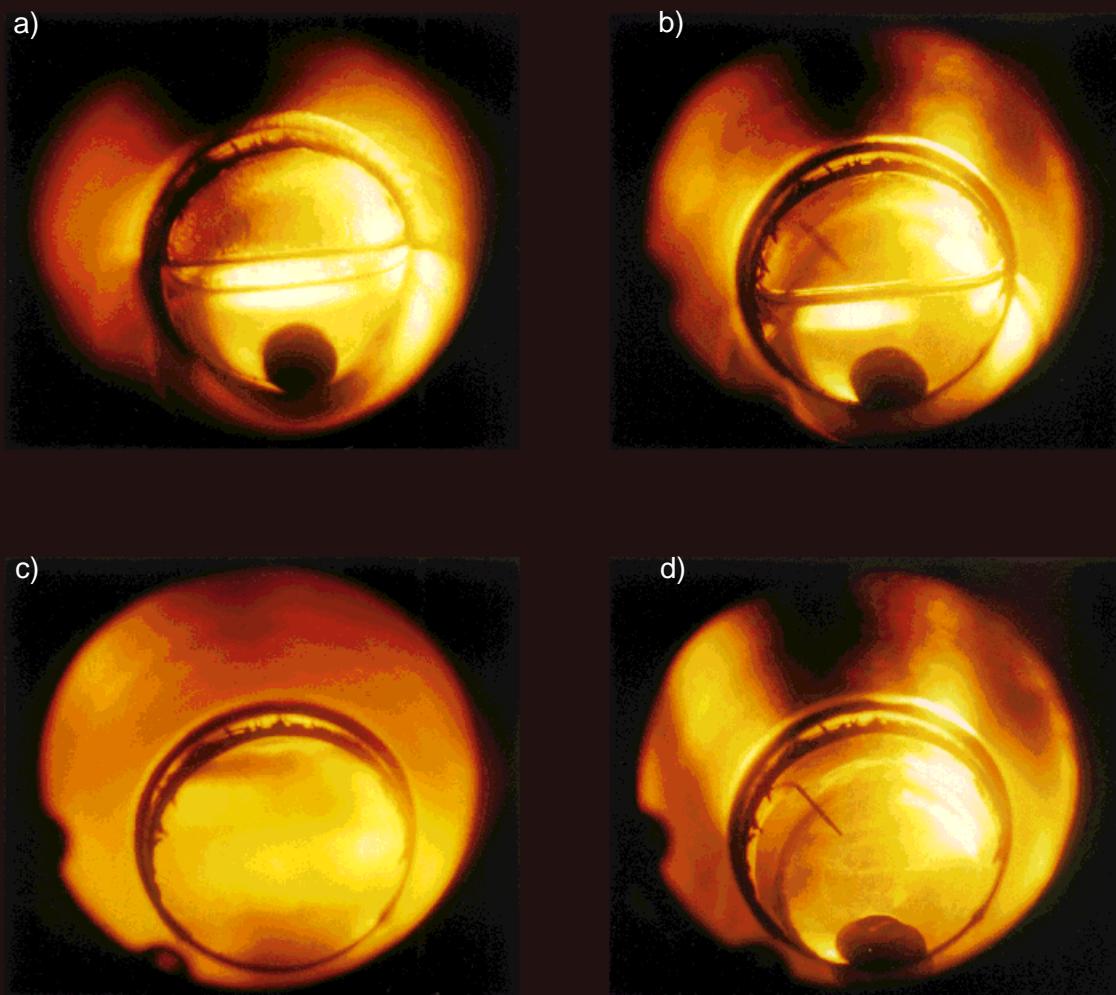


Das Verschwinden von Phasengrenzen im System Wasser/Cyclohexan (80/20 Gew.-%): a) 25 °C, b) 250 °C, c) am kritischen Punkt, d) oberhalb des kritischen Punktes. Siehe auch Erläuterungen im Beitrag.



Chemie in überkritischem Wasser

Dirk Bröll,* Claudia Kaul, Alexander Krämer, Petra Krammer, Thomas Richter, Matthias Jung, Herbert Vogel* und Peter Zehner

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger zum 60. Geburtstag gewidmet

Steigende Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der überkritischen Fluide als Reaktionsmedium sind seit Ende der achtziger Jahre festzustellen. In jüngster Zeit wird überkritischem Wasser vermehrt Beachtung geschenkt. Als ubiquitäres Reaktionsmedium bietet es nicht nur Vorteile aus ökologischer, ökonomischer und sicherheitstechnischer Sicht, sondern es ist auch wegen seiner durch Druck und Temperatur variabel einstellbaren Lösungsmittelparameter (Ionenprodukt und Dielektrizitätskonstante) besonders interessant. Bei der Suche nach Produktionsverbesserungen können rein physikalische Parameter (Druck und Temperatur) geändert werden; ein Lösungsmittelwechsel, der einer Neukonzeption der gesamten Anlage gleichkäme, ist nicht notwendig. Die erforderlichen hohen Temperaturen

und Drücke – die kritischen Daten von Wasser sind 374.2°C und 22.1 MPa – bedingen allerdings hohe spezifische Investitionen. Weiterhin tritt bei der Verwendung von herkömmlichen Reaktormaterialien eine starke Korrosion auf, so daß die Suche nach korrosionsbeständigen Reaktor- und auch Katalysatormaterialien eine wichtige Forschungsaufgabe darstellt. Des Weiteren besteht im überkritischen Druck- und Temperaturbereich ein Defizit an thermodynamischen Stoffdaten für wässrige Mehrstoffsysteme, die für die korrekte kinetische Beschreibung einer Reaktion unentbehrlich sind. Will man das Synthesepotential von überkritischem Wasser erforschen, muß man daher Korrosion, Thermodynamik und chemischer Kinetik die gleiche Aufmerksamkeit schenken. Reaktionsklassen, für die sich über-

kritisches Wasser als Reaktionsmedium besonders eignet, sind Hydrolysen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen und Oxidationen. In Vorversuchen wurde das Synthesepotential von überkritischem Wasser für diese Reaktionsklassen anhand von Modellsubstanzen untersucht. Hier werden die Hydrolyse von Ethylacetat, Acetonitril und Acetamid sowie die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol eingehender behandelt. Die reaktionskinetischen Untersuchungen wurden ergänzt durch Korrosionsmessungen sowie Dichte- und Phasengrenzlinien-Bestimmungen in unter- und überkritischen wässrigen Lösungen.

Stichwörter: Hydrolysen · Kinetik · Korrosion · Oxidationen · Überkritische Flüssigkeiten

1. Einleitung

Die Bereitschaft, überkritische Fluide in der chemischen Technik zu nutzen, wuchs erst zu Beginn der achtziger Jahre. Es entstanden technische Verfahren mit Kohlendioxid als überkritischem Medium (Entkoffeinierung und Hopfenex-

traktion); die Konzepte hierzu waren schon Mitte der fünfziger Jahre vorhanden.^[1] Weiterhin werden heute vor allem die besonderen Lösungsmittelleigenschaften der überkritischen Fluide in der überkritischen Fluidchromatographie (SFC) sowie zum Lösen und anschließenden Fällen von Partikeln mit einstellbaren Korngrößenverteilungen (RESS, SAS)^[2] technisch genutzt.^[1, 3]

SCW^[**] hat als Medium für chemische Reaktionen seit etwa zehn Jahren an Bedeutung gewonnen.^[4] In erster Linie ist dies auf neue Zielvorgaben in der Abwasserreinigung, nämlich biologisch schwer abbaubare Stoffe zu eliminieren, zurückzuführen. Es besteht die Möglichkeit, diese Substanzen durch überkritische Naßoxidation in weniger toxische und

[**] Die Abkürzung SCW bezeichnet im speziellen Wasser im überkritischen Zustand, d.h. $T > T_K$ (374.2°C) und $p > p_K$ (22.1 MPa). Der Begriff ist in dieser Übersicht erweitert auf den unterkritischen Bereich, d.h., er gilt für $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 450^{\circ}\text{C}$ und $p > p_K$.

[*] Dipl.-Ing. D. Bröll, Prof. Dr.-Ing. H. Vogel, Dipl.-Ing. C. Kaul, Dipl.-Ing. A. Krämer, Dr.-Ing. P. Krammer, Dipl.-Ing. T. Richter, Dipl.-Ing. M. Jung
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
Institut für Chemische Technologie
Petersenstraße 20, D-64287 Darmstadt
Fax: (+49) 61-51-16-34-65
E-mail: hervogel@hrz1.hrz.tu-darmstadt.de
Dr.-Ing. P. Zehner
BASF AG
ZAV/A – M 300
D-67056 Ludwigshafen

leichter abbaubare Stoffe umzuwandeln.^[5] Seit diesem Zeitpunkt ist das allgemeine Interesse, die besonderen *pVT*-abhängigen physikalischen Eigenschaften von SCW zu nutzen, deutlich gestiegen. Erst in jüngster Zeit ist auch das Synthesepotential, welches die SCW-Chemie bietet, in das Blickfeld des Chemikers geraten.

Viele technisch relevante Synthesen sind mit dem Selektivitäts-Umsatz-Problem behaftet, d.h., ausgehend von den Edukten und den Produkten führen Reaktionswege auch zu unerwünschten Nebenprodukten (Reaktionsnetzwerke). Reaktionen, die mit nahezu 100% Ausbeute ablaufen, sind selten. Wichtige Hilfsmittel des Chemikers, um diese Reaktionsnetzwerke auf das gewünschte Produkt hin zu optimieren, sind neben den klassischen Prozeßparametern Temperatur, Druck und Konzentration normalerweise Katalysatoren.

Eine weitere Optimierungsschraube, an der jeder präparativ arbeitende Chemiker gerne dreht, ist das Reaktionsmedium, also das Lösungsmittel. Allerdings ist ein Lösungsmittelwechsel für den Chemiker in der Verfahrensentwicklung mit einem sehr großen Aufwand verbunden, da die gesamte Aufarbeitung geändert werden muß.

Ein wesentlicher Vorteil der Chemie in SCW ist die Möglichkeit, ohne Lösungsmittelwechsel die Eigenschaften des Reaktionsmediums nur durch Änderung von Druck und Temperatur in weiten Bereichen einzustellen und die Reaktion so zu optimieren. Besonders deutlich ist dies am Verlauf der relativen statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ und des pK_w -Wertes als Funktion von Temperatur und Druck zu sehen (siehe Tabelle 1), zwei Stoffdaten, die die Polarität und die Säure-Base-Katalyse-eigenschaften von Wasser entschei-

Dirk Bröll, geboren 1972 in Darmstadt, studierte an der Technischen Universität Darmstadt Chemie. Nach der Diplomarbeit bei Professor Vogel über die extraktive Reinigung von carbonsäurehaltigen Prozeßabwässern begann er Ende 1996 mit der Promotion über heterogenkatalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser.



D. Bröll



H. Vogel



P. Zehner

Herbert Vogel, geboren 1951 in Nauheim, studierte nach einer Lehre und einem Fachhochschulstudium Chemie an der Technischen Hochschule Darmstadt. Im Rahmen seiner Dissertation bei Professor Alarich Weiss beschäftigte er sich mit den Transporteigenschaften von Flüssigkeiten. Nach einer zwölfjährigen Industrietätigkeit bei der BASF AG in Ludwigshafen ging er 1993 an die Technische Universität Darmstadt zurück und ist dort gegenwärtig Professor für Chemie am Institut für Chemische Technologie. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Heterogenkatalyse, die Chemie in überkritischen Fluiden und nachwachsende Rohstoffe.

Peter Zehner, geboren 1942 in Mannheim, studierte nach einer Lehre und einem Fachhochschulstudium Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe. In seiner Dissertation bei Professor E.-U. Schlünder befaßte er sich mit dem Wärmetransport in durchströmten Schüttungen bei hohen Temperaturen. In der BASF AG war er über zwei Jahrzehnte zuständig für die Misch- und Reaktionstechnik. 1987 hat er sich an der Universität Kaiserslautern für das Gebiet Mehrphasenströmungen habilitiert. Seit drei Jahren ist er mit der Verfahrensentwicklung für Grundstoffchemikalien und Zwischenprodukte beauftragt.

