Cattech* 4 (2) (2000), 128-143.
- Wei-2002 H. Weingärtner et al., Water, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th edition, 2002, electronic release.
- Wes-2009 B. Westermann, in Roempp Online - Version 3.5, 2009, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart.
- Xia-1996 T. Xiang, K.P. Johnston, W.T. Wofford, E.F. Gloyna, Spectroscopic measurement of pH in aqueous sulfuric acid and ammonia from sub- to supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35(12) (1996) 4788-4795.
- Zeit-2009 Zeit Online, Die Klimakonferenz einigt sich auf unkonkrete Minimalziele, 2009, <http://www.zeit.de/politik/ausland/2009-12/klimagipfel-kopenhagen>.
- Zhe-1996 X.-Y. Zheng, Y. Arai, T. Furuya, Application of supercritical Fluids in material processing and chemical reaction - a review, *Trends Chem. Eng.* 3 (1996), 205-217.

6. Anhang

6.1. Abkürzungen und Formelzeichen

Folgende Abkürzungen werden im Text sowie in den Tabellen und Abbildungen verwendet:

Lateinisches Alphabet

A	präexponentieller Faktor / s^{-1} oder Ausbeute / %
B_o	Bodensteinzahl / -
$c(i)$	Konzentration der Komponente i / mol L^{-1}
c_{kor}	(dichte-) korrigierte Konzentration
CSTR	kontinuierlicher Rührkessel (<i>continuous stirred tank reactor</i>)
D	Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{ax}	Dispersionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_i	Rohrinnendurchmesser / mm
E_A	Aktivierungsenergie / kJ mol^{-1}
FQS	Fehlerquadratsumme
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
jato	Jahrestonnen (Produktion)
k	Geschwindigkeitskonstante / (s^{-1} im Fall $n = 1$)
L	Reaktorlänge / m
$m(i)$	Masse an Komponente i / kg
$M(i)$	Molmasse der Komponente i / g mol^{-1}
n	Reaktionsordnung bzw. Anzahl / -
$n(i)$	Stoffmenge an Komponente i / mol
OPEC	Organisation erdölexportierender Länder (<i>organisation of oil-exporting countries</i>)
p	Druck / MPa
p_c	kritischer Druck / MPa
PET	Polyethylenterephthalat
PFR	idealer Strömungsrohrreaktor (<i>plug flow reactor</i>)
$\text{p}K_w$	negativer dekadischer Logarithmus des Ionenprodukts von Wasser
ppm	parts per million / 10^{-6}
ppmv	parts per million pro Volumenelement / 10^{-6} (L L^{-1})
R	Gaskonstante / $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Re	Reynoldszahl / -
RI	Brechungsindex (refractive index)
$S(i)$	integrale Selektivität bezüglich Komponente i / %
scCO ₂	überkritisches Kohlendioxid
SCF	supercritical fluid
SCW	supercritical water
SCWO	supercritical water oxidation
STP	Standardbedingungen (<i>standard temperature and pressure</i> , 25 °C und 0,1 MPa)
t	Zeit / s
T	Temperatur / °C oder K

T_c	kritische Temperatur / °C
toe	tons of oil equivalent
TRC	wiedergefundener Kohlenstoff (<i>total recovered carbon</i>) / %
$U(i)$	Umsatzgrad des Eduktes i / %
u_x	Strömungsgeschwindigkeit in x-Richtung / m s^{-1}
\dot{V}	Volumenstrom / $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
$\Delta \bar{V}^\#$	molares Aktivierungsvolumen / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
V_R	Reaktorvolumen / cm^3
vs.	versus

Griechisches Alphabet

η	dynamische Viskosität / $\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$ bzw. Pa s
ρ	spezifische Dichte / g cm^{-3}
ρ_c	kritische Dichte / g cm^{-3}
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante / -
τ	hydrodynamische Verweilzeit / s
ν_F	kinematische Viskosität / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_i	stöchiometrische Koeffizienten / -

