

# **Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6553

## **Modellierung des Reaktionsverhaltens von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser**

Wolfram Bühler

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg genehmigte  
Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
2000

## Modellierung des Reaktionsverhaltens von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Reaktionsmodells, mit dem das Reaktionsverhalten von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser ( $T > 374\text{ °C}$ ,  $p > 221\text{ bar}$ ) beschrieben wird. Das Modell sollte einen grundlegenden Beitrag zum Verständnis konkurrierender ionischer und radikalischer Reaktionspfade liefern.

Als Basis für die Modellentwicklung wurden Wasser-Glyceringemische (1 - 3 Vol %) in einer Strömungsapparatur umgesetzt. Bei Reaktionstemperaturen in einem Bereich von 622 bis 748°K und Drücken von 250, 350 und 450 bar wurden die Verweilzeiten zwischen 32 und 132 s variiert.

Das Produktgemisch bestand aus einer wässrigen und einer Gasphase, für die jeweils geeignete Analyse-Methoden gefunden werden mussten. Die quantitative Analyse der flüssigen Phase wurde mittels der Headspace-GC-FID und der UV-VIS-Spektroskopie, die der gasförmigen Proben via GC-WLD-FID durchgeführt.

In subkritischem Wasser (622,4 °K, 450 bar) wurden vor allem Acetaldehyd, Acrolein und Formaldehyd gebildet. Die Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte war vernachlässigbar gering. Das enge Produktspektrum, die hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 17$ ) und das hohe Ionenprodukt ( $K_w = 10^{-11,2}\text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) rechtfertigten die Annahme eines ionischen Reaktionsmechanismus. In überkritischem Wasser entstanden dagegen Oxidations- und Reduktionsprodukte, die auf Reaktionen mit Hydroxyl- und Wasserstoffradikalen zurückzuführen waren. Neben Acetaldehyd, Acrolein und Formaldehyd konnten auch Methanol, Allylalkohol, Propionaldehyd, Ethanol und Aceton quantifiziert werden. In der Gasphase entstanden vor allem Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

Die mathematische Modellierung erfolgte mit dem Programmpaket Chemkin II, das auf der Grundlage definierter ionischer und radikalischer Reaktionsmöglichkeiten die Edukt- und Produktdynamik des Reaktionssystems berechnete. Die Rechnungen erfolgten unter der Annahme einer Pfropfenströmung bei isothermen und isobaren Reaktionsbedingungen. Da bislang immer noch ein erheblicher Mangel an untersuchten Reaktionen in heißem Hochdruckwasser besteht, basierten sowohl die Chemie als auch die Arrheniusparameter zahlreicher Reaktionen auf Annahmen.

Während sich die radikalischen Reaktionsschritte an den klassischen Pyrolysereaktionstypen orientierten, berücksichtigten die Ionenreaktionen neben bi- und monomolekularen Eliminierungen auch Aldolkondensations- und Acetalysierungsmechanismen. Die Protonen- und Hydroxylionenkonzentrationen wurden über die Eigendissoziation des Wassers gesteuert.

Die Edukt- und Produktdynamik des Modells wurde für einen Druck von 450 bar schrittweise optimiert. Anhand von Fluss- und Sensitivitätsberechnungen konnte eine gezielte Variation der approximierten Arrheniusparameter erfolgen. Gleichzeitig ergaben sich Hinweise auf noch fehlende Schlüsselreaktionen. Durch das Formulieren konzertierter Reaktionsschritte wurde die Anzahl der zu optimierenden Reaktionen erheblich reduziert und der Optimierungsprozess vereinfacht. Die zusätzliche Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenwechselwirkungen steigerte die berechneten Produktkonzentrationen geringfügig.

Am Ende (nach ca. 150 Probeläufen) bestand das Reaktionsmodell aus 95 Substanzen, 340 radikalischen und 43 ionischen Reaktionen. Anhand von Fluss- und Sensitivitätsanalysen konnten 36 radikalische und 12 ionische Schlüsselreaktionen bestimmt und die prozentualen Nettoedukt- bzw. Nettoproduktflüsse der beteiligten Substanzen angegeben werden.

Für geringere Drücke (250 und 350 bar) zeigten die Modellrechnungen eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung mit den Experimenten und lieferten den Hinweis, dass die Reaktionen mit einer Druckreduzierung beschleunigt wurden. Das Phänomen konnte mit dem Lösungsmittelkäfig erklärt werden, der mit abnehmendem Druck schwächer wurde und einen Übergang von der diffusionskontrollierten Reaktion zur kinetischen Kontrolle begünstigte.

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ließ sich am besten durch ein Geschwindigkeits-Zeitgesetz der Ordnung  $n = 0,95 - 1,25$  beschreiben. Eine eindeutige Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Reaktionsordnung wurde nicht gefunden.

Der Arrheniusplot zeigte die Überlagerung der beiden Teilmechanismen. Während der freie Radikalmechanismus hauptsächlich von der Temperatur abhing, wurde der Ionenmechanismus durch das Ionenprodukt des Wassers bestimmt. Für den radikalischen Mechanismus ergab sich eine Aktivierungsenergie von 150,3 kJ/mol und ein präexponentieller Faktor von  $10^{18} \text{ s}^{-1}$ . Bei einer Temperaturerniedrigung von 664 °K (450 bar) auf 622 °K (450 bar) konnte eine Zunahme der globalen Geschwindigkeitskonstante festgestellt werden.

Bei 665 - 668 K resultierte aus einer Druckerhöhung eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Zwischen 250 und 350 bar wurde ein Aktivierungsvolumen von  $-167 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ermittelt.

Auch der Kirkwoodplot ( $\epsilon = 2,7 - 12,3$ ) zeigte auf Grund der Mechanismenüberlagerung keinen linearen Zusammenhang. Die globale Geschwindigkeitskonstante nahm mit der Lösungsmitteldielektrizitätskonstante zu, da die Übergangszustände im Vergleich zu den Edukten eine höhere Polarität aufwiesen. Im Bereich des Ionenmechanismus wurde eine überproportionale Steigerung der globalen Geschwindigkeitskonstante beobachtet.

Obwohl die Modellrechnungen auf der Basis zahlreicher Annahmen erfolgten, konnten die experimentellen Umsätze und Produktkonzentrationen gut wiedergegeben und ein umfassendes Reaktionsmodell entwickelt werden. Die mechanistische Modellierung auf der Basis einzelner Reaktionen erwies sich somit als ein geeignetes Instrumentarium zur Aufklärung und Berechnung dieses komplexen Reaktionssystems.

## Modeling the reaction behavior of glycerol in sub- and supercritical water

The intention of this work was to develop a reaction model to describe the reaction dynamics of glycerol in sub- and supercritical water ( $T > 374$  °C,  $p > 221$  bar). The model aimed at improving the understanding of the competition of ionic and radical reactions in this solvent.

The model is based on the results of 66 experiments performed in a tube reactor. The reactions were carried out at variable temperature (622 - 748 K), pressure (250, 350 and 450 bar), reaction time (32 - 60 sec.), and initial glycerol concentration (1 - 3 vol. %).

The product samples consisted of a liquid and a gaseous phase. A special methodology for the analysis of each phase had to be worked out. The liquid products were analyzed by headspace-GC-FID and UV-VIS spectroscopy, the gaseous products by GC-WLD-FID.

In subcritical water (622.4 °K, 450 bar), mainly the formation of acetaldehyde, acrolein, and formaldehyde could be observed, whereas the formation of gaseous products was negligible. Due to the occurrence of a small number of products only, a high dielectric constant ( $\epsilon = 17$ ) as well as the high values for the ionic product of water ( $K_w = 10^{-11,2}$  mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup>), it was strongly justified to assume a certain ionic reaction mechanism. In supercritical water, on the other hand, the formation of oxidation and reduction products as a result of reactions with hydroxyl and hydrogen radicals was observed. The following main products were detected as part of the liquid phase: acetaldehyde, acrolein, formaldehyde, methanol, allyl alcohol, propionaldehyde, ethanol, and finally acetone. Within the gaseous phase large amounts of carbon monoxide, carbon dioxide, and hydrogen could be measured.

The model calculations of the reactant and product dynamics were executed by the Chemkin II code on the basis of defined ionic and radical reaction steps. A plug flow behavior under isothermal and isobaric conditions was assumed for the calculations. Due to the lack of well-known reactions in high-temperature water, both the chemistry and the kinetic parameters, especially for the ionic reactions, were often highly speculative.

Radical reaction steps were based on the classical steps of pyrolysis, whereas the ionic reactions mainly considered bimolecular and monomolecular elimination as well as aldolcondensation and acetalization. The concentration of protons and hydroxyl ions was controlled by the self-dissociation of water.

The dynamics of reactants and products was optimized stepwise for a pressure of 450 bar. By the results of flow and sensitivity calculations, a specific variation of the approximated kinetic parameters became possible. These calculations gave an additional hint as to the missing key reactions. In consideration of concerted reaction steps the number of key reactions was substantially reduced and the optimization process simplified. Oxygen-containing substances were stabilized by a hydrogen bonding correction. At the end of the optimization process the reaction model consisted of 95 substances, 340 radical and 43 ionic reactions. But only 36 radical and 12 ionic reactions were detected as sensitive key reactions.

Experimental and calculated data differed at lower pressures (250 and 350 bar) as a result of the cage effect. Accordingly reactions were accelerated with decreasing pressure and a transition from the diffusion controlled reaction to the kinetically controlled reaction was possible.

The order  $n$  of the global reaction velocity was determined by  $n = 0.95 - 1.25$ . A definite dependence neither on pressure nor on temperature was found.

The diagram of Arrhenius showed an overlay of the two mechanisms. Whereas the free radical mechanism depended mainly on the temperature, the ionic mechanism was determined by the ionic product of water. An activation energy of 150.3 kJ/mol and a pre-exponential factor of  $10^{18} \text{ s}^{-1}$  could be evaluated. Furthermore, a decline in temperature from 664 °K (450 bar) to 622 °K (450 bar) was followed by an obvious increase of the global reaction velocity.

The pressure rise accelerated the reaction velocity at a temperature of 665 - 668 K. Between 250 and 350 bar an activation volume of  $-167 \text{ cm}^3/\text{mol}$  was estimated.

Due to the mechanism overlay, the diagram of Kirkwood ( $\epsilon = 2.7 - 12.3$ ) also did not show any linear dependency. The global reaction velocity increased with the dielectric constant of the solvent because the transition states had a higher polarity than the reactants. The strongest increase could be observed in the area of the ionic mechanism.

Although the model calculations were conducted on the basis of many assumptions, the results led to a good description of the chemical experiments and, therefore, contributed essentially to the understanding of such a complex reaction system in high-pressure water.

---

1	Einleitung und Zielsetzung.....	9
2	Theoretische Grundlagen.....	12
2.1	Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischem Wasser.....	12
2.1.1	Dichte und Viskosität von Wasser.....	13
2.1.2	Selbstdiffusion von Wasser.....	15
2.1.3	Dielektrizitätskonstante von Wasser.....	15
2.1.4	Ionenprodukt von Wasser.....	19
2.1.5	Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen.....	21
2.1.6	Löslichkeit von Salzen.....	22
2.2	Phasengleichgewichte binärer Systeme.....	23
2.3	Kinetische Grundlagen.....	25
2.3.1	Reaktionsgeschwindigkeiten.....	25
2.3.2	Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.....	25
2.3.3	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante.....	27
2.3.4	Die Kirkwoodanalyse.....	29
2.4	Modellrechnung.....	30
2.4.1	Numerische Integrationsverfahren.....	31
2.4.2	Steife Differentialgleichungssysteme.....	33
2.4.3	Sensitivitätsanalysen.....	35
3	Bisherige Forschungsergebnisse zum Reaktionsverhalten von Alkoholen in sub- und überkritischem Wasser.....	37
4	Experimenteller Teil.....	41
4.1	Apparaturbeschreibung.....	41
4.1.1	Dosieren.....	41
4.1.2	Heizen und Mischen.....	41
4.1.3	Temperaturmessung.....	41
4.1.4	Druckmessung.....	42
4.1.5	Kühlung.....	43
4.1.6	Phasentrennung und Probennahme.....	43
4.1.7	Messen und Regeln apparativer Parameter.....	43
4.1.8	Sicherheitseinrichtungen.....	44
4.2	Versuchsdurchführung.....	46
4.3	Analytik.....	47
4.3.1	Analyse der wässrigen Phase.....	47
4.3.2	Analyse der Gasphase.....	51
4.4	Bestimmung der Basisgrößen.....	53
4.4.1	Mittlere Temperatur und Verweilzeit.....	53
4.4.2	Umsätze.....	53
4.4.3	Reynoldszahl.....	56
4.4.4	Produktverteilung.....	57

---

5	Modellierung des chemischen Reaktionssystems .....	61
5.1	Das Modellierungsprogramm.....	61
5.1.1	Reaktionsgleichungen und Arrheniusparameter: Reac_sys.dat.....	61
5.1.2	Einschub (Einschub.f).....	61
5.1.3	Thermodynamische Datenbank (therm.dat).....	62
5.1.4	Chemischer Interpreter (ckinterp.f).....	63
5.1.5	Rohrreaktorsimulation (pfr.f).....	64
5.1.6	Sensitivitätsanalysen.....	66
5.2	Kinetische Modellierung.....	67
5.2.1	Ionische und radikalische Reaktionen.....	67
5.2.2	Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen.....	67
5.2.3	Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen.....	68
5.2.4	Modelloptimierung.....	68
5.2.5	Chemische Reaktionspfade und elementare Flüsse .....	74
5.2.6	Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen.....	83
5.2.7	Einfluss der Dielektrizitätskonstante.....	86
6	Ausblick .....	88
7	Anhänge.....	89
7.1	Bestandteile der Apparatur .....	89
7.2	Analytische Instrumente und Zubehör .....	90
7.3	Verwendete Chemikalien.....	91
7.4	Versuchsbedingungen und Messergebnisse .....	92
7.5	Reaktionssystem.....	97
7.5.1	Symbolische Beschreibung des Reaktionssystems: chem.inp .....	97
7.5.2	Legende der symbolischen Beschreibungen.....	105
7.6	NASA-Fits.....	107
7.7	Ergebnisauflistung einer Rohrreaktorsimulation (pfr.aus).....	115
7.8	Ergebnisauflistung einer Sensitivitätsanalyse (sens.ori) .....	128
7.9	Modellierte und experimentelle Umsatz- und Konzentrationsverläufe im Vergleich...142	
8	Literaturverzeichnis .....	184

# 1 Einleitung und Zielsetzung

In den letzten 20 Jahren hat das Interesse an der Verwendung von überkritischen Fluiden (Supercritical Fluid = SCF) einen rasanten Aufschwung erlebt, was insbesondere auf deren einzigartige chemische und physikalische Eigenschaften zurückzuführen ist:

- Die Chemie läuft in einer einzigen fluiden Phase ab und es kommt zu keiner Reaktionsverlangsamung durch Stoffübergänge.
- Niedrige Viskositäten ermöglichen schnelle Reaktionen und hohe Raum-Zeitausbeuten.
- Durch kleine Druck- und Temperaturvariationen kann in einem weiten Bereich des überkritischen Einphasengebietes das Phasenverhalten gesteuert werden.

Der zunehmende Einsatz von überkritischen Fluiden war eng an eine Verbesserung und Neuentwicklung von apparativen Komponenten des Hochdruck- und Hochtemperatur-equipments gekoppelt. Die am häufigsten verwendeten und aus reaktionstechnischer Perspektive interessantesten überkritischen Lösungsmittel sind Kohlendioxid und Wasser.

Während überkritisches Kohlendioxid ( $T > 31\text{ °C}$ ,  $p > 74\text{ bar}$ ) in der Nahrungsmittelindustrie als Extraktionsmittel für Hopfen, Gewürze und Kaffee [Paulaitis 1983, Brunner 1994] Verwendung findet, wird überkritisches Wasser ( $T > 374\text{ °C}$ ,  $p > 221\text{ bar}$ ) bei hohen Reaktionstemperaturen alternativ zu organischen Lösungsmitteln eingesetzt.

Überkritisches Wasser ist ein umweltfreundliches Lösungsmittel, das mit den meisten organischen Substanzen mischbar ist. Im Bereich des kritischen Punktes zeigt Wasser zudem eine stärkere Eigendissoziation als unter Normalbedingungen, wodurch zahlreiche heterogene Bindungsbrüche mit einem hohen Grad an Spezifität katalysiert werden [Antal 1987]. Das Wasser dient dabei als Lösungsmittel und als Katalysator, wobei im Sinne eines prozessintegrierten Umweltschutzes auf Zusätze verzichtet werden kann. Gleichzeitig werden Salzausfällungen, die bei der klassischen Reaktionsführung durch den Zusatz von Mineral-säuren entstehen, vermieden. Die Variabilität der Dielektrizitätskonstante und des Ionenproduktes macht nah- bzw. überkritisches Wasser zu einem "Reaktionsmedium nach Maß", in

dem sich für verschiedene Reaktionstypen optimale Bedingungen finden lassen. Neben der überkritischen Schadstoffoxidation [Thomason 1984, Harradine 1993] wird deshalb vor allem in jüngster Zeit versucht das Synthesepotential von heißem Hochdruckwasser zu nutzen. Wichtige Reaktionsmöglichkeiten sind dabei Hydrolysen [Iyer 1997], Dehydratisierungen [Xu 1997], Decarboxylierungen [Carlsson 1994] und katalytische Hydrierungen, sowie Dehydrierungen [Crittendon 1994, Adschiri 1998].

In zahlreichen Publikationen wird die Herstellung von Brennstoffen und hochwertigen Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen (Biomasse) beschrieben: Das Ziel der vollständigen Biomassenvergasung bei ca. 600 °C ist die Gewinnung von Wasserstoff. Die Biomassenverflüssigung wird dagegen in der Nähe des kritischen Punktes durchgeführt, um von der Spezifität der heterolytischen Bindungsbrüche zu profitieren. Das Hauptinteresse konzentriert sich auf die Konversionen von Holz [Li 1988, West 1987], Lignin [Lawson 1985], Cellulose [Mok 1990] und Gärungsalkohol [Ramayya 1987, Antal 1987].

Um den Zusammenhang von Reaktionsgeschwindigkeiten und Prozessvariablen in nah- und überkritischem Wasser besser zu verstehen, müssen kinetische Reaktionsmodelle entwickelt werden. Zahlreiche Modellansätze wurden bisher verwendet, um Pyrolysen, Hydrolysen und oxidative Prozesse zu beschreiben. Die Modelle reichen von einfachen globalkinetischen Konzepten bis zu komplexen Einzelschrittmodellen [Webley 1989, Xu 1990, Xu 1991, Boock 1993, Kruse 1996, Brock 1995, Brock 1997, Ederer 1997, Konrad 1997, Xu 1997]. Globalkinetische Ansätze liefern keine Aussagen über die Chemie des Systems und sind nur mit einem sehr großen Unsicherheitsfaktor auf andere Reaktionsbedingungen extrapolierbar. Detaillierte Einzelschrittmodelle umfassen dagegen alle wahrscheinlichen Reaktionsschritte mit den entsprechenden kinetischen Parametern. Es entsteht ein Differentialgleichungssystem, das die Konzentrationen der einzelnen Substanzen als Funktion der Zeit beschreibt. In der Regel handelt es sich um steife Differentialgleichungssysteme, für deren Lösung zahlreiche numerische Verfahren entwickelt wurden. Die Modellentwicklung in heißem Hochdruckwasser gestaltet sich dennoch erheblich aufwendiger als für klassische Gasphasenreaktionen, da immer noch ein erheblicher Mangel an kinetischen Stoffdaten besteht.

## **Zielsetzung: Modellierung des Reaktionsverhaltens von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser**

Der Reaktionsablauf kann in heißem Hochdruckwasser anhand der Parameter Druck- und Temperatur gezielt beeinflusst werden. Für das Auffinden optimaler Reaktionsbedingungen und ein grundlegendes Reaktionsverständnis ist es erforderlich, die miteinander konkurrierenden ionischen und radikalischen Reaktionspfade zu analysieren und deren Druck- und Temperaturabhängigkeit zu beschreiben.

Da Kohlenhydrate die Hauptbestandteile der meisten biopolymeren Materialien sind, soll am Beispiel der Modellsubstanz Glycerin ein Reaktionsmodell für das Reaktionsverhalten von Polyhydroxygruppen in sub- und überkritischem Wasser entwickelt werden. Es wird eine quantitative Kinetik angestrebt, die gleichzeitig reaktionsmechanistische Aussagen ermöglicht.

Als Grundlage für die Modellentwicklung muss die Produktverteilung für verschiedene Glycerinkonzentrationen, Temperaturen, Drücke und Verweilzeiten in einem Rohrreaktor bilanziert werden. Das Reaktionsrohr scheint für diese Experimente besonders geeignet, da kurze Reaktionszeiten realisierbar sind, die das Produktspektrum stark eindämmen. Durch die kontinuierliche Reaktionsführung ist es einfach, den Druck konstant zu halten und große Produktvolumen zu produzieren.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften von überkritischem Wasser

Der kritische Punkt des Wassers kennzeichnet den Endpunkt der Dampfdruckkurve. Er liegt bei 374 °C und 221 bar. Die kritische Dichte beträgt 0,32 g/cm<sup>3</sup> [Mills 1995]. Man spricht von überkritischem Wasser, wenn sowohl die Temperatur als auch der Druck über dem kritischen Wert liegen.

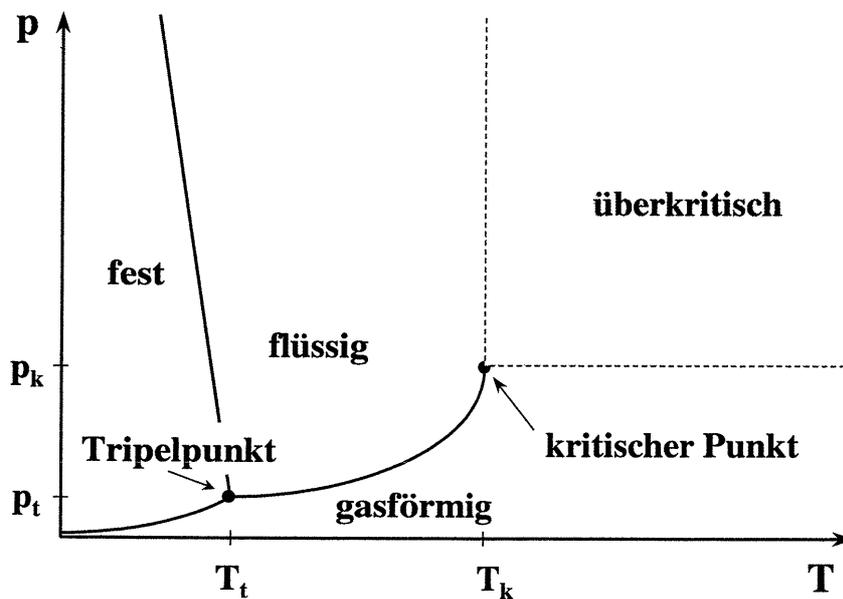


Abbildung 2.1-1: Schematisches Phasendiagramm des Wassers

Im überkritischen Zustand ist keine Unterscheidung zwischen den Phasen mehr möglich. Die physikalischen Eigenschaften können kontinuierlich von flüssigkeitsähnlichen zu gasähnlichen Werten variiert werden [Perrut 1992, Schneider 1994].

	Gas	Überkritisches Fluid	Flüssigkeit
			(Org. LM - Wasser)
	1 MPa, 15 - 30 °C	$T_k, P_k - 4 \cdot P_k$	1 MPa, 15 - 30 °C
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	$0,6 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3}$	0,2 - 0,9	0,6 - 1,6
Diffusion [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	0,1 - 0,4	$0,2 \cdot 10^{-3} - 0,7 \cdot 10^{-3}$	$0,2 - 2,0 \cdot 10^{-5}$
Viskosität [mPa s]	0,03 - 1	0,01 - 0,09	0,2 - 3

Tabelle 2.1-1: Vergleich von Dichte, Diffusionskoeffizienten und Viskosität für verschiedene Aggregatzustände

### 2.1.1 Dichte und Viskosität von Wasser

In der Nähe des kritischen Punktes ändert sich die Dichte bei geringfügigen Druck- und Temperaturänderungen entscheidend. Bei konstantem Druck nimmt die Wasserdichte im Bereich der kritischen Temperatur mit einer geringen Temperaturerhöhung deutlich ab und führt zu starken Veränderungen im Solvationsverhalten des Wassers.

Da sich in der Nähe der kritischen Temperatur die Konzentrationen der gelösten Substanzen besonders stark verändern, werden die Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich beeinflusst. Mit einer Dichtezunahme ist eine Konzentrationszunahme und somit eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit verbunden. Bei Reaktionen, die mit einer geringen Aktivierungsenergie ablaufen, kann durch ein zu dichtes Lösungsmittel der Stofftransport zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden und zu einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Oberhalb von 420 °C sind die Dichteänderungen mit der Temperatur nur noch gering und es ist einfacher spezifische Reaktionsbedingungen zu erhalten.

Wichtige Beiträge zur Dichtebestimmung von überkritischem Wasser stammen von [Maier und Franck 1966] und [Burnham et al. 1969].

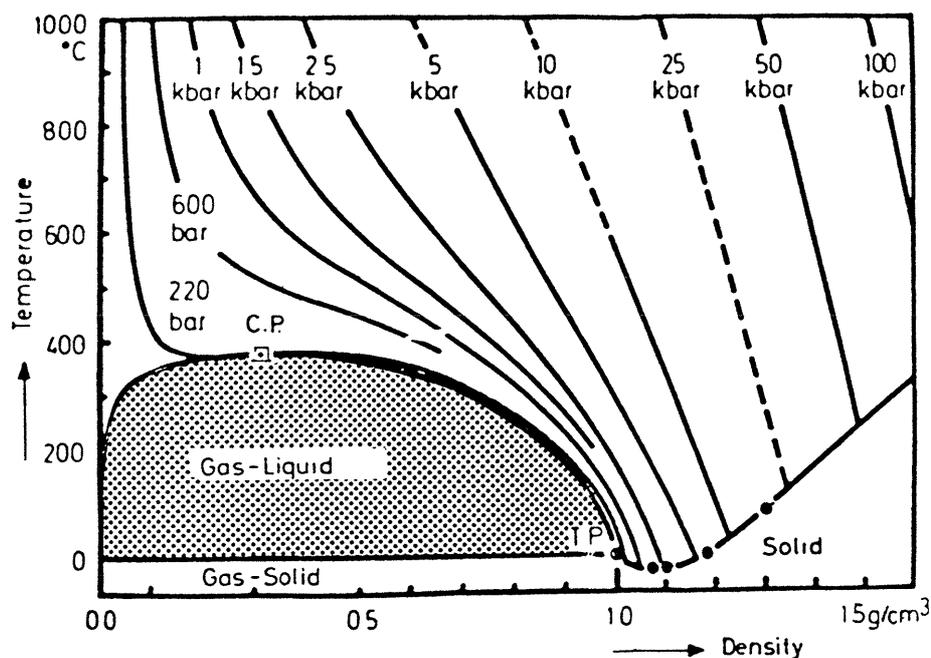


Abbildung 2.1.1-1: Temperatur-Dichte-Diagramm von Wasser [Franck 1981]

Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität  $\eta$  zeigt im überkritischen Bereich einen Vorzeichenwechsel: Unterhalb einer Dichte von  $0,8 \text{ g/cm}^3$  nimmt sie mit zunehmender Temperatur zu (gasähnliches Verhalten), während sie oberhalb dieser Dichte abnimmt (flüssigkeitsähnliches Verhalten). Im Temperaturintervall von  $400\text{-}700 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt die Viskosität in einem Bereich von  $30 \text{ } \mu\text{Pa s}$  bis  $40 \text{ } \mu\text{Pa s}$ . Diese Werte sind 25mal geringer als die Viskosität von Wasser bei Raumtemperatur. Genaue Formulierungen für Viskositätsberechnungen in überkritischem Wasser wurden von der International Association for the Properties of Steam (IAPS) vorgeschlagen. Die Details sind in der Arbeit von [Watson et al. 1986] beschrieben. Die Genauigkeit der Korrelation innerhalb des überkritischen Bereiches wurde auf 2 % geschätzt.

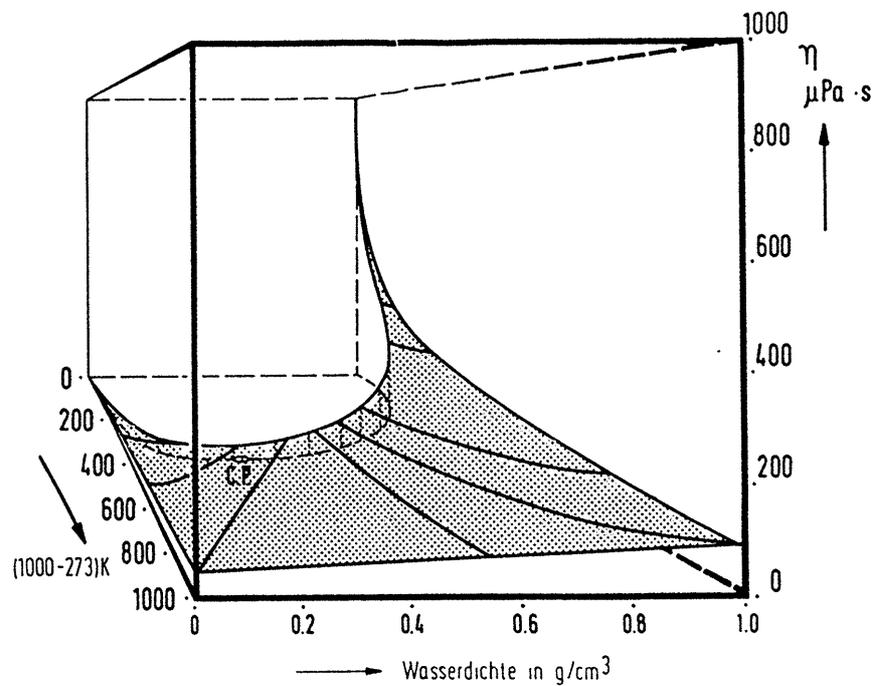


Abbildung 2.1.1-2: Dynamische Viskosität von überkritischem Wasser als Funktion der Temperatur und der Dichte [Shaw 1991]

### 2.1.2 Selbstdiffusion von Wasser

Der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  von sub- und überkritischem Wasser fällt mit zunehmender Dichte und abnehmender Temperatur. Im Bereich von 400 bis 700 °C ergibt sich nach [Lamb 1981] folgender empirischer Zusammenhang zwischen der Dichte  $\rho$  [g/cm<sup>3</sup>], der Temperatur  $T$  [K] und dem Diffusionskoeffizienten  $D$  [cm<sup>2</sup>/s]:

$$\rho \cdot D = 2,24 \cdot 10^{-6} \cdot T^{0,763} \quad \text{Gleichung 2.1.2-1}$$

Mit Hilfe der dynamischen Viskosität  $\eta$  können Diffusionskoeffizienten, die insbesondere bei hohen Drücken und Temperaturen, schwer zugänglich sind, nach der Stokes-Einstein-Beziehung über einen weiten Temperaturbereich abgeschätzt werden [Atkins 1988].