Claudia Kaul, geboren 1970 in Idar-Oberstein, befaßte sich in ihrer Diplomarbeit bei Professor Vogel mit dem Korrosionsverhalten von Stählen in überkritischen wässrigen Lösungen. Darauf aufbauend begann sie Anfang 1996 ihre Promotion über das Verhalten anorganischer Materialien in überkritischen wässrigen Lösungen. – **Alexander Krämer**, geboren 1969 in Lampertheim, behandelte in seiner Diplomarbeit bei Professor Vogel Phasengleichgewichte und Dichten wässriger Lösungen bei hohem Druck und hohen Temperaturen. Im Rahmen seiner Promotion untersucht er seit Ende 1996 heterogenkatalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser. – **Petra Krammer**, geboren 1969 in Heidelberg, fertigte 1993 bei Professor G. Luft an der Technischen Universität Darmstadt ihre Diplomarbeit über den chemisch-oxidativen Abbau von para-Toluolsulfonsäure mit Wasserstoffperoxid an. Sie promovierte 1998 bei Professor Vogel auf dem Gebiet der Chemie unter überkritischen Bedingungen. Seit Ende 1998 ist sie bei der Adam Opel AG in Rüsselsheim in der Prozeßabteilung Lackiererei tätig. – **Thomas Richter**, geboren 1972 in Rüdesheim, befaßte sich in seiner Diplomarbeit bei Professor Vogel mit Dehydratisierungen und Partialoxidationen in überkritischem Wasser. Mitte 1998 begann er seine Promotion und beschäftigt sich seitdem mit heterogenkatalysierten Partialoxidationen in überkritischem Wasser. – **Matthias Jung**, geboren 1966 in Darmstadt, fertigte seine Diplomarbeit bei Professor Vogel über die Reaktivextraktion von säurebelasteten wässrigen Lösungen an. Seit Ende 1997 widmet er sich in seiner Doktorarbeit den Hydratisierungs- und Dehydratisierungsgleichgewichten in unter- und überkritischem Wasser.

dend beeinflussen. Weiterhin kann die Kinetik der Reaktion im überkritischen Gebiet durch Variation des Druckes (kinetischer Druckeffekt) stark beeinflußt werden. Viele organische unpolare Stoffe (z.B. Cyclohexan) und Gase (z.B. Sauerstoff) sind zudem gut in SCW löslich, so daß Hemmungen des Stofftransports durch Phasengrenzen entfallen. Die geschilderten Möglichkeiten basieren letztendlich auf der Fähigkeit von Wasser, über Wasserstoffbrückenbindungen eine einzigartige räumliche Struktur zu bilden. Änderungen dieser Struktur führen zu großen Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften.^[6-8]

Zusammengefaßt verfügt SCW über ein hohes Potential bei der Optimierung chemischer Synthesen. Nachteilig sind aber das Arbeiten bei hohem Druck (hohe Investitionskosten), die Korrosionsproblematik (teure Werkstoffe) sowie der Mangel an kinetischen und thermodynamischen Daten. Daher darf die angewandte Forschung auf dem Gebiet der Chemie in SCW nicht auf die Synthesechemie beschränkt bleiben, sondern muß die Materialprobleme und die thermodynamischen Fragestellungen einbeziehen.

2. Wasser im überkritischen Zustand

In Tabelle 1 sind wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zusammengestellt.^[9, 10] Die Dichte ρ von SCW kann durch Druck- und Temperaturvariation kontinuierlich und ohne Phasenübergang von hohen (flüssigkeitsähnlichen) zu niedrigen (gasähnlichen) Werten verändert werden.

Die relative statische Dielektrizitätskonstante ϵ sinkt von 78.5 bei 25 °C auf einen Wert von ca. 6 am kritischen Punkt, worin das unterschiedliche Lösungsverhalten von SCW und normalem Wasser deutlich wird. Der Grund für diesen relativ niedrigen Wert der Dielektrizitätskonstante ist die dichte- und temperaturbedingt verminderte Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen.^[11, 12] Bei hohem Druck (d.h. hoher Dichte) können Substanzen mit ionischer Bindung (z.B. KCl, Na₂SO₄, NaOH), bei niedrigem unpolaren organischen Substanzen (z.B. Cyclohexan) und Gase (z.B. Sauerstoff) gelöst werden. Im zweiten Fall verhält sich SCW wie ein nichtwäßriges Lösungsmittel. Die Moleküle des überkritischen Wassers sind nach quantenmechanischen Berechnungen an der Brechung und Bildung von chemischen Bindungen beteiligt, indem sie Aktivierungsenergien signifikant erniedrigen.^[13]

Die spezifische Wärmekapazität c_p nimmt im überkritischen Bereich sehr hohe Werte an (z.B. 29.2 kJ kg⁻¹ K⁻¹ bei

400 °C und 29 MPa),^[10] so daß c_p in einem weit größeren Bereich durch Druck und Temperatur kontinuierlich verändert werden kann, als dies unterhalb des kritischen Bereiches möglich ist. Dies könnte bei stark exothermen Reaktionen wie Partialoxidationen die Hot-Spot-Problematik vermindern.

Das Ionenprodukt des Wassers, K_w , ist stark von Dichte und Temperatur abhängig, so daß diese Eigenschaft zur Optimierung von Säure-Base-katalysierten Reaktionen verwendet werden kann. Bei $pK_w \leq 14$ ist Wasser eher ein geeignetes Medium für heterolytische, bei $pK_w \geq 14$ eines für homolytische Reaktionen.^[14] Der Übergang heterolytisch/homolytisch ist jedoch fließend.

Mit steigender Temperatur fällt die dynamische Viskosität η bei hoher Dichte (Impulstransport durch Stöße) und steigt bei niedriger Dichte (Impulstransport durch Translation). Bei moderater überkritischer Temperatur und hoher Dichte ist η nur ein Zehntel bis ein Zwanzigstel so groß wie unter normalen Bedingungen.^[13] Dies läßt insbesondere bei heterogenkatalysierten Reaktionen, bei denen die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit oft durch den Stofftransport zu und von den aktiven Zentren limitiert ist, Vorteile bezüglich Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute erwarten.

Die Identifizierung eines physikalischen Effektes als Ursache für das Ablauen einer bestimmten chemischen Reaktion in SCW ist kompliziert, da sämtliche physikalischen Eigenschaften stark temperatur- und druckabhängig sind. Außerdem kann Wasser auch als reagierende Komponente und als Katalysator auftreten.^[15-17] Thermodynamische Stoffdaten für reines Wasser sind in einem weiten Druck- und Temperaturbereich verfügbar.^[10, 18] Aber abgesehen von wenigen untersuchten binären Systemen fehlen oft entsprechende Daten für wäßrige Mehrstoffsysteme (siehe Abschnitt 4). Hierbei sind besonders die fehlenden druck- und temperaturabhängigen spezifischen Volumina hervorzuheben, mit denen Verweilzeiten in kontinuierlich betriebenen Reaktoren genau ermittelt werden können. Solche Daten sind nur mit großem experimentellem Aufwand zugänglich.

3. Reaktionskinetik in überkritischen Fluiden

Wegen der hohen Kompressibilität überkritischer Fluide kommt dem Druck bei der Durchführung chemischer Reaktionen in diesen Fluiden eine besondere Bedeutung zu. Außerdem durch die Prozeßparameter Temperatur und Konzentration kann die Geschwindigkeitskonstante k_x einer Reaktion durch

Tabelle 1. Physikalisch-chemische Eigenschaften von Wasser in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.^[9, 10]

	normales Wasser	unterkritisches Wasser	überkritisches Wasser	überhitzter Dampf
T [°C]	25	250	400	400
p [MPa]	0.1	5	25	50
ρ [g cm ⁻³]	0.997	0.80	0.17	0.58
ϵ	78.5	27.1	5.9	10.5
pK_w	14.0	11.2	19.4	11.9
c_p [kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]	4.22	4.86	13	6.8
η [mPas]	0.89	0.11	0.03	0.07
λ [mW m ⁻¹ K ⁻¹]	608	620	160	438
				55

den Druck stark beeinflußt werden. Es gilt die in Gleichung (1) wiedergegebene Beziehung^[19, 20] mit ΔV^\ddagger als dem

$$\left(\frac{\partial \ln k_x}{\partial p}\right)_{T, x_i} = \frac{-\Delta V^\ddagger}{R T} \quad (1)$$

molaren Aktivierungsvolumen, welches oft als Differenz zwischen dem Molvolumen des aktivierte Komplexes und den Molvolumina der Edukte gedeutet wird. Diese physikalisch-chemische Interpretation des Aktivierungsvolumens ist jedoch vor allem bei komplexeren Reaktionen mit Vorsicht zu genießen; ΔV^\ddagger sollte hier nur als rein formaler Anpassungsparameter zur quantitativen Beschreibung der Druckabhängigkeit aufgefaßt werden. Da bei überkritischen Reaktionen der Absolutbetrag von ΔV^\ddagger oft hoch ist, können hier beachtliche Variationen der Geschwindigkeitskonstanten erzielt werden.

Das Aktivierungsvolumen wird üblicherweise in zwei Terme aufgeteilt [Gl. (2)].^[13] Im ersten Term drückt sich der

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_1^\ddagger + \Delta V_2^\ddagger \quad (2)$$

Unterschied in der Molekülgröße von Edukten und Übergangszustand aus (intrinsischer oder reaktionsspezifischer Term). Der zweite Term liefert Informationen über die Wechselwirkungen zwischen Reaktanten und Solvensmolekülen (extrinsischer oder solvensspezifischer Term). In überkritischen Fluiden dominiert meist der zweite Term und bestimmt damit die Druckabhängigkeit der Kinetik. Von diesen solvensspezifischen Wechselwirkungen und den ungewöhnlichen Lösungseigenschaften werden Reaktionen in überkritischen Fluiden maßgeblich beeinflußt.

Wie in gewöhnlichen Fluiden sind auch in überkritischen Fluiden die physikalischen Eigenschaften in der Nachbarschaft eines gelösten Teilchens grundsätzlich verschieden vom Durchschnittswert der Lösung, was als „Clustering“ oder „Käfigeffekt“ beschrieben wird. Diese in überkritischen Fluiden verstärkt auftretende Clusterbildung bedeutet eine lokale Dichteerhöhung, wobei die beteiligten Clustermoleküle im dynamischen Gleichgewicht mit den Lösungsmittelmolekülen stehen. Auch eine lokale Dichteverminderung um gelöste Teilchen ist möglich.^[21] Dieses Verhalten kann sich reaktionskinetisch unterschiedlich bemerkbar machen und muß mit Hilfe der Theorie der Kollisionen in Lösungen im Einzelfall diskutiert werden.^[22] Die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrollierter Reaktionen kann in flüssiger Phase wegen der verminderten Viskosität und der damit verbundenen erhöhten Diffusion der Reaktanten größer werden. Doch es können auch Diffusionsbarrieren durch den Käfigeffekt aufgebaut werden.^[23]

Beeinflußt wird die Geschwindigkeit einer Reaktion auch durch die Zerfallswahrscheinlichkeit des aktivierte Komplexes (Energietransfer vom aktivierte Komplex auf das Reaktionsmedium). Überkritische Fluide zeichnen sich nun durch eine hohe Beweglichkeit der Teilchen (hohe Reaktionsgeschwindigkeit) und zugleich eine hohe Dichte aus, so daß dieser Energietransfer begünstigt wird.^[24] Darüber hinaus gilt das von Lindemann postulierte Modell unimolekularer Reaktionen, wobei ein detaillierter Reaktionsmechanismus nach der RRKM-Theorie unter Einbeziehen von Zustands-

summen mit Hilfe der statistischen Mechanik erstellt werden kann.^[22] Beispielsweise wird für die Oxidationen von Methanol und Wasserstoff in SCW ein detaillierter Reaktionsmechanismus mit insgesamt 184 Elementarreaktionen angegeben.^[25]

Interessant im Hinblick auf die Beeinflussung chemischer Reaktionen in SCW ist die Wirkungsweise eines Cosolvens. Mit diesem kann die Löslichkeit eines Stoffes beträchtlich erhöht werden, insbesondere wenn starke Wasserstoffbrückenbindungen oder Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen möglich sind. Die Löslichkeit der zu lösenden Substanz kann durch die verstärkten molekularen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Teilchen um den Faktor 10 bis 100 erhöht werden.^[21]

4. Mischphasenthermodynamik überkritischer Fluide

Das Phasendiagramm einer reinen Substanz ist einfach und übersichtlich. Der Stoff befindet sich im überkritischen Zustand, wenn Temperatur und Druck höher sind als seine kritischen Daten (Abbildung 1a). Bei binären Mischungen

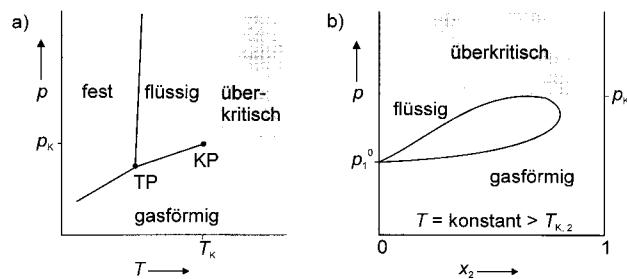


Abbildung 1. Phasendiagramme (schematisch).^[26] a) Überkritischer Bereich einer Reinsubstanz. TP: Tripelpunkt, KP: kritischer Punkt, p_k : kritischer Druck, T_k : kritische Temperatur. b) Überkritischer Bereich einer einfachen binären Mischung mit einer überkritischen Komponente 2. p_1^0 : Dampfdruck der Komponente 1, x_2 : Stoffmengeanteil der Komponente 2, $T_{k,2}$: kritische Temperatur der Komponente 2.

erweitert sich das Phasendiagramm um einen Freiheitsgrad, die Konzentration. Eine einfache binäre Mischung (zusammenhängende kritische Kurve) mit einer überkritischen Komponente ist bei konstanter Temperatur für alle Drücke überkritisch, die höher sind als der kritische Druck der Mischung. Hier ist demzufolge der kritische Druck die obere Grenze des zweiphasigen Gebietes (Abbildung 1b).^[26]

Die Phasendiagramme können nach Van Krevelen und Scott^[27] in sechs Grundtypen unterteilt werden. Bei Mischungen mit noch mehr Komponenten, wie sie bei chemischen Reaktionen selbst in einfachsten Fällen auftreten, sind die Phasendiagramme so komplex, daß sie nicht mit endlichem Aufwand bestimmt werden können. Es wurden bereits Versuche unternommen, solche komplexen Mischungen mit Hilfe von Zustandsgleichungen zu berechnen.^[28, 29] Erschwerend kommt jedoch hinzu, daß es sich um reagierende Systeme handelt, deren Zusammensetzung sich zeitlich ändert. Die mischphasenthermodynamische Beschreibung dieser reagierenden überkritischen Systeme ist ein ungelöstes Problem.