6.2. Versuchsergebnisse Valeronitril

Tabelle 6.2-1: Daten der Valeronitril-Hydrolyse ($c_0 = 70 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 400 bis 500 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VN) / mmol L^{-1}	c (VA) / mmol L^{-1}	c (VS) / mmol L^{-1}	U (VN) / %	A (VA) / %	S (VA) / %	A (VS) / %	S (VS) / %
400 °C								
9	61,35	5,74	4,17	15	8	52	38	6
18	51,85	10,13	7,42	28	14	50	36	10
27	51,82	12,92	11,44	28	18	65	58	16
53	38,49	14,99	21,25	47	21	44	63	29
80	26,46	14,72	31,95	63	20	33	71	44
425 °C								
9	52,93	9,65	9,16	29	13	45	12	44
18	43,31	11,72	18,51	41	16	39	25	62
27	32,48	12,79	28,56	55	17	32	39	71
53	18,04	8,7	44,28	76	12	16	60	80
80	10,83	5,8	54,4	85	8	9	74	87
450 °C								
9	43,31	10,1	18,58	38	14	38	27	70
18	27,67	10,18	34,18	60	15	24	49	82
27	19,25	8,2	42,21	72	12	16	61	84
53	8,42	3,98	55,61	87	6	7	80	91

475 °C								
9	32,48	9,35	21,41	50	14	29	33	66
18	18,04	6,8	34,67	71	10	15	53	75
27	10,83	4,79	42,52	83	7	9	65	79
53	3,61	1,75	43,26	95	3	3	67	70
500 °C								
9	35,99	9,68	27,59	51	13	26	38	74
18	18,04	5,84	37,71	75	8	11	51	68
27	10,83	4,25	41,75	85	6	7	57	67
53	3,61	2,1	39,97	95	3	3	54	57

Tabelle 6.2-2: Daten der Valeronitril-Hydrolyse ($c_0 = 70 \text{ mmol L}^{-1}$) in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 400 bis 500 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VN) / mmol L ⁻¹	c (VA) / mmol L ⁻¹	c (VS) / mmol L ⁻¹	U (VN) / %	A (VA) / %	S (VA) / %	A (VS) / %	S (VS) / %
400 °C								
9	46,91	5,02	16,57	29	8	26	25	86
18	40,9	5,48	21,97	38	8	22	33	87
27	38,73	6,18	25,53	41	9	23	39	93
53	28,87	5,74	34,86	56	9	15	53	93
80	22,86	5,52	41,7	65	8	13	63	96
425 °C								
9	30,07	6,73	29,99	53	11	20	47	89
18	26,46	6,34	34,66	59	10	17	54	93
27	28,87	6,18	33,48	55	10	18	53	96
53	27,67	5,44	33,5	57	9	15	53	93
80	21,65	4,69	38,53	66	7	11	60	91
450 °C								
9	30,07	5,74	33,26	53	9	17	52	99
18	25,26	5,28	36,93	60	8	14	58	96
27	21,65	5,2	39,53	66	8	12	62	94
53	9,62	5,65	39,62	85	9	10	62	73
475 °C								
9	30,07	5,81	31,85	55	9	16	48	88
18	24,06	5,02	35,88	64	8	12	54	85
27	15,65	6,15	38,97	76	9	12	59	77
53	4,81	5,11	35,21	93	8	8	53	57
500 °C								
9	33,68	7,02	35,33	53	10	18	49	92
18	12,03	6,6	37,75	83	9	11	52	63
27	7,22	6,66	37,05	90	9	10	51	57
53	1,2	3,31	30,25	98	5	5	42	43

Tabelle 6.2-3: Daten der Valerianamid-Hydrolyse ($c_0 = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 400 bis 475 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VA) / mmol L^{-1}	c (VS) / mmol L^{-1}	U (VA) / %	A (VS) / %	S (VS) / %
400 °C					
9	23,09	5,65	22	19	86
18	19,75	9,35	33	32	94
27	17,66	11,45	40	39	95
53	12,53	16,84	58	57	98
80	8,67	20,37	71	69	97
425 °C					
9	22,51	7,5	24	25	100
18	17,58	12,22	41	41	100
27	13,77	15,21	54	51	96
53	6,2	22,29	79	75	95
80	2,61	25,58	91	86	95
450 °C					
9	15,75	13,33	47	45	96
18	7,52	20,06	75	68	91
27	3,60	23,96	88	81	92
53	0,38	26,71	99	90	91
475 °C					
9	10,97	15,32	64	50	78
18	2,93	23,01	90	75	83
27	0,84	25,77	97	84	86
53	0,16	25,90	99	85	85