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot a} \cdot \frac{1}{\eta} \quad \text{Gleichung 2.1.2-2}$$

$a$ : Molekülradius

$k$ : Boltzmannkonstante

### 2.1.3 Dielektrizitätskonstante von Wasser

Die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  verschafft Informationen über die Struktur des überkritischen Wassers und ist ein Maß für die elektrolytischen Lösungseigenschaften. Frühe experimentelle Daten für die Dielektrizitätskonstante des Wassers wurden bei Temperaturen und Drücken bis zu 400 °C und 2000 bar Quist und Marshall [1965] bestimmt. Später führte Heger [1969] Messungen bei Temperaturen und Drücken bis zu 550 °C und 5000 bar durch. Uematsu und Franck [1980] schlugen eine Interpolationsgleichung zur Berechnung der statischen Dielektrizitätskonstante vor. Die empirische Gleichung beschreibt die Dielektrizitätskonstante als eine Funktion der Temperatur und der Dichte und erlaubt Extrapolationen bis 600 °C und 10000 bar. Abbildung (2.1.3-1) zeigt die Dichte- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante.

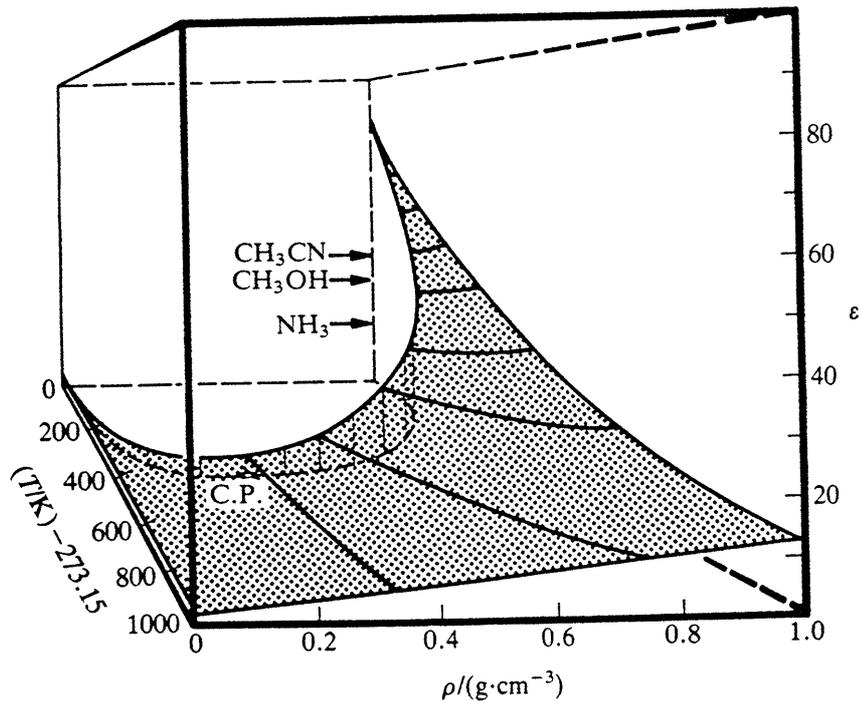


Abbildung 2.1.3-1: Dielektrizitätskonstante von Wasser als Funktion von  $\rho$  und  $T$  [Franck 1984]

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  steigt mit zunehmender Dichte und abnehmender Temperatur. Unter Normalbedingungen ( $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1\text{ g/cm}^3$ ) hat  $\epsilon$  einen Wert von 80, der durch die Vernetzung der Wassermoleküle hervorgerufen wird. Im überkritischen Wasser liegen die Werte dagegen nur noch zwischen 2 und 25, wodurch ein gutes Lösungsverhalten gegenüber organischen Flüssigkeiten und Permanentgasen erreicht wird. Gleichzeitig verliert das Wasser beinahe die Fähigkeit Salze zu dissoziieren.

Onsager [1936] und Kirkwood [1939] leiteten die folgende Gleichung für die Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  einer Flüssigkeit mit polarisierbaren Molekülen (und einem permanenten Dipolmoment) ab.

$$\frac{(\epsilon - n^2) \cdot (2\epsilon + n^2)}{\epsilon} = \left( \frac{4\mathbf{p} N_0}{V} \right) \cdot \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{g \cdot \boldsymbol{\mu}_0^2}{k \cdot T} \quad \text{Gleichung 2.1.3-1}$$

$\epsilon$  statische Dielektrizitätskonstante

$n$  Brechungsindex

$N_0$  Avogadrozahl

$V$  Molvolumen

$\boldsymbol{\mu}_0$  Dipolmoment eines Moleküls in seiner lokalen Umgebung

$g$  Korrelationsparameter

$k$  Boltzmannkonstante

$T$  absolute Temperatur

Der Korrelationsparameter ( $g$ ) in der Gleichung hängt von der Flüssigkeitsanordnung ab. Er kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden

$$g = 1 + \sum_i n_i \cdot \langle \cos \mathbf{g}_i \rangle \quad \text{Gleichung 2.1.3-2}$$

$n_i$  Anzahl der Moleküle in der  $i$ -ten Schale um ein Zentralkmolekül

$\mathbf{g}_i$  Winkel zwischen dem Dipolmoment eines Moleküls in der  $i$ -ten Schale und dem Zentralkmolekül

$\langle \cos \mathbf{g}_i \rangle$  entspricht dem durchschnittlichen Cosinus der Winkel zwischen den Dipolmomenten der Moleküle in der  $i$ -ten Schale und dem Zentralkmolekül.

Der Wert des  $g$ -Parameters ist in Abbildung (2.1.3-2) als eine Funktion der Temperatur und der Dichte aufgetragen. Bei einer zufälligen Verteilung der Dipole in Wasser ist  $\langle \cos \mathbf{g}_i \rangle$  gleich Null und folglich der  $g$ -Parameter gleich 1,0. Liegt dagegen keine zufällige Assoziation der Wasserdipole vor, ist  $g$  größer als Eins. Für flüssiges Wasser bei 0 °C ergibt sich ein Korrelationsparameter von ungefähr 2,9. Bei 400 - 500 °C, wenn die Dichten unter 0,32 g/cm<sup>3</sup> (kritische Dichte) liegen, hat man einen  $g$ -Parameter im Bereich von 1,5 - 1,6. Daraus resultiert, dass unter diesen Bedingungen immer noch eine gewisses Maß an lokaler Ordnung vorliegt.

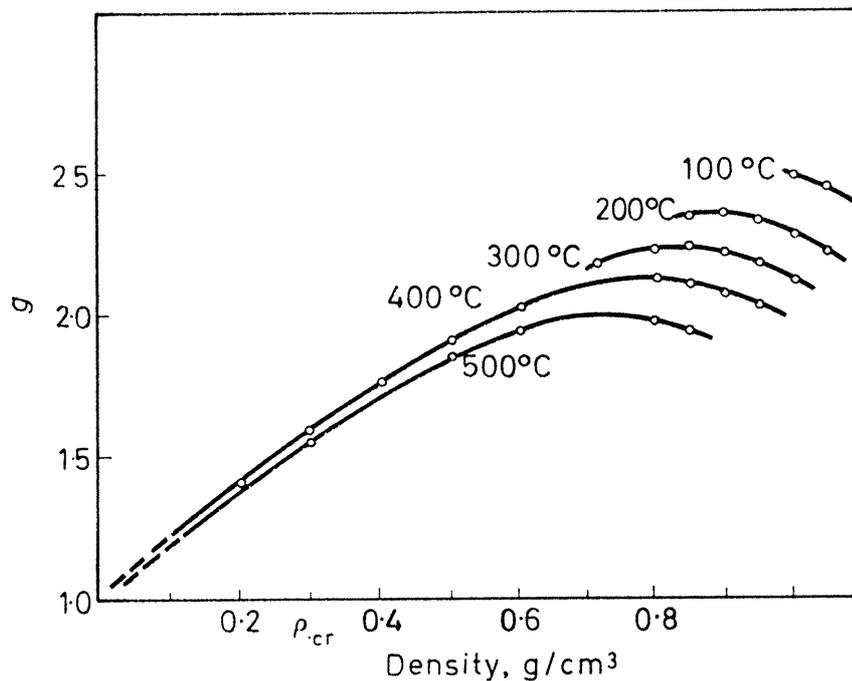


Abbildung 2.1.3-2: Der Kirkwoodkorrelationsparameter  $g$  von Wasser als Funktion der Dichte für nah- und überkritische Temperaturen [Franck 1970]

Da der  $g$ -Wert neben den Wasserstoffbrücken auch noch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen enthält, führte Franck einen  $g$ -Referenzwert ein [Luck 1974]. Am Beispiel der Salzsäure ermittelte er für Moleküle, die polar sind, aber keine H-Brücken ausbilden, die Dielektrizitätskonstante. Bei der kritischen Wasserdichte liegt der  $g$ -Parameter für das Wasser bei 1,5 und für die Salzsäure bei 1,05. Somit liegt in überkritischem Wasser eine deutlich höhere Assoziation als in Salzsäure vor.

Um detailliertere Informationen über die Wasserstoffbrückenassoziation zu erhalten, führte Franck [1973] IR-spektroskopische Untersuchungen von HDO in Wasser, bei verschiedenen Temperaturen und Dichten durch. Bei einer Wellenzahl von  $2500 \text{ cm}^{-1}$  und  $30 \text{ °C}$  entsteht eine große Absorptionsbande, die auf eine starke Wasserstoffbrückenvernetzung zurückzuführen ist. Mit steigender Temperatur werden die Wasserstoffbrückenbindungen zunehmend deformiert und die Polarität der OD-Bande ändert sich, so dass die Absorptionen geringer werden. Gleichzeitig erfolgt eine Verschiebung der maximalen Absorption zu größeren Wellenzahlen, da aus der zunehmenden Fluktuation der Wasserstoffbrücken eine höhere Kraftkonstante resultiert. Erst bei einer Dichte unter  $0,1 \text{ g/cm}^3$  können freie OH-Gruppen über die Rotationsstruktur der Schwingungsbande beobachtet werden.

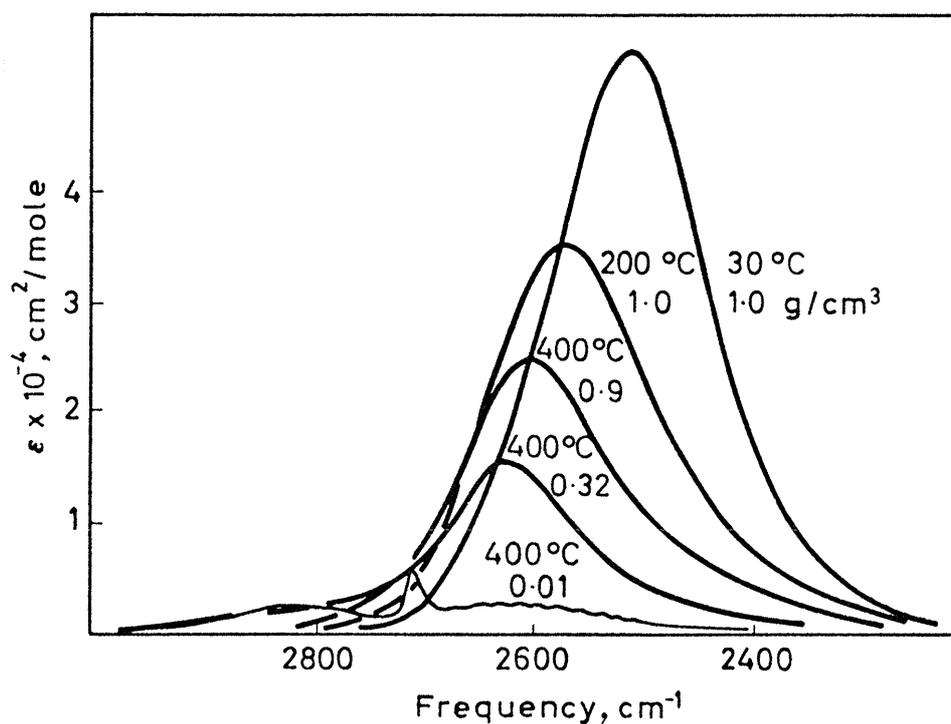


Abbildung 2.1.3-3: IR-OD-Absorptionsbande von HDO in Wasser [Franck 1973]

## 2.1.4 Ionenprodukt von Wasser

Für chemische Reaktionen, bei denen polare Substanzen gelöst werden, ist die wichtigste Lösungsmitelegenschaft die Eigendissoziation bzw. die Autoprotolyse des Wassers.

Die Eigendissoziation des Wassers wird durch das Ionenprodukt  $K_W$  oder dessen negativen dekadischen Logarithmus  $pK_W$  - Wert beschrieben.

$$K_W = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{OH}^-)$$

Gleichung 2.1.4-1

Abbildung (2.1.4-1) zeigt die Temperaturabhängigkeit des  $pK_W$  - Wertes bei drei verschiedenen Drücken.

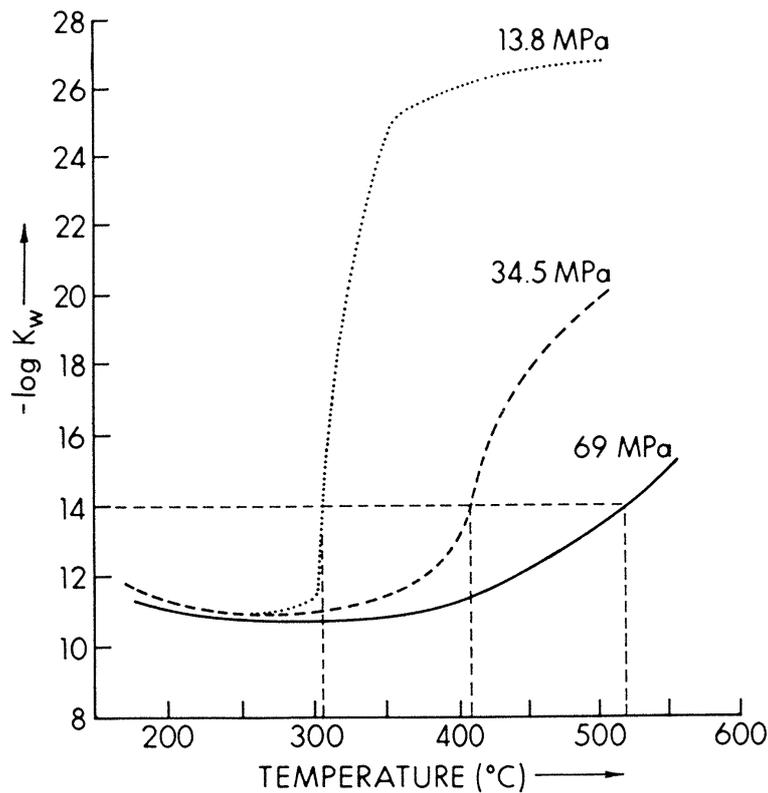


Abbildung 2.1.4-1: Der  $pK_w$ -Wert des Wassers als Funktion der Temperatur bei 13,8, 34,5 und 69 MPa [Ramayya 1987]

Mit einer Druckzunahme ist eine Zunahme der Eigendissoziation verbunden [Marshall 1981]. Das Ionenprodukt  $K_w$  zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit: Mit zunehmender Temperatur durchläuft es ein Maximum und nimmt bis zur kritischen Dichte zu. Eine Temperaturerhöhung oberhalb der kritischen Dichte führt zu einer Abnahme der Eigendissoziation.

Bei einem überkritischen Druck von 34,5 MPa wird der ionische Lösungsmittelcharakter bis zu einer Temperatur von über 400 °C beibehalten. Durch eine Druckerhöhung auf 69 MPa können die protischen Eigenschaften sogar bis 500 °C stabilisiert werden. Wird dagegen ein unterkritischer Druck von 13,8 MPa gewählt, verliert das Wasser seine ionischen Eigenschaften bereits am Siedepunkt (300 °C).

Die Autoprotolyse des Wassers hat einen großen Einfluss auf die ablaufenden Reaktionsmechanismen: Bei  $K_w$ -Werten  $\ll 10^{-14}$  ist die Eigendissoziation des Wassers gering und Radikalreaktionen laufen bevorzugt ab. Dagegen werden bei hohen  $K_w$ -Werten  $> 10^{-14}$  Ionenreaktionen begünstigt [Antal 1987].

### 2.1.5 Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen

Im Bereich des kritischen Punktes wird die Löslichkeit organischer Moleküle sehr stark von der Dichteänderung des Lösungsmittels beeinflusst. Connolly [1966] untersuchte fünf binäre Wasser-Kohlenwasserstoffsysteme (Benzol-, n-Heptan-, n-Pentan-, 2-Methyl-Pentan- und Toluol-Wassersysteme). Oberhalb der kritischen Kurve konnten die Komponenten in allen Verhältnissen miteinander gemischt werden. Die folgende Abbildung zeigt die n-Pentanlöslichkeiten in Wasser. Bei 300, 330 und 340°C zeigen die n-Pentanlöslichkeiten eine nur sehr geringe Druckabhängigkeit und liegen unter 10 Massen-% n-Pentan. Bei 350 °C kann die Löslichkeit durch eine Druckvariation deutlich stärker beeinflusst werden, wobei die maximale Löslichkeit von 35 Massen-% im Druckbereich von 350 - 380 atm erreicht wird. Oberhalb der kritischen Kurve der n-Pentan-Wassermischung liegt nur noch eine einzige homogene Phase vor und Wasser ist mit n-Pentan in allen Verhältnissen mischbar.

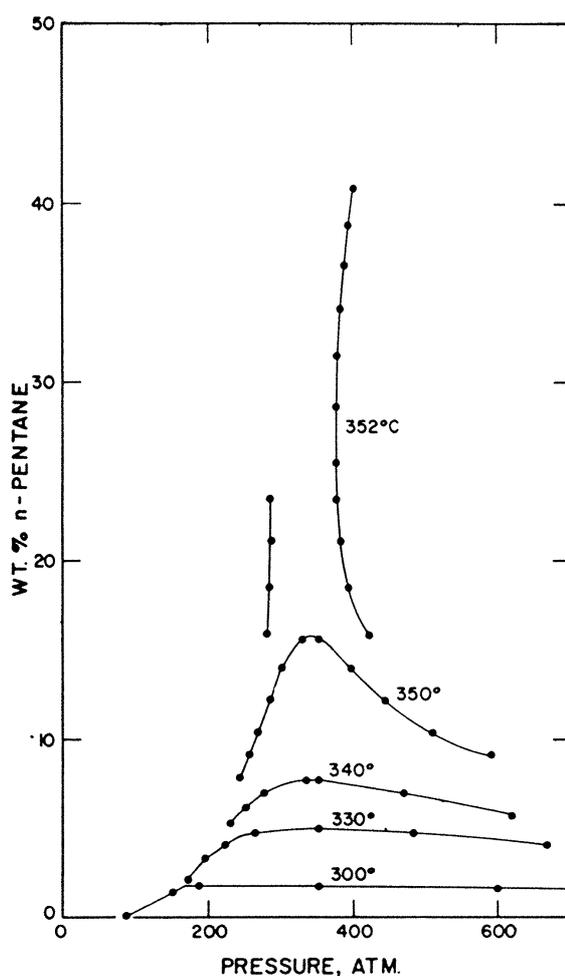


Abbildung 2.1.5-1: Löslichkeit von n-Pentan in Wasser [Connolly, 1966]

Analog sind auch Permanentgase wie z. B. Stickstoff [Japas 1985], Sauerstoff und Wasserstoff [Seward 1981] vollständig mit überkritischem Wasser mischbar.

### 2.1.6 Löslichkeit von Salzen

Im Gegensatz dazu nehmen die Löslichkeiten für anorganische Salze in überkritischem Wasser stark ab. Löslichkeitsdaten für einige anorganische Salze sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

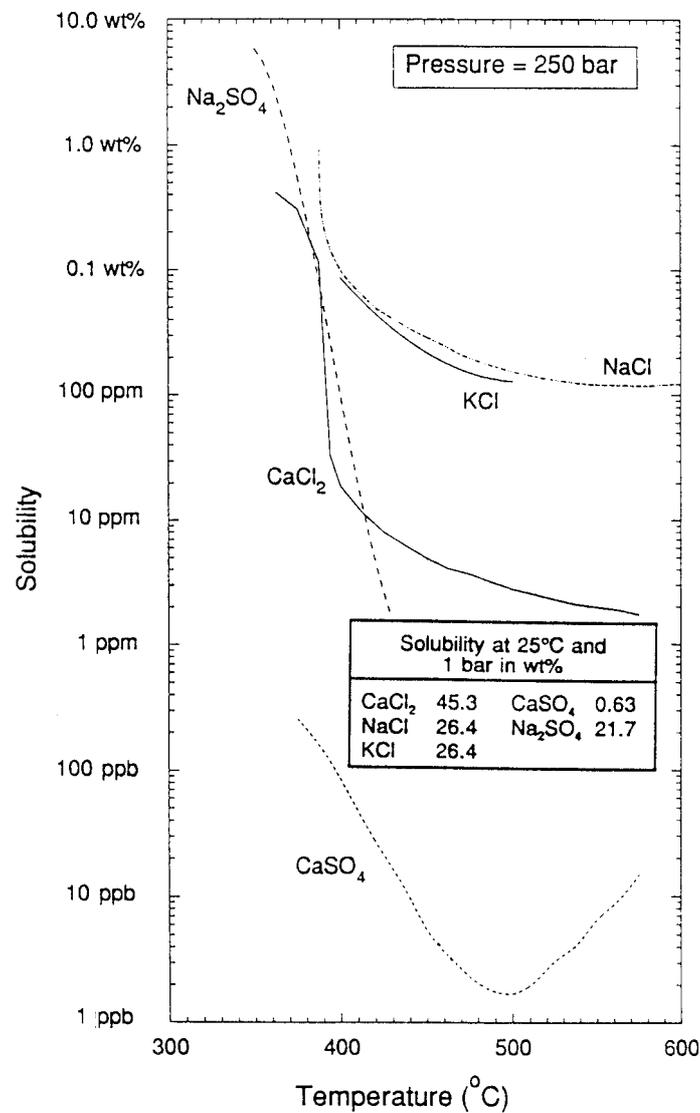


Abbildung 2.1.6-1: Löslichkeit von Salzen [Tester 1991]

Die Löslichkeit von Natriumchlorid beträgt bei 25 °C und 1 bar 26,4 Massen-%. Nach einer Druck- und Temperaturerhöhung auf 250 bar bzw. 470 °C lösen sich nur noch ca. 110 ppm Salz [Pitzer 1986]. Calciumchlorid, Natriumsulfat und Calciumsulfat verhalten sich ähnlich wie das Natriumchlorid. Bei 250 bar und Temperaturen über 470 °C ist das schlechte Löslichkeitsverhalten anorganischer Substanzen auf die niedrige Dielektrizitätskonstante ( $< 5$ ) und das geringe Ionenprodukt  $K_w$  ( $< 10^{-22}$ ) zurückzuführen.

## 2.2 Phasengleichgewichte binärer Systeme

Zur Darstellung der Phasenübergänge binärer Mischungen werden drei unabhängige thermodynamische Größen benötigt. Üblicherweise werden der Druck  $p$ , die Temperatur  $T$  und der Molenbruch  $x_1$  verwendet. Die Phasenübergänge können dann im dreidimensionalen Raum in Abhängigkeit von diesen drei Variablen dargestellt werden. Van Konynenburg [1980] und Scott teilten die Phasendiagramme binärer fluider Systeme in sechs verschiedene Klassen ein. Diese Klassifizierung beruht sowohl auf experimentellen Daten als auch auf mit Zustandsgleichungen berechneten Ergebnissen.

### Typ 1: Beispiel: H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub>

Die kritischen Punkte der Reinstoffe sind mit einer durchgehenden kritischen Linie verbunden. Außerdem existieren im Flüssig-Gas-Gebiet keine Dreiphasenlinien. Bei den isothermen und isobaren Schnitten ergeben sich für den Typ 1 charakteristische linsenförmige Flüssig-Gas-Gleichgewichtsgebiete.

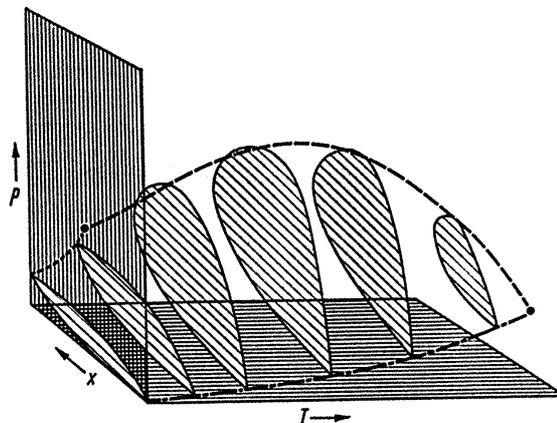


Abbildung 2.2-1: Schematisches Druck-Zusammensetzung-Temperaturdiagramm des Typs 1 [Franck 1969]

**Typ 3: Beispiele: 1. Art:  $H_2 + H_2O$  2. Art:  $CO_2 + H_2O$**

Die meisten wässrigen Mischungen zeigen ein Typ-3-Phasenverhalten. Im Gegensatz zum Diagramm des Typs 1 liegt hier keine durchgehende kritische Linie vor. Vom kritischen Punkt der höher siedenden Komponente (Wasser) geht eine kritische Linie aus, die einen beliebigen Verlauf annehmen kann und bei entsprechend hohen Drücken endet. Außerdem verläuft normalerweise eine Dreiphasenlinie zwischen den Dampfdruckkurven der Reinstoffe. Diese Dreiphasenlinie endet in einem oberen kritischen Entmischungspunkt, der mit dem kritischen Punkt der niedriger siedenden Substanz durch einen zweiten Zweig der kritischen Linie verbunden ist.

Typ 3 weist eine Vielzahl von Varianten auf. Diese können sich unter anderem durch die Form der kritischen Linie, die vom kritischen Punkt der höher siedenden Komponente (Wasser) ausgeht, unterscheiden. Je nach Gestalt der kritischen Linie unterscheidet man zwischen Gas-Gas-Gleichgewichten der 1. und der 2. Art: Bei Gas-Gas-Gleichgewichten der 1. Art steigt die kritische Linie mit wachsender Temperatur zu größeren Drücken (z.B.  $H_2O-H_2$ ). Bei denen der 2. Art steuert die kritische Linie mit wachsendem Druck zunächst auf ein Temperaturminimum zu. Danach steigt sie mit wachsendem Druck ebenfalls zu höheren Temperaturen (z.B.  $H_2O-C_6H_6$ ,  $H_2O-CH_4$ ). Weitere Beispiele sind in Abbildung (2.2-2) [Hirth 1992] dargestellt.

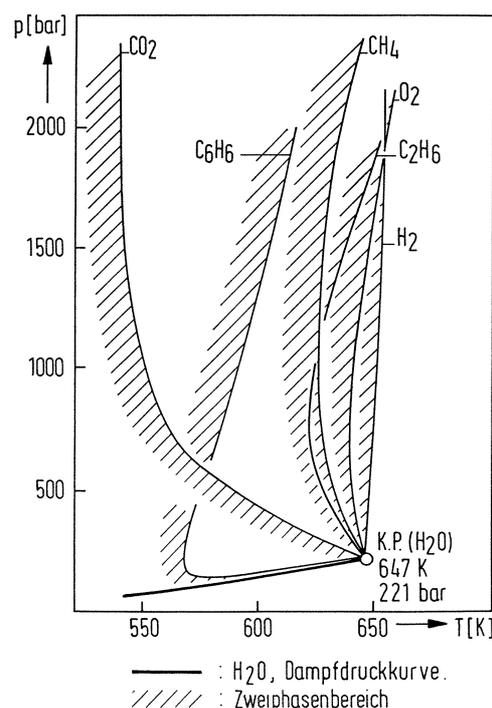


Abbildung 2.2-2: Kritische Linien von verschiedenen binären Systemen in der p-T-Ebene

## 2.3 Kinetische Grundlagen

### 2.3.1 Reaktionsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird definiert als die Änderung der Molzahl eines Reaktanden  $i$  in der Zeit- und Volumeneinheit [Fitzer 1989]. Bei Elementarreaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Produkt aus Potenzen der Eduktkonzentrationen direkt proportional.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} = k \cdot \prod_i c_i^{n_i} \quad \text{Gleichung 2.3.1-1}$$

$\nu_i$  stöchiometrischer Koeffizient

$V_R$  Reaktionsvolumen

$N_i$  Molzahl

$t$  Zeit

$n_i$  partielle Reaktionsordnung

$k$  Geschwindigkeitskonstante

### 2.3.2 Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

Ein Ausdruck für die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  resultiert aus der Theorie des aktivierten Übergangszustand [Eyring 1935, Atkins 1988]. Nach dieser Theorie wird bei der Reaktion ein aktivierter Komplex  $AB^\ddagger$  durchlaufen, der mit den Edukten im Gleichgewicht steht und irreversibel in die Produkte zerfällt.

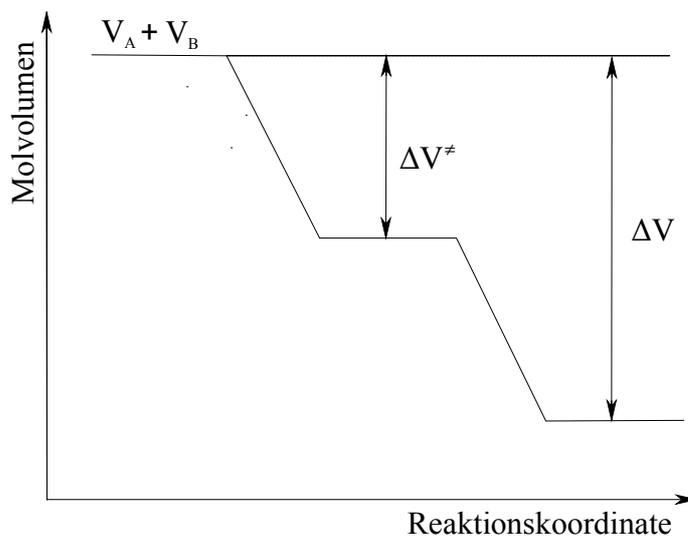


Abbildung 2.3.2-1: Profil des Molvolumens entlang der Reaktionskoordinate

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  kann durch die Eyringsche Gleichung [Eyring 1935, Atkins 1988] ausgedrückt werden:

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G^\ddagger / RT} \quad \text{Gleichung 2.3.2-1}$$

$k_B$  Boltzmannkonstante

$h$  Plancksches Wirkungsquantum

$\Delta G^\ddagger$  Freie Aktivierungsenthalpie

$R$  Gaskonstante

Substituiert man  $\Delta G^\ddagger$  durch  $G^\ddagger - G_{\text{Edukte}}$  und leitet die Gleichung bei konstanter Temperatur nach dem Druck ab, erhält man:

$$\left[ \frac{d \ln k}{dp} \right]_T = \frac{1}{RT} \cdot \left[ \frac{\partial G_{\text{Edukte}}}{\partial p} - \frac{\partial G^\ddagger}{\partial p} \right]_T \quad \text{Gleichung 2.3.2-2}$$

Da  $\partial G / \partial p$  dem Molvolumen entspricht, ergibt sich:

$$\left[ \frac{d \ln k}{dp} \right] = \frac{1}{RT} \cdot (\bar{V}_{\text{Edukte}} - \bar{V}^\ddagger) + (1-n) \cdot \kappa_T \quad \text{Gleichung 2.3.2-3}$$

$\bar{V}_{\text{Edukte}}$  mittleres Molvolumen der Edukte

$\bar{V}^\ddagger$  mittleres Molvolumen des Übergangszustandes

$\kappa_T$  isotherme Kompressibilität

$n$  Reaktionsordnung

wobei

$$\Delta \bar{V}^\ddagger = \bar{V}^\ddagger - (\bar{V}_A + \bar{V}_B) \quad \text{Gleichung 2.3.2-4}$$

als mittleres Aktivierungsvolumen bezeichnet wird. Um die Kompressibilität in Gleichung (2.3.2-4) zu umgehen, wird in der Hochdruckchemie aus Zweckmäßigkeit mit Molenbrüchen gerechnet. Das Aktivierungsvolumen wird häufig verwendet, um den Übergangszustand von Reaktionen in der kondensierten Phase zu untersuchen. Da die flüssige Phase im wesentlichen inkompressibel ist, bleiben die Lösungsmiteileigenschaften durch eine Druckvariation unverändert und das Aktivierungsvolumen kann als molekulares Volumen interpretiert werden. Die Werte liegen im allgemeinen zwischen  $-50$  und  $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [Van Eldik 1989].