Dies mag ein Grund neben vielen anderen sein, daß sich die technische Anwendung der überkritischen Fluide in der Vergangenheit vor allem auf thermische Trennprozesse beschränkte (z.B. Fluid/Fest- und Fluid/Flüssig-Extraktionen). Bei diesen Prozessen finden keine Stoffänderungen statt, die Phasendiagramme sind somit experimentell zugänglich und daher mathematisch beschreibbar, was eine sichere Überführung vom Labor- in den technischen Maßstab möglich macht.

Da SCW als Lösungsmittel und Reaktionsmedium bislang eine untergeordnete Rolle spielte, liegen nur wenige systematische Untersuchungen über das Phasenverhalten und die Dichten von Mischungen mit organischen Substanzen vor.^[30, 31] Diese Daten sind aber für die Untersuchung der Reaktionskinetik und die Auslegung von technischen Anlagen unerlässlich. Die Bestimmung von Phasengrenzlinien wird im folgenden beispielhaft am System Wasser/Cyclohexan vorgestellt. Cyclohexan ist sowohl ein potentielles Edukt für Partialoxidationen (Oxidation zu Cyclohexanol/Cyclohexanon) als auch ein denkbare Cosolvens (siehe Abschnitt 3).

Zur Berechnung der Dichte einer komplexen Mischung im unter- und im überkritischen Bereich gibt es keine allgemein anwendbaren mathematischen Modelle. Zwar haben sich bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts mehrere allgemeine Gleichungen etabliert, die die Dichte von Flüssigkeiten unter hohem Druck beschreiben,^[32, 33] jedoch beschränkt sich deren Gültigkeit meist auf reine Stoffe und niedrige Temperaturen. Die Dichteunterschiede, die im Vergleich zu reinem Wasser auftreten, sollen am Beispiel des Systems Wasser/Methanol erläutert werden.

4.1. Experimentelles

Sämtliche Messungen erfolgten in einer zylinderförmigen 30-mL-Sichtzelle aus Inconel 625 (Abbildung 2). Zwei gegenüberliegende, graphitgedichtete Saphirfenster ermöglichen



Abbildung 2. Sichtzelle mit Dichtungen und Saphirfenstern zur Messung von Phasengrenzlinien und Dichten in SCW. Für Einzelheiten siehe Text.

die visuelle Beobachtung des gesamten Innenraumes.^[34] Zur Durchmischung wird ein Magnetstab aus einer Aluminium-Nickel-Cobalt-Legierung verwendet, der zum Schutz vor Korrosion mit Inconel 625 ummantelt ist. Ein rotierender Dauermagnet außerhalb der Zelle dreht den Magnetstab. Die Sichtzelle wird über gleichmäßig auf dem Umfang verteilte Heizpatronen temperiert und die Temperatur mit einem Thermoelement im Innenraum gemessen. Zur Förderung der Komponenten in die zuvor evakuierte Sichtzelle und zur anschließenden Druckerzeugung dienen zwei Spindelpressen.

4.2. Phasengrenzlinien des Systems Wasser/Cyclohexan

Bei der Bestimmung der Phasengrenzlinien wurde der technisch relevante Bereich von 200 bis 400 °C und 20 bis 36 MPa untersucht.^[35, 36] Es wurden die Phasengrenzlinien zwischen dem zweiphasigen (flüssig/gasförmig) und dem einphasigen (fluiden) Zustandsgebiet erfaßt. Mit den Spindelpressen wurden definierte Mengen der beiden Komponenten in die kalte Sichtzelle eindosiert. Durch Aufheizen stellte sich der Druck auf den Sättigungsdampfdruck ein. Der Phasenübergang wurde visuell festgestellt. Durch Variation des Druckes und Ermittlung der korrespondierenden Temperatur konnten mehrere Phasenübergänge für eine Zusammensetzung erhalten und somit der Verlauf der Phasengrenzlinie ermittelt werden. Solche Isoplethen wurden für unterschiedliche Zusammensetzungen bestimmt, was die Phasengrenzfläche und den Verlauf der kritischen Kurve im untersuchten Bereich lieferte. Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 3 dargestellt.

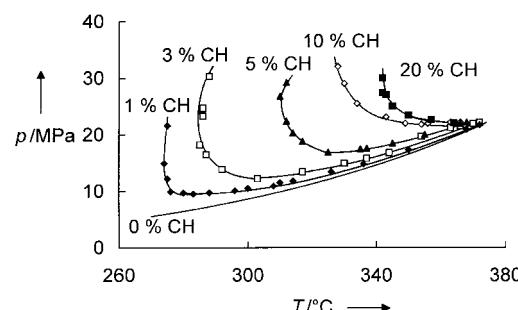


Abbildung 3. Isoplethen des Systems Wasser/Cyclohexan (CH).

Die Phasengrenzlinien der Mischungen weisen ein Minimum auf und steigen mit Erhöhung des Druckes stark an. Dies deutet auf ein Phasendiagramm des Typs 3 nach der Klassifizierung von Van Konynenburg und Scott^[27] hin, was in Einklang ist mit den Ergebnissen von Schneider et al., die das System Wasser/Cyclohexan für höhere Anteile Cyclohexan untersuchten.^[36] Auch Untersuchungen am System Wasser/*n*-Hexan ergaben ein derartiges Verhalten.^[31] Mit abnehmendem Anteil der organischen Komponente wird das Einphasengebiet zu niedrigeren Temperaturen und Drücken verschoben.

Im Vortitelbild ist das Verschwinden der Phasengrenzen bei steigendem Druck und steigender Temperatur zu sehen. Bei 25 °C und Sättigungsdampfdruck sind drei Phasen zu erkennen.

nen: Wasser-, Cyclohexan- und Gasphase (a); oberhalb von 250 °C mischen sich die beiden flüssigen Phasen (b); am kritischen Punkt tritt eine Trübung, in einigen Fällen sogar eine völlige Verdunklung auf (c); im überkritischen Gebiet existiert nur noch eine homogene fluide Phase (d).

4.3. Bestimmung der Dichte von Wasser-Methanol-Mischungen

Um die Reaktionskinetik der Partialoxidation von Methan (siehe Abschnitt 6.5.2) in überkritischem Wasser bestimmen zu können, wird die Dichte der Reaktionsmischung benötigt. Zur Dichtebestimmung werden mit den Spindelpressen definierte Mengen eines Wasser-Methanol-Gemisches in die temperierte Sichtzelle eindosiert. Da das Volumen der Sichtzelle bekannt ist, läßt sich die Dichte eines Wasser-Methanol-Gemisches berechnen. Bei konstanter Temperatur werden durch weiteres Zudosieren verschiedene Drücke eingestellt und die zugehörigen Dichten berechnet. In Abbildung 4 sind

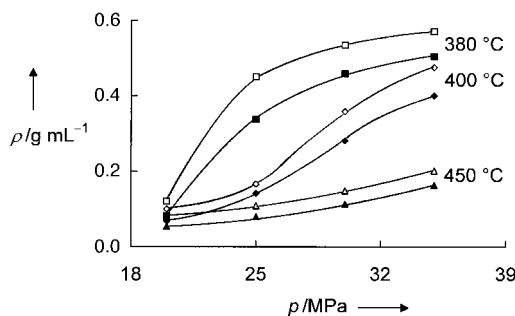


Abbildung 4. Dichte einer Wasser-Methanol-Mischung mit 5 Gew.-% Methanol (ausgefüllte Symbole) und von reinem Wasser (offene Symbole) bei drei Temperaturen als Funktion des Druckes.

beispielhaft die Dichten einer Mischung mit 5 Gew.-% Methanol in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit denen von reinem Wasser verglichen. Der Dichteunterschied wird mit zunehmender Temperatur geringer.

5. Korrosionsverhalten metallischer Materialien in überkritischen wässrigen Lösungen

Bis heute gibt es keinen universell einsetzbaren Werkstoff, der den Reaktionsbedingungen in wässrigen überkritischen Fluiden standhält. Überkritisches Wasser wirkt in Gegenwart von Säuren, Sauerstoff, Halogen- und Schwefelverbindungen korrosiv auf Reaktormaterial und -einbauten. Die Werkstoffe müssen daher bis etwa 500 °C und 50 MPa nicht nur temperatur- bzw. druckbeständig, sondern auch korrosionsbeständig gegenüber den eingesetzten Stoffen sein.

Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß keiner der zur Zeit kommerziell erhältlichen metallischen Werkstoffe alle Anforderungen gleichzeitig erfüllt.^[37–42] Der pulvermetallurgisch hergestellte Werkstoff Ducrolloy ist z.B. in überkritischen Lösungen hervorragend korrosionsstabil,^[43] eignet sich aber wegen seiner geringen Zugfestigkeit und

seiner Dehnungseigenschaften nicht als Reaktormaterial. Das Problem kann teilweise durch konstruktive Maßnahmen gelöst werden, indem die Reaktion in einem korrosionsbeständigen Innenrohr, das in einen drucktragenden Behälter eingebaut ist, durchgeführt wird. Das Anforderungsprofil für Reaktoreinbauten wie Heterogenkatalysatoren, Trägermaterialien und Auskleidungen reduziert sich dann auf die Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit. Ein anderer Lösungsansatz besteht darin, die Werkstoffe zu beschichten.

Die spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit von Legierungen auf Nickelbasis in SCW ist bei hohem Druck in Korrelation zum Ionenprodukt des Wassers besonders groß.^[38–42] In Gegenwart von Phosphorsäure tritt jedoch auch schon bei niedrigen Drücken starker Lochfraß auf. Als Ursache wird die Bildung niedrig schmelzender Nickel(II)-phosphate postuliert.^[42] Kriksunov und MacDonald^[44] entwickelten ein Modell, um die spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit als Funktion von Dichte, H⁺- und Sauerstoff-Konzentration zu berechnen. Zusammenfassend gilt, daß auf diesem Gebiet noch ein hoher Forschungsbedarf besteht, da die zugrundeliegenden Korrosionsmechanismen noch nicht ausreichend verstanden werden.

5.1. Experimentelles

In diesem Abschnitt soll beispielhaft das Verhalten von Kupfer und Silber als potentiellen Oxidationskatalysatoren sowie von dem Reaktorbeschichtungsmaterial Iridium unter dem Einfluß von überkritischen wässrigen Lösungen als Funktion von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung dargestellt werden. Als korrosive Medien dienten reines Wasser, wässrige Essigsäure – als Modellsubstanz für die bei Partialoxidationen entstehenden Carbonsäuren – und sauerstoffhaltige wässrige Lösungen, wobei Wasserstoffperoxid als Sauerstofflieferant eingesetzt wurde.

Die Versuche wurden in einer kontinuierlichen Hochdruckkapparatur durchgeführt, deren Kernstück ein 250-mL-Autoklav aus der Nickelchromlegierung Inconel 625 ist (Wandstärke 25 mm, metallische Dichtung). Inconel 625 hat sich in SCW sowohl unter sauren als auch unter sauerstoffhaltigen Bedingungen bewährt und eine ausreichende Stabilität gezeigt. Die wässrigen Lösungen wurden mit Hilfe einer Membran-Hochdruckpumpe über eine elektrische Vorheizung aus Inconel 625 durch den Autoklaven gefördert. Der Reaktoraustrag wurde abgekühlt und zweistufig entspannt.

Die Korrosionsuntersuchungen wurden bei Temperaturen von 330 bis 410 °C und Drücken von 25 bis 35 MPa durchgeführt, da sich die physikalischen Eigenschaften der eingesetzten wässrigen Medien in diesem Bereich besonders stark ändern. Die Proben wurden vor und nach der Behandlung mit den Verfahren Gravimetrie, Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Die Metallionenkonzentrationen der wässrigen Reaktorausträge wurden atomabsorptionsspektroskopisch ermittelt.

Die Testmaterialien standen in Form von Blechen (10 × 10 × 1 mm) und Pulvern zur Verfügung. Aus den Metallpulvern wurden mit einer hydraulischen Presse Preßlinge

(Durchmesser 9 mm, Dicke 1 mm) hergestellt, die unter Stickstoff gesintert wurden. Durch Wahl des Preßdrucks und der Sinterbedingungen (Temperatur, Heizgeschwindigkeit und Heizdauer) wurden Oberflächen in der Größenordnung von $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (nach Brunauer, Emmett und Teller) erzeugt.