Tabelle 6.2-4: Daten der Valerianamid-Hydrolyse ($c_0 = 30 \text{ mmol L}^{-1}$) in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 400 bis 475 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VA) / mmol L^{-1}	c (VS) / mmol L^{-1}	U (VA) / %	A (VS) / %	S (VS) / %
400 °C					
9	5,78	22,96	81	77	96
18	2,33	26,90	92	91	98
27	1,19	27,95	96	94	98
53	0,21	28,84	99	97	98
80	0,16	25,90	99	87	88
425 °C					
9	0,85	28,07	97	96	98
18	0,49	28,15	98	96	97
27	0,38	28,13	99	96	97
53	0,21	27,03	99	93	93
80	0,11	25,49	100	87	87
450 °C					
9	1,01	25,16	96	92	96
18	0,28	27,08	99	99	100
27	0,00	25,47	100	93	93
53	0,00	24,63	100	90	90
475 °C					
9	0,32	27,26	99	100	100
18	0,00	26,51	100	97	97
27	0,00	23,78	100	87	87
53	0,00	19,75	100	72	72

Tabelle 6.2-5: Daten der Valeriansäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 74 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 460 bis 500 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VN) / mmol L^{-1}	U (VN) / %	VWZ / s	c (VN) / mmol L^{-1}	U (VN) / %
460 °C			490 °C		
9	71,58	2	9	71,82	2
18	70,99	3	18	69,52	5
27	70,35	4	27	67,02	9
53	67,76	8	53	57,38	22
475 °C			500 °C		
9	71,28	4	9	72,11	3
18	70,65	4	18	68,49	8
27	70,89	4	27	66,39	10
53	66,73	10	53	57,72	22

Tabelle 6.2-6: Daten der Valeriansäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 74 \text{ mmol L}^{-1}$) in $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ bei 460 bis 500 °C und 30 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (VN) / mmol L^{-1}	U (VN) / %	VWZ / s	c (VN) / mmol L^{-1}	U (VN) / %
460 °C			490 °C		
9	73,14	3	9	71,04	5
18	72,26	4	18	68,05	9
27	71,33	5	27	64,67	14
53	68,98	8	53	58,06	22
475 °C			500 °C		
9	73,04	4	9	71,09	4
18	71,62	5	18	67,61	8
27	70,20	7	27	66,39	10
53	66,68	12	53	52,78	28

6.3. Versuchsergebnisse Malondinitril

Tabelle 6.3-1: Daten der Malonsäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 50 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 120 bis 200 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MS) / mmol L^{-1}	U (MS) / %	VWZ / s	c (MS) / mmol L^{-1}	U (MS) / %
120 °C			170 °C		
30	49,01	2	30	34,79	30
50	49,01	2	50	25,37	49
70	48,53	3	70	19,22	62
90	48,72	3	90	14,51	71
140 °C			180 °C		
30	47,76	4	30	26,81	46
50	44,88	10	50	14,80	70
70	43,44	13	70	7,69	85
90	43,24	14	90	4,32	91
160 °C			200 °C		
30	44,59	11	30	3,46	93
50	38,82	22	50	0,00	100
70	33,44	33	70	0,00	100
90	29,21	42	90	0,00	100

Tabelle 6.3-2: Daten der Malonsäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 105 \text{ mmol L}^{-1}$) in $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ammoniakalischer Lösung bei 160 bis 200 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %	VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %
160 °C			200 °C		
30	102,48	2	30	71,34	32
50	101,08	4	50	56,31	46
70	99,02	6	70	36,38	65
90	98,05	7	90	27,88	73
180 °C					
30	99,78	4			
50	97,76	5			
70	89,77	15			
90	88,01	16			

Tabelle 6.3-3: Daten der Malonsäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 50 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 20 bis 35 MPa und 190 °C; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %	VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %
20 MPa			30 MPa		
30	14,99	70	30	12,20	74
50	4,80	90	50	3,56	93
70	1,44	97	70	1,06	98
90	0,48	99	90	0,00	100
25 MPa			35 MPa		
30	12,204	76	30	12,01	75
50	3,556	93	50	3,75	92
70	1,153	98	70	1,06	98
90	0,000	100	90	0,00	100