Das Aktivierungsvolumen für Reaktionen in überkritischem Wasser ist komplexer, da die Lösungsmittleigenschaften stark vom Druck beeinflusst werden. In der Umgebung des kritischen Punktes divergieren die partiellen molaren Volumina häufig, was zu extrem großen Aktivierungsvolumina führen kann [Randolph 1992]. In diesen Fällen steht das Aktivierungsvolumen nicht mehr im Zusammenhang mit dem aktuellen Molvolumen.

Das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  kann in zwei Anteile aufgesplittet werden [Shaw 1991].

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_R^\ddagger + \Delta V_S^\ddagger \quad \text{Gleichung 2.3.2-5}$$

Der reaktionsspezifische Anteil  $\Delta V_R$  des Aktivierungsvolumens ist auf Veränderungen der Bindungslängen und Bindungswinkel zurückzuführen. Der zweite Anteil wird als Solvens-term bezeichnet und berücksichtigt elektrostatische und andere Lösungsmittelleffekte.

Werden die Solvensmoleküle beispielsweise stärker vom aktivierten Komplex als von den Edukten angezogen, schrumpft die Solvatationshülle und das Aktivierungsvolumen nimmt ab [Shaw 1991].

### 2.3.3 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante

Der Temperatureinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit kann für die meisten Reaktionen empirisch mit dem einfachen Arrheniusansatz beschrieben werden:

$$k = A \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{Gleichung 2.3.3-1}$$

$A$  Präexponentieller Faktor (Stoßfaktor)

$E_A$  Aktivierungsenergie

$R$  Gaskonstante

Bei der Betrachtung größerer Temperaturbereiche wird häufig die Temperaturabhängigkeit von  $A$  berücksichtigt und dieser Ansatz zu einem Drei-Parameter-Gesetz erweitert:

$$k = A \cdot T^\beta \cdot e^{-E_A/RT} \quad \text{Gleichung 2.3.3-2}$$

$\beta$  Temperaturexponent

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_A$  wird nach Arrhenius  $\ln k$  gegen  $1/T$  aufgetragen. Im Bereich eines eindeutigen Reaktionsmechanismus erhält man mit dem einfachen Arrheniusansatz eine Gerade mit der Steigung  $(-E_A/R)$ . Je empfindlicher eine Reaktion auf Temperaturveränderungen reagiert, desto höher ist deren Aktivierungsenergie.

Bei der Anwendung von Gleichung (2.3.3-1) und (2.3.3-2) werden geringfügig verschiedene Werte erhalten. Die Differenz der beiden Aktivierungsenergien beträgt meist einige hundert bis wenige tausend Joule pro Mol [Pearson 1973].

Mit dem erweiterten Arrheniusansatz ergibt die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  eine leicht gekrümmte Kurve. Ist die Nichtlinearität sehr stark ausgeprägt, kann man davon ausgehen, dass im betrachteten Temperaturbereich Konkurrenzreaktionen mit verschiedenen Aktivierungsenergien ablaufen oder eine einzelne Reaktion über verschiedene Mechanismen verläuft.

Eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit der Temperatur ist auf einen parallelen Reaktionsweg zurückzuführen. Nimmt die Aktivierungsenergie dagegen mit steigender Temperatur ab, kann dies als ein Indiz für eine Folgereaktion gewertet werden.

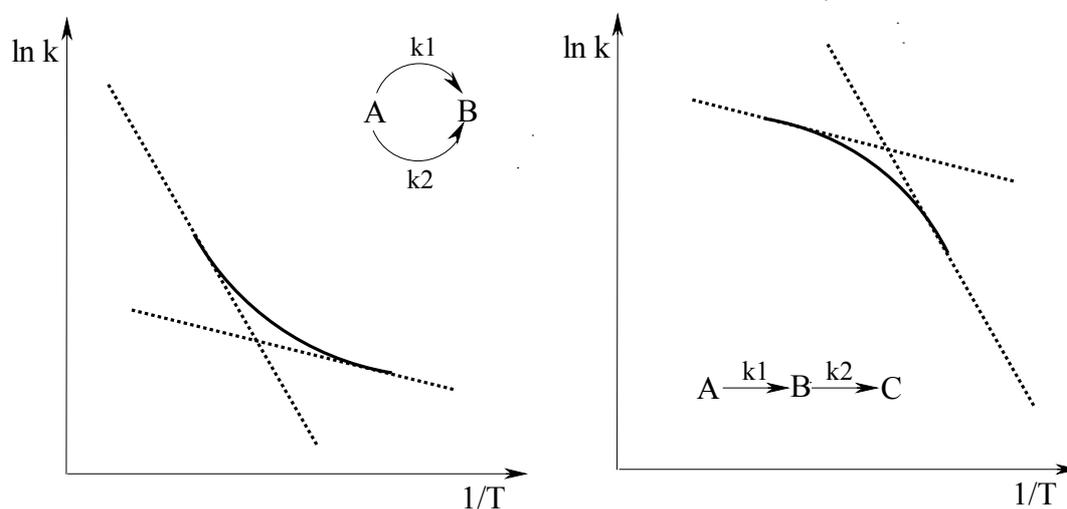


Abbildung 2.3.3-1: Arrheniusdiagramme mit stark gekrümmten Kurven

### 2.3.4 Die Kirkwoodanalyse

Kirkwood entwickelte eine Theorie über den Zusammenhang der Dielektrizitätskonstante mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Werden ausschließlich elektrostatische Kräfte (van-der Waals-Kräfte werden vernachlässigt) berücksichtigt, erhält man beim Übergang eines polaren Molekels von einem Medium der Dielektrizitätskonstante Eins in ein solches der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  für die freie Enthalpie  $\Delta G^\ddagger$  den folgenden Ausdruck [Frost 1973]:

$$\Delta G^\ddagger = -\frac{\mu^2}{r^3} \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \quad \text{Gleichung 2.3.4-1}$$

$\mu$  Dipolmoment

$r$  Punktladungsradius

Durch Einsetzen von Gleichung (2.3.4-1) in den aus der Theorie des Übergangszustandes resultierenden Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante (2.3.2-1) ergibt sich die Kirkwoodbeziehung [Frost 1973]

$$\ln k = \ln k_0 - \left( \frac{1}{k_B \cdot T} \right) \cdot \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)} \cdot \left[ \frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_\ddagger^2}{r_\ddagger^3} \right] \quad \text{Gleichung 2.3.4-2}$$

$k_0$  Geschwindigkeitskonstante in einer Lösung mit der Dielektrizitätskonstante 1

$r$  Radien der Edukte A, B und des aktivierten Komplexes

$\mu$  Dipolmomente der Molekel A, B und des aktivierten Komplexes

Wird eine Reaktion in einem Lösungsmittel mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten untersucht, können durch die Auftragung von  $\ln k$  gegen  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$  Informationen über die Struktur des Übergangszustandes und folglich über den Mechanismus erhalten werden. In vielen Lösungsmittelgemischen ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Ist der Übergangszustand polarer als die Reaktanden, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Lösungsmitteldielektrizitätskonstante zu. Dieser Effekt kann insbesondere bei der Ionisierung von ungeladenen Molekeln beobachtet werden.

## 2.4 Modellrechnung

Beim mechanistischen Modellieren wird das komplexe Reaktionssystem aus Einzelreaktionen aufgebaut und auf das experimentelle Produktspektrum abgestimmt. Im Idealfall handelt es sich dabei um Elementarreaktionen, die nicht mehr weiter in eine Folge von Reaktionen zerlegbar sind. Ein solches Reaktionssystem kann eindeutig in ein System gekoppelter Differentialgleichungen übersetzt werden, das die Konzentrationsänderung jeder beteiligten chemischen Spezies beschreibt.

Für das nichtlineare DGL-System läßt sich schreiben:

$$\frac{d\bar{c}(t)}{dt} = f(\bar{c}, \bar{k}, t), \quad \bar{c}(0) = \bar{c}_0 \quad \text{Gleichung 2.4-1}$$

$\bar{c}$  Vektor der Konzentrationen

$\bar{k}$  Vektor der Geschwindigkeitskonstanten

$t$  Zeit

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird mit dem Arrheniusansatz bzw. dem Drei-Parameter-Gesetz (Gleichung (2.3.3-2)) beschrieben, wobei die entsprechenden Arrheniusparameter (präexponentieller Faktor, Temperaturexponent und Aktivierungsenergie) aus der Literatur übernommen oder abgeschätzt werden. Für alle Rückreaktionen besteht die Möglichkeit die Geschwindigkeitskonstanten aus den thermodynamischen Daten der Einzelsubstanzen zu ermitteln (siehe 5.1.4). Durch einen Vergleich der experimentellen und berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe wird schrittweise versucht, alle entscheidenden Reaktionen zu finden und die abgeschätzten kinetischen Parameter optimal aufeinander abzustimmen (siehe 5.2.4). Da in der Regel nur wenige Reaktionen für die Kinetik der Gesamtreaktion verantwortlich sind, unterstützen sog. Sensitivitätsberechnungen den Optimierungsprozess und ermöglichen ein einfaches Erkennen der Schlüsselreaktionen. Auf der Basis des optimierten Reaktionssystems ergeben sich die mechanistischen Hauptpfade und die entsprechenden prozentualen Nettoreaktionsgeschwindigkeiten der Substanzen (siehe 5.2.5).

Der folgende mathematische Abschnitt liefert einen kurzen Überblick über die gängigsten numerischen Integrationsverfahren. Anschließend wird an einem konkreten Beispiel auf die speziellen Lösungsprobleme von chemischen Differentialgleichungssystemen und das Instrumentarium der Sensitivitätsanalyse eingegangen.

### 2.4.1 Numerische Integrationsverfahren

Gegeben sei eine gewöhnliche Differentialgleichung (DGL) erster Ordnung und ein Punkt  $(x_0, y_0)$ , der sich auf der gesuchten Funktion  $y(x)$  befindet:

$$y'(x) = f(x, y(x)), \quad y(x_0) = y_0 \quad \text{Gleichung 2.4.1-1}$$

Eine solche Forderung wird Anfangswertproblem genannt, für das im Allgemeinen eine eindeutige Lösung  $y(x)$  existiert. Obwohl es eine große Zahl spezieller Differentialgleichungen gibt, die man in geschlossener Form integrieren kann, sind die meisten Differentialgleichungsprobleme nur numerisch lösbar.

Die einfachste Lösungsmethode liefert das Euler-Cauchy-Verfahren, in dem der Differentialquotient durch den Differenzenquotient ersetzt wird.

$$\frac{y(x+h) - y(x)}{h} \approx y'(x) \quad \rightarrow \quad y(x+h) \approx y(x) + h \cdot f(x, y(x)) \quad \text{Gleichung 2.4.1-2}$$

Ersetzt man diese Formel durch einen allgemeinen Ausdruck, entsteht die Iterationsformel eines Einschrittverfahrens.

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f(x_n, y_n) \quad \text{Gleichung 2.4.1-3}$$

$h$  Schrittweite

Ist der Funktionswert  $y(x)$  an einer beliebigen Stelle  $x_n$  bekannt, kann der Wert der Funktion an der Stelle  $x_{n+1} = x_n + h$  näherungsweise ermittelt werden.

Zwischen den Stützstellen  $x_n$  und  $x_{n+1}$  wird die unbekannte Funktion  $y(x)$  durch eine Gerade mit der Steigung  $y'(x_n)$  ersetzt. Werden noch weitere Stützstellen berechnet, entsteht ausgehend vom Punkt  $(x_0, y_0)$  ein Polygonzug, der die Kurve  $y(x)$  näherungsweise beschreibt.

Wird die Tangente nicht an der Stelle  $x_n$  sondern bei  $x_{n+1}$  an die Kurve gelegt, erhält man die Rekursionsformel für das implizite Euler-Verfahren:

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f(x_{n+1}, y_{n+1}) \quad \text{Gleichung 2.4.1-4}$$

Hier muss bei jedem Schritt noch zusätzlich die Gleichung nach  $y_{n+1}$  aufgelöst werden, was besonders bei nichtlinearen DGL's einen deutlich höheren Rechenaufwand erfordert. Trotzdem ist sie der expliziten Methode oft vorzuziehen. Die Differenz zwischen dem exakten Funktionswert  $y(x_n)$  und dem numerischen Wert  $y_n$  wird als Diskretisierungsfehler  $d_n$  bezeichnet.

$$d_n = |y(x_n) - y_n| \quad \text{Gleichung 2.4.1-5}$$

Bei der Eulerschen Methode ist der Diskretisierungsfehler direkt proportional zur Schrittweite  $h$ .

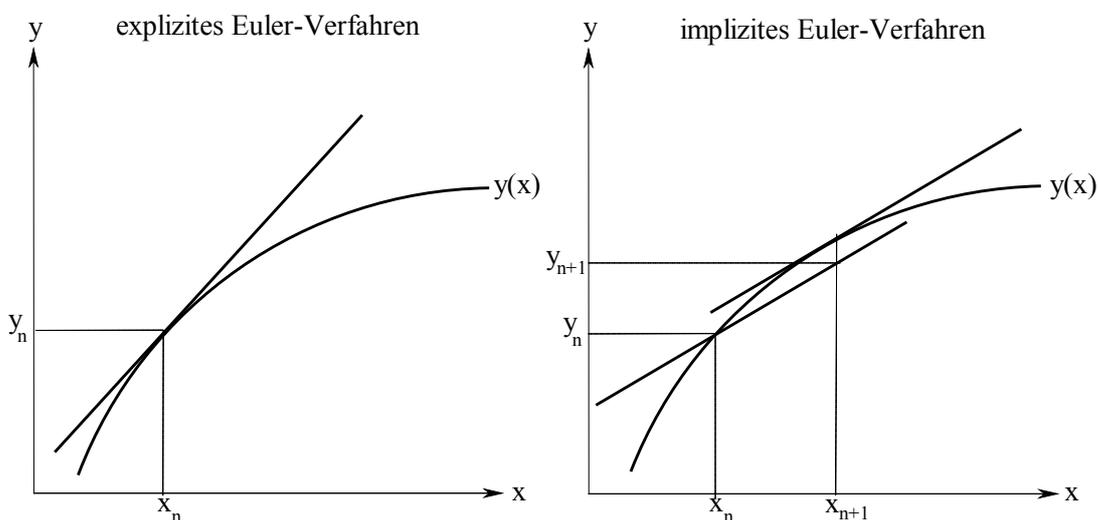


Abbildung 2.4.1-1: Gegenüberstellung des expliziten und impliziten Euler-Verfahrens

Einige Algorithmen konvergieren schneller, indem sie das Intervall  $[x_n, x_{n+1}]$  in jedem Schritt noch einmal unterteilen. Dazu gehören z. B. das verbesserte Euler-Cauchy-Verfahren und das Runge-Kutta-Verfahren. Beim verbesserten Euler-Verfahren werden in jedem Iterationsintervall die rechte Seite der Differentialgleichung zweimal berechnet und es ergibt sich  $d_n \sim h^2$ . Das Runge-Kutta-Verfahren berechnet in jedem Intervall vier Funktionswerte und der Diskretisierungsfehler  $d_n$  ist proportional zu  $h^4$ . Im Gegensatz zu den besprochenen Einschrittverfahren verwenden komplexere Mehrschrittverfahren auch weiter zurückliegende Stützstellen  $(x_{n-1}, y_{n-1}), (x_{n-2}, y_{n-2}), \dots$ . Bevor ein solches Verfahren angewendet werden kann, ist es erforderlich, die primären Stützstellen mit einem Startverfahren wie zum Beispiel dem

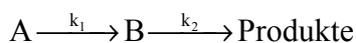
Runge-Kutta-Verfahren zu berechnen. Die Algorithmen werden als BDF (backward differentiation formulas) bezeichnet [Boyce 1995, Gear 1971, Press 1986].

Auch gekoppelte n-dimensionale Systeme können mit den besprochenen Verfahren berechnet werden. Die Größen  $y$ ,  $y'$ ,  $f$ ,  $y_0$ ,  $y_n$ , und  $y_{n+1}$  sind dann keine Skalare mehr, sondern Vektoren.

## 2.4.2 Steife Differentialgleichungssysteme

Beim Versuch, ein chemisches DGL-System mit einem expliziten Verfahren wie z. B. dem Runge-Kutta-Verfahren zu lösen, treten zwei Probleme auf: Ab einer charakteristischen Schrittweite liefert das Verfahren nur noch unbrauchbare Werte (Oszillation oder überhaupt keine Konzentrationsänderungen). Werden dagegen sehr kleine Schrittweiten verwendet, ergeben sich extrem lange Rechenzeiten für nur sehr geringe Umsätze. Hauptursache hierfür sind die unterschiedlichen Größenordnungen der Koeffizienten im Differentialgleichungssystem. Die Geschwindigkeitskonstanten unterscheiden sich oft um mehrere Zehnerpotenzen. Dieses Verhalten von DGL-Systemen bezeichneten Curtius [1952] und Hirschfelder als „*steif*“. Solche Systeme bereiten bei der Numerischen Integration große Schwierigkeiten. Die Steifheit wird im Folgenden an einem einfachen analytisch lösbaren Beispiel von 2 Differentialgleichungen demonstriert.

Für die Folgereaktion



ergeben sich zwei Differentialgleichungen

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_1 \cdot c_A \quad \frac{dc_B}{dt} = k_1 \cdot c_A - k_2 \cdot c_B \quad \text{Gleichung 2.4.2-1}$$

Wählt man als Anfangsbedingung zur Zeit  $t = 0$  die Konzentrationen  $c_A^0 = 1$  und  $c_B^0 = 0$  und integriert, erhält man als exakte Lösung:

$$c_A = e^{-k_1 t} \quad c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{Gleichung 2.4.2-2}$$

Bei der Anwendung des expliziten und des impliziten Euler-Verfahrens ergeben sich folgende Ansätze:

explizit:

$$\begin{aligned} c_{A,n+1} &= c_{A,n} - \Delta t \cdot k_1 \cdot c_{A,n} \\ c_{B,n+1} &= c_{B,n} + \Delta t \cdot (k_1 \cdot c_{A,n} - k_2 \cdot c_{B,n}) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2.4.2-3}$$

implizit:

$$\begin{aligned} c_{A,n+1} &= c_{A,n} - \Delta t \cdot k_1 \cdot c_{A,n+1} \\ c_{B,n+1} &= c_{B,n} + \Delta t \cdot (k_1 \cdot c_{A,n+1} - k_2 \cdot c_{B,n+1}) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 2.4.2-4}$$

In Tabelle (2.4-1) werden die beiden numerischen Methoden und die exakte Lösung für ein Zahlenbeispiel ( $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 10^6$ ) miteinander verglichen.

Zeit	[A]exakt	[A]explizit	[A]implizit	[B]exakt	[B]explizit	[B]implizit
0	1	1	1	0	0	0
1E-3	0,9990	0,9990	0,9990	9,99E-5	+9,99E-2	9,98E-5
2E-3	0,9980	0,9980	0,9980	9,98E-5	-9,97E-1	9,98E-5
3E-3	0,9970	0,9970	0,9970	9,97E-5	+9,96E2	9,97E-5
4E-3	0,9960	0,9960	0,9960	9,96E-5	-9,95E5	9,96E-5
5E-3	0,9950	0,9950	0,9950	9,95E-5	+9,94E8	9,95E-5
6E-3	0,9940	0,9940	0,9940	9,94E-5	-9,93E11	9,94E-5
7E-3	0,9930	0,9930	0,9930	9,93E-5	+9,92E15	9,93E-5
8E-3	0,9920	0,9920	0,9920	9,92E-5	-9,91E17	9,92E-5
9E-3	0,9910	0,9910	0,9910	9,91E-5	+9,9E20	9,91E-5
1E-2	0,9900	0,9900	0,9901	9,90E-5	-9,89E23	9,90E-5
***	***	***	***	***	***	***
9,4E-2	0,9103	0,9102	0,9103	9,10E-5	-1,69E35	9,10E-5
9,5E-2	0,9094	0,9093	0,9094	9,09E-5	+9,86E32	9,09E-5
9,6E-2	0,9085	0,9084	0,9085	9,08E-5	-1,69E35	9,09E-5
9,7E-2	0,9076	0,9075	0,9076	9,08E-5	+9,86E32	9,08E-5
9,8E-2	0,9066	0,9066	0,9067	9,07E-5	-1,69E35	9,07E-5
9,9E-2	0,9057	0,9057	0,9058	9,06E-5	+9,86E32	9,06E-5
1E-1	0,9048	0,9048	0,9049	9,05E-5	-1,69E35	9,05E-5

Tabelle 2.4-1: Explizites und implizites Eulerverfahren im Vergleich am Beispiel einer steifen DGL [Ebert 1989]

Bei einer Schrittweite von  $\Delta t = 10^{-3}$  wird durch beide numerische Verfahren der Konzentrationsverlauf der Substanz A korrekt wiedergegeben. Die Integration der Konzentration von B mit dem expliziten Eulerverfahren führt zu einem Aufschaukeln der Werte und schließlich zu einem numerischen Überlauf. Eine weitere Reduzierung der Schrittweite führt zu deutlich höheren Rechenzeiten, um überhaupt noch einen nennenswerten Abbau des Edukts A zu erzielen. Mit dem impliziten Eulerverfahren kann dagegen der Konzentrationsverlauf von B mit geringer Abweichung vom exakten Wert ermittelt werden.

Um steife Differentialgleichungssysteme zu lösen, können Extrapolationsverfahren, Einschritt- und Mehrschrittverfahren verwendet werden. Alle Methoden sind implizit [Gear 1971] oder semi-implizit [Kaps 1979]. Wird ein implizites Verfahren verwendet, muss mit einer modifizierten Newtoniteration für jede Spezies ein nichtlineares algebraisches Gleichungssystem gelöst werden. Beim einfachen semi-impliziten Verfahren entfällt die Iteration und jeder Integrationsschritt erfordert lediglich das Lösen eines linearen Gleichungssystems [Ebert 1989]. Bei beiden Verfahren wird die Jacobimatrix benötigt. Diese besteht aus den partiellen Ableitungen der rechten Seite  $f_i$  des DGL-Systems nach den Konzentrationen  $c_j$  der einzelnen Spezies [Stoer 1990].

$$J = \left( \frac{\partial f_i}{\partial c_j} \right) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial c_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial c_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial c_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial c_n} \end{pmatrix} \quad \text{Gleichung 2.4.2-5}$$

### 2.4.3 Sensitivitätsanalysen

Mit Hilfe der Sensitivitätsanalyse wird die Antwortempfindlichkeit eines Reaktionsmodells auf kleine Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten untersucht. Das Differentialgleichungssystem, das dieses Problem beschreibt, hat die allgemeine Form:

$$\frac{d\vec{Z}}{dt} = F(\vec{Z}, \vec{A}, t) \quad \text{Gleichung 2.4.3-1}$$

$$\vec{Z} = (T, Y_1, Y_2, \dots, Y_k)'$$

$Z$  ist der Vektor der Temperatur und der Massenbrüche  $Y$ . Der Parametervektor  $A$  beschreibt für jede Elementarreaktion den präexponentiellen Faktor.

Die Sensitivitätskoeffizientenmatrix erster Ordnung ist definiert als:

$$\omega_{j,i} = \frac{\partial Z_j}{\partial A_i} \quad \text{Gleichung 2.4.3-2}$$

Sie beschreibt den Einfluss einer Änderung des präexponentiellen Faktors der  $i$ -ten Reaktion auf die Konzentration der  $j$ -ten Substanz und hängt wie das DGL-System des kinetischen Modells von der Reaktionszeit und allen anderen Konzentrationen bzw. Geschwindigkeitskonstanten ab.

Leitet man das die Reaktionsdynamik beschreibende DGL-System (Gleichung 2.4.3-1) nach dem präexponentiellen Faktor  $A$  ab, ergibt sich ein neues DGL-System, das die Sensitivitätsanalyse beschreibt.

$$\frac{d\omega_{j,i}}{dt} = \frac{\partial \vec{F}}{\partial \vec{Z}} \cdot \omega_{j,i} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial \vec{A}_i} \quad \text{Gleichung 2.4.3-3}$$

Hier entspricht  $\partial F / \partial Z$  der Ableitung der rechten Seite des ursprünglichen DGL-Systems nach den Konzentrationen (Jacobimatrix) und  $\partial F / \partial A$  der Ableitung nach dem präexponentiellen Faktor. Obwohl das kinetische Modell in der Regel mit einem nichtlinearen DGL-System beschrieben wird, ist das DGL-System der Sensitivitätsanalyse linear.

Die Ermittlung der einzelnen Sensitivitäten erfolgt meist mit der finiten Differenzmethode, indem man das ursprüngliche Gleichungssystem einmal unverändert und einmal mit einem leicht veränderten präexponentiellem Faktor  $A_i$  berechnet. Die Differenzenquotienten aus den beiden Resultaten ergeben dann die Sensitivitäten  $\omega_{j,i}$  für alle Substanzen  $j$  nach der  $i$ -ten Elementarreaktion und somit die  $i$ -te Zeile der Sensitivitätskoeffizientenmatrix.

### **3 Bisherige Forschungsergebnisse zum Reaktionsverhalten von Alkoholen in sub- und überkritischem Wasser**

Es gibt zahlreiche Publikationen über Alkoholreaktionen in sub- und überkritischem Wasser. Die ersten Experimente auf diesem Gebiet wurden von Antal und seinen Mitarbeitern durchgeführt, wobei es letztendlich um die stoffliche Nutzung von Biomasse ging. Es sollten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die auch bei hohen Temperaturen heterolytische Bindungsbrüche ermöglichen, um mit hoher Selektivität aus Biopolymeren wertvolle Produkte zu gewinnen. Da Kohlenhydrate die Hauptbestandteile der meisten biopolymeren Materialien sind, wurde mit der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Alkoholen, Diolen und Polyolen in überkritischem Wasser begonnen. Bei Wasserdichten über  $0,4 \text{ g/cm}^3$  konnten unter dem Einfluss von Mineralsäuren äußerst schnelle und selektive Dehydratisierungen beobachtet werden.

Ramayya [1987] untersuchte die überkritischen Dehydratisierungen von Ethanol, Propanol, Ethylenglycol und Glycerin in Gegenwart von Schwefelsäurespuren.

Ethanol und n-Propanol zeigten bei 34,5 MPa bis 500 °C (ohne Säurezusatz) nur eine geringe Reaktivität und die Umsätze lagen unter 10 %.

Bei der säurekatalysierten Reaktion von 0,5 M Ethanol wurden Ethen und Diethylether gebildet. Mit zunehmender Säurekonzentration (0,005 M – 0,03 M) erhöhte sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Diethyletherkonzentration nahm ab. Bei 500 °C konnte keine saure Katalyse mehr beobachtet werden, weil die unpolaren Eigenschaften des Wassers die Dissoziation der Säure verhinderten. Bei 395 °C und 385 °C wurden identische Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt. Ab einer Verweilzeit von 20 Sekunden fiel die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab. Die Kinetik der Ethanoldehydratisierung ließ sich nicht mit einfachen Geschwindigkeitsgesetzen beschreiben [Ramayya 1987].

Bei der sauren Dehydratisierung des n-Propanols entstanden Propen und i-Propanol. Der Umsatz nahm bei 34,5 MPa (von 350 °C bis 400 °C) mit steigender Temperatur zu. Die Reaktion verlief reversibel nach erster Ordnung [Ramayya 1987].

Ethylenglycol verhielt sich ohne Säurezusatz (bei 34,5 MPa und 300 °C) relativ stabil. Mit 0,005 M Schwefelsäure reagierte es schnell zu Acetaldehyd [Ramayya 1987].

Eine 0,57 M Glycerinlösung reagierte bei 300 °C und 34,5 MPa zu gasförmigen Pyrolyseprodukten (48 % CO<sub>2</sub>, 6% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Zwischen 300 und 350 °C katalysierte 0,005 M Schwefelsäure die Bildung von Acrolein. Acetaldehyd entstand dabei als Nebenprodukt. Mit steigender Temperatur nahm der Umsatz zu, gleichzeitig wurde eine Abnahme des Acrolein/Acetaldehyd-Verhältnis beobachtet [Ramayya 1987].

Antal [1987] und seine Mitarbeiter zeigten, dass Ethanol bei 400 °C und 34,5 MPa mit 0,01 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> selektiv zu Ethylen reagiert. Bei 500 °C wurde die Selektivität halbiert und der Säurezusatz hatte keinen Einfluss auf die Bildung der gasförmigen Pyrolyseprodukte (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Methan und Ethan). Antal et al führten die experimentellen Ergebnisse auf das Ionenprodukt des Wassers zurück. Bei 400 °C betrug das Ionenprodukt  $7,0 \cdot 10^{-14}$ , bei 500 °C lag der Wert bei  $2,1 \cdot 10^{-20}$ . Daraus wurde geschlossen, dass ein ionischer Mechanismus dominiert, wenn  $K_w > 10^{-14}$  und andererseits ein radikalischer Mechanismus abläuft, wenn  $K_w \ll 10^{-14}$  ist.

West [1987] und Gray pyrolysierten 1,3-Butandiol bei 425 °C und einer Verweilzeit von 30 Minuten in einem Batchreaktor ( $V_R = 4,42$  ml). Das Diol diente als Modellsubstanz für die Hydroxylgruppen in Kohlenhydraten. Als flüssiges Reaktionsprodukt entstand 3-Buten-1-ol, das mit Butandiol oder anderen Produkten zu verschiedenen Ringstrukturen (Cyclohexanon, 1,3-Dioxan und 3-Penten-2-on) weiterreagieren konnte. Außerdem liefen Fragmentierungen zu Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, Ethanol und anderen Produkten ab. Gasförmige Produkte waren vor allem Methan, Kohlendioxid, Propen und Spuren von Ethan und Ethen. Mit zunehmendem Wasseranteil wurden die Dehydratisierungsreaktionen langsamer und der Umsatz sank. Gleichzeitig erfolgte eine Beschleunigung der Fragmentierung zu Formaldehyd- und Propen. Der Umsatz der 0,01 M 1,3-Butandiollösung zeigte eine starke Dichteabhängigkeit. Mit einer Erhöhung der Dichte von 0,45 g/ml auf 0,63 g/ml nahm der Umsatz um das 3- bis 4-fache zu. Eine weitere Umsatzsteigerung konnte durch das Entfernen von Sauerstoffspuren erzielt werden. Nach Blakemore et al [1973] entstanden durch Sauerstoffspuren Peroxyradikale, die sehr schnell an den Reaktorwänden zerstört wurden. Aus den experimentellen Ergebnissen konnte gefolgert werden, dass die verminderte Rußbildung bei Pyrolysen in überkritischem Wasser, auf eine Verlangsamung der Dehydratisierungsreaktionen zurückzuführen war [Beckmann 1983].

Narayan [1989, 1990] und Antal studierten die Kinetik und den Mechanismus für die säurekatalysierte Dehydratisierung bei 375 °C und 34,5 MPa. Die Reaktion von n-Propanol wurde durch einen E2-Mechanismus beschrieben. Die globale Geschwindigkeitskonstante hing linear vom reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante des Wassers ab. Bei 375 °C bewirkte eine Druckerhöhung von 22,1 auf 34,5 MPa eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 3. Das Verhalten wurde mit einer stärkeren Eduktstabilisierung erklärt.