5.2. Korrosionsverhalten in Wasser

In reinem SCW sind die untersuchten Materialien beständig: Bei allen drei lagen die Massenänderungen unter der Nachweisgrenze; Oberflächenveränderungen waren unter dem Rasterelektronenmikroskop nicht zu erkennen.

5.3. Korrosionsverhalten in Wasser/Essigsäure

Die Ergebnisse der Einwirkung von wäßriger Essigsäure auf die Testmaterialien sind beispielhaft für 25 MPa in Abbildung 5 dargestellt. Die spezifische Massenänderungs-

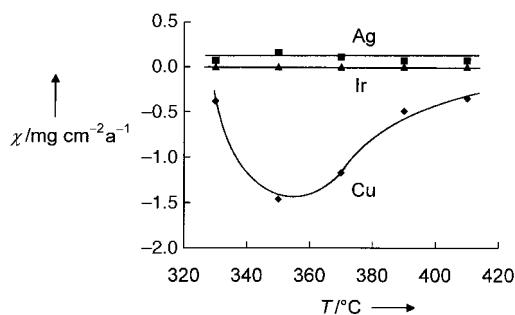


Abbildung 5. Spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit χ (a = Jahr) von Silber, Iridium und Kupfer in wäßriger Essigsäure (3 Gew.-%) als Funktion der Temperatur bei 25 MPa.

geschwindigkeit von Kupfer ist kurz unter dem überkritischen Bereich am größten. Dies läßt sich mit den relativ hohen Dissoziationskonstanten von Wasser und Essigsäure in diesem Bereich erklären (Tabelle 1). Bei weiterer Temperaturerhöhung und Erreichen des überkritischen Gebietes wird die spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit wieder deutlich langsamer; die Werte für Kupfer sind aber auch im ungünstigsten Fall mit $\chi = -1.46 \text{ mg cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$ noch sehr gering. Durch Variation des pH-Wertes via Essigsäurezugabe wurde auch der Einfluß der Säurekonzentration auf die abtragende Korrosion bei Kupfer untersucht.^[45] Im unterkritischen Bereich nimmt die spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit durch den Essigsäurezusatz stark zu. Wasser und Essigsäure liegen hier stärker dissoziiert vor als im überkritischen Bereich.^[44] Die erhöhte Ionenzahl begünstigt die elektrochemische und die säureinduzierte Korrosion. Eine Erhöhung der Säurekonzentration von 1.5 auf 6 Gew.-% führt zu einer Verdreifachung des χ -Betrag. Im überkritischen Bereich hat die Erhöhung der Säurekonzentration keinen Einfluß, da die wäßrige Essigsäure wesentlich geringer dissoziiert vorliegt.

Silber zeigt keine Abhängigkeit der spezifischen Massenänderungsgeschwindigkeit von der Temperatur. Oxidschichten, die aufgrund der gefundenen geringen Massenzunahme postuliert werden könnten, sind nicht erkennbar; nach EDX- und XRD-Untersuchungen liegt weiterhin nur reines Silber

vor. Eine Erklärungsmöglichkeit für die Massenzunahme ist die Einlagerung von Sauerstoff, der im eingesetzten Wasser zu 8 mg L^{-1} gelöst vorlag. Es ist bekannt, daß Silber beträchtliche Mengen an Sauerstoff im Gitter aufnehmen kann.^[46, 47]

Das potentielle Reaktorbeschichtungsmaterial Iridium verhält sich gegenüber essigsäuren überkritischen Lösungen inert. Es sind keine Massen- oder Oberflächenänderungen zu verzeichnen.

5.4. Korrosionsverhalten in Wasser/Sauerstoff

Die Einflüsse von sauerstoffhaltigen wäßrigen Lösungen auf die Testmaterialien veranschaulicht Abbildung 6. Kupfer bildet fest auf der Oberfläche haftende Oxidschichten (375 °C,

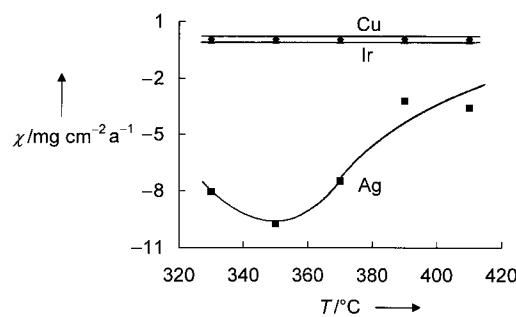


Abbildung 6. Spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit χ von Kupfer, Iridium und Silber in einer sauerstoffhaltigen wäßrigen Lösung (1.4 Gew.-%) als Funktion der Temperatur bei 25 MPa.

25 MPa), bei denen es sich nach XRD-Analysen um Kupfer(I)-oxid- und Kupfer(II)-oxid-Schichten handelt.^[45] Sie passivieren das Metall gegen weiteren Angriff. Die Bildung der Oxidschicht ist bereits nach 20 h abgeschlossen, die Bildungsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich weitgehend temperaturunabhängig.

Silber weist in sauerstoffhaltiger wäßriger Lösung eine große spezifische Massenänderungsgeschwindigkeit auf (χ bis zu $-10 \text{ mg cm}^{-2} \text{ a}^{-1}$), was auf die Instabilität der Silberoxide unter diesen Bedingungen zurückgeführt wird.^[48] Der Effekt ist aufgrund des großen Ionenproduktes wieder im unterkritischen Bereich am stärksten. Durch Langzeituntersuchungen wurde nachgewiesen, daß es sich um eine gleichmäßige abtragende Korrosion handelt.

In sauerstoffhaltigen Lösungen ist das potentielle Reaktorbeschichtungsmaterial Iridium beständig (keine Massen- und Oberflächenveränderungen). Weitergehende Versuche mit chlorhaltigen Zusätzen bei 300 bis 400 °C und 25 MPa zeigten, daß Iridium auch unter diesen Bedingungen ein sehr beständiges Material ist. Problematisch ist allerdings seine schlechte Bearbeitbarkeit – Folge der hohen Schmelztemperatur von 2410 °C.

6. Synthesepotential

Wasser im überkritischen Zustand ist eine sehr reaktive Substanz, die eine ganze Reihe chemischer Reaktionen ermöglicht, welche sonst nur in Gegenwart starker Säuren

oder Basen ablaufen. Dabei handelt es sich um Reaktionen, die man technisch für Synthesen, die Wiederverwertung von Abfallstoffen oder die Veredlung von Biomasse nutzen kann. Einige Beispiele werden im folgenden beschrieben.

Untersuchungen von Korzenski und Kolis^[49] zeigten, daß Diels-Alder-Reaktionen in SCW durchgeführt werden können. So wurde bei der Reaktion von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit Acrylnitril bei 293 °C und einer Verweilzeit von 25 min eine Ausbeute von 100% an 3,4-Dimethylcyclohex-3-enylcyanid erzielt. Bei einem Vergleich von Reaktionen verschiedener Diene mit elektronenarmen Dienophilen in SCW konnten höhere Ausbeuten und reinere Produkte als unter herkömmlichen Bedingungen nachgewiesen werden. Das Auftreten der bei Reaktionen ohne Wasser entstehenden Polymerisationsprodukte wurde deutlich zurückgedrängt.

Metallorganische Reaktionen wurden bisher hauptsächlich in überkritischem Kohlendioxid durchgeführt und sollen hier nicht weiter behandelt werden. Reaktionen in SCW werden kaum beschrieben; allerdings gelang die Cyclotrimerisierung von Acetylen unter CpCo-Katalyse.^[50]

Organische geochemische Prozesse, die unter Hydrothermalbedingungen ablaufen, wie die Bildung von Erdöl, sind von großem Interesse. Um zu einem besseren Verständnis dieser Vorgänge zu gelangen, beschäftigten sich mehrere Arbeitsgruppen mit den Reaktionen von Modellkomponenten unter Hydrothermalbedingungen. Klein et al.^[51, 52] setzten die Verbindungen PhCH_2XPh ($\text{X} = \text{CH}_2\text{O}, \text{O}, \text{NH}, \text{S}$) und PhCH_2XYPh ($\text{XY} = \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{OCH}_2, \text{CH}_2\text{O}$) ein. Neben der Totaloxidation organischer Verbindungen (SCWO) wurden auch Partialoxidationen in SCW untersucht. Bei der Oxidation von Methan bei 380 °C und einem Druck von 30 bis 60 MPa fielen 15 bis 20% des umgesetzten Kohlenstoffs als Methanol an.^[53]

Weitere interessante Anwendungsbereiche von überkritischem Wasser sind der Abbau von Biomasse, die Holzverflüssigung und der Abbau von Lignocellulosematerial. Da es sich bei der Biomasse zu 40–50 Gew.-% um Cellulose handelt, eignet sich D-Glucose als Modellsubstanz. Bei ihrem Abbau in SCW konnte unter anderem 5-Hydroxymethylfurfural in größeren Konzentrationen nachgewiesen werden.^[54] Antal et al.^[55] führten säurekatalysierte Dehydratisierungen niederer Alkohole wie Ethanol und Propanol durch, um so nähere Informationen über die OH-Funktionalität im Cellulosepolymer und ihre Reaktivität bei unter- und überkritischen Bedingungen zu erhalten. Gute Überblicke sind bei Savage et al.^[23] sowie Subramaniam und McHugh^[56] zu finden.

6.1. Experimentelles

Um das Synthesepotential von SCW zu erforschen, wurden Hydrolysen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Partialoxidationen und andere Reaktionen mit Modellsubstanzen im unter- und überkritischen Bereich ohne den Zusatz von Mineralsäuren oder Basen durchgeführt. Mit diesen Reaktionen sollte versucht werden, die Nachteile der klassischen Reaktionsführung (unter anderem Katalysator- und Neutralisationskosten, Salzanfall sowie geringe Raum-Zeit-Ausbeuten) zu überwinden. Die meisten Untersuchungen in SCW fanden bisher entweder in Batchkesseln oder in kleinen Reaktoren statt, so daß Wandeffekte des Reaktormaterials nicht immer auszuschließen sind. Aus diesem Grund wurde eine kontinuierliche Anlage aufgebaut, mit der Durchsätze von 4 L h⁻¹ möglich sind, wobei als maximale Betriebsbedingungen 50 MPa und 500 °C gewählt wurden, die für industrielle Anwendungen als realistische obere Grenzwerte anzusehen sind. Kernstück der Anlage (Abbildung 7) ist ein Rohrreaktor ① aus Inconel 625 (Innenvolumen je nach

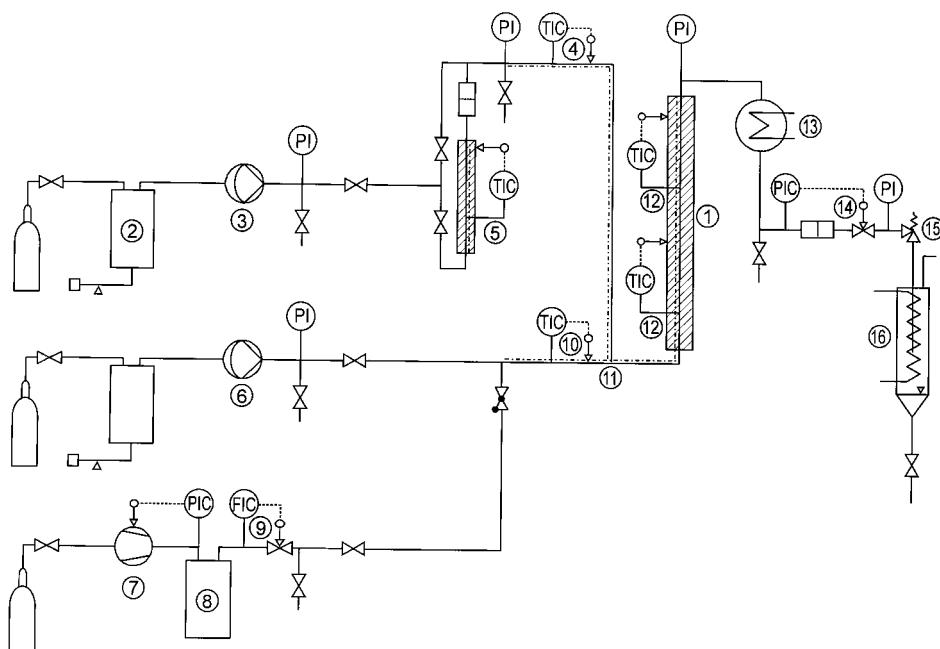


Abbildung 7. Fließbild der Hochdruckanlage für Reaktionen in SCW. Für Erläuterungen siehe Text. FIC = Massendurchflußregler, PI = Manometer, PIC = Drucksensor mit Regelung, TIC = Temperaturmeßstelle mit Regelung.

verwendeter Rohrstärke 10 oder 50 mL), mit dem Verweilzeiten zwischen 5 und 400 s zu realisieren sind.