Tabelle 6.3-4: Daten der Malonsäure-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 50 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 20 bis 35 MPa und 170 °C; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %	VWZ / s	c (MS) / mmol L ⁻¹	U (MS) / %
20 MPa			30 MPa		
30	34,69	28	30	29,89	29
50	25,75	46	50	23,26	45
70	18,45	62	70	16,63	60
90	13,84	71	90	13,36	68
25 MPa			35 MPa		
30	34,98	27	30	32,00	26
50	26,04	46	50	23,45	45
70	19,80	59	70	18,45	57
90	14,80	69	90	13,65	68

Tabelle 6.3-5: Daten der Malondiamid-Stabilitätsuntersuchung ($c_0 = 46 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 bis 250 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MA) / mmol L ⁻¹	U (MA) / %	VWZ / s	c (MA) / mmol L ⁻¹	U (MA) / %
200 °C			240 °C		
30	42,32	8	30	14,69	68
40	40,75	11	40	8,62	81
50	41,14	11	50	3,92	91
60	41,92	9	60	2,06	96
70	37,12	19	70	0,69	99
80	37,12	19	80	0,00	100
90	33,70	27	90	0,00	100
110	29,78	35	110	0,00	100
220 °C			250 °C		
30	36,73	20	30	5,49	88
40	29,58	36	40	2,84	94
50	26,55	42	50	0,00	100
60	23,80	48	60	0,59	99
70	20,57	55	70	0,00	100
80	16,65	64	80	0,00	100
90	15,08	67	90	0,00	100
110	15,08	67	110	0,00	100

Tabelle 6.3-6: Daten der Malonnitril-Hydrolyse ($c_0 = 45 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 150 bis 210 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (MN) / mmol L ⁻¹	c (CA) / mmol L ⁻¹	U (MN) / %	A (CA) / %	S (CA) / %
150 °C					
30	29,52	0,71	31	2	5
50	29,67	1,43	31	3	11
70	27,40	1,78	36	4	11
90	27,85	2,26	35	5	15
170 °C					
30	33,30	4,40	35	8	24
50	31,18	8,09	39	16	40
70	26,34	11,06	48	21	44
90	26,34	14,15	48	27	56
190 °C					
30	31,94	9,99	39	19	50
50	23,16	17,25	55	33	60
70	16,35	22,84	69	44	64
90	8,78	25,69	83	49	60
210 °C					
30	27,40	18,67	45	37	82
50	11,20	26,88	78	53	69
70	4,09	28,31	92	56	61
90	3,18	24,50	94	49	52

Tabelle 6.3-7: Daten der Cyanacetamid-Hydrolyse ($c_0 = 58 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 200 bis 240 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (CA) / mmol L^{-1}	c (AN) / mmol L^{-1}	U (CA) / %	A (AN) / %	S (AN) / %
200 °C					
30	56,26	0,00	3	0	0
40	52,93	0,00	9	0	0
50	50,31	0,00	13	0	0
60	47,93	0,01	17	0	0
70	45,55	7,55	21	13	61
80	43,17	8,53	26	15	58
90	42,34	10,48	27	18	67
110	37,70	15,59	35	27	77
220 °C					
30	40,08	13,15	32	22	71
40	31,16	15,10	47	26	55
50	28,07	24,60	52	42	81
60	22,48	26,07	62	44	72
70	19,62	33,13	67	57	85
80	16,41	37,27	72	64	88
90	12,37	34,35	79	59	74
110	9,16	44,58	84	76	90
230 °C					
30	27,71	27,28	53	47	88
40	19,62	35,81	67	61	92
50	13,80	40,44	76	69	90
60	9,75	43,36	83	74	89
70	7,25	48,23	88	82	94
80	5,11	47,50	91	81	89
240 °C					
30	14,27	50,67	78	77	98
40	8,21	57,00	88	86	99
50	4,64	59,93	93	91	98
60	2,38	62,36	96	94	98
70	0,95	48,23	99	73	74
80	0,00	66,02	100	100	100