Xu [1990, 1991] untersuchte die säurekatalysierte Ethanolersetzung bei 385 °C und 34,5 MPa. Ethen und Diethylether waren über einen weiten Bereich von Verweilzeit, Säurekonzentration und Eduktkonzentration die einzigen Reaktionsprodukte.

Für die Ethenbildung wurde ein E2-Mechanismus ermittelt. Der Diethylether entstand nach einem S<sub>N</sub>2- bzw. Ad<sub>E</sub>3-Mechanismus. Reagierte das Ethanol mit protoniertem Ethanol, lief der S<sub>N</sub>2-Mechanismus ab. Der Ad<sub>E</sub>3-Mechanismus (Umkehrung des E2-Mechanismus) erfolgte durch die Reaktion von Ethanol mit Ethen und Säure.

Lira [1993] und Mok [1989] untersuchten die Dehydratisierung von Milchsäure zu Acrylsäure. Der Reaktionsmechanismus bestand aus drei konkurrierenden Hauptpfaden. Neben der erwünschten Dehydratisierung konnte die Milchsäure decarboxyliert und decarbonyliert werden. Durch eine Temperatursteigerung wurde kein Reaktionspfad nennenswert bevorzugt. Eine Erhöhung der Lösungsmitteldichte begünstigte die Dehydratisierung. Bei 360 °C und 310 bar wurde in Gegenwart von 0,02 M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> die maximale Acrylsäureausbeute von 58 % erzielt.

Xu [1997] und Antal dehydratisierten tert-Butanol in einem Temperaturbereich von 225 bis 320 °C und 34,5 MPa selektiv zu iso-Buten. Ohne den Zusatz von Hilfsstoffen wurde die Reaktion von Protonen aus der Eigendissoziation des Wassers katalysiert. Der Zusatz von Natronlauge verminderte die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich.

Krammer [1998] untersuchte die Dehydratisierungskinetik von 1,4-Butadiol bei Temperaturen von 300 bis 400 °C und Drücken von 23 bis 35 MPa. Die Verweilzeiten lagen zwischen 15 und 160 Sekunden. Tetrahydrofuran wurde selektiv als einziges Produkt gebildet.

Im Druckbereich von 25 bis 35 MPa konnten bei 380 °C die höchsten Umsätze ermittelt werden. Bei 400 °C sank der Umsatz wieder, was mit einer Verringerung der Protonenkonzentration

zentration erklärt wurde. Die globale Geschwindigkeitskonstante zeigte in ihrer Druckabhängigkeit kein einheitliches Verhalten. Mit einer Druckerhöhung nahmen die Geschwindigkeitskonstanten bei 380 °C zu und bei 350 °C ab. Im unterkritischen Wasser war die Druckabhängigkeit vergleichsweise gering und das Aktivierungsvolumen lag in einem Bereich von 90 bis 141 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Im überkritischen Wasser konnten Werte zwischen -146 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (380 °C) bis -320 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (400 °C) bestimmt werden. Der Arrheniusplot zeigte einen linearen Verlauf und schloss eine Mechanismenüberlagerung aus. Die Aktivierungsenergien lagen zwischen 87 und 116 kJ/mol. Durch den Zusatz von Essigsäure konnten bei allen Temperaturen und Drücken höhere Umsätze erzielt werden. Im Gegensatz zur unkatalysierten Reaktion wurde der maximale Umsatz bei 400 °C erreicht. Die Ergebnisse sprachen für einen ionischen Reaktionsmechanismus.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Apparaturbeschreibung

Der zentrale Teil der kontinuierlichen Hochdruckapparatur besteht aus einem waagrecht liegenden mantelrohrbeheiztem Edelstahlrohrreaktor. Das Reaktionsrohr hat eine Länge von 1100 mm, einen Innendurchmesser von 4,78 mm und einen Außendurchmesser von 9/16“.

Die Ausgangssubstanzen (Wasser und Glycerinlösung) befinden sich in zwei auf Waagen stehenden 5l-Laborflaschen. Über einen 10 l-Zulauftrichter kann der Wasserfeedbehälter auch im Betriebszustand befüllt werden. Die Vorratsgefäße können über Glasfritten mit Stickstoff gespült und mit einem Überdruck von 2 bar belastet werden.

#### 4.1.1 Dosieren

Den Betriebsdruck erzeugen eine Membran- und eine HPLC-Pumpe: Das Wasser wird mit der Membranpumpe (Fa. LEWA) gefördert. Mit der HPLC-Pumpe (Fa. Bischoff) wird das in Wasser gelöste Glycerin gepumpt. Beide Pumpen fördern problemlos bis zu einem Maximaldruck von 450 bar. Die Feedbehälter stehen auf Waagen, um die Massenströme zu ermitteln.

#### 4.1.2 Heizen und Mischen

In der Apparatur gibt es drei Heizzonen. Das Reaktionsrohr und das Wasserzuleitungsrohr werden über einen Metallmantel beheizt. Vor dem Reaktionsrohr befindet sich ein beheizbarer Edelstahlmischkopf, in dem die beiden Stoffströme, der vorgeheizte Wasserstrom und der organische Strom zusammengeführt werden. Mit Hilfe der Mischkopfheizung kann bei endothermen Reaktionen das axiale Temperaturprofil des Rohres optimiert werden. Die Beheizung der drei Zonen erfolgt durch Widerstandsheizdrähte, die in die Metallblöcke eingelegt sind.

#### 4.1.3 Temperaturmessung

Auf der Rohroberfläche sind 7 Thermoelemente (Typ K) in Nuten fixiert, so dass ein guter Kontakt mit der Oberfläche hergestellt ist und gleichzeitig nur noch ein minimaler Wärmeübergang vom Heizmantel auf das Thermoelement erfolgen kann.

Am Ende des Reaktorrohres befindet sich eine weitere Temperaturmesstelle TI1, an der ein T-Stück ein Thermoelement direkt in das Medium einführt.

Bei jedem Versuch wird aus der Temperatur TI1 und der Temperatur TI2, die zwei Zentimeter davor auf dem Rohrreaktor gemessen wird, die Differenz gebildet. Die Differenz dieser Temperaturen wird als Korrektur zu jeder auf der Rohroberfläche gemessenen Temperatur addiert.

Abbildung (4.1.3-1) fasst die bei den Glycerinexperimenten gemessenen Temperaturprofile zusammen.

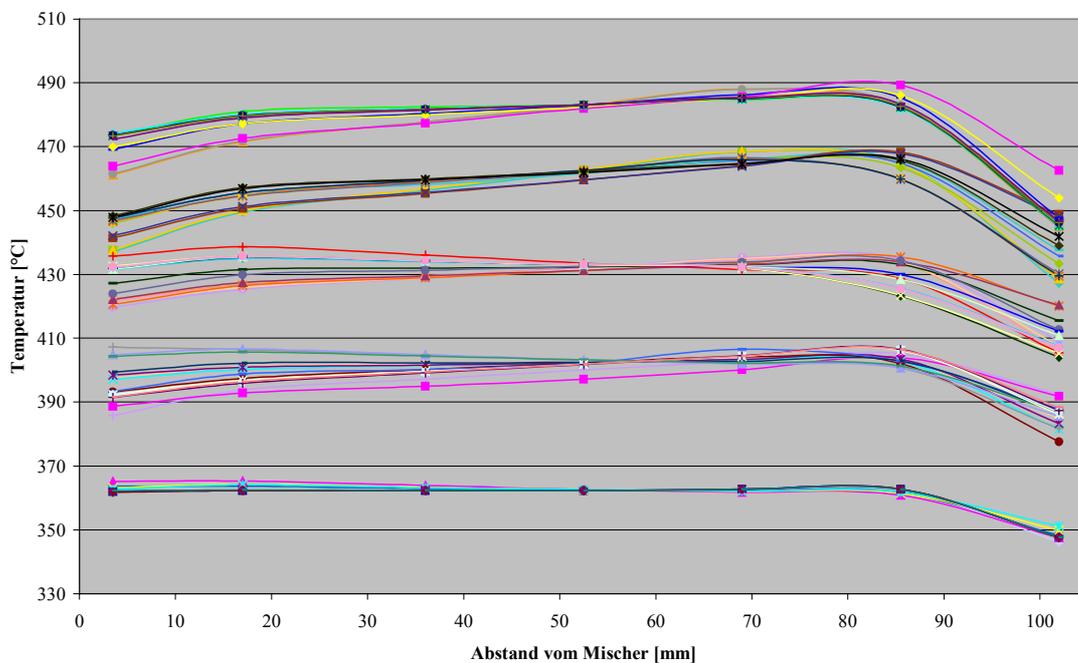


Abbildung 4.1.3-1: Auf der Reaktoroberfläche gemessenes Temperaturprofil

#### 4.1.4 Druckmessung

Der Betriebsdruck wird durch ein Druckhalteventil mit manueller Druckregulierung bis 450 bar gehalten und an einem Druckaufnehmer PI(0-3), der sich zwischen dem Kühler und einem Hochdruckfilter befindet, kontrolliert.

An den Druckaufnehmern PI(0-1) und PI(0-2) kann der an den beiden Feinregelventilen 1-V9 bzw. 2-V2 eingestellte Vordruck begutachtet werden.

### **4.1.5 Kühlung**

Hinter dem Druckhalteventil passiert das Gemisch zunächst ein luftgekühltes Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm. Anschließend erfolgt die eigentliche Abkühlung in einem wassergekühlten Rohr mit 0,9 mm Innendurchmesser. Durch die Verjüngung kann ein relativ geringes Totvolumen erzielt werden.

### **4.1.6 Phasentrennung und Probennahme**

Die Niederdruckseite besteht aus der Phasentrennung und der getrennten Flussmessung für die wässrige und die gasförmige Phase.

Für die Phasentrennung wird ein senkrecht stehendes zylindrisches Rohr mit ca. 30 cm Höhe und ca. 3 cm Innendurchmesser verwendet. Die Reaktionsprodukte gelangen durch ein 6-mm-Glasrohr, das von oben ca. 20 cm konzentrisch in das zylindrische Rohr eintaucht, in das Trenngefäß. Im oberen Bereich des Behälters befindet sich ein 6-mm-Glasrohr, über das der Gasabfluss erfolgen kann. Das Gasgemisch wird über eine Gasmaus zur Gasuhr geleitet, so dass jederzeit Gasproben analysiert werden können. Unten kann die flüssige Phase das Gefäß über ein verzweigtes Rohr verlassen.

Wird keine Probennahme durchgeführt, wird die Flüssigkeit über ein U-Rohr in einen 10-Liter-Behälter geleitet. Durch das U-Rohr und einen Teflonhahn kann der erforderliche Vordruck für die Phasentrennung erzeugt werden.

Zur Probennahme gelangt die Flüssigkeit über die andere Verzweigung durch einen Teflonhahn direkt zum Ausgang des Phasentrenngefäßes und wird in einen skalierten Tropftrichter aufgefangen. Die Flüssigkeit wird über einen definierten Zeitraum gesammelt. Anschließend wird das Volumen bestimmt und die Lösung analysiert.

### **4.1.7 Messen und Regeln apparativer Parameter**

Die Hochdruckapparatur ist mit einer computergestützten Messwerverfassung und Regelung ausgestattet. Als Interface dienen Datascanmodule vom Typ 7000 (Spectra, Leihenfelden-Echterdingen), die mit der Software Paragon 550 gesteuert werden. Die Software ermöglicht die Temperaturregelung der Heizungen. Außerdem können sowohl das axiale Temperaturpro-

fil entlang des Strömungsrohres als auch die Feed- und Gasströme in konstanten Zeitintervallen abgespeichert werden.

#### 4.1.8 Sicherheitseinrichtungen

Die beheizten Teile der Apparatur befinden sich unter einer 5 mm dicken Stahlhaube, welche mit einem pneumatischen Hubzylinder bewegt werden kann. Mit der Haube soll vermieden werden, dass plötzliche Leckagen zur Gefahr werden.

Die gläserne Probenahme ist in einem Abzug mit splitterfesten Scheiben untergebracht, weil starke Druckstöße diese zerstören könnten.

Zwei Berstscheiben, die einen Maximaldruck von 500 bar ermöglichen, schützen die Apparatur vor lokalen Überdrücken: Zwischen Kühler und Filter ist ein Berstschutz eingebaut, der bei einer Verstopfung des Filters für einen Druckausgleich sorgt. Ein weiterer Berstschutz befindet sich im Wasserzulauf vor dem Vorwärmer.

Werden definierte Druck- oder Temperaturwerte überschritten, schalten die Pumpen sowie die Rohrheizung automatisch ab.

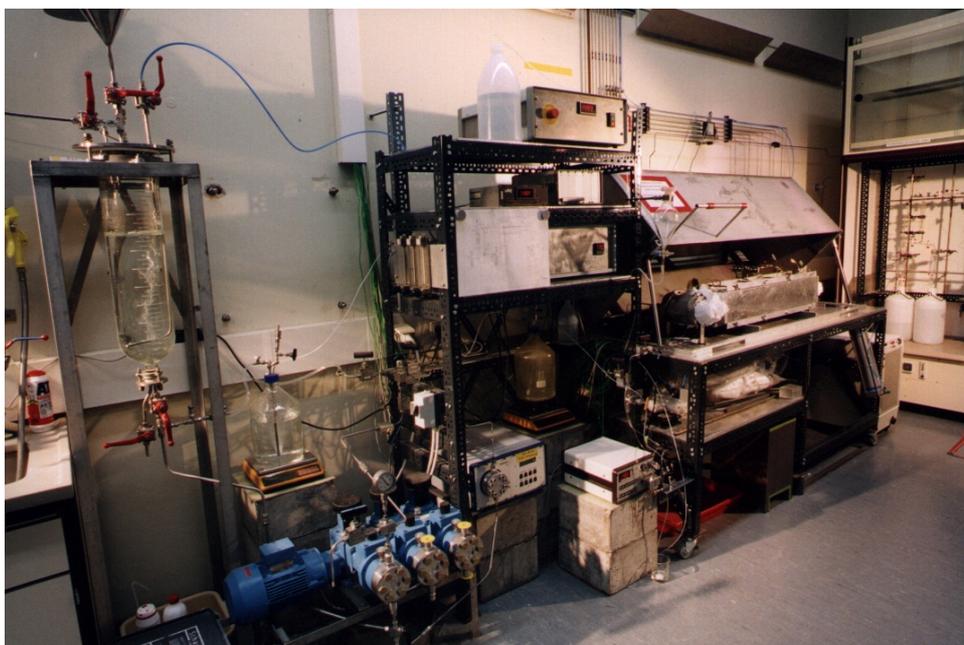


Abbildung 4.1.8-1: Gesamtansicht der Anlage

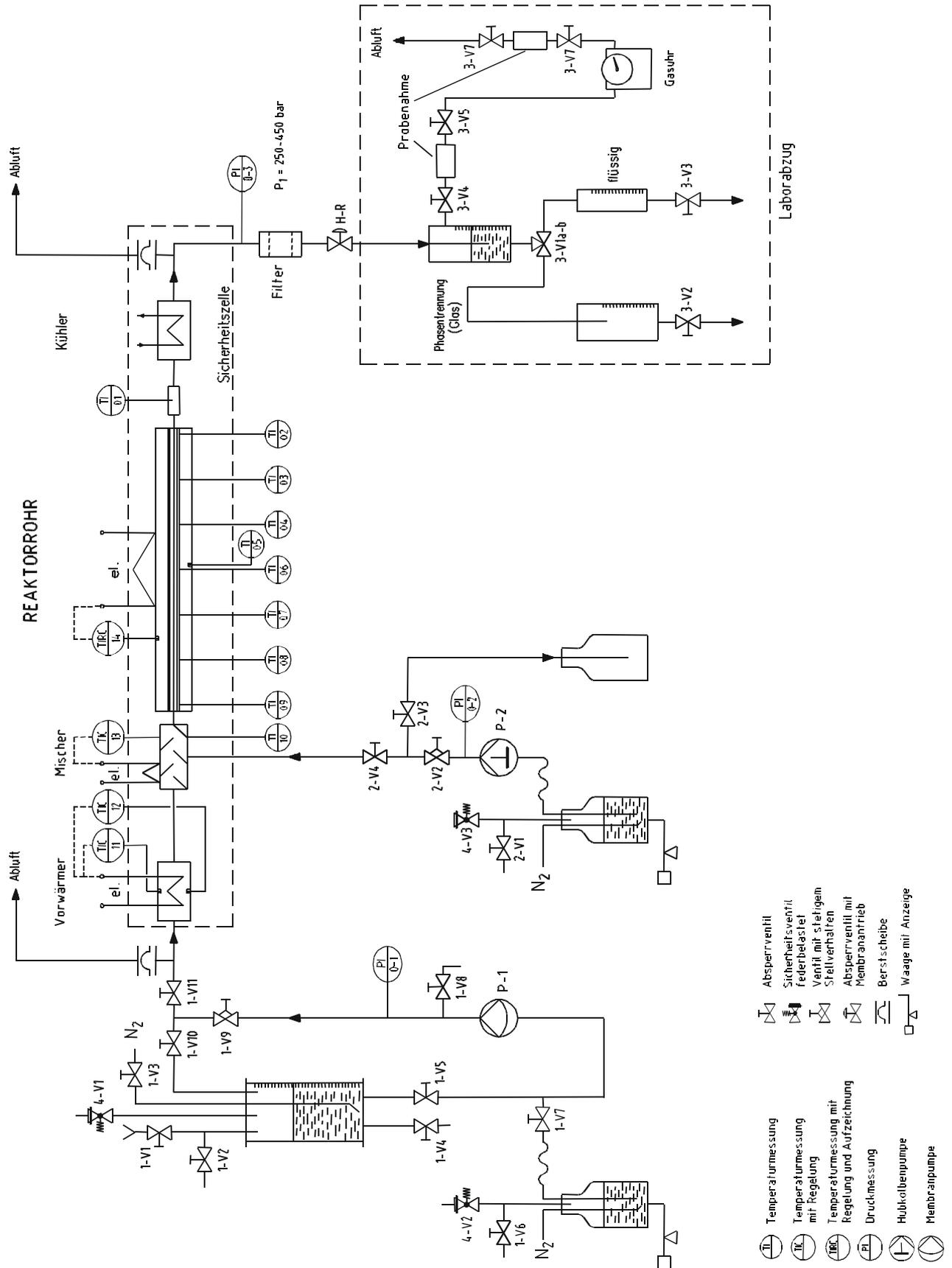


Abbildung 4.1.8-2: Schema der Anlage

## 4.2 Versuchsdurchführung

Für die Experimente wurde deionisiertes Wasser verwendet, so dass ein allmähliches Verstopfen des Reaktionsrohres durch Salzausfällungen nicht zu befürchten war. Um unerwünschte Nebenreaktionen mit gelöstem Luftsauerstoff zu vermeiden, mussten die Feeds bei einem Überdruck von 2 bar mit Stickstoff gespült werden. Durch die Entgasung gelang es, den Sauerstoffgehalt des Wassers und der Glycerinlösung auf Werte zwischen 0,3 - 0,45 mg Sauerstoff pro l Wasser (bzw. Glycerinlösung) zu reduzieren. Die Sauerstoffanalysen erfolgten mit einem Aquamerk®Sauerstofftest.

Bis zum Erreichen des gewünschten Temperatur- und Druckbereiches wurde nur Wasser mit der Membranpumpe gepumpt. Anschließend erfolgte die Einleitung des Glycerinstroms über die HPLC-Pumpe. Um bei allen Experimenten ein vergleichbares Mischungsverhalten zu gewährleisten, wurden alle Glycerinlösungen im Verhältnis 1:5 mit Wasser verdünnt.

Durch eine Feineinstellung der Mischkopfheizung konnten die Temperaturgradienten im Anfangsbereich des Reaktionsrohres teilweise kompensiert werden.

Die Software Paragon ermöglichte eine Kontrolle der Temperaturen, des Drucks und der Feed- bzw. Gasflüsse über definierbare Zeiträume.

Anzahl der Versuche	Temperaturbereich [°K]	Druck [bar]	$C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin})$	Verweilzeit [s]
9	690,5 - 696,1	450	131 - 286	43,3 - 132
11	721 - 726,3	450	131 - 199	32,2 - 121,8
12	741,4 - 747,6	450	131 - 503	32,2 - 113,3
9	659,7 - 667,5	450	131 - 503	49,6 - 103,2
9	622 - 628,8	450	131 - 334	49,2 - 118,7
5	659,4 - 666,8	350	199	49,4 - 165
7	697,1 - 701,4	350	152 - 286	55,5 - 103,3
4	667,6 - 669,9	250	199	18,1 - 113,4

Tabelle 4.2-1: Versuchsreihen

Zahlreiche Vorversuche, bei denen in konstanten Abständen Proben gezogen und analysiert wurden, zeigten, dass sich das System bereits nach 60 Minuten in einem stationären Zustand befand und eine repräsentative Probennahme erfolgen konnte. In einem zeitlichen Abstand von jeweils 40 Minuten wurden 2 weitere Proben gezogen und analysiert (siehe 4.3).

Im stationären Zustand waren die Druck- und Temperaturschwankungen nur noch sehr gering. Die maximalen Druckschwankungen lagen in einem Intervall von  $\pm 5$  bar und die Temperaturen auf der Reaktoroberfläche änderten sich in einem Bereich von  $\pm 2$  °K.

## **4.3 Analytik**

### **4.3.1 Analyse der wässrigen Phase**

#### **4.3.1.1 Headspacegaschromatographie**

Für die Trennung und Quantifizierung von Methanol, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Acrolein, Aceton, Allylalkohol und Ethanol wurde die GC-FID eingesetzt. Mit Hilfe der GC-MS konnten außerdem 2-Methyl-5-Hydroxy-1,3-Dioxan und 5-Hydroxy-1,3-Dioxan identifiziert werden. Die Injektion der Proben erfolgte über ein Headspaceverfahren, da eine direkte Probenaufgabe zu einer deutlichen Abkühlung des Injektors und somit zu einer unvollständigen Verdampfung geführt hätte.

Der Begriff der Headspaceanalytik entstand Anfang der 60er Jahre zur analytischen Charakterisierung von Aromastoffen im Kopfraum (Headspace) von Konservendosen [Buttery 1961, Mackay 1961, Bassetts 1962, Teranishi 1962]. Es handelt sich hierbei um die Analyse gasförmiger Proben, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit einer kondensierten Phase befinden. Die Verknüpfung des Verfahrens mit der Gaschromatographie führte in den letzten Jahrzehnten zu einer Vielzahl von Anwendungen in der Analytik [Hachenberg 1991]. Bei der statischen Headspace-Gaschromatographie (HSGC) befinden sich die zu untersuchenden Substanzen in einem abgeschlossenen statischen System, aus dem die Probe nach ausreichender Equilibrierung entnommen wird [Hachenberg 1991].

Bei der „klassischen“ GC, das heißt der Direktinjektion von flüssigen Proben, ist die Peakfläche  $A_{\text{klass}}$  dem Molenbruch  $x_i$  einer Komponente  $i$  proportional:

$$A_{\text{klass}} = C_i \cdot x_i \quad \text{Gleichung 4.3.1-1}$$

$C_i$  *Response-Faktor*

Der Responsefaktor hängt von den Apperaturbedingungen ab.

Bei der Headspace-Chromatographie erhält man eine Peakfläche, die zu dem Partialdruck  $p_i$  proportional ist:

$$A_{\text{HS}} = C_i \cdot p_i \quad \text{Gleichung 4.3.1-2}$$

$p_i$  *Partialdampfdruck*

Ist im unteren Konzentrationsbereich der Komponenten  $i$  das Henry'sche Gesetz erfüllt und der Partialdruck  $p_i$  dem Dampfdruck der reinen Komponente  $p_i^0$  proportional, können die Molenbrüche der betreffenden Substanzen berechnet werden.

$$p_i = x_i \cdot f_i \cdot p_i^0 \quad \text{Gleichung 4.3.1-3}$$

$p_i^0$  *Dampfdruck der reinen Komponente  $i$*   
 $f_i$  *Aktivitätskoeffizient von  $i$  in der Probenmatrix*

Die Kombination von Gleichung (4.3.1-2) und (4.3.1-3) führt dann zu folgendem Ausdruck:

$$x_i = \frac{A_{\text{HS}}}{C_1 \cdot f_i \cdot p_i^0} = \frac{A_{\text{HS}}}{C_2} \quad \text{Gleichung 4.3.1-4}$$

$C_2$  ist ein weiterer Kalibrierungsfaktor, in dem sowohl der Aktivierungskoeffizient als auch apparativ bedingte Parameter enthalten sind. In der analytischen Praxis ist es also zweitrangig, diese Größen zu kennen, da sie bei der Eichung als Eichfaktor erfasst werden.

Der Einfluss von Ionen gelöster Salze auf die Aktivität gelöster Stoffe in wässrigen Lösungen wird als Salzeffekt bezeichnet und ist auf besonders starke intermolekulare elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen. Besonders bei wässrigen Proben bietet sich der Aus-salzeffekt an, um den Anteil der leichter flüchtigen Komponenten im Gasraum zu erhöhen [Hachenberg 1991]. Um von diesem Effekt zu profitieren, wurden jeweils 5 ml der Probe mit 3 g Natriumsulfat in 10 ml Headspacegefäße (Supelco) gefüllt und mit einem Septumdeckel (Supelco) dicht verschlossen.

#### **Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS):**

Zum Nachweis der Reaktionsprodukte wurde die Kopplung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie verwendet und die verschiedenen Stoffe auf Grund ihrer Massen und Fragmentierungsmuster identifiziert. Bei dem verwendeten GC/MS-System handelte es sich um ein Gerät von Hewlett Packard (Detektor: MSD 5970, GC: HP 5890). Die Proben-thermostatisierung bei 70 °C und die Injektion mussten manuell durchgeführt werden.

#### **Gaschromatographie/Flammenionisationsdetektion (GC/FID):**

Zur Quantifizierung wurde ein Gaschromatograph der Fa. Carlo Erba (Modell GC 6000 Vega Series 2) mit Headspaceautosampler verwendet. Um eine reproduzierbare Probenaufgabe zu gewährleisten, wurden alle Proben 20 Minuten bei 70 °C thermostatisiert und anschließend mit einer beheizten Spritze (80 °C) aufgegeben.

Die Injektion der Probe erfolgte stets splitlos, das injizierte Probenvolumen betrug 500 µl. Als Trennsäulen dienten Supel-Q-Plot Säulen (30 m\*0,32 ID Max.Temp 250 °C). Diese enthalten ein poröses Divinylbenzolpolymer, das Alkohole, Ketone, Aldehyde und viele andere polare Verbindungen sehr effektiv auftrennt.

Die Anfangstemperatur betrug 70 °C und wurde 3 Minuten gehalten. Anschließend erfolgte mit einer Heizrate von 8 °C/min eine Aufheizung bis auf 180 °C und mit einer weiteren Temperaturerhöhung von 12 °C/min eine Aufheizung bis zur Endtemperatur von 200 °C. Diese Endtemperatur wurde zum Austreiben von Verunreinigungen über einen Zeitraum von 5 Minuten beibehalten.

**Analysenbedingungen des GC- FID:**

- 70 °C; 3 min → 8 °C/min Rampe → 180 °C → 12 °C/min → 200 °C; 5 min
- Spritztemperatur 80 °C
- Inkubationstemperatur 70 °C
- Helium-Durchfluss ca. 1 ml/min
- Split 10 ml/min
- Septumspülung 5 ml/min
- Injektortemperatur 260 °C
- Detektortemperatur 310 °C
- Injektionsvolumen 500 µl

**Analysenbedingungen des GC-MS:**

- 70 °C; 3 min → 8 °C/min Rampe → 180 °C → 12 °C/min → 200 °C; 5 min
- Injektortemperatur: 260 °C
- Transferleitungstemperatur 310 °C
- Inkubationstemperatur 70 °C
- Helium-Durchfluss ca. 1 ml/min
- Split 10 ml/min
- Septumspülung 5 ml/min
- Injektortemperatur 260 °C
- Injektionsvolumen 500 µl

**4.3.1.2 UV-VIS-Spektroskopie**

Die Formaldehydkonzentrationen wurden an einem Laborphotometer CADAS 100 der Fa. Dr.Lange mit Hilfe des Küvettentests LCK 325 ermittelt. Hierbei konnte ausgenutzt werden, dass Formaldehyd in wässriger Lösung mit Ammoniumionen und Acetylaceton zu einem gelben Farbstoff reagiert. Die mit dem Reagenz versetzten Lösungen wurden 10 Minuten bei 40 °C temperiert und anschließend 60 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Messungen erfolgten bei einer Wellenlänge von 412 nm, wobei der Messbereich zwischen 0,5 und 10 mg/l lag. Nach Herstellerangaben konnten Störungen durch andere Aldehyde aufgrund einer hohen Selektivität des Verfahrens ausgeschlossen werden.

**4.3.1.3 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)**

Zur Glycerinanalytik wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie herangezogen. Da die zu untersuchenden Proben in einer wässrigen Matrix vorlagen, musste die sogenannte reversed-phase-Chromatographie durchgeführt werden [Meyer 1990].

Hierzu wurde ein apolares Trägermaterial als stationäre Phase, ein polarer Eluent als mobile Phase verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem UV-VIS-Detektor bei 210 nm und einem RI-Detektor. Die Detektion im RI war deutlich empfindlicher.

**Geräte:**

Entgaser: ERC 3315

Autosampler: Alcott 708 Fa. Bischoff

HPLC Pumpe 2250 Fa. Bischoff

Vor- und Trennsäule: Aminex TMHPX-87H, Fa. Biorad

UV-VIS Detektor L-4250 Fa. Merck/Hitachi

RI-Detektor L-7490

Hyper Auswertungssoftware

**Messparameter:**

- Eluent 4mmol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Fluss 0,65 ml/min
- Druck ca. 12 Mpa
- UV 210 nm

Für die Headspacechromatographie muss ein Fehler von ca. 10 % angenommen werden. Bei der UV-VIS-Spektroskopie liegt der Fehler dagegen unter 2 %. Mit der HPLC konnte eine nur sehr schlechte Reproduzierbarkeit erzielt werden, so dass ein Fehler bis zu (50 %) wahrscheinlich erscheint. Die für die Auswertung erforderlichen Glycerinkonzentrationen wurden deshalb aus der Gesamtkohlenstoffbilanz berechnet.

### 4.3.2 Analyse der Gasphase

Die Gasproben wurden aus einer Gasmaus hinter der Phasentrennung (Kap. 5.1.6) entnommen und in einen Gaschromatographen des Typs HP 5880A injiziert. Durch eine Säulenschaltung konnten alle Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff in einem Schritt quantifiziert werden. Im Chromatographen befanden sich eine Poropak-Q-Säule (Porung: 100 – 200 mesh, Länge: 4,0 m) und eine Molsiebsäule 5 Å (Porung: 60 – 80 mesh, ID: 2,5 mm, Länge: 4,0 m). Die Molsiebsäule war nach der Poropak-Q-Säule in Reihe geschaltet. Nach der Isolation der Molsiebsäule wurden die Kohlenwasserstoffe ab C<sub>2</sub> und das Kohlendioxid direkt zum Detektionsbereich geleitet. Als Trägergas diente Helium. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Die Anfangstemperatur von 80 °C wurde 20 Minuten gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 20 °C pro Minute bis zum Erreichen der Endtemperatur von 160 °C gesteigert und diese 10 Minuten beibehalten.

Während einer Analyse mussten zwei Isolationsperioden der Molsiebsäule durchlaufen werden: Die erste Isolation erfolgte nach 2,2 Minuten und wurde nach 9,2 Minuten wieder aufgehoben. Nach 19,7 Minuten bis zum Analysenende folgte die zweite Isolationsperiode.