Aus einem mit Stickstoffdruck belasteten Vorratsgefäß ② wird Wasser über eine waagengesteuerte Membranpumpe ③ dosiert und via Widerstandsheizung ④ auf Reaktionstemperatur gebracht. Optional kann ein beheizbarer Reaktor ⑤ vorgeschaltet werden, um molekularen Sauerstoff durch silberkatalysierte Wasserstoffperoxid-Zersetzung in den Reaktor einzubringen. Die organische Komponente wird in gleicher Weise über eine zweite Membranpumpe ⑥ gefördert. Organische Gase wie Methan werden mit einem Membrankompressor ⑦ zunächst in einen Druckvorratsbe-

hälter ⑧ gefördert, aus dem ein stetiger Volumenstrom über ein Massendurchflußmeßgerät ⑨ entnommen und dem Reaktor über eine elektrische Vorheizung ⑩ zugeführt wird.

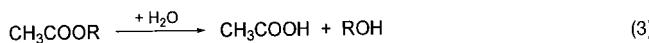
Die Ströme werden in einem Mischkopf ⑪ vereinigt und in den Reaktor geleitet. Die verwendete Legierung Inconel 625 hatte sich bei den Korrosionsuntersuchungen in SCW bewährt (siehe Abschnitt 5) und eine ausreichende Stabilität gezeigt. Der Rohrreaktor wird mit Hilfe eines elektrisch beheizten Zwei-Zonen-Rohrofens ⑫ auf der gewünschten Betriebstemperatur gehalten. Der heiße Reaktionsaustrag passiert eine Kühlstrecke ⑬ sowie eine Filtereinheit und wird danach über ein zweistufig ausgeführtes Regelventil ⑭ sowie ein Überströmventil ⑮ auf Umgebungsdruck entspannt, um Kavitationschäden an den Ventilsitzen zu vermeiden. Der Reaktoraustrag wird in einem gekühlten Phasenscheider ⑯ in flüssige Phase und Gasphase getrennt.

Die flüssigen Komponenten wurden durch GC/MS (qualitativ) sowie GC/FID und HPLC (quantitativ) analysiert. Im Falle der Hydrolyse von POLY-THF-Diacetat und POLY-THF (siehe Abschnitte 6.2.3 und 6.2.4) wurden die Reaktorausträge mittels SFC/CI-MS analysiert. Die Quantifizierung gasförmiger Komponenten erfolgte via GC/WLD (WLD = Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Die Gaschromatographen verfügten über eine externe Vorverdampfungseinrichtung nach Deans^[57] mit gekoppeltem Gasdosiersystem. Die Versuche wurden, wenn nicht anders angegeben, bei 250 bis 450 °C, 23 bis 35 MPa, einer mittleren Verweilzeit von 2 min und einer Reaktoreingangskonzentration von 5 Gew.-% organischer Substanz durchgeführt.

6.2. Hydrolysen

6.2.1. Einfache Carbonsäureester

Die Hydrolyse von Ethylacetat verläuft selektiv zu Essigsäure und Ethanol [Gl. (3), R = Et]. Erst oberhalb von 350 °C sind geringe Mengen an Ethylen, CO und CO₂ in der



Gasphase nachweisbar. Bei einer Reaktionstemperatur von 350 °C war der Umsatz ab einer Verweilzeit von 150 s nahezu vollständig (siehe Abschnitt 7.1). Um den Einfluß der Estergruppe zu untersuchen, wurde auch die Hydrolyse von Methyl-, *n*-Butyl- und Benzylacetat durchgeführt. Die Hydrolysegeschwindigkeit steigt in der Reihenfolge Benzyl > Methyl > Ethyl > *n*-Butyl. Die Gleichgewichtsumsätze betragen für Methylacetat 88, Ethylacetat 98, *n*-Butylacetat 60 und Benzylacetat 44 %.

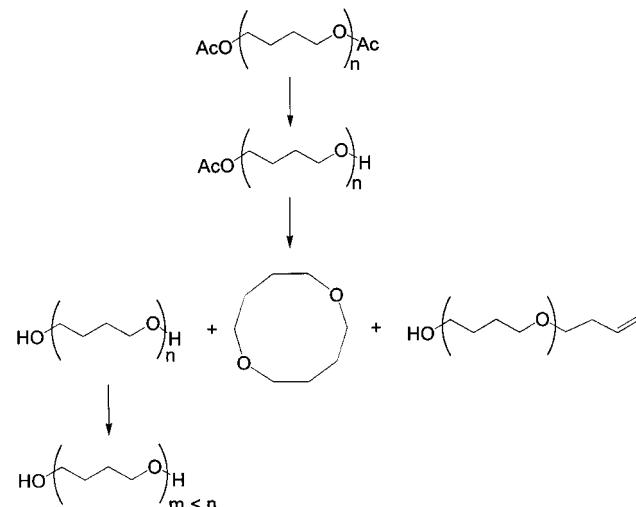
6.2.2. 1,4-Butandioldiacetat

1,4-Butandioldiacetat diente als Modellsubstanz für die Hydrolyse von Poly-THF-Diacetat, ein Zwischenprodukt der Poly-THF-Synthese. Die Reaktion verläuft ähnlich wie die Hydrolyse von Ethylacetat [Gl. (4)]. Im untermkritischen Be-

reich steigt der Umsatz von 39 % bei 250 °C auf nahezu 100 % bei 350 °C. Bei Überschreitung des kritischen Punktes fällt er zunächst leicht und steigt bei weiterer Temperaturerhöhung auf 400 °C wieder auf 97 %. Neben 1,4-Butandiol wird ab 350 °C auch Tetrahydrofuran (THF) gebildet.

6.2.3. POLY-THF-Diacetat

Im Anschluß an die in Abschnitt 6.2.2 beschriebene Verseifung von 1,4-Butandioldiacetat wurde die Hydrolyse von POLY-THF-Diacetat untersucht (Schema 1). Bei 250 °C ent-



Schema 1. Hydrolyse von POLY-THF-Diacetat in SCW.

stehen Produkte mit nur noch einer Acetylgruppe. Im Temperaturbereich von 350 bis 400 °C wird POLY-THF-Diacetat vollständig umgesetzt. Neben Poly-THF treten cyclische und olefinische Spezies auf.

6.2.4. POLY-THF

Mit steigender Temperatur wird POLY-THF immer rascher zu niedermolekularen Ketten im Molmassenbereich von 200 bis 500 abgebaut (Schema 1 unten).

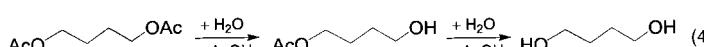
6.2.5. Acetamid und Benzamid

Die Hydrolyse von Acetamid verläuft nahezu quantitativ zu Essigsäure. Nur in geringen Mengen wird Acetonitril gebildet (siehe Abschnitt 7.2). Die Hydrolyse von Benzamid liefert selektiv Benzoesäure. Im Temperaturbereich 300 bis 400 °C hydrolysiert Benzamid langsamer, bei Temperaturen oberhalb 400 °C schneller als Acetamid.

6.3. Hydratisierungen

6.3.1. Acetonitril und Benzonitril

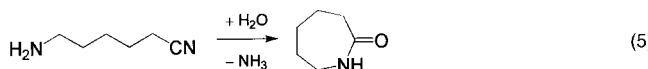
Als Produkte der Hydratisierung von Acetonitril wurden in der flüssigen Phase nur Acetamid und Essigsäure detektiert. Das entstehende Ammoniak wird als Ammoniumacetat gebunden (siehe Abschnitt 7.2). Benzonitril reagiert zu Benz-



amid und weiter zu Benzoesäure nach einer Kinetik pseudorderter Ordnung. Die Halbwertszeit beträgt bei 380 °C und 25 MPa etwa 8 min. Benzonitril wird bei allen untersuchten Temperaturen schneller zum Amid hydratisiert als Acetonitril.

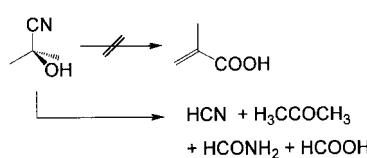
6.3.2. ϵ -Aminocapronitril

ϵ -Aminocapronitril ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von ϵ -Caprolactam aus Butadien. Bis zu einer Temperatur von 380 °C bildet sich aus ihm über die Zwischenstufe ϵ -Aminocapronsäureamid ϵ -Caprolactam als stabiles Endprodukt [Gl. (5), Gesamtselektivität ca. 80 %].



6.3.3. Acetoncyanhydrin

Acetoncyanhydrin ist ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Methylmethacrylat nach dem ACH-Verfahren. Dieses Zwischenprodukt zersetzt sich in unter- und in überkritischem Wasser zu Aceton, Blausäure, Formamid und Ameisensäure (Schema 2). Methacrylsäure konnte nicht nachgewiesen werden.



Schema 2. Zersetzung von Acetoncyanhydrin in SCW.

6.4. Dehydratisierungen

Es wurden schon zahlreiche Untersuchungen zur Dehydratisierung von Alkoholen in überkritischem Wasser durchgeführt. Hierbei handelte es sich aber meist um primäre Monoalkohole wie Ethanol^[14, 55, 58] oder Propanol,^[59, 60] seltener um Dialkohole wie Ethylenglycol^[58] oder 1,3-Butandiol.^[61] Als Reaktionsprodukte wurden oft Olefine gefunden.

6.4.1. Ethanol

Ethanol erwies sich in SCW als kinetisch stabil. Die Dehydratisierung zu Ethylen trat erst bei höheren Temperaturen mit deutlicher Geschwindigkeit ein.^[55]

6.4.2. Cyclohexanol

Die Dehydratisierung von Cyclohexanol wurde diskontinuierlich bei 395 °C, 30 MPa, einer Anfangskonzentration von 10 Gew.-% und einer Verweilzeit von 3 h untersucht. Hierzu wurde ein Batchautoklav aus Inconel 625 mit einem Volumen von 1 L eingesetzt. Wasser wurde vorgelegt und die organische Substanz über eine Spindelpresse nach der Aufheizphase

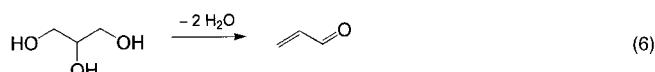
zudosiert, bis der Massenanteil von 10 Gew.-% erreicht war. Der Druck stellte sich dabei je nach Temperatur und Menge an eindosierter Substanz ein. Nach der Reaktion ließ sich fast ausschließlich Cyclohexen nachweisen. Das Gleichgewicht liegt also trotz des Wassersüberschusses auf der Seite des Alkens.

6.4.3. 1,4-Butandiol

1,4-Butandiol lässt sich im unter- und im überkritischen Bereich selektiv zu THF dehydratisieren. THF ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen stabil; es wurden keine weiteren Zersetzungsprodukte gefunden (siehe Abschnitt 7.3).

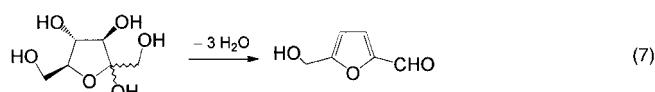
6.4.4. Glycerin

Die Dehydratisierung von Glycerin, einem potentiellen nachwachsenden Rohstoff, zu Acrolein [Gl. (6)] setzt erst ab einer Temperatur von 350 °C in merklichem Umfang ein.



6.4.5. Fructose

Die technische Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) ist von besonderem Interesse, da diese Verbindung leicht in Furandicarbonsäure überführt werden kann, welche eine ähnliche Polymerkomponente wie Terephthalsäure ist.^[54] Ein einfacher Zugang zu 5-HMF ist Voraussetzung für die Herstellung von Polymeren auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. Die Dehydratisierung von D-Fructose zu 5-HMF [Gl. (7)] gelang im Temperaturbereich von 250 bis 350 °C bei

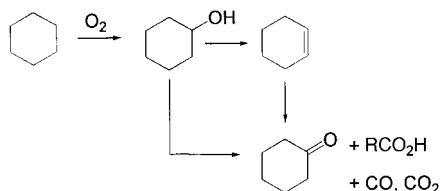


einem Druck von 250 bar und einem Umsatz von ca. 60 % mit einer Selektivität von etwa 30 %.

6.5. Partialoxidationen

6.5.1. Cyclohexan

Die Oxidation von Cyclohexan wurde bei einem Molverhältnis Cyclohexan:Sauerstoff von 2:1 untersucht. In reinem SCW ist Cyclohexan bei den angegebenen Verweilzeiten und Temperaturen stabil. Bei Zusatz von Sauerstoff wurden als Produkte Cyclohexen, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Carbonsäuren sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid identifiziert (Schema 3). Die Selektivität bezüglich der Wertprodukte (-en, -ol, -on) steigt bei Erhöhung der Temperatur von 350 auf 400 °C auf bis zu 30 % bei vollständigem Sauerstoffumsatz.



Schema 3. Partialoxidation von Cyclohexan in SCW.