Tabelle 6.3-8: Daten der Cyanessigsäure-Umsetzung ($c_0 = 58 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 190 bis 220 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (CE) / mmol L^{-1}	c (AN) / mmol L^{-1}	U (CE) / %	A (AN) / %	S (AN) / %
190 °C					
30	52,79	0,00	10	0	0
40	51,02	0,00	13	0	0
50	52,55	0,00	10	0	0
60	47,50	5,60	19	10	50
70	46,32	5,36	21	9	44
80	45,26	5,60	23	10	42
90	43,26	9,99	26	17	65
110	39,38	9,99	33	17	52
200 °C					
30	48,55	5,36	12	9	75
40	45,61	7,06	18	12	69
50	42,09	13,15	24	22	94
60	39,97	14,13	28	24	87
70	34,21	15,59	38	27	70
80	31,98	16,08	42	27	65
90	25,98	23,87	53	41	77
110	19,99	27,04	64	46	72
220 °C					
30	27,63	28,01	53	48	90
40	18,34	39,71	69	68	98
50	9,05	51,16	85	87	103
60	1,18	51,40	98	87	89
70	0,00	58,47	100	99	99

6.4. Versuchsergebnisse Isocyanate

Tabelle 6.4-1: Daten der 2,4-TDA-Umsetzung ($c_0 = 2,4 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 440 bis 540 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (2,4-TDA) / mmol L^{-1}	c (<i>m</i> -PDA) / mmol L^{-1}	U (2,4-TDA) / %	A (<i>m</i> -PDA) / %	S (<i>m</i> -PDA) / %
440 °C					
4	1,92	0,11	8	5	65
7	1,86	0,16	11	7	67
10	1,82	0,18	13	9	68
15	1,79	0,21	14	10	71
20	1,74	0,25	17	12	71
25	1,63	0,34	22	16	72
460 °C					
4	2,12	0,11	12	5	39
7	2,01	0,17	17	7	42
10	1,91	0,22	21	9	44
15	1,75	0,31	27	13	47
20	1,57	0,42	35	17	50
25	1,33	0,58	45	24	53
500 °C					
4	2,12	0,17	15	7	49
7	1,88	0,30	24	12	50
10	1,70	0,41	32	17	54
15	1,45	0,58	42	24	57
20	1,24	0,73	50	31	61
25	1,08	0,86	56	36	63
520 °C					
4	1,96	0,25	19	10	54
7	1,74	0,43	28	18	63
10	1,51	0,58	38	24	64
15	1,25	0,82	48	34	70
20	1,08	1,03	56	43	77
25	0,93	1,17	62	48	78
540 °C					
4	1,64	0,45	33	19	56
7	1,33	0,77	45	32	70
10	0,96	1,09	61	45	73
15	0,51	1,40	79	57	73
20	0,31	1,51	87	62	71
25	0,21	1,50	91	62	67

Tabelle 6.4-2: Daten der 2,6-TDA-Umsetzung ($c_0 = 2,4 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 480 bis 560 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (2,6-TDA) / mmol L^{-1}	c (<i>m</i> -PDA) / mmol L^{-1}	U (2,6-TDA) / %	A (<i>m</i> -PDA) / %	S (<i>m</i> -PDA) / %
480 °C					
4	2,36	0,06	5	2	47
7	2,30	0,09	8	3	45
10	2,25	0,12	10	5	50
15	2,13	0,19	14	8	52
20	1,99	0,29	20	12	58
25	1,78	0,44	29	18	61
500 °C					
4	2,28	0,12	10	5	48
7	2,12	0,23	17	9	56
10	1,96	0,34	23	14	60
15	1,71	0,52	33	21	65
20	1,44	0,72	44	29	67
25	1,13	0,93	56	38	68
520 °C					
4	2,26	0,16	15	6	41
7	2,04	0,31	23	12	51
10	1,85	0,45	30	17	56
15	1,56	0,65	41	25	60
20	1,30	0,85	51	32	63
25	1,08	1,01	59	38	64
540 °C					
4	1,61	0,43	29	19	65
7	1,15	0,70	50	31	62
10	0,84	0,88	63	39	62
15	0,54	1,08	76	47	62
20	0,35	1,15	85	51	60
25	0,21	1,11	91	49	54
560 °C					
4	1,26	0,57	43	26	59
7	0,79	0,83	64	37	58
10	0,53	0,97	76	43	57
15	0,29	1,03	87	46	53
20	0,00	0,95	100	42	42
25	0,00	0,77	100	34	34

Tabelle 6.4-3: Daten der 2-Methylresorcinol-Umsetzung ($c_0 = 2,4 \text{ mmol L}^{-1}$) in Wasser bei 460 bis 540 °C und 27 MPa Druck; Angabe der Konzentration unter Normalbedingungen.