#### **Analysenbedingungen des GC-WLD-FID:**

- 80 °C; 20 min → 20 °C/min Rampe → 160 °C; 10 min
- Heliumfluss ca. 22,8ml/min
- Split 1:10
- Injektortemperatur 150 °C
- Detektoren 250 °C
- Injektionsvolumen 250 µl

Für die im FID sichtbaren Gase (alle Kohlenwasserstoffe) liegt der Fehler bei ca 2 %. Die mit dem WLD detektierten Gase sind mit einem etwas höheren Fehler von ca. 1 % behaftet, da für die Eichkurven ein linearer Verlauf angenommen wurde. Der Wasserstoffwert hat den höchsten Fehler von 20 bis 30 %. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmeleitfähigkeitsdifferenz zwischen Wasserstoff und Helium im Vergleich zu allen anderen mit dem WLD detektierten Gasen am geringsten ist. Außerdem war eine Integration der negativen Peaks erst nach einer Peakumpolung möglich, die größere Peaks zusätzlich verzerrte.

Die mit der Gasuhr gemessenen Volumenströme haben nach Herstellerangaben einen Fehler von ca. 0,5 % und mussten nach folgender Gleichung auf die Normbedingungen [Dobrinski 1988] korrigiert werden:

$$\dot{V}_{\text{NormGas}}^{\text{aus}} = \dot{V}_{\text{Gas}}^{\text{aus}} \cdot (T_{\text{Norm}} / T_{\text{Mess}}) \cdot (p_{\text{Mess}} / p_{\text{Norm}}) \quad \text{Gleichung 4.3.2-1}$$

Daraus ergibt sich ein weiterer Fehler von ca. 0,5 %. Aus den ermittelten Gasvolumenprozenten und dem mit der Gasuhr gemessenen Volumenstrom konnten die gasförmigen Stoffmengenströme berechnet werden.

## 4.4 Bestimmung der Basisgrößen

### 4.4.1 Mittlere Temperatur und Verweilzeit

Zur Berechnung der mittleren Verweilzeit, die eine Funktion der Dichte  $\rho(T,p)$  und des Volumenstroms ist, wurde die gemittelte Reaktionstemperatur  $\bar{T}$  mit der folgenden Gleichung abgeschätzt.

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=TI2}^{TI9} T_i}{7} + T_{TI1} - T_{TI2} \quad \text{Gleichung 4.4.1-1}$$

*TI1* Temperaturmesstelle direkt im Medium

*TI2* Temperaturmesstelle 1 cm vor *TI1* auf der Rohroberfläche

Der erste Term mittelt die auf der Rohroberfläche gemessenen Temperaturen, die Differenz  $TI1-TI2$  entspricht der Temperaturkorrektur.

Für die Dichte  $\rho(T,p)$  des Volumenstroms im Reaktor wurde als Näherung die Dichte von reinem Wasser  $\rho_{H_2O}$  verwendet. Diese kann mit Hilfe des Programms [ASME Steam Tables] ermittelt werden. Mit einem effektiven Reaktorvolumen  $V_R$  von 20 ml ergibt sich die mittlere Verweilzeit  $\tau$  nach folgender Gleichung:

$$t(\bar{T}, p) = \frac{V_R \cdot r_{H_2O}(T, p)}{\dot{V}_{gesamt}^{ein} \cdot r_{Norm}} \quad \text{Gleichung 4.4.1-2}$$

### 4.4.2 Umsätze

Die Umsätze wurden zunächst aus den Anfangs- und Endkonzentrationen des Glycerins berechnet:

$$U_{Glycerin} = 1 - \frac{\dot{C}_{Glycerin}^{aus}}{\dot{C}_{Glycerin}^{ein}} \quad \text{Gleichung 4.4.2-1}$$

Es zeigte sich jedoch, dass die Glycerinkonzentrationen in den Produktmischungen durch die HPLC-Analytik nur sehr schlecht wiedergegeben werden und mit einem relativen Fehler von 15 – 20 % behaftet sind. Da keine alternative Analysenmethode zur Verfügung stand, mussten die abreagierten Glycerinmengen aus dem Kohlenstoffstrom der Produkte berechnet werden.

$$U_{\text{Glycerin}} = \frac{\sum_i \dot{C}_{\text{Produkt } i}^{\text{aus}}}{\dot{C}_{\text{Glycerin}}^{\text{ein}}} \quad \text{Gleichung 4.4.2-2}$$

$\dot{C}$  Kohlenstoffströme der Kohlenstoffprodukte und des Glycerineintrags

Tabelle (4.4-1) fasst die Bereiche der Reaktionsparameter und der Umsätze zusammen. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Experimente befindet sich im Anhang (8.4).

Anzahl der Versuche	Temperaturbereich [°K]	Druck [bar]	C <sub>0</sub> (Wasser) / C <sub>0</sub> (Glycerin)	Verweilzeit [s]	Umsatz %
9	690,5 - 696,1	450	131 - 286	43,3 - 132	1,9 - 17,9
11	721 - 726,3	450	131 - 199	32,2 - 121,8	3,6 - 22,3
12	741,4 - 747,6	450	131 - 503	32,2 - 113,3	8,1 - 31,4
9	659,7 - 667,5	450	131 - 503	49,6 - 103,2	1,6 - 5,1
9	622 - 628,8	450	131 - 334	49,2 - 118,7	1,6 - 6,4
5	659,4 - 666,8	350	199	49,4 - 165	1,5 - 5,7
7	697,1 - 701,4	350	152 - 286	55,5 - 103,3	10,4 - 18,3
4	667,6 - 669,9	250	199	18,1 - 113,4	0,4 - 4,8

Tabelle 4.4-1: Versuchsreihen

In den Abbildungen (4.4.2-1) und (4.4.2-2) sind die ermittelten Umsätze für vergleichbare Verweilzeiten (97-105 s) gegen den Druck bzw. die Temperatur aufgetragen.

Bei 665 K konnte der Umsatz durch eine Druckerhöhung von 350 auf 450 bar geringfügig von 3,4 auf 3,9 % gesteigert werden. Im Vergleich dazu war der Druckeinfluss bei 698 K deutlich stärker ausgeprägt und aus einer analogen Druckerhöhung resultierte ein Umsatzrückgang von 17,7 auf 11,8 %.

Im überkritischen Bereich nahm der Umsatz mit der Temperatur zu. Bei 450 bar bewirkte eine Temperaturerhöhung von 665 auf 741 K eine Umsatzsteigerung von 3,9 auf 18,8 %. Mit einer Temperaturerniedrigung auf eine subkritische Temperatur von 622 K war ebenfalls eine geringfügige Umsatzzunahme verbunden und der Umsatz konnte auf 4,9 % erhöht werden.

Im Überkritischen zeigten die Umsätze bei 350 bar eine stärkere Temperaturabhängigkeit als bei 450 bar.

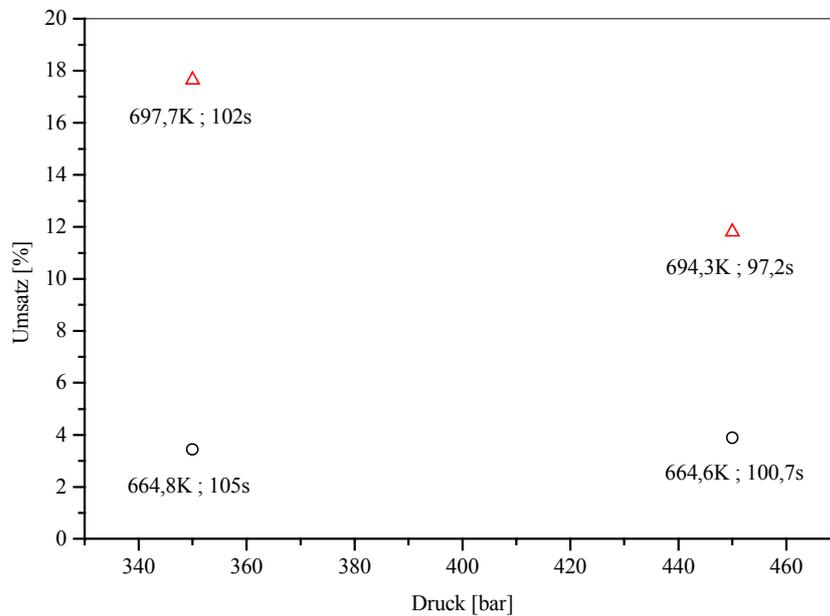


Abbildung 4.4.2-1: Umsatz als Funktion des Drucks bei zwei verschiedenen Temperaturen;  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin}) = 198,8$

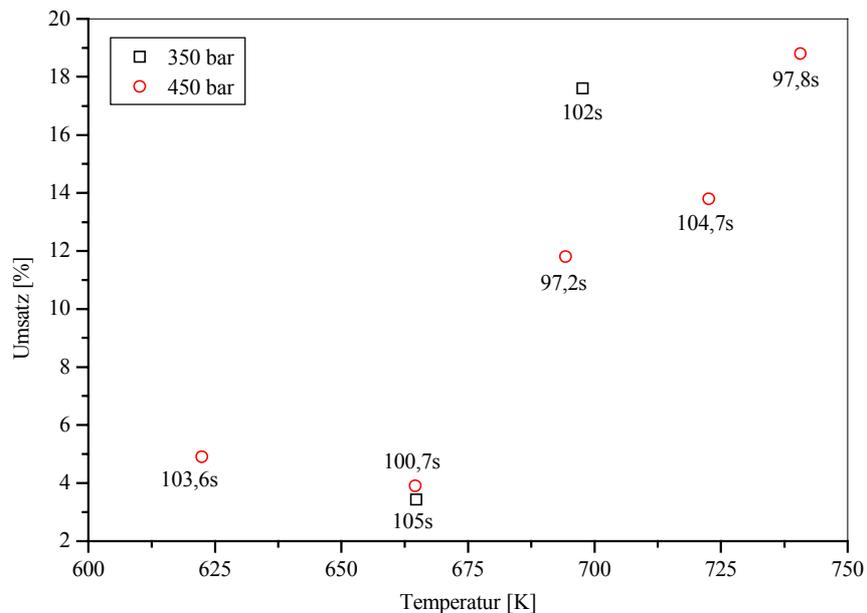


Abbildung 4.4.2-2: Umsatz als Funktion der Temperatur bei 350 und 450 bar;  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin}) = 198,8$

### 4.4.3 Reynoldszahl

Das Strömungsverhalten im Reaktionsrohr kann durch die Berechnung der Reynoldszahl abgeschätzt werden [Fitzer 1989].

$$\text{Re} = \frac{u \cdot d \cdot \rho}{\eta} \quad \text{Gleichung 4.4.3-1}$$

$u$  Strömungsgeschwindigkeit

$d$  Rohrlinnendurchmesser

$\eta$  dynamische Viskosität

$\rho$  Dichte

Abbildung (4.4.3-1) zeigt die Geschwindigkeitsprofile im Rohr für verschiedene Strömungsbedingungen:

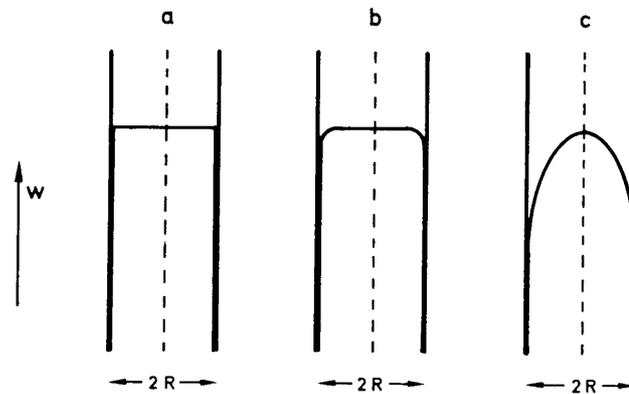


Abbildung 4.4.3-1: Geschwindigkeitsprofile von Stoffströmen in geraden Rohren [Fitzer 1989] a) Pfropfenströmung, b) Turbulente Strömung, c) Laminare Strömung

Durch die kritische Reynoldszahl wird der Übergang von der laminaren Strömung zum laminar-turbulenten Übergangsbereich charakterisiert. Für gerade Rohre liegt der kritische Wert bei 2300 [Fitzer 1989].

Aus den experimentellen Massenströmen und Dichten ergaben sich Reynoldszahlen zwischen 279 und 1800, so dass von einem laminaren Strömungsverhalten auszugehen war. Nach dem Diffusionsmodell sind diffusionsartige axiale Vermischungen dafür verantwortlich, dass das effektive Geschwindigkeitsprofil in einem Bereich zwischen der idealen Pfropfen- und Laminarströmung liegt. Durch die vereinfachende Annahme einer idealen, isothermen Pfropfenströmung (plug-flow) entsteht für geringe Umsätze (< 30 %) in den Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien ein Fehler von maximal 10 % [Ramayya 1989].

#### 4.4.4 Produktverteilung

In den folgenden Abbildungen sind die prozentualen Molanteile der flüssigen und gasförmigen Hauptprodukte als Funktion der Temperatur oder des Druckes aufgetragen:

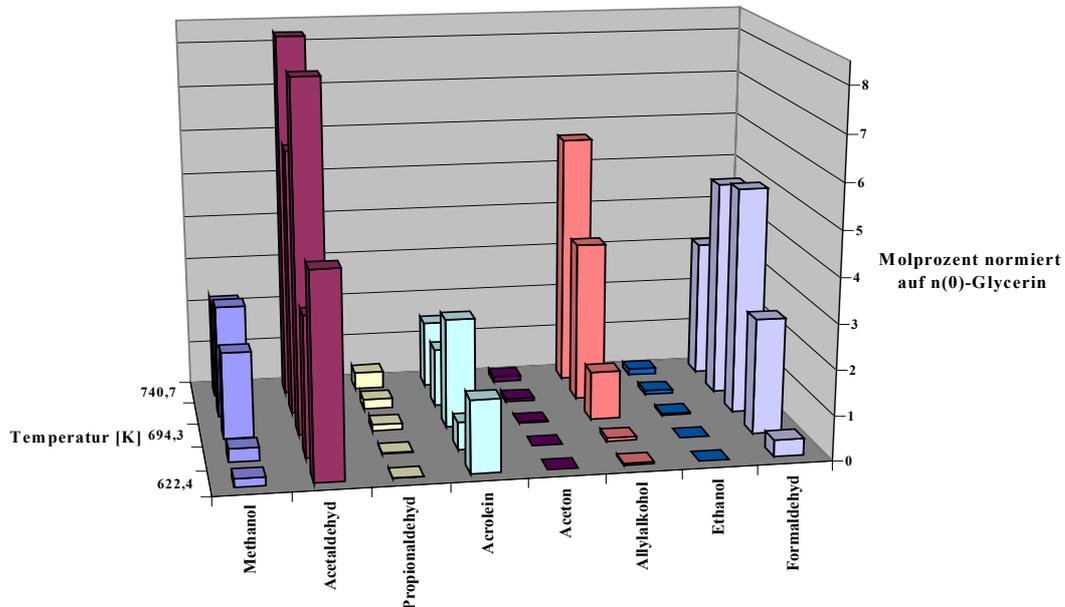


Abbildung 4.4.4-1: Produktbilanz der flüssigen Produkte bei 622,4 K (103,6 s; 450 bar), 664,6 K (100,7 s; 450 bar), 694,3 K (97,2 s; 450 bar), 722,6 K (104,7 s; 450 bar), 740,7 K (97,8 s; 450 bar);  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin})=199$

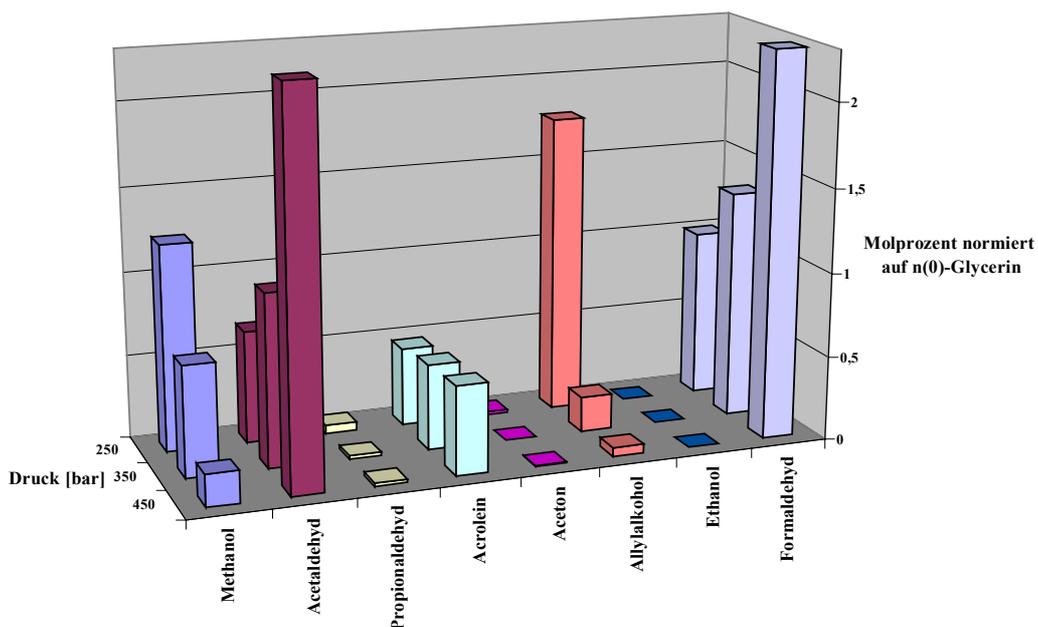


Abbildung 4.4.4-2: Produktbilanz der flüssigen Produkte bei 250 bar (83,7 s; 671 K), 350 bar (83,7 s; 665,9 K) und 450 bar (87,8 s; 665,2 K);  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin})=199$

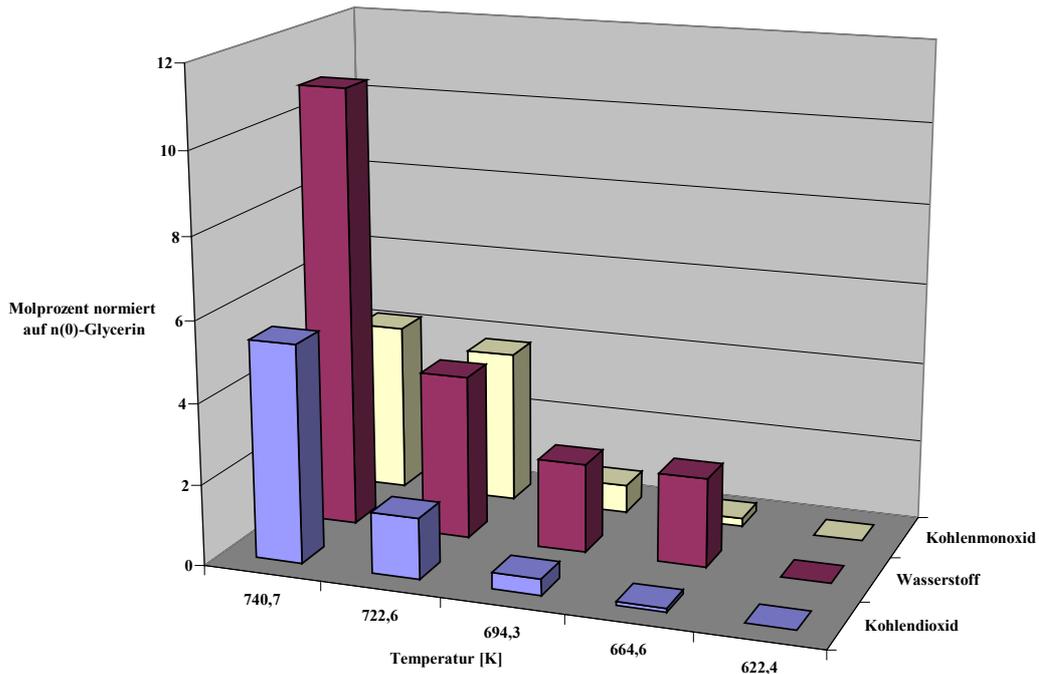


Abbildung 4.4.4-3: Produktbilanz der gasförmigen Hauptprodukte bei 622,4 K (130,6 s; 450 bar), 664,6 K (100,7 s; 450 bar), 664,6 K (100,7 s; 450 bar), 694,3 K (97,2 s; 450 bar); 722,6 K (104,7 s; 450 bar); 740,7 K (97,8s; 450 bar);  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin})=199$

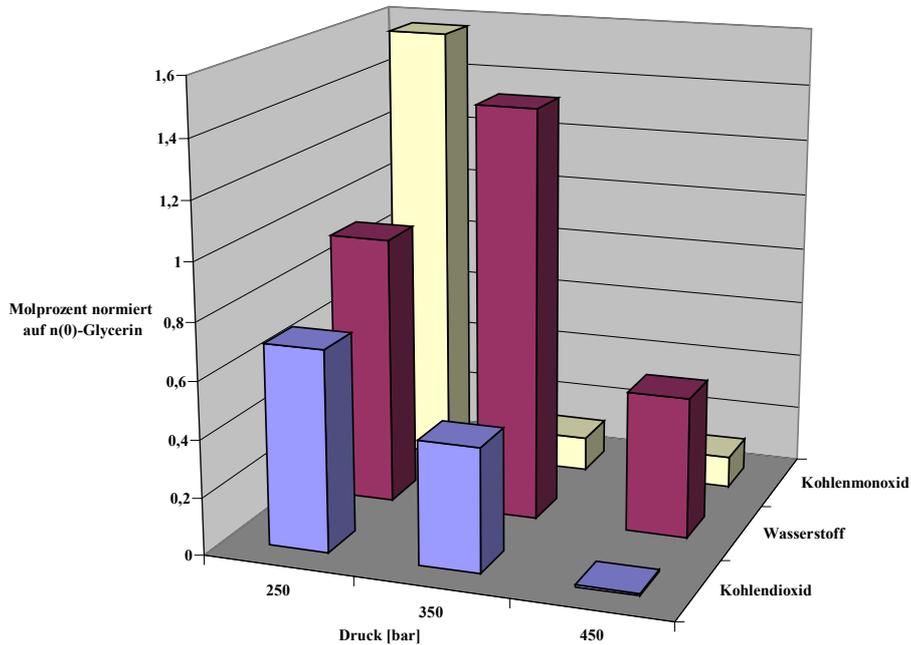


Abbildung 4.4.4-4: Produktbilanz der gasförmigen Hauptprodukte bei 250 bar (83,7 s, 671 K), 350 bar (83,7 s, 665,9 K) und 450 bar (87,8 s, 665,2 K);  $C_0(\text{Wasser}) / C_0(\text{Glycerin})=199$

Da die Anzahl der Reaktionsprodukte von den gewählten Reaktionsparametern abhängt, wurden die prozentualen Molanteile auf den konstanten Faktor der Anfangsglycerinmolzahl  $n_0(\text{Glycerin})$  bezogen. Die dargestellten Produktbilanzen als Funktion der Temperatur resultieren aus Experimenten bei 450 bar in einem engen Verweilzeitbereich von 97,8 bis 103,6 Sekunden und einem Wasser/Glycerin-Verhältnis von 199.

Im subkritischen Temperaturbereich bei 622,4 K war die Anzahl der Produkte am geringsten und der maximale molare Anteil konnte für das Acetaldehyd (4,5 %) ermittelt werden. Als zweithäufigstes Produkt entstand das Acrolein (1,6 %). Mit deutlich geringeren Molanteilen wurden Formaldehyd (0,4 %) und Methanol (0,2 %) gebildet. Gasförmige Reaktionsprodukte entstanden bei diesen Reaktionsbedingungen dagegen keine. Das enge Produktspektrum, die hohe Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 17$ ) und das hohe Ionenprodukt ( $K_w = 10^{-11,2} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) rechtfertigten die Annahme eines ionischen Reaktionsmechanismus.

Höhere Reaktionstemperaturen begünstigten die Bildung von Formaldehyd, Allylalkohol und Methanol. Außerdem konnten Propionaldehyd-, Aceton-, und Ethanolspuren nachgewiesen werden.

Die Methanol-, die Acrolein- und die Formaldehydmolenbrüche durchliefen bei einer Temperaturerhöhung von 622,4 auf 740,7 K einen Maximalwert. Die maximalen molaren Acrolein- und Formaldehydanteile (2,5 %, 5,1 %) entstanden bei 694,3 K, während der höchste molare Methanolanteil (2,5 %) bei 722,6 K zu beobachten war. Für Acetaldehyd, Allylalkohol, Propionaldehyd, Ethanol und Aceton wurden die höchsten molaren Anteile (8,3 %; 5,7 %; 0,4 %; 0,1%; 0,1 %) dagegen bei 740,7 K ermittelt.

Auch eine Temperaturniedrigung von 664,6 K (überkritisch) auf 622,4 K (subkritisch) bewirkte eine deutliche Steigerung der Acetaldehyd- und Acroleinmolenbrüche: Der molare Acetaldehydanteil stieg von 3,1 % auf 4,5 %, während der molare Acroleinanteil von 0,6 % auf 1,6 % zunahm.

Im Temperaturbereich von 694,3 K bis 740,7 K war eine deutliche Steigerung der gasförmigen Reaktionsprodukte zu beobachten. Als Hauptbestandteile der Gasphase konnten Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff identifiziert werden. Die molaren Kohlendioxid- und Wasserstoffanteile zeigten einen exponentiellen Anstieg. Bei 740,7 K lag der Wasserstoffanteil (10,9 %) sogar über dem Wert des Acetaldehyds (8,3 %).

Die Produktbilanzen als Funktion des Druckes sind für die Experimente in einem Temperaturintervall von 665,2 - 671 K, bei Verweilzeiten von 83,7 - 87,8 s und einem Wasser/Glycerin-Verhältnis von 199 dargestellt.

Mit einer Drucksteigerung von 250 auf 450 bar konnte eine starke Zunahme der Acetaldehyd- und der Formaldehydanteile (von 0,7 % auf 2,6 % bzw. von 1 % auf 2,4 %) beobachtet werden. Gleichzeitig sanken die Methanol- und Allylkoholwerte (von 1,2 % auf 0,2 % bzw. von 1,8 % auf 0,1 %). Die gebildeten Acrolein-, Propionaldehyd- und Acetonmengen zeigten dagegen eine nur sehr geringe Druckabhängigkeit.

Der Gesamtanteil an gasförmigen Reaktionsprodukten wurde durch eine Druckerhöhung reduziert. Während die Kohlenmonoxid- und die Kohlendioxidmengen mit einer Drucksteigerung abnahmen, durchlief die Wasserstoffbildung bei 350 bar ein Maximum.

Da die gasförmigen Produktanteile ausschließlich auf Radikalreaktionen zurückzuführen sind, bestätigte sich die Vermutung, dass mit abnehmender Wasserdichte das Reaktionsverhalten immer stärker durch radikalische Reaktionspfade bestimmt wird. Einen weiteren Hinweis lieferte auch die Aufweitung des flüssigen Produktspektrums.

## 5 Modellierung des chemischen Reaktionssystems

### 5.1 Das Modellierungsprogramm

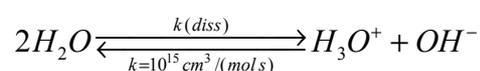
Die Modellrechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket Chemkin II [Kee 1989] auf einer IBM-Workstation durchgeführt. Das Fortran-Programm ist für die Simulation fließender Reaktionssysteme entwickelt worden und ermöglicht die Berechnung kinetischer und thermodynamischer Größen für einen definierten Gasmehanismus. Gleichzeitig kann abgeschätzt werden, inwieweit das Modell auf die Veränderung einer beliebigen Geschwindigkeitskonstanten reagiert (Sensitivitätsanalyse). Durch den modularen Aufbau ist der die Chemie beschreibende Teil des Programmpakets von den Simulationsmodulen getrennt und dem Programmierer ein großer Entwicklungsspielraum gegeben. Die wichtigsten Programmblöcke, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

#### 5.1.1 Reaktionsgleichungen und Arrheniusparameter: `Reac_sys.dat`

In der Datei `Reac_sys.dat` befinden sich außer der Autoprotolyse alle auf das Produktspektrum abgestimmten Reaktionen und die entsprechenden Arrheniusparameter (Präexponentieller Faktor, Temperaturexponent und Aktivierungsenergie). Für die Bezeichnung der Moleküle oder Ionen sind maximal 10 Zeichen zu verwenden. Außerdem ist zu beachten, dass am Anfang keine Zahl steht. In den ersten Zeilen der Datei werden alle Elemente und symbolischen Beschreibungen aufgelistet.

#### 5.1.2 Einschub (`Einschub.f`)

Das Unterprogramm `Einschub.f` enthält die symbolische Formulierung der Autoprotolyse und berechnet deren Geschwindigkeitskonstante  $k(\text{diss})$  aus der Eigendissoziationskonstante  $K_w$  (`Kw25.dat`, `Kw35.dat`, `Kw45.dat`) und der Wasserkonzentration. Die erforderlichen Druck-, Temperatur- und Wasserkonzentrationswerte sind im `einschub.inp`-Editor eingetragen.



Die Berechnung erfolgt durch Einsetzen der Eigendissoziationskonstante  $K_w$  in die Gleichgewichtsbeziehung, wobei eine Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstante von  $10^{15} \text{ cm}^3/(\text{mol s})$  angenommen wird.

$$k(\text{diss}) = \frac{10^{15} \text{ cm}^3 / (\text{mol s}) \cdot K_w}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad \text{Gleichung 5.1.2-1}$$

Die symbolische Reaktionsgleichung und die Geschwindigkeitskonstanten der Autoprotolyse werden in die Datei **Reac\_sys.dat** eingeschoben, wobei die Datei **chem.inp** (Anhang 8.5.1) entsteht.

### 5.1.3 Thermodynamische Datenbank (therm.dat)

Die thermodynamischen Daten der Einzelsubstanzen werden in einer vereinfachten Form des NASA chemical equilibrium codes [Gordon 1971] eingegeben und beschreiben die Enthalpie (H), die Entropie (S) und die spezifische Wärmekapazität ( $c_p$ ) als eine Funktion der Temperatur. Die NASA-Fits sind Polynomkoeffizienten, die durch lineare Regression aus den JANAF-Tabellen resultieren [Chase 1985].

$$\begin{aligned} \Delta H_{f_i}(T) &= \int_{0K}^T C_{p_i} dT + \Delta H_{f_i}(0K) \\ &= RT \left( a_1 + a_2 \cdot \frac{T}{2} + a_3 \cdot \frac{T^2}{2} + a_4 \cdot \frac{T^3}{2} + a_5 \cdot \frac{T^4}{2} + \frac{a_6}{T} \right) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 5.1.3-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{f_i}(T) &= \int_{298K}^T \frac{C_{p_i} dT}{T} + \Delta S_{f_i}(298K) \\ &= R \left( a_1 \ln(T) + a_2 T + a_3 \frac{T^2}{2} + a_4 \frac{T^3}{2} + a_5 \frac{T^4}{2} + a_7 \right) \end{aligned} \quad \text{Gleichung 5.1.3-2}$$

*Gleichungen (5.1.3-1, 5.1.3-2): Polynome der Enthalpie, Entropie und der spezifischen Wärmekapazität*

Sie werden für zwei Temperaturbereiche, in der Regel unter und über 1000 K, angegeben. Die typische Tabellierung ist im Folgenden exemplarisch für das Formaldehydmolekül dargestellt.