6.5.2. Methan

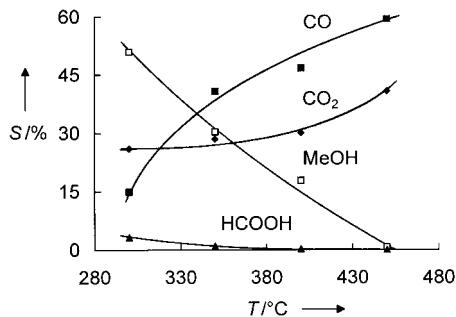
Das Molverhältnis von Methan zu Sauerstoff betrug bei den Untersuchungen 10:1. Methan ist bis zu einer Temperatur von 450 °C in SCW stabil.^[62] Der Umsatz an Methan steigt sowohl bei Temperatur- als auch bei Druckerhöhung. Als Produkte der Oxidation wurden in Übereinstimmung mit der Literatur^[62–64] Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methanol und in geringeren Mengen Formaldehyd und Ameisensäure gefunden [Gl. (8)]. Die höchste erreichte Methanolselektivität betrug 39 % bei 420 °C, 35 MPa und 23 s Verweilzeit; der zugehörige Sauerstoffumsatz war 13 %.



6.6. Sonstige Reaktionen

6.6.1. Formaldehyd

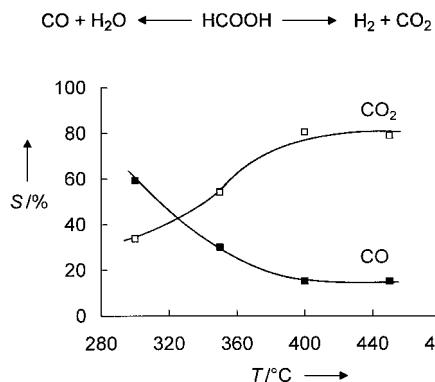
Formaldehyd ist in SCW nicht stabil, wobei die Zersetzung stark temperaturabhängig ist. Bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur reagiert er vollständig zu Methanol, Ameisensäure, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Kohlenmonoxid wird bei höheren und Methanol bei niedrigeren Reaktionstemperaturen als Hauptprodukt gefunden (Abbildung 8). Diese Überführung von Formaldehyd via Cannizza-

Abbildung 8. Selektivität S des Formaldehydzergfalls in SCW bezüglich der Produkte CO, CO₂, Methanol und Ameisensäure als Funktion der Temperatur bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 2 min.

ro-Reaktion in Methanol und Kohlenmonoxid (Ameisensäure) bietet die Möglichkeit, verdünnte Formaldehyd-Abwärser in leicht abtrennbares Methanol umzuwandeln (integrierter Umweltschutz).

6.6.2. Ameisensäure

Ameisensäure zersetzt sich bei niedrigen Temperaturen (300 °C) bevorzugt zu Kohlenmonoxid und Wasser. Bei höheren Temperaturen (> 380 °C) wechselt der Reaktionsweg zu den Produkten Wasserstoff und Kohlendioxid (Abbildung 9).^[55, 65]

Abbildung 9. Die beiden Zersetzungswege von Ameisensäure und die Selektivität S bezüglich der Produkte CO und CO₂ als Funktion der Temperatur bei 30 MPa und einer Verweilzeit von 2 min.

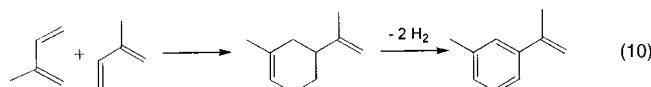
6.6.3. Essigsäure

Essigsäure zersetzt sich bis 400 °C nicht. Bei Temperaturen größer 400 °C konnte ein geringer Umsatz von 2 % festgestellt werden. Nach Meyer et al.^[66] führt die Zersetzung von Essigsäure im Temperaturbereich von 475 bis 600 °C bei einem Druck von 24.6 MPa hauptsächlich zu Methan und Kohlendioxid [Gl. (9)]. Die Zersetzung von Essigsäure tritt demnach in höherem Maße erst oberhalb von 450 °C ein.



6.6.4. Isopren

Die Reaktion von Isopren in SCW wurde diskontinuierlich (siehe Abschnitt 6.4.2) im Temperaturbereich von 300 bis 410 °C bei 25 MPa und einer Ausgangskonzentration von 8 Gew.-% durchgeführt. Die Verweilzeit betrug 1 h. Es entstanden hauptsächlich Diels-Alder-Produkte wie Dipenten und einige Terpene [Gl. (10)]. Hydratisierungprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.



7. Kinetische Untersuchungen

In Abschnitt 6 wurden Voruntersuchungen zum Synthesepotential von SCW vorgestellt. Genauere kinetische Untersuchungen sollen an den Beispielen Hydrolyse von Ethylacetat, Hydratisierung von Acetonitril, Hydrolyse von Acetamid und Dehydratisierung von 1,4-Butandiol beschrieben werden.

7.1. Hydrolyse von Ethylacetat

Die Hydrolyse von Ethylacetat wurde im Rohrreaktor (siehe Abschnitt 6.1) unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 23 bis 30 MPa, 250 bis 450 °C, Verweilzeit 5 bis 230 s. Die ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven sind in Abbildung 10 beispielhaft für 350 und 380 °C bei einem Druck von

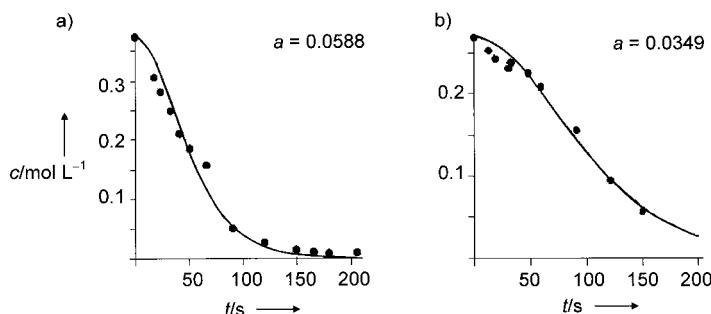


Abbildung 10. Vergleich des berechneten (Linie) und experimentellen Konzentrationsverlaufs (Punkte) der Ethylacetat-Hydrolyse bei a) 350 °C, 25 MPa und b) 380 °C, 25 MPa. Der Parameter a ist der in Gleichung (13) definierte.

25 MPa dargestellt und zeigen einen S-förmigen Verlauf, wie er für eine autokatalytische Reaktion erwartet werden kann.

Hingegen war die Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit und von der Temperatur überraschend (Abbildung 11). Am höchsten war der Umsatz bei etwa 350 °C; eine

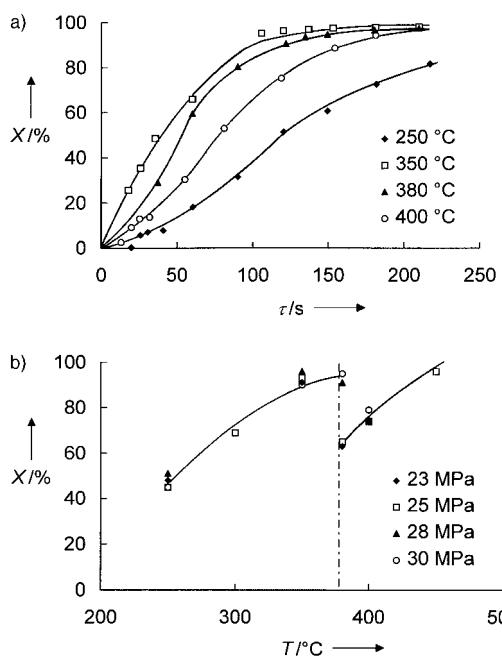


Abbildung 11. Umsatz X der Ethylacetat-Hydrolyse als Funktion der Verweilzeit τ bei 28 MPa für vier Temperaturen (a) und als Funktion der Temperatur bei einer mittleren Verweilzeit von 2 min für vier Drücke (b).

weitere Temperaturerhöhung in den überkritischen Bereich führte zu einem Umsatzrückgang. Sowohl der Zusatz von Essigsäure als auch der von Natriumsulfat bewirkten eine Beschleunigung der Verseifung (Abbildung 12).

Mehrere Mechanismen für die säurekatalysierte Esterhydrolyse sind bekannt (z. B. $A_{AC}1$, $A_{AC}2$, $A_{A1}1$, $A_{A1}2$).^[67] Am häufigsten ist der $A_{AC}2$ -Mechanismus^[68] (Schema 4 oben), wie zahlreiche kinetische Untersuchungen belegen.^[69, 70] Es handelt sich hier um eine spezifische Wasserstoffionen-Katalyse. Unter den in Schema 4 unten zusammengefaßten Annahmen und Randbedingungen ergibt sich aus diesem Reaktionsschema die Differentialgleichung (11). Diese ist geschlossen lösbar [Gl. (12)], wobei a in Gleichung (13) definiert ist.

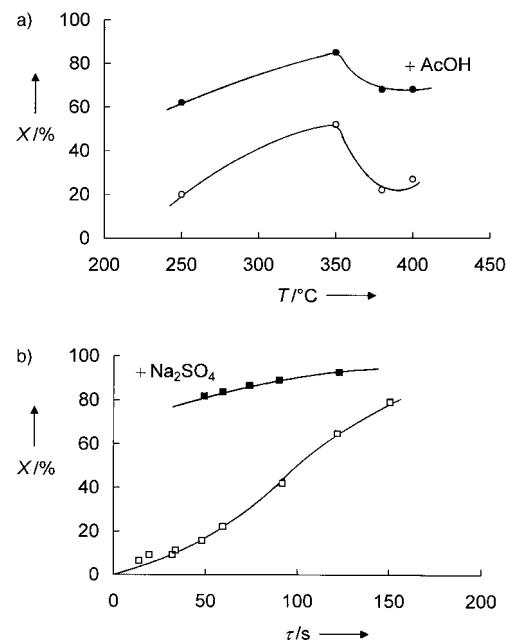
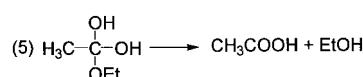
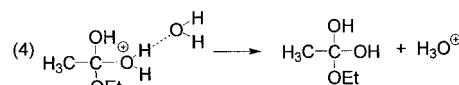
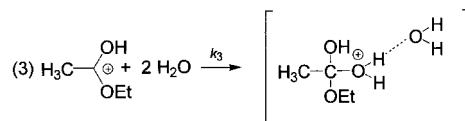
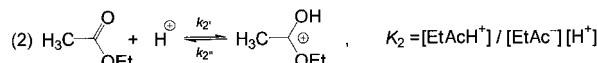
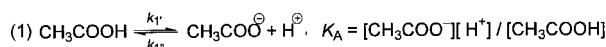


Abbildung 12. Verlauf der Umsätze X der Ethylacetat-Hydrolyse bei 25 MPa a) für eine Verweilzeit von 60 s mit (10 Gew.-%) und ohne Essigsäurezusatz als Funktion der Temperatur, b) für eine Temperatur von 380 °C mit (1 Gew.-%) und ohne Natriumsulfatzusatz als Funktion der Verweilzeit.



Annahmen und Randbedingungen:

$[\text{H}_2\text{O}]$ ist eine Funktion von T und p .

$[\text{AcOH}] = [\text{EtAc}]_0 - [\text{EtAc}]$

$[\text{AcO}^\ominus] = [\text{H}^\oplus]$

$[\text{H}^\oplus] = (K_A [\text{AcOH}])^{1/2}$

$[\text{EtAcH}^\oplus] = K_2 [\text{EtAc}] [\text{H}^\oplus]$

Schema 4. Oben: $A_{AC}2$ -Mechanismus der Ethylacetat-Hydrolyse.^[68] Unten: Annahmen und Randbedingungen für die Analyse der Kinetik dieser Hydrolyse.

$$\frac{d[\text{EtAc}]}{dt} = -k_3 K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 \sqrt{K_A} [\text{EtAc}] \sqrt{[\text{EtAc}]_0 - [\text{EtAc}]} \quad (11)$$

$$[\text{EtAc}] = [\text{EtAc}]_0 \left[1 - \tanh \left\{ \frac{a \sqrt{[\text{EtAc}]_0} t}{2} \right\} \right] \quad (12)$$

$$a = k_3 K_2 [\text{H}_2\text{O}]^2 \sqrt{K_A} \quad (13)$$

Durch mathematische Anpassung des Modellparameters a an die Meßergebnisse läßt sich die Kinetik der Hydrolyse sehr gut beschreiben (siehe Abbildung 10). Der Parameter a enthält neben der Geschwindigkeitskonstanten k_3 die Gleichgewichtskonstante K_2 , den K_A -Wert der Essigsäure und die Wasserkonzentration.