VWZ / s	c (2-MR) / mmol L^{-1}	c (RES) / mmol L^{-1}	U (2-MR) / %	A (RES) / %	S (RES) / %
460 °C					
4	2,20	0,15	8	6	77
7	2,15	0,15	11	6	59
10	2,17	0,20	10	8	88
15	2,10	0,24	13	10	80
20	2,02	0,31	16	13	82
25	1,73	0,49	28	20	72
500 °C					
4	2,23	0,17	7	7	99
7	2,09	0,24	13	11	82
10	1,94	0,31	19	13	71
15	1,81	0,40	25	17	70
20	1,66	0,50	31	21	70
25	1,48	0,58	38	25	66
520 °C					
4	1,93	0,38	17	16	95
7	1,76	0,43	25	19	75
10	1,58	0,64	32	28	86
15	1,09	0,72	53	31	58
20	0,79	0,80	66	34	52
25	0,45	0,75	81	32	40
530 °C					
4	1,83	0,37	22	16	74
7	1,53	0,60	35	26	74
10	1,15	0,69	51	29	58
15	0,74	0,78	68	33	49
20	0,52	0,82	78	35	45
25	0,29	0,75	88	32	37
540 °C					
4	1,04	0,88	30	37	99
7	0,61	0,84	59	56	95
10	0,21	0,72	86	48	57
15	0,08	0,68	94	46	49
20	0,03	0,34	98	23	23
25	0,00	0,30	100	20	20

Michael Sarlea
Roonstraße 10
69469 Weinheim

Weinheim, 28. Mai 2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Weinheim, 28. Mai 2011

Dipl.-Ing. Michael Sarlea

Michael Sarlea
Roonstraße 10
69469 Weinheim

Weinheim, 28. Mai 2011

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Weinheim, 28. Mai 2011

Dipl.-Ing. Michael Sarlea

Lebenslauf

Dipl.-Ing. Michael Sarlea
Roonstraße 10
69469 Weinheim

Persönliche Daten

Geb.am 23. Juni 1978 in Agnetheln / Rumänien, Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1984 - 1988	Grundschule No. 5, Kronstadt / Rumänien
1988 - 1989	Gymnasium J. Honterus, Kronstadt / Rumänien
1989 - 1990	Gymnasium, Weingarten
1990 - 1993	Gymnasium, Heubach
1993 - 1998	Starkenburger-Gymnasium, Heppenheim Abschluss: Abitur (Note: 1,7)

Zivildienst

07/1998 – 08/1999 Im Zentrum für Soziale Psychiatrie Bergstraße GmbH

Studium

10/1998 – 01/2005	Studium der Chemie, TU Darmstadt, Hauptfach Technische Chemie Vordiplom: (Note: gut) Abschluss: Diplom-Ingenieur (Note: gut)
07/2004 – 01/2005	Diplomarbeit mit dem Thema: "Dehydratisierungskinetiken in überkritischen Fluiden". (Note: sehr gut)

Studium

seit 04/2005 Promotion: Fachrichtung Technische Chemie
Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Ernst-Berl-Institut, TU Darmstadt,
Promotion im Bereich Überkritische Fluide
Thema: "Chemie von Nitrilen und Isocyanaten in nah- und
überkritischem Wasser"

Beruflicher Werdegang

04/2005 – 06/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Arbeitskreis Prof. Dr.-Ing. H. Vogel,
Ernst-Berl-Institut, TU Darmstadt

seit 07/2009 Prozess-Ingenieur, Procter & Gamble Pharmaceuticals / Warner Chilcott
Deutschland GmbH, Weiterstadt

Weinheim, 28. Mai 2011

Dipl.-Ing. Michael Sarlea