CH2O	121286C	1H	2O	1	G	0300.00	5000.00	1500.00	1
0.02995606E+02	0.06681321E-01	-0.02628954E-04	0.04737153E-08	-0.03212517E-12	2				
-0.15320369E+05	0.06912572E+02	0.16527311E+01	0.12631439E-01	-0.01888168E-03	3				
0.02050031E-06	-0.08413237E-10	-0.55794283E+05	0.13784820E+02		4				

*Tabelle 5.1-1: Tabellierung der NASA-Fits in der thermodynamischen Datenbank.*

Die Tabelle enthält den Namen des Moleküls (CH<sub>2</sub>O), eine Datumsangabe (121286), die Summenformel (C<sub>1</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und die Temperaturen, bei denen die polynomialen Fits mit den thermodynamischen Daten korrelieren. 300 K entspricht der niedrigen, 5000 K der hohen Temperatur. Oft wird zusätzlich eine für die Pyrolyse charakteristische Temperatur (1500 K) angegeben. Zur Beschreibung der thermodynamischen Größen in beiden Temperaturbereichen werden insgesamt 14 Polynomkoeffizienten von a<sub>1</sub> bis a<sub>7</sub> berücksichtigt wobei die ersten 7 Werte den hohen Temperaturbereich charakterisieren.

Das Hilfsprogramm **bnasa.f** ermöglicht die Berechnung und Tabellierung der NASA-Fits einer beliebigen Substanz aus der Standardbildungsenthalpie, der Standardbildungsentropie und einem spezifischen Wärmewert bei hohen Temperaturen. Mit diesem vereinfachten Verfahren werden ausschließlich die Koeffizienten a<sub>8</sub>, a<sub>13</sub> und a<sub>14</sub> ermittelt.

#### 5.1.4 Chemischer Interpreter (ckinterp.f)

In den chemischen Interpreter wird die symbolische Beschreibung des Reaktionsmechanismus aus der Datei **chem.inp** eingelesen und mit den thermodynamischen Eigenschaften der Substanzen verknüpft. Es wird eine binäre Datei **chem.bin** erstellt, die alle Informationen über die am Reaktionsgeschehen beteiligten Elemente, Substanzen und Reaktionen enthält.

Der Hauptvorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die einzelnen Differentialgleichungen nicht eingegeben werden müssen, was bei großen Mechanismen äußerst fehleranfällig und umständlich wäre. Die chemische Interpreterausgabe **chem.out** dient zur Überprüfung der Stöchiometrie und besteht aus einer Auflistung der Elemente, der Substanzen und des Reaktionsmechanismus. Durch eine Stöchiometrieüberprüfung jeder Elementarreaktion können Schreibfehler im Reaktionsmechanismus erkannt werden.

### 5.1.5 Rohrreaktorsimulation (pfr.f)

In den **pfr.inp**-Editor werden die Anfangskonzentrationen der beteiligten Spezies, die Temperatur, die Dichte, der zu integrierende Zeitbereich (Verweilzeit), sowie die zeitlichen Ausgabeintervalle der zu berechnenden Molenbrüche eingegeben. Die Angaben der Strömungsgeschwindigkeit und der geforderten Rechengenauigkeit erfolgt direkt im Simulationsmodul **pfr.f**.

Das vom chemischen Interpreter erstellte binäre File **chem.bin** und die im **pfr.inp**-Editor gespeicherten Anfangsbedingungen werden in das Simulationsmodul **pfr.f** eingelesen.

Die Modellrechnungen erfolgen unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens bei isothermen und isobaren Reaktionsbedingungen sowie konstanter Strömungsgeschwindigkeit (Pfpfenströmung). Um bei der Simulation von Reaktionen in sub- und überkritischem Wasser die Dichte richtig wiederzugeben, wird der Simulationsdruck aus den aktuellen Dichte- und Temperaturwerten (über das ideale Gasgesetz) berechnet.

Während die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen aus der modifizierten Arrheniusgleichung resultieren, werden die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen  $k_{\text{rück},i}$  aus den Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  und den Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen  $k_{\text{hin},i}$  ermittelt.

$$k_{\text{rück},i} = \frac{k_{\text{hin},i}}{K_{c,i}} \quad \text{Gleichung 5.1.5-1}$$

Es besteht folgender Zusammenhang und die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen ergeben sich aus den thermodynamischen Daten der Einzelsubstanzen.

$$K_{c,i} = K_{p,i} \cdot \left( \frac{p_{\text{atm}}}{RT} \right)^{-\sum_{k=1}^K u_{k,i}} \quad \text{Gleichung 5.1.5-2}$$

$$K_{p,i} = \exp \left( \frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \quad \text{Gleichung 5.1.5-3}$$

$u_{k,i}$  stöchiometrischer Koeffizient der Substanz  $k$  der  $i$ -ten Reaktion

$K_{c,i}$  Gleichgewichtskonstante der Konzentrationen der  $i$ -ten Reaktion

$K_{p,i}$  Gleichgewichtskonstante der Partialdrücke der  $i$ -ten Reaktion

Der Solvercode wird als DASAC (Differential Algebraic Sensitivity Analysis Code) [Caracotsios 1985] bezeichnet und ist eine Erweiterung des Solvers DASSL (Differential Algebraic System SoLver) [Petzold 1982]. Der DASSL Code basiert wie alle anderen modernen Codes (z. B. VODE) auf einem Mehrschrittverfahren. Bei der Verwendung der Gearschen Rückwärtsdifferenzen BDF (Backward Differentiation Formulas) können sowohl die Ordnung (1 bis 5) der Formeln als auch die Schrittweiten variiert werden. Im Bereich schneller Konzentrationsänderungen wird die Schrittweite  $\Delta t$  sehr klein gewählt, um der geforderten Rechengenauigkeit gerecht zu werden (siehe 2.4.1).

Die Ausgabedatei **pfr.aus** (Anhang 7.7) fasst die Ergebnisse der Modellrechnung zusammen. Neben dem zeitlichen Verlauf der Molenbrüche und des Umsatzes werden die Substanzbildungs-, Zerfallsgeschwindigkeiten und die daraus resultierenden effektiven Bildungsgeschwindigkeiten [mol/cm<sup>3</sup>s] angegeben. Außerdem erhält man die Reaktionsgeschwindigkeiten (Flüsse) [mol/cm<sup>3</sup>s] der Hin- und Rückreaktionen und die entsprechenden Nettoreaktionsgeschwindigkeiten  $r_{i,netto}$  (Nettoflüsse).

$$r_{i,netto} = |r_{i,hin} - r_{i,rück}| \quad \text{Gleichung 5.1.5-4}$$

$r_{i,hin}$  Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion der  $i$ -ten Reaktion  
 $r_{i,rück}$  Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion der  $i$ -ten Reaktion

Abbildung (5.1.5-1) fasst die Verknüpfungen der besprochenen Programmblöcke zusammen.

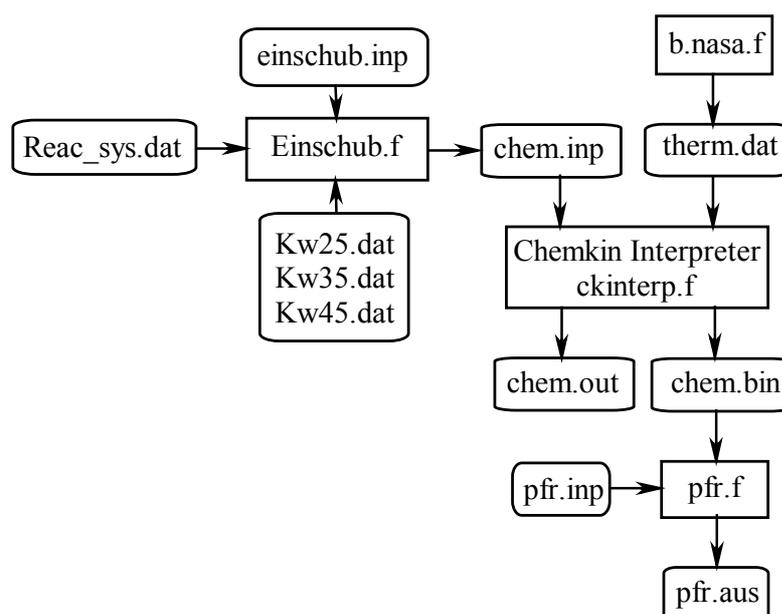


Abbildung 5.1.5-1: Vereinfachte Programmstruktur der Rohrreaktorsimulation

### 5.1.6 Sensitivitätsanalysen

Das Sensitivitätsanalysenprogramm **senkin.f** greift auf die binäre Datei **chem.bin** und den Editor **senk.inp** zu. In den Editor werden die Anfangskonzentrationen der beteiligten Spezies, die Temperatur, der Simulationsdruck, der zu integrierende Zeitbereich (Verweilzeit) sowie die zeitlichen Ausgabeintervalle eingegeben. Der Simulationsdruck ist mit dem idealen Gasgesetz aus der aktuellen Dichte und Temperatur des Reaktionsmediums zu ermitteln.

Das Programm **senkin.f** berechnet den zeitlichen Verlauf der Massenbrüche  $Y$  und die Sensitivitäten. Der Solvercode DASAC ermöglicht, dass sowohl das nicht lineare als auch das lineare Differentialgleichungssystem mit demselben Solver lösbar sind. Die Ergebnisse werden in einer binären Datei (**save.bin**) gespeichert und in das Programm **sensitiv.f**, das die Sensitivitätskoeffizientenmatrix des chemischen Reaktionssystems tabelliert, eingelesen.

Die Ausgabedatei **sens.ori** (Anhang 7.8) enthält neben der Sensitivitätskoeffizientenmatrix die Massenbrüche der einzelnen Substanzen. In der folgenden Abbildung (5.1.6-1) ist die vereinfachte Struktur des Sensitivitätsanalysenprogramms zusammengefasst.

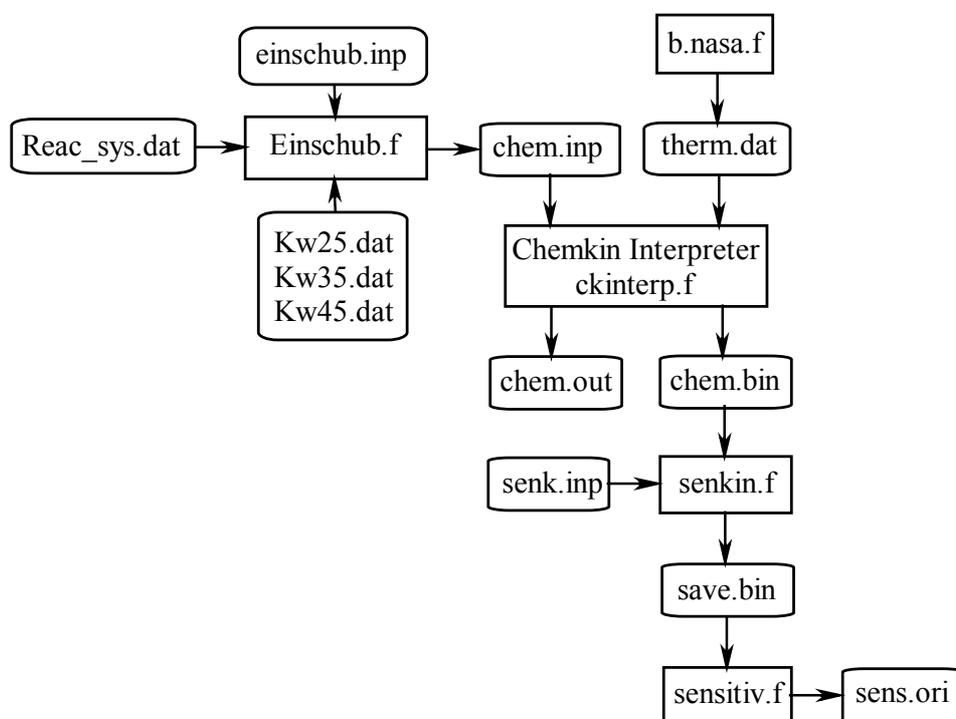


Abbildung 5.1.6-1: Vereinfachte Programmstruktur für Sensitivitätsanalysen

## 5.2 Kinetische Modellierung

### 5.2.1 Ionische und radikalische Reaktionen

Um das Reaktionsverhalten von Glycerin in sub- und überkritischem Wasser zu modellieren mussten zunächst offensichtliche, auf das Produktspektrum abgestimmte, ionische und radikalische Reaktionsschritte formuliert werden. Da bislang noch kein vergleichbares Modell entwickelt wurde, basierte die Chemie zahlreicher Reaktionen (insbesondere der Ionenreaktionen) auf reinen Annahmen. Auf Grund der geringen experimentellen Umsätze konnten Zersetzungen der stabilen Reaktionsprodukte nahezu vernachlässigt werden.

Die Radikalreaktionen orientierten sich an den klassischen Pyrolysereaktionstypen und gliederten sich wie folgt: Initiierungsreaktionen, Isomerisierungen,  $\beta$ -Spaltungen, Metathese-reaktionen, Dehydratisierungen, Radikaladditionen, Radikalsubstitutionen und Radikalrekombinationen (Tabelle (5.2-2)).

Bei den Ionenreaktionen erfolgte die Gliederung anhand unterschiedlicher Mechanismen. Zur Abspaltung der primären und sekundären Hydroxylgruppe wurden bimolekulare und monomolekulare Eliminierungsschritte (E2- und E1-Mechanismus) formuliert. Außerdem wurden Aldolkondensationen und Acetalisierungen berücksichtigt. Die Steuerung der Protonen- und Hydroxylionenkonzentrationen erfolgte über die Eigendissoziation des Wassers (Tabelle (5.2-3)).

### 5.2.2 Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen

Für alle Hinreaktionen (die Autoprotolyse ausgenommen) waren die entsprechenden Arrheniusparameter (präexponentieller Faktor, Aktivierungsenergie, Temperaturexponent) anzugeben: Da für Reaktionen in heißem Hochdruckwasser immer noch ein erheblicher Mangel an kinetischen Parametern besteht, konnten nur wenige Werte aus bereits bestehenden Hochdruckmodellen bezogen werden [Brock 1995, Ederer 1997]. Die meisten Parameter wurden entweder aus Messungen der Gasphasenkinetik ([NIST]-Datenbank) übernommen oder rein spekulativ ermittelt. Während für die Radikalreaktionen zumindest teilweise vergleichbare Werte zur Verfügung standen, basierten die Parameter aller Ionenreaktionen auf Annahmen.

### 5.2.3 Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen

Zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktionen mussten die Enthalpien, Entropien und spezifischen Wärmekapazitäten der einzelnen Substanzen nach der Inkrementmethode von [Benson 1976] abgeschätzt werden.

Nach diesem Verfahren ergaben sich die thermodynamischen Daten, unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens, additiv aus Bindungs- und Gruppeninkrementen. Die Bensonabschätzungen versagten, wenn ein radikalisches Zentrum einer elektronenziehenden Gruppe benachbart war. Ionen konnten generell nicht abgeschätzt werden.

Analogiebeziehungen (Substitution unbekannter durch bekannte Inkremente) ermöglichten teilweise auch die Abschätzungen problematischer Radikale. War es dagegen nicht möglich für eine Substanz aussagekräftigen thermodynamische Daten zu ermitteln, wurden die entsprechenden Rückreaktionen als Hinreaktionen formuliert.

### 5.2.4 Modelloptimierung

Ein auf einzelnen Reaktionsschritten basierendes Modell kann die experimentellen Ergebnisse nur dann gut wiedergeben, wenn es alle entscheidenden (sensitiven) Reaktionen mit den korrekten kinetischen Parametern berücksichtigt. Im Rahmen der Modelloptimierung war es deshalb erforderlich, alle Schlüsselreaktionen zu finden und die Arrheniusparameter an die Hochdruckverhältnisse anzupassen. Als Optimierungsgrundlage dienten die Versuchsreihen bei 450 bar in einem Temperaturbereich von 622 - 748 K (Tabelle (4.4-1)).

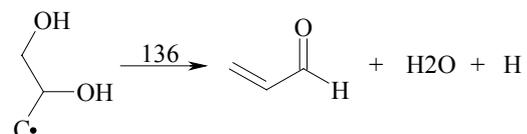
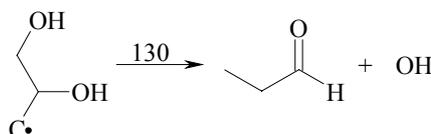
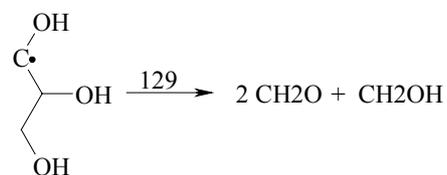
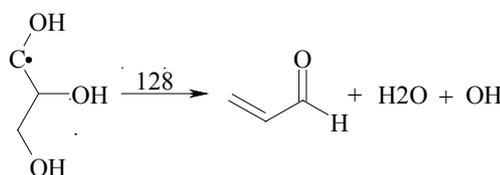
Die berechneten Molenbrüche der wichtigsten Produkte (Methanol, Acetaldehyd, Acrolein, Propionaldehyd, Allylalkohol, Formaldehyd, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) wurden mit den experimentellen Werten gegen den Glycerinumsatz aufgetragen. Eine Berücksichtigung der Wasserstoffwerte erfolgte aufgrund des hohen analytischen Fehlers von 20 - 30 % nicht. Außerdem wurden die berechneten und experimentellen Umsätze in einem Umsatz-Verweilzeit-Diagramm dargestellt. Um einen besseren Vergleich der Molenbrüche zu ermöglichen, bezogen sich diese auf die Anfangsmolzahl des Glycerins  $n_0(\text{Glycerin})$ . Die experimentellen Umsätze resultierten aus der Kohlenstoffbilanz (vergl. Kap 4.4.2).

Sowohl die Erstellung der Diagramme als auch die Auswertung der Modellierungsergebnisse (pfr. aus) erfolgte mit dem Softwarepaket SAS (Statistical Analysis System). Mit Hilfe des Auswertungsprogramms konnten für alle Substanzen die Bildungs- und Zerfallsreaktionen aufgelistet und nach den Beträgen der Reaktionsgeschwindigkeiten (Flüsse) sortiert werden. Das Verfahren ermöglichte ein schnelles Erkennen der Hauptreaktionen und vereinfachte die Auswertung erheblich.

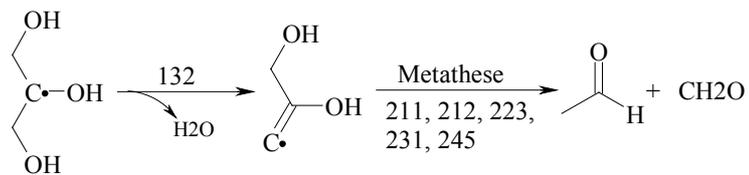
Die modellierten und experimentellen Molenbruch-Umsatzkurven wurden schrittweise aufeinander abgestimmt: Nach jeder Modellrechnung waren anhand der ermittelten Hauptreaktionen gezielte Arrheniusparameteranpassungen vorzunehmen. Um festzustellen, inwieweit die Variation einzelner Arrheniusparameter die Nettoreaktionsgeschwindigkeiten anderer Reaktionen beeinflusst, lieferten die Sensitivitätsanalysen (siehe 2.4.3) eine zusätzliche Optimierungshilfe. Besonders große Abweichungen zwischen den modellierten und experimentellen Kurvenverläufen erforderten die Erweiterung der Reaktionsmöglichkeiten.

Aus den ersten Modellansätzen resultierten viel zu geringe Produktkonzentrationen und das Reaktionsnetzwerk bestand überwiegend aus Gleichgewichten. Als Konsequenz wurden in beiden Teilmechanismen konzertierte Reaktionsschritte berücksichtigt, die direktere Reaktionswege eröffneten und die Anzahl der zu optimierenden Reaktionen erheblich reduzierten.

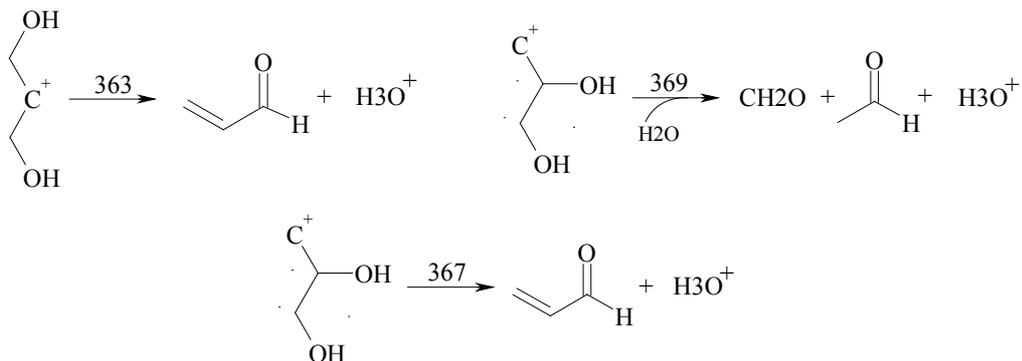
- Die Radikalreaktionen 128, 129, 130 und 136 sollten eine direktere Acrolein-, Propionaldehyd- und Formaldehydbildung ermöglichen. Für die direkte Propionaldehydbildung (Gleichung 130) musste eine Umlagerung (intramolekulare H-Verschiebung) angenommen werden.



- Die Metathesereaktionen 211, 212, 223, 231 und 245 sollten zur Steigerung der Acetaldehyd- und Formaldehydkonzentrationen beitragen. Das Ausgangsradikal (1,2-Propendiol-C-Radikal) dieser Metathesen wurde über eine direkte Wasserabspaltung (Gleichung 132) gebildet.



- Um sowohl die Acrolein als auch die Acetaldehydkonzentrationen durch Ionenreaktionen zu erhöhen, wurden die Gleichungen 363, 367 und 369 formuliert und auch primäre Carbeniumionen als Zwischenstufen betrachtet.



Eine weitere geringfügige Steigerung der Produktkonzentrationen ermöglichte die Berücksichtigung approximativer Wasserstoffbrückenwechselwirkungen. Das Abschätzungsprinzip der Enthalpiekorrekturen ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Methanol	-10 kJ/mol	+ 2 kJ/mol für jedes weitere C-Atom
Aceton	-8 kJ/mol	+ 2 kJ/mol für jedes weitere C-Atom
Formaldehyd	-6 kJ/mol	+ 2 kJ/mol für jedes weitere C-Atom

Tabelle 5.2-1: Wasserstoffbrückenkorrektur

Lieferte die Modellrechnung für eine Substanz viel zu hohe Konzentrationswerte, mussten weitere Zerfallsreaktionen formuliert werden. Durch eine Erweiterung der Metathesereaktionen (Gleichungen 213-222, 224-230, 232-244, 246-248) wurden zahlreiche Zwischenprodukte in Reaktionsprodukte überführt. Außerdem eröffnete sich eine Möglichkeit, überschüssige Formaldehyd- und Acetaldehydmengen oxidativ abzubauen. Da weder Ameisensäure noch Essigsäure analytisch nachweisbar waren, konnten ausschließlich die Oxidationsreaktionen zu Kohlenmonoxid (Gleichung 249 und 250) berücksichtigt werden.

Die Umsätze wurden anhand der Umsatz-Verweilzeit-Diagramme angepasst. Für den radikalischen Teilmechanismus (744 K, 450 bar) erfolgte die Anpassung über die Arrheniusparameter der Initiierungsreaktionen (Gleichung 3, 5, 7, 9 und 11). Die optimierten Aktivierungsenergien lagen in einem Bereich von 283 bis 290 kJ/mol und die entsprechenden präexponentiellen Faktoren zwischen  $E+12$  und  $E+13$  s<sup>-1</sup>. Die Umsätze des reinen Ionenmechanismus (625 K, 450 bar) wurden über die Arrheniusparameter der Glycerinprotonierungen eingestellt (Gleichung 343 und 349). Bei Aktivierungsenergien von 60 kJ/mol ergaben sich präexponentielle Faktoren von  $1,5E+10$  und  $5E+09$  cm<sup>3</sup>/(mol s).

In den beiden folgenden Tabellen sind die Reaktionstypen und die Größenordnungen der entsprechenden optimierten Arrheniusparameter zusammengefasst.

Reaktionstyp	Gleichung	$\log_{10}(A)$	$E_A$ [kJ/mol]
Initiierung	$M \Rightarrow R + R'$	12 - 16	283 - 375
Isomerisierung	$R \Rightarrow R'$	10 - 11	60
( $\beta$ -)Spaltung	$R \Rightarrow R' + M$	7 - 15	100 - 293
Metathese	$R' + M \Rightarrow M + R$	12 - 14	40 - 50
Dehydratisierungen	$M \Rightarrow M' + H_2O$	15	250
Radikaladdition	$R + M \Rightarrow R'$	11 - 14	0 - 63
Radikalsubstitution	$R' + M' \Rightarrow R + M$	10 - 14	3,6 - 82
Radikalrekombination	$R' + R \Rightarrow M$	12 - 15	0 - 2,5

*Tabelle 5.2-2: Radikalreaktionen der Glycerinzerersetzung mit den Intervallen der optimierten Arrheniusparameter*

*M, M': stabile Moleküle*

*R, R': freie Radikale*

*Präexponentieller Faktor A in 1/s bzw. cm<sup>3</sup>/(mol s)*

*Aktivierungsenergie E<sub>A</sub> in kJ/mol*

Reaktionstyp	Gleichung	$\log_{10}(A)$	$E_A$ [kJ/mol]
Autoprotolyse	$2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	aus $K_w$ berechnet	0
Rückreaktion der Autoprotolyse	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	15	0
Protonierung	$\text{M} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	9 - 13	50 - 60
Rückreaktion der Protonierung	$\text{MH}^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{M} + \text{H}_3\text{O}^+$	9 - 10	60
Deprotonierung durch $\text{OH}^-$	$\text{MH}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O}$	13	40
$\text{H}_3\text{O}^+$ -Abspaltung	$\text{MOH}_2^+ \Rightarrow \text{Olefin} + \text{H}_3\text{O}^+$	7 - 13	40 - 70
$\text{H}_3\text{O}^+$ -Anlagerung	$\text{Olefin} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{MOH}_2^+$	10	50 - 60
Dehydratisierung	$\text{MOH}_2^+ \Rightarrow \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O}$	10	60
Hydratisierung	$\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{MOH}_2^+$	10	60
Keto-Enol-Tautomerisierung	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	13	60
Acetalisierung	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} + 2 \text{R}'\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{R}-\text{C}(\text{OR}')_2-\text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$	13 - 15	60
Rückreaktion der Acetalisierung	$\text{R}-\text{C}(\text{OR}')_2-\text{R} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} + 2 \text{R}'\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$	14	160
Aldolkondensation	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{OH}^- \Rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	13	40
Rückreaktion der Aldolkondensation	$\text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \Rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{OH}^-$	14	140

Tabelle 5.2-3: Ionenreaktionen des Glycerinabbaus mit den Intervallen der optimierten Arrheniusparameter;

$R, R'$ : Alkylreste,

$\text{MH}^+$ : Protoniertes Molekül,

$\text{MOH}_2^+$ : Molekül mit protonierter Hydroxylgruppe

#### 5.2.4.1 Molenbruch–Umsatz- und Umsatz-Zeit-Diagramme

Aus den Modellrechnungen für 621 K und 450 bar resultierten Formaldehydkonzentrationen, die deutlich über den experimentellen Werten lagen (Abbildung 7.9-7). Dieser große Unterschied zwischen den experimentellen und modellierten Konzentrationen ist wahrscheinlich auf einen Fehler in der Formaldehydanalytik zurückzuführen, da bei allen anderen Reaktionsbedingungen die experimentellen C2/C1-Produkteverhältnisse erheblich niedriger ausfielen. Außerdem war es nicht möglich die geringen Methanol, Propionaldehyd und Allylalkoholkonzentrationen (Abbildung 7.9-2, 7.9-5, 7.9-6) wiederzugeben, da keine plausiblen ionischen Bildungsreaktionen existieren.

Eine akzeptable Übereinstimmung mit den Experimenten konnte dagegen für die Konzentrationen der beiden Hauptprodukte Acetaldehyd und Acrolein (Abbildung 7.9-3 und 7.9-4) erzielt werden.

Mit zunehmender Temperatur wurden die Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Konzentrationswerten immer geringer: Ab einer Temperatur von 724 K lieferten die Modellrechnungen auch für die Propionaldehyd- (Abbildung 7.9-31) und Allylalkoholkonzentrationen (Abbildung 7.9-32) vernünftige Werte.

Für geringere Drücke, 250 bar und 350 bar (Abbildung 7.9-45 - 7.9-71), zeigten die Modellrechnungen eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung mit den Experimenten: Bei 250 bar und 669 K bzw. 350 bar und 699 K lagen die experimentellen Umsätze deutlich über den modellierten Werten (Abbildung 7.9-63, Abbildung 7.9-54) und lieferten somit einen Hinweis, dass die Reaktionen mit einer Druckreduzierung schneller werden.

Die überproportionale Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Druck kann mit dem Lösungsmittelkäfig erklärt werden: Ist die kinetische Energie der Lösungsmittelmoleküle geringer als das Anziehungspotential zwischen dem Lösungsmittel und dem Gelösten, ist mit einer Dichtezunahme die Bildung von Lösungsmittelclustern verbunden. Gleichzeitig wird der Energieübergang auf die gelöste Substanz verschlechtert und der aktivierte Komplex durch den Lösungsmittelkäfig deaktiviert [Kajimoto 1999]. Mit zunehmender Dichte wird der Einfluss des Lösungsmittelkäfigs auf Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen immer stärker [Ederer 1999] und es erfolgt ein Übergang von der kinetischen Kontrolle zur diffusionskontrollierten Reaktion [Troe 1986].

In Abbildung (4.4.2-2) sind die experimentellen Umsätze als Funktion der Temperatur bei 350 und 450 bar aufgetragen. Auch hier zeigte sich, dass bei einem geringeren Druck von 350 bar ein höherer Umsatz erzielt wird als bei 450 bar und die Radikalreaktionen mit zunehmendem Druck immer stärker durch Diffusionseffekte kontrolliert werden.

### 5.2.5 Chemische Reaktionspfade und elementare Flüsse

Nach der Optimierung bestand das Reaktionssystem (Reac\_sys.dat) aus 340 radikalischen und 43 ionischen Reaktionen. Anhand der Fluss- und Sensitivitätsanalysen konnten 36 radikalische und 12 ionische Schlüsselreaktionen bestimmt werden.

Die Hauptreaktionspfade und die entsprechenden prozentualen Nettoflüsse sind in den Abbildungen (5.2.5-1) und (5.2.5-4) dargestellt. Ist mehr als ein Reaktand an einer Reaktion beteiligt, laufen zwei Pfeile zusammen. Pfeilgabelungen kennzeichnen die Bildung mehrerer Substanzen. In der Mitte der Pfeile stehen die Positionen im Reaktionssystem. Die Prozentangabe, die sich am Anfang eines Pfeiles befindet, entspricht dem prozentualen Nettofluss, mit dem die Substanz abreagiert. Dagegen steht die Zahl am Ende eines Pfeiles für den prozentualen Nettofluss, mit dem die Substanz als Produkt gebildet wird. Die Nettoflüsse beziehen sich immer auf alle Reaktionen, in denen die Substanz entweder als Edukt oder als Produkt fungiert.