Die Wasserkonzentration^[10] sowie die K_A -Werte der Essigsäure^[71] unter den Reaktionsbedingungen können aus Literaturdaten erhalten werden, so daß aus dem Parameter a das Produkt aus der Geschwindigkeitskonstanten k_3 und der Gleichgewichtskonstanten K_2 als Funktion von Druck und Temperatur berechnet werden kann. Unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit von k_3 mit einem Arrhenius-Ansatz (Aktivierungsenergie E_a) und K_2 mit einem van't Hoff-Ansatz (Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$) approximiert werden können, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit des Produktes ($k_3 K_2$) Gleichung (14). Abbildung 13 zeigt den

$$\ln(k_3 K_2) = -\frac{(\Delta_R H + E_a)}{R T} + \text{const} \quad (14)$$

Verlauf von $\ln(k_3 K_2)$ als Funktion der reziproken Temperatur bei vier verschiedenen Drücken. Den Kurven ist ein Knick oberhalb von 350°C beim Übergang vom unter- zum überkritischen Bereich gemeinsam, welcher als Indiz für einen

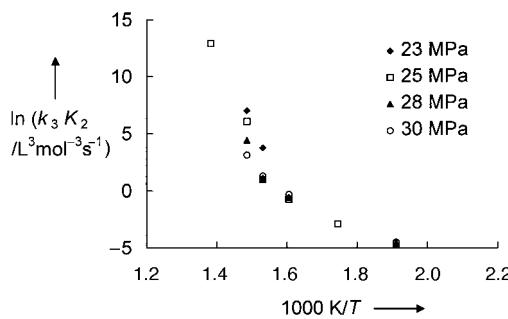
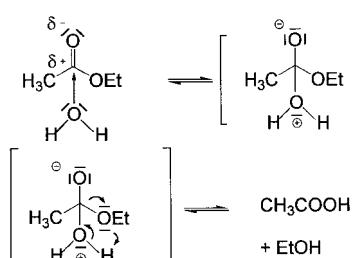


Abbildung 13. Modifizierte Arrhenius-Auftragung der Ethylacetat-Hydrolyse bei vier Drücken.

Wechsel im Reaktionsmechanismus gedeutet werden kann (siehe auch Abbildung 11b).^[72] Auch der Verlauf des Aktivierungsvolumens^[71] kann als Indiz für einen Wechsel im Reaktionsmechanismus beim Übergang vom unterkritischen (ΔV^\ddagger um $-100 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) zum überkritischen Bereich (ΔV^\ddagger um $+3000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) gewertet werden.

Es ist bekannt, daß eine Esterhydrolyse nicht nur säurekatalysiert, sondern auch im neutralen Milieu möglich ist (Schema 5).^[73] Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt



Schema 5. Postulierter Mechanismus der unkatalysierten Ethylacetat-Hydrolyse.^[73]

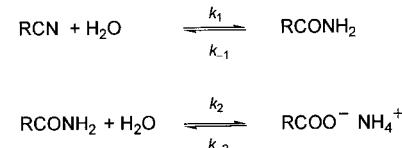
greift ein Wassermolekül nucleophil am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe des Esters an; anschließend wird die Hydrolyse durch einen Protonentransfer unter Bildung von Carbonsäure und Alkohol beendet.

Die oben geschilderten Versuchsergebnisse lassen den Schluß zu, daß im unterkritischen Bereich (250 bis 350°C) die Esterhydrolyse bevorzugt nach einem $\text{A}_{\text{AC}2}$ -Mechanismus abläuft, da hier der pK_w -Wert des Wassers deutlich kleiner als 14 ist. Im überkritischen Bereich mit pK_w -Werten von 19 bis 20 ist wahrscheinlich ein nucleophiler, nicht durch Protonen katalysierter Mechanismus dominierend.

7.2. Hydratisierung von Acetonitril und Hydrolyse von Acetamid

Das Synthesepotential von SCW hinsichtlich der Hydratisierung von Nitrilen wurde mit Acetonitril als Modellsubstanz untersucht (300 bis 450°C und 23 bis 32 MPa). Die Verweilzeit betrug 10 bis 250 s. Es sind bereits die Umsetzungen von Acetamid,^[74] Isobutyronitril,^[52, 75, 76] Benzonitril,^[75, 76] Benzamid^[77] und Butyronitril^[78] im unterkritischen Bereich beschrieben.

Die Umsetzung von Acetonitril in SCW verläuft selektiv über das Amid zur Carbonsäure (Schema 6, Tabelle 2). Unter Normalbedingungen gelingt dies in endlicher Zeit nur bei



Schema 6. Mechanismus der Hydrolyse von Nitrilen in SCW. R = Me, Ph.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten $k_i [\text{s}^{-1}]$ bei 400°C und 25 MPa sowie Aktivierungsenergien $E_a [\text{kJ mol}^{-1}]$ bei 25 MPa für die Hydrolyse von Acetonitril und Benzonitril in SCW.

	Acetonitril	Benzonitril
k_1	4.5×10^{-3}	4.9×10^{-3}
k_{-1}	6.0×10^{-3}	≈ 0
k_2	1.3×10^{-2}	6.8×10^{-3}
k_{-2}	1.0×10^{-8}	≈ 0
E_a	92 ^[a]	109 ^[b]

[a] Der Wert für Acetamid ist 47 kJ mol^{-1} . [b] Der Wert für Benzamid ist 111 kJ mol^{-1} .

Zusatz von starken Säuren oder Basen. Dagegen sind bei unter- oder überkritischem Wasser als Lösungsmittel und Reaktionspartner keine Zusätze nötig, womit der Einsatz von Mineralsäuren und die anschließende Abwasserentsorgung entfallen.

Die Hydrolyse von Acetamid als Folgereaktion der Acetonitril-Hydratisierung wurde auch getrennt von dieser unter den gleichen Reaktionsbedingungen untersucht. Dabei ergab sich, daß nicht ausschließlich die Säure gebildet wird, sondern in einer Gleichgewichtsreaktion daneben in geringem Maße auch Acetonitril entsteht.

Die gemessenen Konzentrationsverläufe der Umsetzung von Acetonitril zum Amid und zur Carbonsäure konnten mit einem kinetischen Modell pseudoerster Ordnung gut beschrieben werden. Abbildung 14 zeigt die modellierten Kon-

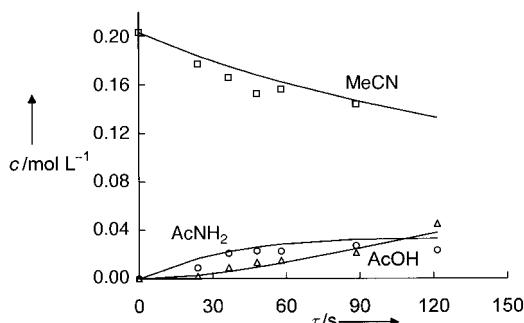


Abbildung 14. Modellierte Konzentrationsverläufe der Umsetzung von Acetonitril mit Wasser im Vergleich zu den Meßwerten bei 25 MPa und 400 °C.

zentrationsverläufe im Vergleich zu den Meßwerten. Erst bei Umsätzen größer 30%, die bei den Experimenten nur oberhalb von 450 °C erreicht wurden, treten deutliche Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf. Eine mögliche Ursache hierfür sind autokatalytische Effekte durch die gebildete Essigsäure und/oder das daraus resultierende Ammoniumacetat. Diese Annahme konnte durch Versuche gestützt werden, bei denen die entstehenden Produkte vorab zugesetzt wurden. Sowohl der Zusatz von Essigsäure als auch der von Ammoniumacetat erhöhten den Umsatz deutlich. Diese Effekte wurden im kinetischen Modell nicht berücksichtigt. Die Hydrolyse von Acetamid verläuft deutlich schneller als die Hydratisierung von Acetonitril (siehe Tabelle 2).

Ein Vergleich mit Benzoniitril als Modellsubstanz für aromatische Nitrile zeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien im gleichen Größenbereich wie bei Acetonitril liegen (Tabelle 2). Die Hydrolyse von Benzamid (Modellsubstanz für aromatische Amide) ist stärker temperaturabhängig als die von Acetamid, was sich in den Aktivierungsenergien widerspiegelt (siehe Tabelle 2).

7.3. Dehydratisierung von 1,4-Butandiol

Die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF wird technisch in der flüssigen Phase bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines wasserabspaltenden Katalysators, z.B. Schwefel- oder Phosphorsäure,^[79–81] saures Salz,^[82] saurer Ionenaustauscher, durchgeführt. Die damit verbundenen Nachteile sind Korrosions- und Entsorgungsprobleme.

Die kinetischen Untersuchungen wurden unter folgenden Reaktionsbedingungen vorgenommen: 5 Gew.-% Butandiol in der Ausgangslösung, 23 bis 35 MPa, 300 bis 400 °C, 15 bis 165 s Verweilzeit. Die Dehydratisierung liefert in SCW mit einer Selektivität von nahezu 100 % THF, das sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil erwies. Die Messungen lassen sich durch einen kinetischen Ansatz pseudoerster Ordnung beschreiben (Abbildung 15).

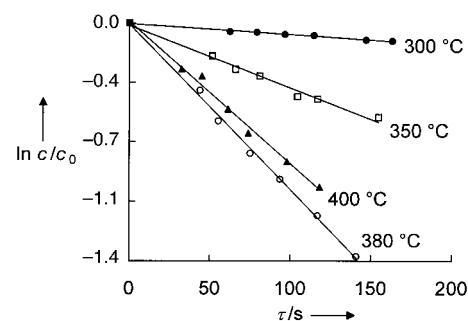


Abbildung 15. Logarithmische Auftragung der 1,4-Butandiol-Konzentrationen bei einem Druck von 30 MPa und vier Temperaturen als Funktion der Verweilzeit τ (Ausgangskonzentration = 5 Gew.-% Butandiol).

Eine Erhöhung der Temperatur führte im Bereich von 300 bis 380 °C bei allen Drücken zu einer Erhöhung des Umsatzes, d.h. der Raum-Zeit-Ausbeute. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C ließ die Werte wieder sinken. Ein Zusatz von 1 Gew.-% Essigsäure bewirkte einen starken Anstieg der Umsätze (Abbildung 16). Aus der Temperaturabhängigkeit

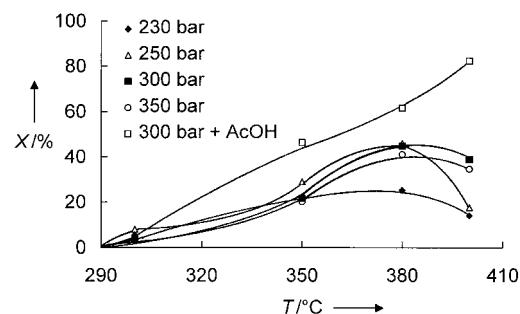


Abbildung 16. Umsatz X der 1,4-Butandiol-Dehydratisierung bei einer mittleren Verweilzeit von 60 s und vier Drücken als Funktion der Temperatur. Der Zusatz von Essigsäure beschleunigte die Reaktion erheblich (vgl. ausgefüllte und offene Quadrate).

der Reaktion wurden die Aktivierungsenergien nach Arrhenius ermittelt. Sie liegen zwischen 88 und 116 kJ mol⁻¹ und steigen tendenziell mit dem Druck an.

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 17 dargestellt. Sie ist im unterkritischen Bereich erwartungsgemäß nur gering. Die daraus nach Gleichung (1) ermittelten Aktivierungsvolumina nehmen im unterkritischen Bereich positive

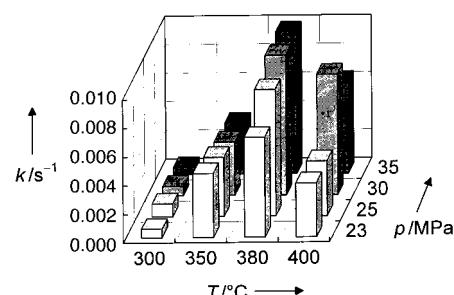
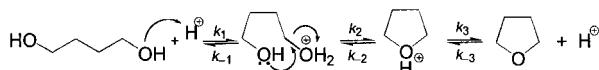


Abbildung 17. Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.

Werte ($141 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 300°C und $94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 350°C) und im überkritischen Bereich negative Werte an ($-134 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 380°C und $-320 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 400°C). Dies bedeutet, daß im unterkritischen Bereich die Reaktion durch Druckerhöhung verlangsamt und im überkritischen Bereich beschleunigt werden kann.

Der Mechanismus unter konventionellen Bedingungen ist hinreichend aufgeklärt (Schema 7).^[83–85] Wegen des ionischen Mechanismus übt die Dissoziationskonstante von Wasser



Schema 7. Mechanismus der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF.^[83–85]

einen starken Einfluß auf die Kinetik aus. Der $\text{p}K_w$ -Wert wird in der Nähe des kritischen Punktes mit abnehmender Dichte immer größer, die Eigendissoziation des Wassers wird also immer kleiner, wodurch die Umsätze, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten, bei einer Temperaturerhöhung auf 400°C wieder zurückgehen. In Abbildung 18 ist der Umsatz bei 25 MPa im Vergleich zur Dissoziationskonstante von Wasser als Funktion der Temperatur dargestellt.

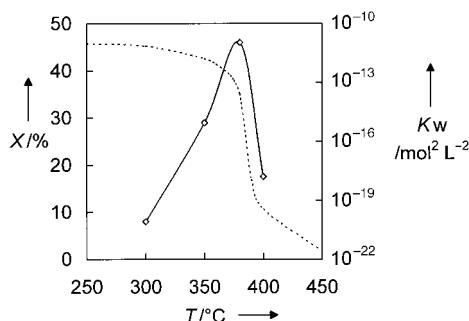


Abbildung 18. Umsatz X der Dehydratisierung von 1,4-Butandiol zu THF bei 25 MPa und einer mittleren Verweilzeit von 60 s als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie) im Vergleich zum K_w -Wert des Wassers (gestrichelte Linie, logarithmische Auftragung).