Prozentualer Nettoeduktfluss für den Verbrauch der Substanz S über die Reaktion i:

$$E_{rel}(S,i) = \frac{r_{i,netto} \text{ (wenn S Edukt in Nettoreaktion i)}}{\sum_{\substack{\forall j \\ \text{wenn S Edukt in} \\ \text{Nettoreaktion}}} r_{j,netto}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 5.2.5-1}$$

Prozentualer Nettoproduktfluss für die Bildung der Substanz S über die Reaktion k:

$$P_{rel}(S,k) = \frac{r_{k,netto} \text{ (wenn S Produkt in Nettoreaktion k)}}{\sum_{\substack{\forall j \\ \text{wenn S Produkt in} \\ \text{Nettoreaktion}}} r_{j,netto}} \cdot 100 \quad \text{Gleichung 5.2.5-2}$$

### 5.2.5.1 Ionische Hauptreaktionspfade

Abbildung 5.2.5-1 fasst die Hauptreaktionen und die entsprechenden Nettoflüsse bei 621 K, 450 bar und einer Verweilzeit von 118 s (Umsatz: 6,4 %) zusammen. Unter diesen Bedingungen wird der Reaktionsablauf ausschließlich von Ionenreaktionen bestimmt. Der radikalische Reaktionsanteil beträgt nur noch 1 ‰.

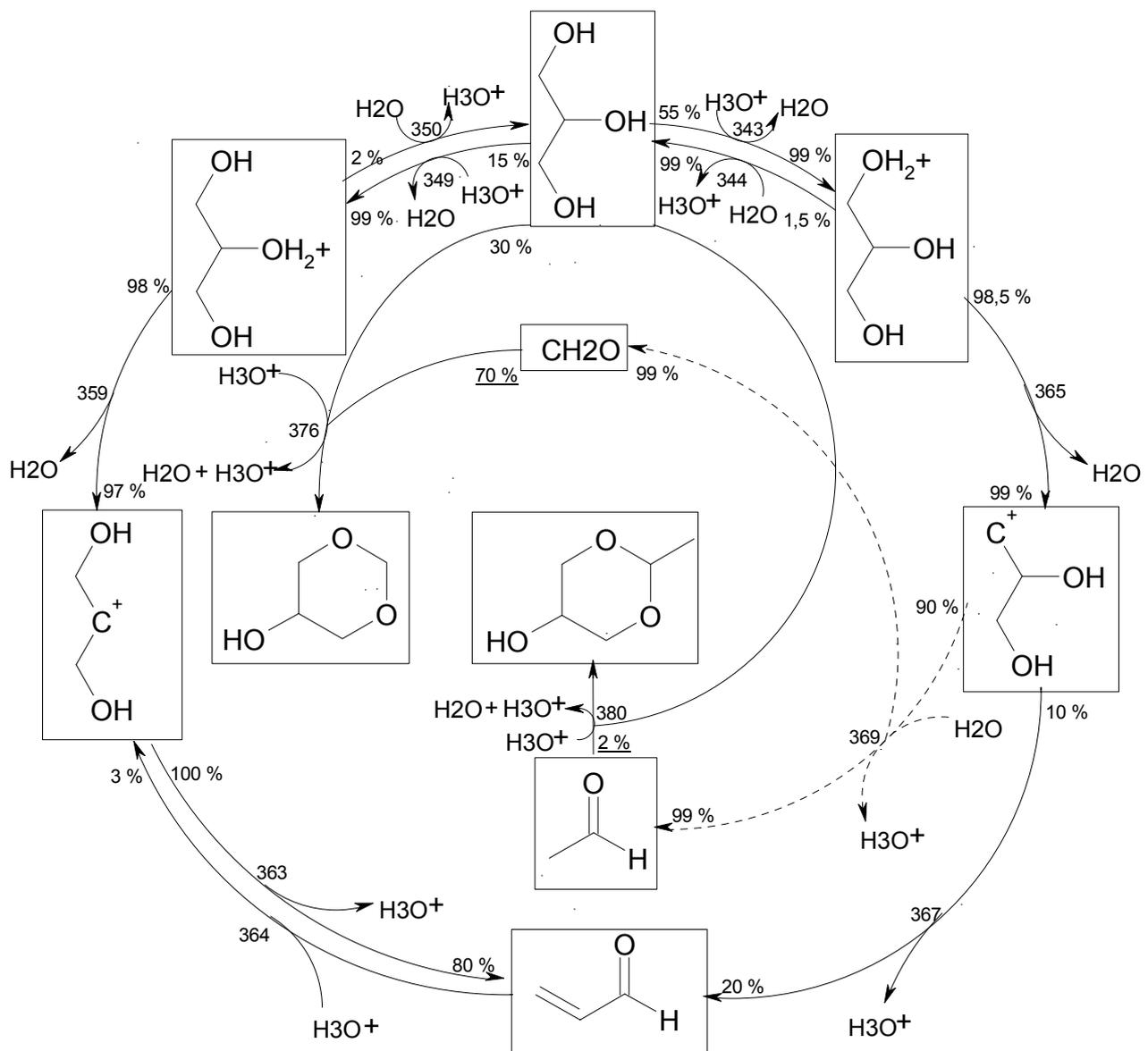


Abbildung 5.2.5-1: Ionischer Mechanismus bei 450 bar, 621 K, 118 s

Die Protonen der Autoprotolyse werden auf die Sauerstoffatome der primären bzw. der sekundären Hydroxylgruppe des Glycerins übertragen, wobei sich in beiden Fällen ein Gleichgewicht einstellt. Aus 55 % des abreagierten Glycerins entstehen primäre Oxoniumionen (Gleichung 343). Die sekundären Analogons werden dagegen nur mit einem prozentualen Nettoeduktfluss von 15 % gebildet (Gleichung 349).

Beide Oxoniumionen zeigen eine starke Tendenz Wasser abzuspalten (Gleichungen 359 und 365), wobei Carbeniumionen entstehen.

Die sekundären Carbeniumionen reagieren durch eine  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Eliminierung ausschließlich zum Acrolein (Gleichung 363). Der prozentuale Nettoproduktfluss liegt bei 80 %. Die Weiterreaktion der formal primären Carbeniumionen kann dagegen auf zwei verschiedenen Reaktionspfaden erfolgen: Der Hauptanteil spaltet ein Proton ab und reagiert mit einem prozentualen Nettoeduktfluss von 90 % zu Acetaldehyd und Formaldehyd (Gleichung 369). Die restlichen 10 % bilden nach einer  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Eliminierung weitere 20 % des Acroleins (Gleichung 367).

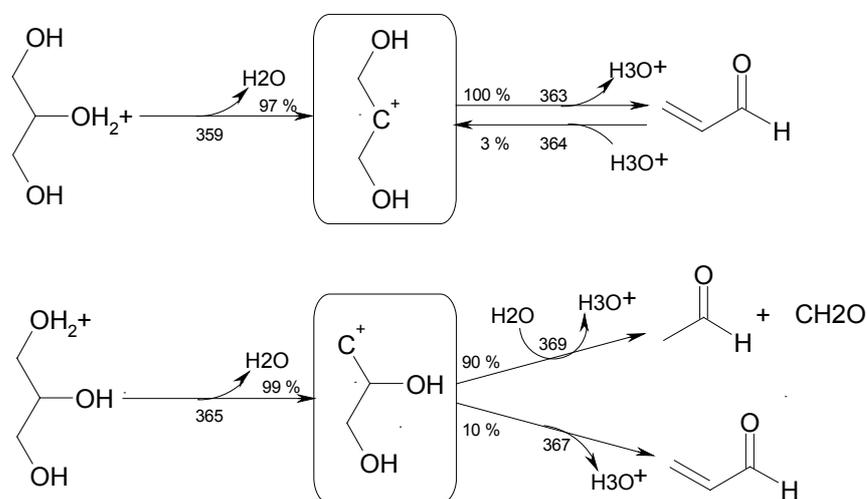


Abbildung 5.2.5-2: Bildungs- und Abreaktionen der sekundären und formal primären Carbeniumionen bei 450 bar, 621 K, 118 s

Das Acetaldehyd und das Formaldehyd reagieren mit dem Glycerin zu Acetalen: Ungefähr 2 % des gebildeten Acetaldehyds acetalysieren zu 2-Methyl-5-Hydroxy-1,3-Dioxan (Gleichung 380) und 70 % des Formaldehyds reagieren zu 5-Hydroxy-1,3-Dioxan (Gleichung 376).

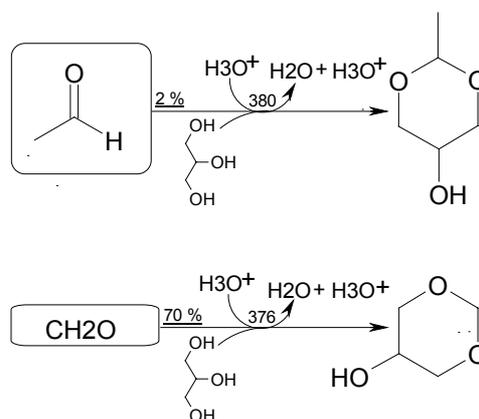


Abbildung 5.2.5-3: Acetalysierungsreaktionen bei 450 bar, 621 K, 118 s

### 5.2.5.2 Radikalische Hauptreaktionspfade

In Abbildung (5.2.5-4) sind die Hauptreaktionspfade und die prozentualen Nettoflüsse bei 744 K, 450 bar und einer Verweilzeit von 110 s (Umsatz: 21,5 %) zusammengefasst. Diese Bedingungen reduzieren den ionischen Reaktionsanteil auf einen Wert unter 1 %. Die radikalische Kettenlänge liegt in einer Größenordnung von 10000.



Bei den beiden wichtigsten Reaktionen des Glycerins werden die primäre oder die sekundäre Hydroxylgruppe durch Wasserstoffradikale abgespalten (Gleichungen 147 und 148) und 1,2-Propandiol-C3- bzw. 1,3-Propandiol-C2-Radikale gebildet. Der prozentuale Nettoeduktfluss liegt für beide Reaktionen bei 30 %.

Einen deutlich geringeren Anteil am Glycerinverbrauch haben die Metathesereaktionen, bei denen die Glycerinmoleküle Wasserstoffradikale abspalten und in 1,2,3-Propantriol-C1- oder 1,2,3-Propantriol-C3-Radikale überführt werden (Gleichungen 139, 140, 143, 144, 145, 146, 211, 212). Der maximale prozentuale Nettoeduktfluss des Glycerins beträgt 5 %.

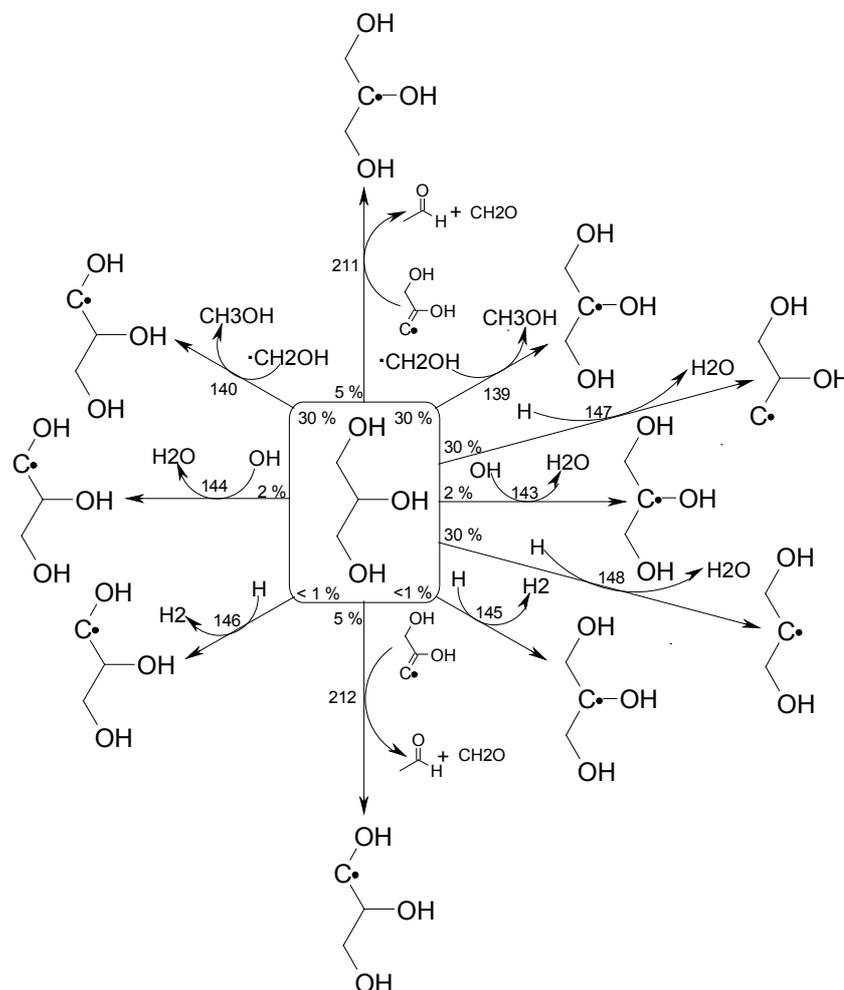


Abbildung 5.2.5-5: Radikalreaktionen der Glycerinmoleküle bei 450 bar, 744 K, 110 s

Während die 1,2-Propandiol-C2-Radikale ausschließlich mit einem prozentualen Nettoproduktfluss von 65 % Allylalkohol bilden (Gleichung 57), haben die 1,2-Propandiol-C3-Radikale drei Möglichkeiten weiterzureagieren: Durch eine Abspaltung der sekundären Hydroxylgruppen entstehen die restlichen 35 % des Allylalkohols (Gleichung 51) und der Gesamtanteil des gebildeten Propionaldehyds (Gleichung 130). Außerdem wird durch die Abspaltung von CH<sub>2</sub>OH-Radikalen mit einem prozentualen Nettoproduktfluss von 40 %, der Hauptanteil des Acetaldehyds gebildet (Gleichung 45).

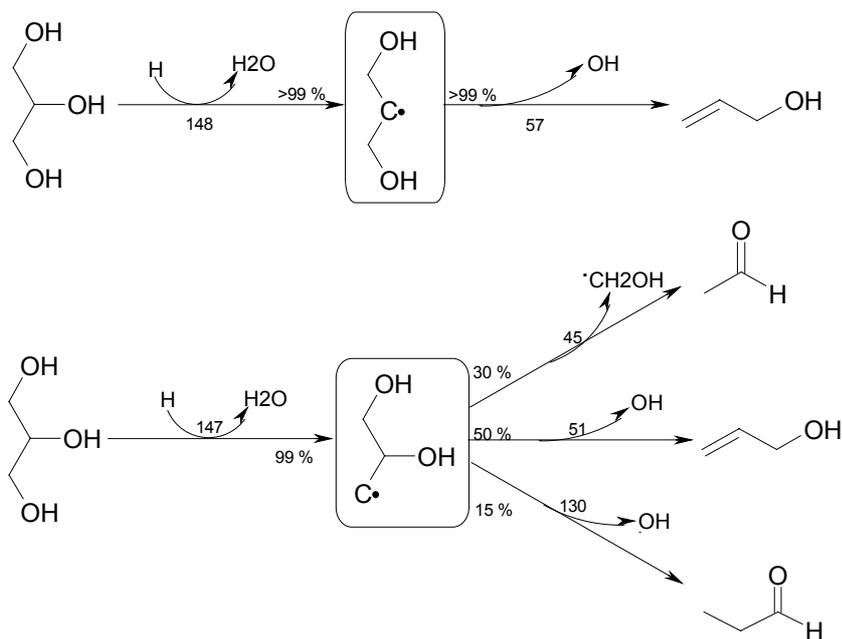


Abbildung 5.2.5-6: Bildungs- und Abbaureaktionen der 1,2-Propandiol-C2- und der 1,2-Propandiol-C3-Radikale bei 450 bar, 744 K, 110 s

Die wichtigsten Produkte, die durch Metathesereaktionen entstehen, sind Methanol (Gleichungen 139 und 140), Acetaldehyd und Formaldehyd (Gleichungen 211, 212). Während die prozentualen Nettoproduktflüsse der Acetaldehyd- und Formaldehydbildung jeweils nur bei 20 % liegen, erfolgt die Methanolbildung ausschließlich über Metathesepfade.

Die 1,2,3-Propantriol-C1-Radikale können auf drei Reaktionswegen weiterreagieren: Mit einem prozentualen Nettoeduktfluss von 60 % reagiert der Hauptanteil zu 25 % des Formaldehyds und 40 % der CH<sub>2</sub>OH-Radikale (Gleichung 129). Durch die Eliminierung von Wasser und die Abspaltung eines Hydroxylradikals entstehen aus 30 % der abreagierten 1,2,3-Propantriol-C1-Radikale 90 % des Acroleins (Gleichung 128). Nur ein geringer Anteil bildet mit einem prozentualen Nettoeduktfluss von 8 % isomere C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>-Sauerstoffradikale,

die über diesen Pfad mit einem prozentualen Nettoproduktfluss von 40 % entstehen (Gleichung 31).

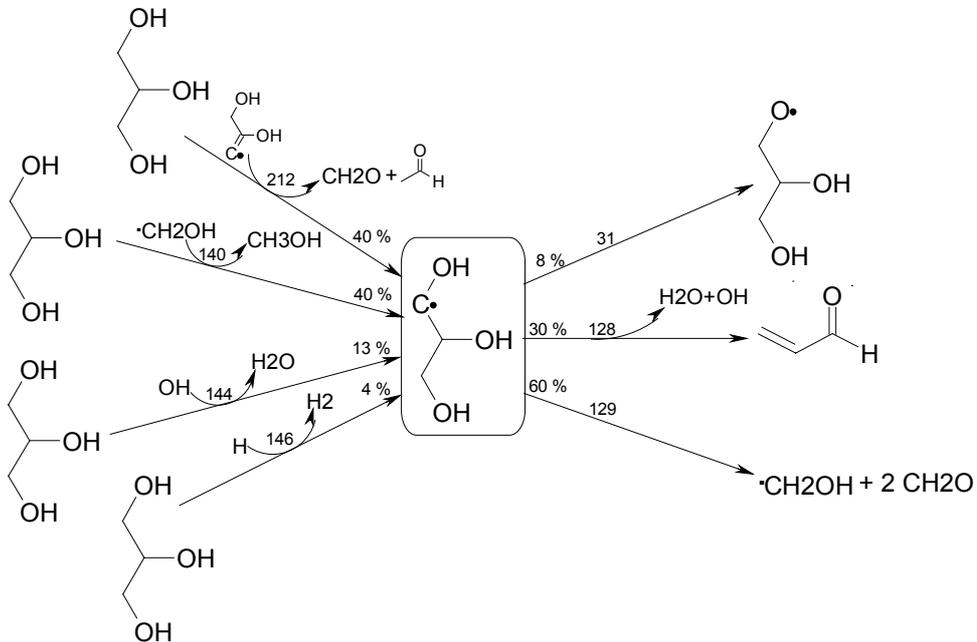


Abbildung 5.2.5-7: Bildungs- und Zerfallreaktionen der 1,2,3-Propantriol-C1-Radikale bei 450 bar, 744 K, 110s

Die 1,2,3-Propantriol-C2-Radikale können auf zwei Reaktionswegen weiterreagieren: Der Hauptanteil von 96 % reagiert durch eine Wasserabspaltung (Gleichung 102) zu 1,2-Propandiol-2-en-C-Radikalen, die an den bereits erwähnten Glycerinmetathesereaktionen 211 und 212 beteiligt sind. Mit einem prozentualen Nettoeduktfluss von 4 % (Gleichung 33) werden die restlichen 60 % der isomeren Sauerstoffradikale C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> gebildet.

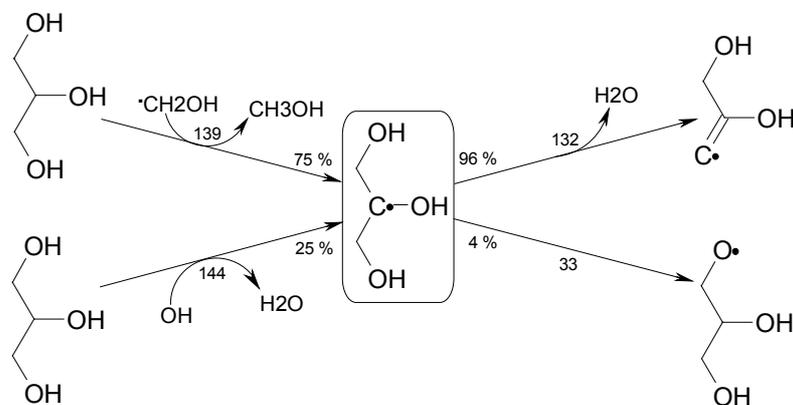


Abbildung 5.2.5-8: Bildungs und Zerfallreaktionen der 1,2,3-Propantriol-C2-Radikale bei 450 bar, 744 K, 110s

Aus den  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikalen entsteht sowohl direkt (Gleichung 78) als auch indirekt, über isomere  $\text{CH}_3\text{O}$ -Sauerstoffradikale (Gleichung 108), Formaldehyd: Beim direkten Zerfall der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikale liegt der Nettoproduktfluss des Formaldehyds bei 20 %. Die isomeren  $\text{CH}_3\text{O}$ -Sauerstoffradikale entstehen mit einem Nettoeduktfluss von 10 % und bilden 4 % des Formaldehyds.

Das isomere Sauerstoffradikal  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$  zerfällt zu Formaldehyd und 1,2-Ethandiol-C-Radikalen, die nach einer Hydroxylradikalabspaltung (Gleichung 44) mit einem Nettoproduktfluss von 10 % zu Acetaldehyd weiterreagieren.

Der Formaldehydabbau erfolgt ausschließlich zu Kohlenmonoxid (Gleichung 249), das mit OH-Radikalen in Kohlendioxid überführt wird (Gleichung 283).

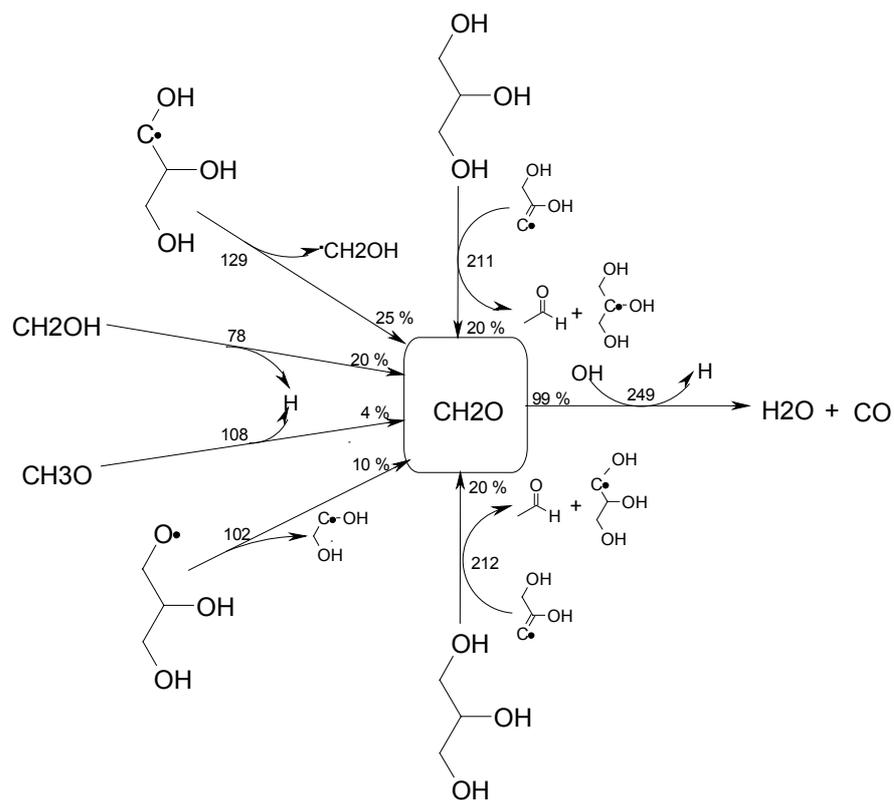
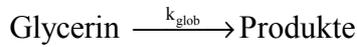


Abbildung 5.2.5-9: Bildung und Zerfall des Formaldehyds bei 450 bar, 744 K, 110s

## 5.2.6 Reaktionsordnung, Aktivierungsenergie und Aktivierungsvolumen

Betrachtet man formal die Gesamtreaktion des Glycerins mit der Reaktionsgleichung



ergibt sich für die Abnahme der Glycerinkonzentration  $[G]$  das differentielle Zeitgesetz. Der Exponent  $n$  entspricht der Reaktionsordnung

$$-\frac{d[G]}{dt} = k_{\text{glob}} \cdot [G]^n \quad \text{Gleichung 5.2.6-1}$$

Logarithmiert erhält man

$$\log\left(\left| \frac{d[G]}{dt} \right|\right) = \log k_{\text{glob}} + n \cdot \log[G] \quad \text{Gleichung 5.2.6-2}$$

Die Reaktionsordnung  $n$  und die globale Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{glob}}$  konnten somit durch das Lösen eines einfachen Gleichungssystems aus zwei verschiedenen Glycerinkonzentrationen  $[G]$  und den entsprechenden effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten ermittelt werden: Die simulierten Daten wurden am besten durch ein Zeitgesetz erster Ordnung beschrieben. Je nach Druck und Temperatur variierten die Reaktionsordnungen zwischen 0,95 und 1,25. Eine eindeutige Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Werte bestand nicht.

Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie und des Aktivierungsvolumens (Abbildungen 5.2.6-1 bis 5.2.6-3) wurden die globalen Geschwindigkeitskonstanten unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung aus den Experimenten berechnet.

In den Abbildungen (5.2.6-1) und (5.2.6-2) ist die Auftragung des dekadischen Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 450 bar gegen  $1000/T$  dargestellt. Der Arrheniusplot zeigt keinen linearen Verlauf, da mit abnehmender Temperatur der radikalische Mechanismus immer stärker durch den Ionenmechanismus überlagert wird, bis bei 622 K nur noch der reine Ionenmechanismus vorliegt. Bei einer Temperaturerniedrigung von 664 K auf 622 K kann eine Zunahme der globalen Geschwindigkeitskonstante festgestellt werden, die auf die

Dichtezunahme (von  $0,59 \text{ g/cm}^3$  auf  $0,68 \text{ g/cm}^3$ ) zurückzuführen ist. Mit dieser Dichtezunahme ist eine Erhöhung des Ionenprodukts von  $10^{-11,9}$  auf  $10^{-11,2} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  und gleichzeitig eine Zunahme der Stoßwahrscheinlichkeit verbunden.

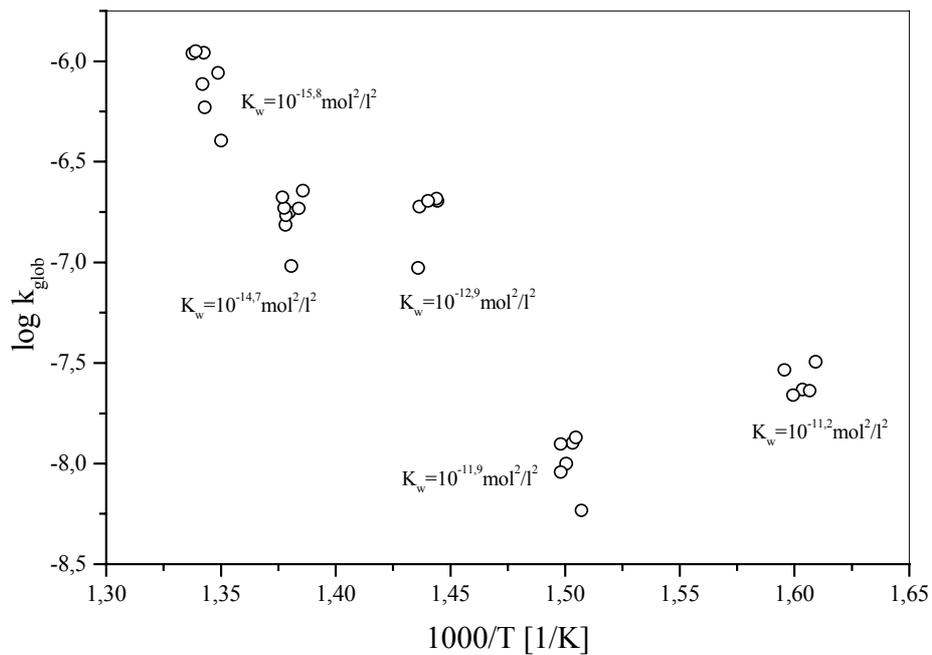


Abbildung 5.2.6-1: Arrheniusplot bei 450 bar mit Autoprotolysekonstanten  $K_w$  des Wassers

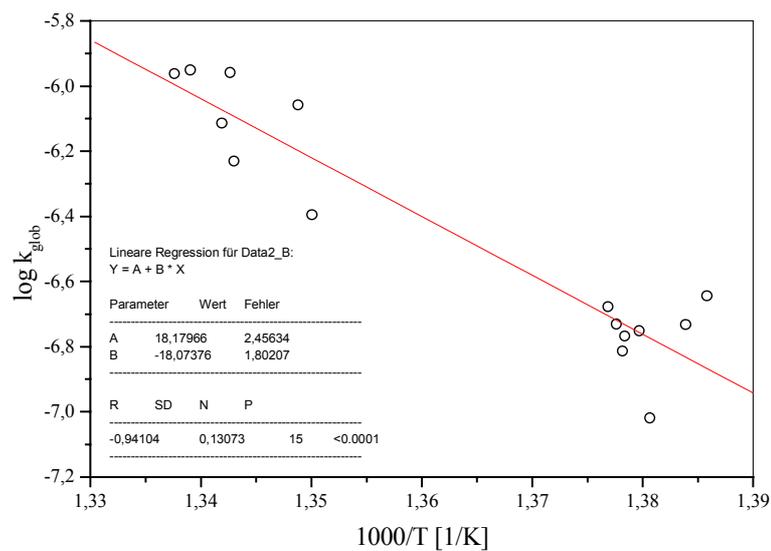


Abbildung 5.2.6-2: Linearer Fit für den radikalischen Mechanismus bei 450 bar

Aus der linearen Regression der Funktionswerte der beiden niedrigsten reziproken Temperaturen ergaben sich für den radikalischen Teilmechanismus eine Aktivierungsenergie von 150 kJ/mol und ein präexponentieller Faktor von  $10^{18} \text{ s}^{-1}$ .

Der Druckeinfluss auf die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion (kinetischer Druckeffekt) wird durch Gleichung (2.3.2-3) beschrieben. Durch die Auftragung von  $\ln k_{\text{glob}}$  gegen den Druck (Abbildung (5.2.6-3)) konnte das Aktivierungsvolumen  $V_{\text{akt}}$  bei 664 - 668 K aus der Geradensteigung berechnet werden.

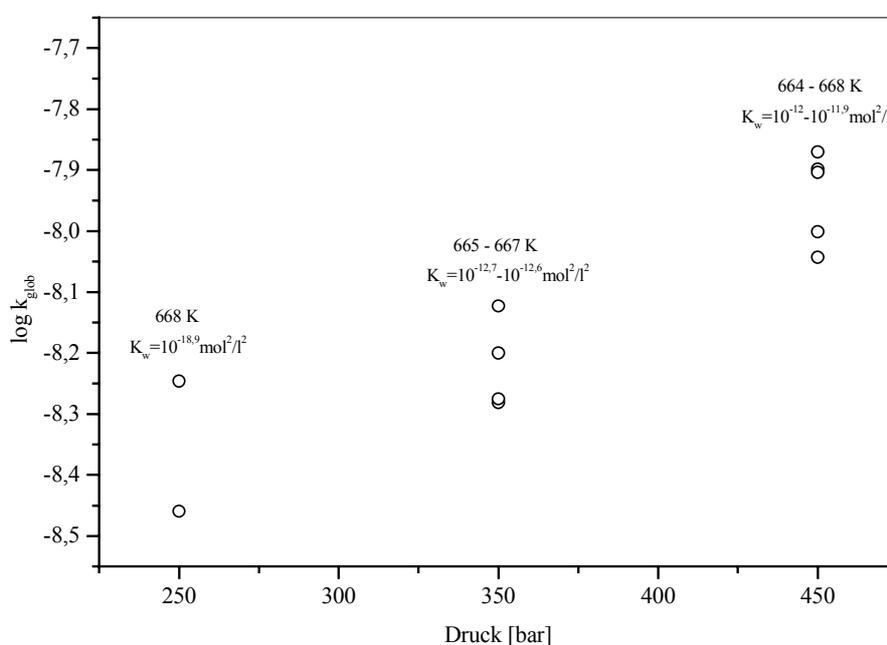


Abbildung 5.2.6-3: Druckabhängigkeit der globalen Geschwindigkeitskonstanten des Glycerins bei Reaktionstemperaturen von 664 bis 668 K

Aus einer linearen Regression der Funktionswerte bei 250 und 350 bar ergab sich ein Aktivierungsvolumen von  $-167 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , so dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Druckerhöhung beschleunigt wird.