8. Zusammenfassung und Ausblick

SCW bietet nicht nur aus ökologischer, ökonomischer und sicherheitstechnischer Sicht große Vorteile gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln, sondern ist insbesondere wegen seiner durch Druck- und Temperaturvariation einstellbaren Lösungsmittelparameter (Ionenprodukt und Dielektrizitätskonstante) ein geeignetes Reaktionsmedium. Neben der schon in der Praxis eingesetzten überkritischen Naßoxidation sind in SCW auch chemische Synthesen wie Hydrolysen, Hydratisierungen, Dehydratisierungen, Additionsreaktionen und Partialoxidationen realisierbar.

Im unterkritischen Bereich – hier ist das Ionenprodukt von Wasser relativ groß – konnten Reaktionen unkatalysiert mit einer sehr hohen Selektivität durchgeführt werden, welche unter Normalbedingungen nur mineralsäurekatalysiert ablaufen. Eine Zugabe von Essigsäure in katalytischen Mengen führte bei der Ethylacetat-Hydrolyse und der 1,4-Butandiol-Dehydratisierung zu einer Reaktionsbeschleunigung. Bei der

Ethylacetat-Verseifung in SCW läuft je nach den eingestellten Bedingungen ein ionischer oder ein nichtionischer Mechanismus bevorzugt ab. Im überkritischen Gebiet, einem Bereich mit relativ geringem Ionenprodukt, werden offensichtlich nichtionische Mechanismen bevorzugt. In diesem Bereich wirkt Wasser also wie ein nichtwäßriges Lösungsmittel.

Die Korrosionsuntersuchungen in SCW haben gezeigt, daß gerade im Übergangsbereich unterkritisch/überkritisch die spezifische Massenänderung am größten ist, was durch die starke Änderung der Eigendissoziation von Wasser verursacht wird. Silber und Kupfer scheinen trotz einer feststellbaren Korrosion als Katalysatoren für Partialoxidationen in SCW geeignet. Mit sauerstoffhaltigen wäßrigen Lösungen bildeten sich auf Kupferoberflächen stabile Oxidschichten, während bei Silber ein Abtrag als Folge der Instabilität der gebildeten Silberoxide festzustellen war.

Die Kenntnis der genauen Lage des überkritischen Bereichs ist von großem Interesse, da hier keine Stofftransportlimitierung mehr vorliegt. Die Bestimmung von Phasengrenzlinien technisch interessanter Systeme – am Beispiel des Systems Wasser/Cyclohexan gezeigt – liefert genaue Informationen über das Phasenverhalten des Systems in Abhängigkeit von den Prozeßparametern. Weiterhin werden zur Bestimmung der Reaktionskinetik genaue Angaben über die Dichten benötigt. Berechnungen, die auf der Basis der Dichte von reinem Wasser durchgeführt werden, können zu falschen Ergebnissen führen.

Die Forschung über heterogenkatalysierte Reaktionen im moderat überkritischen Gebiet des fluiden Wassers scheint vielversprechend, da fast alle Teilschritte, wie der äußere und der innere Stofftransport sowie die chemischen Vorgänge an der Katalysatoroberfläche, positiv beeinflußt werden. Künftige Untersuchungen auf dem Gebiet der SCW-Chemie sollen auch dem Abbau von Biopolymeren gelten, insbesondere von Kohlenhydraten, da sich hier möglicherweise ein Weg zu deren Umwandlung in Monosaccharide mit gleichzeitiger Umfunktionalisierung erschließen läßt. Um genaue kinetische Messungen heterogenkatalysierter Reaktionen durchzuführen, sind weiterhin Untersuchungen in einem kontinuierlich betriebenen, gradientenfreien Differentialkreislaufreaktor geplant, wobei der Schwerpunkt bei heterogenkatalysierten Partialoxidationen liegen wird.

Trotz aller Vorteile von SCW als Reaktionsmedium bleiben immer noch ungelöste Probleme wie das Finden geeigneter Reaktor- und Katalysatormaterialien, die sich insbesondere durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit auszeichnen müssen. Die angewandte Forschung auf dem Gebiet der SCW-Chemie darf nicht auf die Synthesechemie beschränkt bleiben, sondern es sind auch die Materialprobleme und die thermodynamischen Fragestellungen zu berücksichtigen.

Die Autoren danken der BASF AG, Ludwigshafen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie der Max-Buchner-Forschungsstiftung für die finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 30. November 1998 [A315]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2998–3014

- [1] V. Krukonis, G. Brunner, M. Perrut in *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, Vol. 1* (Strasbourg, Frankreich) **1994**, S. 1–22.
- [2] RESS = rapid expansion of supercritical solutions, SAS = supercritical antisolvent process.
- [3] P. G. Debenedetti, *AICHE J.* **1990**, 36, 1289–1298.
- [4] W. Schilling, E. U. Franck, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, 92, 631–636.
- [5] T. Hirth, E. U. Franck, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 1355–1358.
- [6] M. Klose, J. I. Naberuchin, *Wasser – Struktur und Dynamik*, 1. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin, **1986**.
- [7] H. Weingärtner, E. U. Franck, G. Wiegand, N. Dahmen, G. Schwedt, F. H. Frimmel, B. C. Gordalla, K. Johannsen, R. S. Summers, W. Höll, M. Jekel, R. Gimbel, R. Rautenbach, W. H. Glaze in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A28 (Hrsg.: B. Elvers, S. Hawkins), 5. Aufl., VCH, Weinheim, **1996**.
- [8] H. Ohtaki, T. Radnai, T. Yamaguchi, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 41–51.
- [9] K. Tödheide in *Water—a Comprehensive Treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: F. Franks), 1. Aufl., Plenum, New York, **1972**, S. 514.
- [10] L. Haar, J. S. Gallagher, G. S. Kell, *NBS/NRC Wasserdampftafeln*, 1. Aufl., Springer, Heidelberg, **1988**, S. 19–214.
- [11] K. P. Johnston, C. Haynes, *AICHE J.* **1987**, 33, 2017–2026.
- [12] H. D. Cochran, P. T. Cummings, S. Karaboni, *Fluid Phase Equilib.* **1992**, 71, 1–16.
- [13] R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, *Chem. Eng. News* **1991**, 69(51), 26–39.
- [14] X. Xu, C. De Almeida, M. J. Antal, Jr., *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 228–232.
- [15] J. M. L. Penninger, *Fuel* **1988**, 67, 490–496.
- [16] T. J. Houser, C.-C. Tsao, J. E. Dyla, M. K. Van Atten, M. E. McCarville, *Fuel* **1989**, 68, 323–327.
- [17] T. D. Thornton, P. E. Savage, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 240–248.
- [18] W. Wagner, A. Kruse, *Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1998**.
- [19] G. Luft, *Kinetics of high pressure chemical reactions*, EEC Socrates Intensive Course, Erlangen, **1997**, S. 5.
- [20] H. Tiltzher, H. Hofmann, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 959–977.
- [21] P. G. Debenedetti, *Chem. Eng. Sci.* **1987**, 42, 2203–2212.
- [22] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 1. Aufl., Harper & Row, New York, **1987**.
- [23] P. E. Savage, S. Gopalan, T. I. Mizan, C. J. Martino, E. E. Brock, *AICHE J.* **1995**, 41, 1723–1778.
- [24] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 1. Aufl., Wiley, New York, **1976**.
- [25] M. K. Alkam, V. M. Pai, P. B. Butler, W. J. Pitz, *Combust. Flame* **1996**, 106, 110–130.
- [26] „Gas Extraction“: G. Brunner, *Top. Phys. Chem.* **1994**, 4.
- [27] P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1980**, 298, 495–540.
- [28] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, 1. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1994**.
- [29] R. J. Sadus, *AICHE J.* **1994**, 40, 1376–1403.
- [30] M. Neichel, E. U. Franck, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 69–74.
- [31] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynam.* **1990**, 22, 335–353.
- [32] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, 1. Aufl. VCH, Weinheim, **1991**.
- [33] A. Wohl, *Z. Phys. Chem.* **1921**, 99, 234–241.
- [34] E. Brunner, *J. Chem. Thermodynam.* **1990**, 22, 335–353.
- [35] A. Krämer, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1996**.
- [36] K. Brölls, K. Peters, G. M. Schneider, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1970**, 74, 682–686.
- [37] C. Fill, H. Tiltzher in *DECHEMA-Jahrestagung*, Vol. 3, Dechema e.V., Frankfurt, **1995**, S. 259–261.
- [38] D. B. Mitton, P. A. Marrone, R. M. Latanision, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 59–61.
- [39] A. J. Thomas, E. F. Gloyna, *Tech. Rep. Univ. Tex. Austin, Cent. Res. Water Resour.* **1991**, 229, 1–50.
- [40] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Mater. Corros. (Weinheim, Ger.)* **1997**, 48, 799–805.
- [41] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Corrosion* **1998**, 54, 689–699.
- [42] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Mater. Corros.* **1998**, 49, 1–16.
- [43] S. Fodi, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1998**.
- [44] L. B. Kriksunov, D. D. MacDonald, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 4069–4073.
- [45] C. Kaul, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, **1995**.
- [46] L. M. Zoss, S. N. Suci, W. L. Sibitt, *Trans. Am. Soc. Mech. Eng.* **1954**, 69–71.
- [47] X. Bao, M. Muhler, B. Pettinger, Y. Uchida, G. Lehmmpfuhl, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, 32, 171–183.
- [48] G. Schikorr, *Die Zersetzungerscheinungen der Metalle*, 1. Aufl., Verlag J. A. Barth, Leipzig, **1943**.
- [49] M. B. Korzenski, J. W. Kolis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5611–5614.
- [50] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Rebantz, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 570, 121–127.
- [51] M. T. Klein, Y. G. Menth, L. A. Torry, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 182–187.
- [52] M. T. Klein, L. A. Torry, B. C. Wu, S. H. Townsend, *J. Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 222–227.
- [53] E. U. Franck in *Proceedings of the 2nd International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. A (Boston, USA) **1991**, S. 91–95.
- [54] M. J. Antal, Jr., W. S. L. Mok, *Carbohydr. Res.* **1990**, 199, 91–109.
- [55] „Supercritical Fluids“: M. J. Antal, A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, J. C. Roy, *ACS Symp. Ser.* **1987**, 329, 77–86.
- [56] B. Subramaniam, M. A. McHugh, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1986**, 25, 1–12.
- [57] W. David, *LABO* **1994**, 7–8, 62–68.
- [58] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, *Fuel* **1987**, 66, 1364–1371.
- [59] „Supercritical Fluid Sciences and Technology“: R. Narayan, M. J. Antal, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 406, 226–241.
- [60] R. Narayan, M. J. Antal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1927–1931.
- [61] M. A. B. West, M. R. Gray, *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, 65, 645–650.
- [62] J. H. Lee, N. R. Foster, *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, 99–105.
- [63] T. Hirth, R. Schweppe, S. Jähnke, G. Bunte, N. Eisenreich, H. Krause, *High Pressure Chem. Eng.* **1996**, 163–168.
- [64] P. E. Savage, R. Li, J. T. Santini, *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7, 135–144.
- [65] N. Akiya, P. E. Savage, *AICHE J.* **1998**, 44, 405–415.
- [66] J. C. Meyer, P. A. Marrone, J. W. Tester, *AICHE J.* **1995**, 41, 2108–2121.
- [67] E. S. Gould, *Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1971**.
- [68] K. Yates, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2686–2692.
- [69] A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1964**.
- [70] K. A. Connors, *Chemical Kinetics—The Study of Reaction Rates in Solution*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1990**.
- [71] P. Krammer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1998**.
- [72] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1972**.
- [73] G. M. Barrow, *Physikalische Chemie Teil III*, 5. Aufl., Bohmann/Vieweg, Wien/Braunschweig, **1984**, S. 98.
- [74] D. S. Lee, E. F. Gloyna, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1587–1593.
- [75] M. T. Klein, C. L. Harrell, B. Izzo, T. Adschari in *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. B (Sendai, Japan), **1997**, 535–538.
- [76] M. T. Klein, B. Izzo, C. L. Harrell, T. Adschari in *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*, Vol. B (Sendai, Japan), **1997**, 543–546.
- [77] C. C. Tsao, Y. Zhou, X. Liu, T. J. Houser, *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, 107–113.
- [78] S. D. Iyer, M. T. Klein, *J. Supercrit. Fluids* **1997**, 10, 191–200.
- [79] J. Schneiders (BASF AG), DE-B 1043342, **1957** [Chem. Abstr. **1961**, 55, 2686a].
- [80] W. Reppe, O. Hecht, A. Steinhofer (I.G. Farbenindustrie AG), DRP 696779, **1937** [Chem. Abstr. **1941**, 35, 59154].
- [81] W. Reppe (Gen. Aniline & Film Corporation), US-A 2251292, **1938** [Chem. Abstr. **1941**, 35, 69828].
- [82] W. Reppe, H.-G. Trieschmann (I.G. Farbenindustrie AG), DRP 713565, **1939** [Chem. Abstr. **1944**, 38, 15337].
- [83] B. G. Hudson, R. Barker, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3650–3658.
- [84] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, *Organische Chemie*, 1. korrig. Aufl., VCH, Weinheim, **1986**, S. 801.
- [85] A. Molnar, M. Bartok, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 389–398.