Im überkritischen Bereich ist das Aktivierungsvolumen sehr schwierig zu interpretieren, da auch die Lösungsmiteleigenschaften stark vom Druck abhängen und bei höheren Drücken die globale Geschwindigkeitskonstante immer stärker durch die Autoprotolyse des Wassers beeinflusst wird.

Ein vergleichbares Aktivierungsvolumen von  $-146 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bestimmte Krammer [1998] für die Dehydratisierung von 1,4-Butandiol in überkritischem Wasser bei 653 K ( $380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zwischen 230 und 350 bar.

### 5.2.7 Einfluss der Dielektrizitätskonstante

Um den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die Geschwindigkeitskonstante zu untersuchen wurde  $\ln k_{\text{glob}}$  gegen  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$  gemäß der Kirkwoodbeziehung (Gleichung 2.3.4-2) aufgetragen. Die verwendeten globalen Geschwindigkeitskonstanten wurden wiederum unter der Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung aus den Experimenten ermittelt. In Abbildung 5.2.7-1 ist die Auftragung für  $\epsilon$  von 2,7 bis 10,3 bei 664 - 668 K dargestellt.

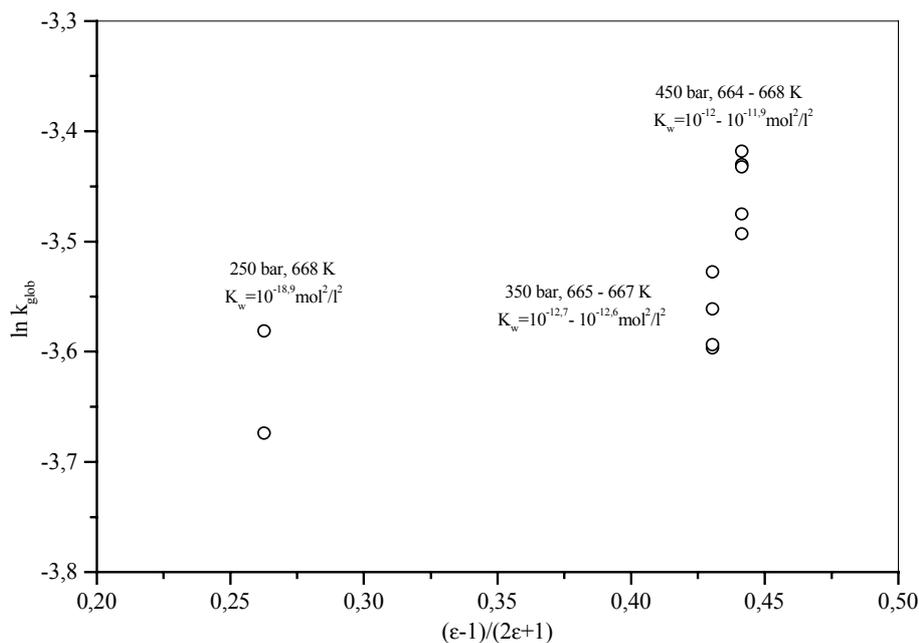


Abbildung 5.2.7-1: Auftragung der globalen Geschwindigkeitskonstante nach der Kirkwoodgleichung bei 664 - 668 K, 250 - 450 bar

Die Zunahme der globale Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{glob}}$  mit der Lösungsmitteldielektrizitätskonstante ist auf Übergangszustände zurückzuführen, die im Vergleich zu den Edukten eine höhere Polarität aufweisen.

Bei Dielektrizitätskonstanten von 2,7 bis 10,3 (250 - 350 bar) ist der Einfluss der Dielektrizitätskonstante auf die globale Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{glob}}$  nur sehr gering, da das Reaktionsgeschehen über einen weiten Bereich von Radikalreaktionen bestimmt wird.

Bei einer weiteren Steigerung der Dielektrizitätskonstante auf einen Wert von 12,3 (350 - 450 bar) laufen über den gesamten Bereich bevorzugt Ionenreaktionen ab und der beschleunigende Effekt auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{glob}}$  ist deutlich stärker.

## 6 Ausblick

- Das Reaktionsmodell wurde insbesondere für kurze Verweilzeiten entwickelt. Um das Reaktionsverhalten von Glycerin auch für längeren Reaktionszeiten richtig zu berechnen, müsste man den Mechanismus erweitern und weitere Folgereaktionen berücksichtigen.
- Die entwickelten Teilmechanismen basieren auf zahlreichen chemischen Annahmen. Durch spektroskopische Untersuchungen (z. B. Ramanspektroskopie) wäre es möglich, im Reaktionsmedium reaktive Zwischenprodukte nachzuweisen und mit diesen Erkenntnissen den Reaktionsmechanismus zu verfeinern.
- Da es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr gelang, den Einfluss von Mineralsäuren und Salzen auf den mechanistischen Ablauf zu untersuchen, könnte dies eine interessante Aufgabe für weitere Untersuchungen werden.
- Es wäre auch sinnvoll, über ein zu der zeitaufwendigen Headspaceanalytik alternatives Analysenverfahren nachzudenken, und beispielsweise den Gaschromatographen mit einer Vorverdampfungskammer auszurüsten [Krammer 1998].
- Kinetische Daten sind für die Entwicklung und die Verbesserung von Reaktionsmodellen von entscheidender Bedeutung. Da bisher nur wenige kinetische Daten für Hochdruckbedingungen bestimmt wurden, besteht hier noch ein großer Nachholbedarf.

## 7 Anhänge

### 7.1 Bestandteile der Apparatur

Feedspeicher: 5l-SCHOTT DURAN Laborflaschen mit Schraubkappe und eingebauter Fritte, 10l-SCHOTT DURAN Zulauftrichter mit eingebauter Fritte.

Pumpen: HPLC-Pumpe Modell 2200 mit analytischen Pumpenköpfen (Förderbereich 6 - 300 ml/h, Druckbereich bis 500 bar) der Firma Bischoff; Membranpumpe der Firma LEWA.

Waagen: Typ Satorius.

Reaktionsrohr aus Edelstahl MS15-185 von Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Ventile 1-V8, 1-V9, 1-V10, 1-V11, 2-V3, 2-V4: Hochdruckventile Typ 30 VM 4071 aus Edelstahl der Firma Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Druckhalteventil: Vordruckregler der Firma TESCO mit maximalem Haltedruck von 500 bar.

Druckmessstelle: Druckmessumformer bis 600 bar in Ex-Ausführung der Firma WIKA Typ 892.34.500, NG 100.

Temperaturmessstellen TI01 - TI12: NiCrNi-Thermoelemente.

Rückschlagventil für flüssige Medien: Typ CB 4401 der Firma Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Berstscheiben und Berstscheibenhaltungen: Berstscheiben Typ 7329 aus Inconel 625 ausgelegt für einen Berstdruck von 500 bar bei 100 °C und dazugehörige Berstscheibenhaltungen Typ CD 4600 1/4A der Firma Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Filter: Hochdruckfilter Typ CLF 4400-35/65 aus Edelstahl der Firma Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Fittings und Rohre aus Edelstahl (1.4401 bzw. SS 316) von der Firma Autoclave Engineers (bzw. Maximator).

Gasflussmessung: Trommelgaszähler der Firma Ritter.

Thermostat: HAAKE Kryo-Thermat 140.

## **7.2 Analytische Instrumente und Zubehör**

Spritzen: Gasdichte Spritzen Serie 1750 in den Größen 100, 250 und 500 µl mit Side-port-fixed-needle der Firma Hamilton.

Laborphotometer CADAS 100 der Firma Dr. Lange mit dazugehörigem Formaldehydtest LCK 325.

Gaschromatographen:

GC 6000 Vega Series 2 der Firma Carlo Erba mit Headspaceautosampler.

GC HP5880A und GC HP 5890 mit MSD 5970 von Hewlett Packard.

Headspacegefäße mit Septumdeckel und Supel-Q-Plot-Säule (30 m, 0,32 ID) von Supelco.

Poropak-Q-Säule (Porung: 100-200 mesh, ID:?, Länge: 4,0 m) und Molsiebsäule-5Å (Porung: 60-80 mesh, ID: 2,5 mm, Länge: 4,0 m) von Biorad.

**HPLC:**

Entgaser ERC 3315

HPLC Pumpe 2250 Fa. Bischoff

Autosampler Alcott 708 Fa. Bischoff

Vor- und Trennsäule Aminex TMHPX-87 H, Fa. Biorad

UV-VIS Detektor L-4250 F Fa. Merck/Hitachi

RI-Detektor L-7490

Hyper Auswertungssoftware

**7.3 Verwendete Chemikalien**

Glycerin (wasserfrei); Gehalt  $\geq 99,5\%$ ; Fluka

Methanol; p.a.; Merck

Acetaldehyd; p.a.; Fluka

Propionaldehyd; purum; Fluka

Acrolein; pract.; Fluka

Aceton; p.a.; Fluka

Allylalkohol; purum; Fluka

Ethanol; p.a.; Fluka

Formaldehyd; p.a.; Fluka

Eichgasmischungen von Messergriesheim

Natriumsulfat; Fluka

## 7.4 Versuchsbedingungen und Messergebnisse

Versuch Nr.	Temperatur [K]	Druck [bar]	Verweilzeit [s]	Fluidvelocity [cm/s]	Dichte "Gemisch" [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>0</sub> (Wasser) / C <sub>0</sub> (Glycerin)	Reynoldszahl	Umsatz [%]
170697	667,6	250	18,1	6,2	0,18718	1,99E+02	1834	0,38
260697	671,2	250	83,5	1,4	0,17222	1,99E+02	377	4,33
270697	667,6	250	113,4	1	0,18718	1,99E+02	293	4,8
300697	669,9	250	71,4	1,6	0,17687	1,99E+02	447	2,13
160697	666,8	350	49,4	2,3	0,51009	1,99E+02	934	1,47
200697	665,9	350	83,2	1,4	0,51523	1,99E+02	555	2,3
210697	663,3	350	127,9	0,9	0,52793	1,99E+02	360	3,45
230697	664,8	350	105	1,1	0,52023	1,99E+02	436	3,43
250697	659,4	350	165	0,7	0,54496	1,99E+02	279	5,63
10498	701,4	350	55,5	2	0,2748	1,99E+02	695	13,58
20498	699,5	350	86,2	1,3	0,28444	1,99E+02	454	15,97
30498	697,7	350	102	1,1	0,2948	1,99E+02	389	17,65
60498	700,1	350	68,1	1,7	0,28115	1,99E+02	573	10,36
60498/2	697,1	350	103,3	1,1	0,29841	1,99E+02	389	18,34
70498	698,6	350	87,7	1,3	0,28953	2,86E+02	449	12,51
80498	698,4	350	88,2	1,3	0,29127	1,52E+02	449	16,16
90298	623,6	450	91,7	1,2	0,6815	1,99E+02	490	4,34
100298	621,4	450	118,7	1	0,68607	1,99E+02	378	6,38
110298	622,4	450	103,6	1,1	0,68422	1,99E+02	434	4,87
120298	625,2	450	78,3	1,4	0,67819	1,99E+02	576	3,62
130298	626,7	450	60,6	1,9	0,675	1,99E+02	743	3,18
170298	628,8	450	49,2	2,3	0,67061	1,52E+02	918	1,6
180298	622,3	450	103,6	1,1	0,68422	1,52E+02	434	4,94
190298	622	450	103,7	1,1	0,68484	1,31E+02	434	5,63
200298	622	450	103,7	1,1	0,68504	3,34E+02	434	4,31
271197	665,2	450	87,8	1,3	0,57992	1,99E+02	521	3,25
31297	664,6	450	100,7	1,1	0,582	1,99E+02	454	3,89
101297	663,5	450	74,6	1,5	0,58523	1,99E+02	613	2,12
121297	666,4	450	60,1	1,9	0,57032	1,99E+02	753	2,02
171297	667,5	450	49,6	2,3	0,57296	1,99E+02	922	1,64
181297	660,9	450	102,6	1,1	0,59271	1,52E+02	445	5,66
191297	660,2	450	102,9	1,1	0,5944	2,86E+02	497	3,59
221297	659,7	450	103,2	1,1	0,59609	1,31E+02	443	5,05
80198	661,2	450	102,4	1,1	0,59186	5,03E+02	449	2,63
170997	692,3	450	130	0,9	0,48284	1,99E+02	347	17,89
180997	691,7	450	130,7	0,9	0,48541	1,50E+02	347	13,59
240997	690,5	450	132	0,9	0,49007	1,31E+02	342	16,44
260997	690,7	450	131,7	0,9	0,48923	2,86E+02	342	14,09
231097	695,6	450	54	2,1	0,46837	1,99E+02	828	1,92
241097	696,1	450	64,5	1,7	0,46614	1,99E+02	696	7,59
291097	696,4	450	43,3	2,6	0,46479	1,99E+02	1033	3,85
311097/1	692,5	450	97,2	1,2	0,48155	1,99E+02	463	11,95
311097/2	694,3	450	97,2	1,2	0,48155	1,99E+02	470	11,77
300997	724,3	450	91,1	1,2	0,3384	1,99E+02	446	9,4
11097	724,8	450	81,6	1,4	0,33685	1,99E+02	499	10,5
21097	722,6	450	104,7	1,1	0,34568	1,99E+02	391	13,84
61097	721,6	450	120,9	0,9	0,34938	1,99E+02	340	16,88
81097	721,4	450	121,2	0,9	0,3502	1,52E+02	340	18,61
91097	721,3	450	121,4	0,9	0,35062	1,52E+02	340	22,25

Versuch Nr.	Temperatur [K]	Druck [bar]	Verweilzeit [s]	Fluidvelocity [cm/s]	Dichte "Gemisch" [g/cm <sup>3</sup> ]	C <sub>0</sub> (Wasser) / C <sub>0</sub> (Glycerin)	Reynoldszahl	Umsatz [%]
171097	721	450	121,8	0,9	0,35187	1,31E+02	337	19,07
281097	725,6	450	32,3	3,5	0,33333	1,99E+02	1246	3,6
271097	725,5	450	67,5	1,7	0,33411	1,99E+02	598	8,14
301097/1	725,9	450	32,2	3,5	0,33256	1,99E+02	994	3,88
301097/2	726,3	450	53,5	2,1	0,33102	1,99E+02	753	6,85
31197	745,2	450	65,5	1,7	0,27043	1,99E+02	553	16,01
41197	744,8	450	54,8	2,1	0,27122	1,99E+02	663	14,84
71197	747,6	450	40	2,8	0,26442	1,99E+02	887	10,85
101197	746,8	450	32,2	3,5	0,26609	1,99E+02	1113	8,05
111197	744,6	450	73,2	1,5	0,27174	1,99E+02	496	15,99
121197	741,4	450	113,3	1	0,28048	1,99E+02	326	28,56
131197	745	450	109,3	1	0,27069	2,84E+02	332	16,17
171197	744,8	450	73,1	1,5	0,27148	1,53E+02	497	15,9
181197	744,9	450	73	1,5	0,27122	1,33E+02	497	14,26
191197	744,7	450	73,2	1,5	0,27174	5,03E+02	497	10,26
71097	740,7	450	97,8	1,2	0,28247	1,99E+02	381	18,75
161097	740,5	450	98,1	1,2	0,28333	1,31E+02	379	31,38

Tabelle 7.4-1: Versuchsbedingungen und Umsätze

Versuchs-Nr.	Methanol	Acetaldehyd	Ethanol	Acrolein	Propionaldehyd	Aceton	Allylkohol	Formaldehyd
	Mol-% bezüglich n(0)-Glycerin							
170697	0,31	0,05	0	0,06	0	0	0,11	0,2
260697	1,23	0,67	0	0,47	0,05	0,02	1,78	1
270697	0	1,46	0	0,64	0,11	0,04	2,62	1,25
300697	0	0,39	0	0,33	0,03	0,01	0,96	0,79
160697	0,67	0,46	0	0,3	0,01	0	0,16	0,76
200697	0,66	1,03	0	0,51	0,02	0	0,21	1,36
210697	0,84	1,92	0	0,86	0,03	0	0,27	2,18
230697	0,44	1,67	0	0,75	0,04	0,01	0,46	1,64
250697	1,11	3,05	0	1,06	0,09	0,02	0,71	2,43
10498	1,44	5,78	0,19	3,24	0,14	0,13	5,4	0,67
20498	2,37	9,23	0,24	3,43	0,25	0,01	4,82	1,07
30498	2,44	11,37	0,15	4,18	0,26	0,12	4,23	1,09
60498	1,49	5,42	0,35	2,28	0,13	0,09	3,27	0,76
60498/2	2,45	11,88	0,51	4,14	0,29	0,14	4,31	1,13
70498	1,4	7,45	0,26	2,63	0,16	0,1	3,77	0,78
80498	2,84	10,13	0,34	3,7	0,19	0,1	3,95	0,89
90298	0	3,91	0	1,57	0,01	0	0,04	0,33
100298	0,41	5,94	0,01	2,04	0,02	0,01	0,05	0,47
110298	0,19	4,53	0	1,61	0,01	0	0,04	0,37
120298	0,16	3,28	0	1,25	0,01	0	0,03	0,27
130298	0,09	2,9	0	1,12	0,01	0,01	0,02	0,19
170298	0,19	1,27	0	0,62	0,01	0	0,01	0,14
180298	0,32	4,35	0	1,74	0,02	0	0,03	0,4
190298	0,24	4,3	0,01	2,5	0,02	0	0,02	0,41

Versuchs-Nr.	Methanol	Acetaldehyd	Ethanol	Acrolein	Propionaldehyd	Aceton	Allylalkohol	Formaldehyd
	Mol-% bezüglich n(0)-Glycerin							
200298	0,16	3,83	0	1,53	0,01	0	0,04	0,35
271197	0,19	2,63	0	0,53	0,02	0	0,05	2,35
31297	0,3	3,14	0	0,61	0,02	0	0,08	2,59
101297	0,11	1,62	0	0,32	0,01	0	0,04	1,41
121297	0,09	1,65	0	0,37	0,01	0	0,04	1,34
171297	0,07	1,24	0	0,37	0,01	0	0,03	0,96
181297	0,54	4,71	0,05	1,23	0,04	0	0,08	2,73
191297	0,22	2,91	0	0,59	0,02	0	0,05	2,19
221297	0,7	3,86	0,06	1,08	0,03	0	0,07	2,87
80198	0,11	2,16	0	0,4	0,01	0	0,05	1,65
170997	3,72	11,63	0,1	2,85	0,11	0,02	0,53	6,8
180997	4,47	8,15	0,08	2,08	0,09	0,01	0,25	7,45
240997	6,36	9,76	0,12	2,17	0,4	0,01	0,5	7,65
260997	1,14	8,64	0	1,66	0,4	0	1,21	5,79
231097	0,3	1,07	0	0,39	0,01	0	0,17	1,29
241097	0,48	5,15	0	2,08	0,05	0,01	1	2,19
291097	0,38	2,59	0	1	0,02	0	0,38	1,55
311097/1	1,92	8,43	0,05	2,53	0,09	0,01	0,67	5,57
311097/2	1,94	7,88	0,04	2,45	0,14	0,02	1,09	5,12
300997	2,47	3,08	0	0,64	0,13	0,05	3,24	2,65
11097	2,14	4,51	0,06	1,16	0,13	0,04	2,81	3,65
21097	2,54	5,99	0,09	1,31	0,22	0,07	3,61	4,88
61097	3,65	7,13	0,13	1,32	0,32	0,1	5,32	4,33
81097	2,72	9,6	0,17	1,98	0,4	0,14	6,25	3,19
91097	2,81	6,52	0,18	1,59	0,46	0,27	10,69	2,55
171097	4,59	8,25	0,2	2	0,38	0,16	6,57	3,03
281097	0,93	1,72	0	0,83	0,03	0,01	0,88	0,85
271097	0	3,43	0	1	0,11	0,04	3,41	1,85
301097/1	0,56	1,63	0	0,66	0,03	0,01	1,39	1,22
301097/2	0,93	3,03	0	0,91	0,07	0,03	2,33	2,53
31197	3,17	3,72	0,05	1,1	0,23	0,15	7,57	2,62
41197	2,38	3,13	0,06	1,3	0,17	0,13	7,83	2,56
71197	1,51	2,09	0	1,12	0,1	0,07	5,91	2,11
101197	0,58	1,65	0	1,01	0,07	0,05	5,09	1,63
111197	2,73	4,34	0,06	1,28	0,28	0,16	6,9	2,84
121197	3,66	9,09	0,21	1,89	1	0	11,61	4,06
131197	1,31	3,72	0	1,01	0,21	0,13	7,06	2,78
171197	2,81	4,23	0,1	1,27	0,27	0,17	7,24	2,7
181197	3,1	3,87	0,11	1,18	0,26	0,15	6,05	2,61
191197	0,65	3,4	0	0,23	0,18	0,2	3,79	2,56
71097	2,2	8,25	0,14	1,5	0,38	0,12	5,7	3,1
161097	3,51	8,37	0,24	2,06	0,88	0	16,48	2,86

Tabelle 7.4-2: Molare Anteile der flüssigen Reaktionsprodukte

Versuch Nr.	CO2	C2H4	C2H6	H2	C3H6	CO	C3H8	CH4	BU1EN +BU2EN	BU +I-BU
	Mol-% bezüglich n(0)-Glycerin									
170697	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
260697	0,7	0	0	0,94	1,57	0,05	0	0	0	0
270697	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300697	0,31	0	0	1,32	0,41	0,03	0	0	0	0
160697	0,07	0	0	0,64	0,58	0,01	0	0	0	0
200697	0,43	0	0	1,44	0,12	0,02	0	0	0	0
210697	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
230697	0,2	0,01	0	2,37	0,79	0,01	0	0,01	0,01	0
250697	0,41	0,01	0	1,76	0,72	0,12	0	0,01	0,01	0
10498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60498/2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
80498	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
110298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
120298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
130298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
170298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
180298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
190298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
200298	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
271197	0,01	0	0	0,49	0,11	0	0	0	0	0
31297	0,1	0	0	2,16	0,2	0,01	0	0,01	0	0
101297	0,07	0	0	4,86	0,35	0,01	0	0	0	0
121297	0	0	0	0,29	0,07	0	0	0	0	0
171297	0,05	0	0	1,25	0,1	0	0	0	0	0
181297	0,01	0	0	0,24	0,13	0	0	0	0	0
191297	0,03	0	0	2,12	0,5	0	0	0	0	0
221297	0,02	0	0	0,26	0,16	0	0	0	0	0
80198	0,02	0	0	0,7	0,38	0	0	0	0	0
170997	0,86	0,17	0,02	4,85	6,93	0,18	0,03	0,23	0,02	0,01
180997	0,7	0,12	0,01	2,49	3,28	0,14	0,02	0,17	0,02	0,02
240997	2	0,15	0,04	2,27	3,02	0,2	0,02	0,12	0	0,02
260997	2,45	0,12	0,04	7,07	4,56	0,26	0,01	0,09	0,01	0
231097	0,01	0	0	0,25	0,28	0	0	0	0	0
241097	0,03	0	0	0,38	0,32	0	0	0	0	0
291097	0,01	0	0	0,31	0,21	0	0	0	0	0
311097/1	0,19	0,02	0	1,39	1,12	0,03	0	0,03	0	0
311097/2	0,39	0,02	0	2,18	0,72	0,04	0	0,02	0	0
300997	1,87	0,05	0,01	5,45	2,18	0,14	0	0,06	0,01	0
11097	1,42	0,05	0,01	4,28	2,22	0,12	0,01	0,04	0	0

Versuch Nr.	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	CO	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	BU1EN +BU2EN	BU +I-BU
	Mol-% bezüglich n(0)-Glycerin									
21097	1,51	0,11	0,02	4,06	3,81	0,16	0,01	0,16	0,01	0,01
61097	2,74	0,09	0,02	6,81	3,13	0,22	0,01	0,12	0,01	0,01
81097	1,61	0,05	0,01	3,32	1,85	0,12	0,01	0,06	0,01	0
91097	4,05	0,09	0,02	7,42	3,71	0,26	0,01	0,12	0,02	0,01
171097	2,32	0,08	0,01	4,18	2,16	0,17	0,01	0,09	0,01	0,01
281097	0,06	0	0	0,84	0,25	0	0	0,01	0	0
271097	0,64	0,02	0	3,62	1,18	0,04	0	0,02	0	0
301097/1	0,07	0	0	0,88	0,21	0,01	0	0,01	0	0
301097/2	0,28	0,01	0	2,03	0,62	0,02	0	0,02	0	0
31197	3,47	0,06	0,02	8,64	3,11	0,21	0,01	0,1	0,01	0
41197	2,06	0,04	0,01	5,96	2,28	0,13	0	0,07	0,01	0
71197	1,3	0,02	0,01	4,79	1,51	0,08	0	0,04	0	0
101197	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
111197	3,77	0,06	0,02	8,86	3,03	0,2	0,01	0,1	0,01	0,01
121197	7,65	0,2	0,04	15,06	5,62	0,52	0,02	0,27	0,04	0,02
131197	5,8	0,08	0,02	15,13	4,62	0,3	0,01	0,12	0,01	0,01
171197	3,28	0,07	0,02	7,47	2,45	0,19	0,01	0,1	0,01	0,01
181197	2,9	0,07	0,02	7,26	2,43	0,18	0,01	0,11	0,01	0,01
191197	3,55	0,04	0,01	15,54	3,27	0,18	0	0,06	0,01	0
71097	5,37	0,11	0,02	10,91	4,16	0,34	0,01	0,13	0,02	0,01
161097	5,8	0,15	0,03	9,67	4,46	0,42	0,02	0,18	0,03	0,01

*Tabelle 7.4-3: Molare Anteile der gasförmigen Reaktionsprodukte*

## 7.5 Reaktionssystem

### 7.5.1 Symbolische Beschreibung des Reaktionssystems: chem.inp

```

*** Reactionsystem GLYCERIN in ueberkritischem Wasser          ***
C
C Autoprotolyse des Wassers:                                     A [cm3/mol s]  β  EA [J/Mole]
C
  1  H3OP  +  OHM  =>  2H2O                                     1.000000E+15  0.00  0.00
  2  2H2O  =>  H3OP  +  OHM                                     7.496960E+03  0.00  0.00
REACTIONS                                                       JOULES/MOLE
!
! Initiierung:                                                 A [cm3/mol s]  β  EA [J/Mole]
!
  3  GLYCERIN =>  ET12DC  +  CH2OH  1.00E+12  0.0  283000.0
  4  ET12DC  +  CH2OH  =>  GLYCERIN  1.00E+13  0.0  2500.0
  5  GLYCERIN =>  PR12DC3  +  OH  2.00E+12  0.0  283000.0
  6  PR12DC3  +  OH  =>  GLYCERIN  1.00E+12  0.0  2500.0
  7  GLYCERIN =>  PR13DC2  +  OH  2.00E+12  0.0  283000.0
  8  PR13DC2  +  OH  =>  GLYCERIN  1.00E+13  0.0  2500.0
  9  GLYCERIN =>  PR123TC1  +  H  1.00E+12  0.0  290000.0
 10  PR123TC1  +  H  =>  GLYCERIN  1.00E+13  0.0  2500.0
 11  GLYCERIN =>  PR123TC2  +  H  1.00E+12  0.0  290000.0
 12  PR123TC2  +  H  =>  GLYCERIN  1.00E+13  0.0  2500.0
 13  PR3OHAL <=>  PRALC3  +  OH  1.00E+13  0.0  360000.0
 14  PR3OHAL <=>  ETALC  +  CH2OH  1.00E+13  0.0  340000.0
 15  ALLYLOH <=>  ALLYLC  +  OH  1.00E+13  0.0  360000.0
 16  ETOHAL  <=>  ETALC  +  OH  1.00E+13  0.0  360000.0
 17  ETAL  <=>  CH3  +  CHO  7.00E+15  0.0  341700.0
! Baulch D.L., Cobos C. J., Cox R.A. (1992), J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 411
 18  I-C4H8 <=>  CH3  +  ALLYLC  1.82E+18  0.0  375000.0
! Bradley, West (1976), J. Chem. Soc. Faraday trans. 1 (1976) 72, 558
 19  C3H6 <=>  ALLYLC  +  H  2.50E+15  0.0  362700.0
! Tsang W. (1991), J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 221-274
 20  C3H6 <=>  CH3  +  VINYL  1.10E+21  -1.2  408900.0
! Tsang W. (1991), J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 221-274
 21  PROH2ON <=>  PR2ONC  +  OH  1.00E+16  0.0  320000.0
 22  PR23DAL =>  P3OHALC2  +  OH  1.00E+16  0.0  350000.0
 23  PR23DAL =>  P2OHALC3  +  OH  1.00E+16  0.0  350000.0
 24  P3OHALC2  +  OH  =>  PR23DAL  1.00E+14  0.0  350000.0
 25  BU2EN  <=>  CH3  +  ALLYLC  6.50E+14  0.0  298300.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York

! Isomerisierung:                                             A [cm3/mol s]  β  EA [J/Mole]
!
 26  ET12DC  =>  ET12DO  1.002E+11  0.0  60000.0
 27  ET12DO  =>  ET12DC  1.002E+10  0.0  60000.0
 28  PR12DC3 <=>  PR12DO2  1.002E+11  0.0  60000.0
 29  PR12DC3 <=>  PR12DO1  1.002E+11  0.0  60000.0
 30  PR13DC2 <=>  PR13DO  1.002E+11  0.0  60000.0
 31  PR123TC1 <=>  PR123TO1  1.002E+11  0.0  60000.0
 32  PR123TC1 <=>  PR123TO2  1.002E+11  0.0  60000.0
 33  PR123TC2 <=>  PR123TO1  1.002E+11  0.0  60000.0
 34  PR123TC2 <=>  PR123TO2  1.002E+11  0.0  60000.0
 35  ETOHC2  <=>  ETOHO  1.002E+11  0.0  60000.0
 36  ETOHC1  <=>  ETOHO  1.002E+11  0.0  60000.0
 37  CH2OH  <=>  CH3O  1.002E+11  0.0  60000.0
 38  PROHC2  <=>  PROHO  1.002E+11  0.0  60000.0
 39  PROHC3  <=>  PROHO  1.002E+11  0.0  60000.0
 40  I-PROHC2 <=>  I-PROHO  1.002E+11  0.0  60000.0
 41  P3OHALC2 <=>  PR3OHALO  1.002E+11  0.0  60000.0
 42  P2OHALC3 <=>  PR2OHALO  1.002E+11  0.0  60000.0

! (β-) Spaltung:                                             A [cm3/mol s]  β  EA [J/Mole]
!
 43  ET12DC  <=>  ETOHAL  +  H  1.001E+13  0.0  130000.0

```

44	ET12DC	=>	ETAL	+	OH	1.001E+15	0.0	100000.0
45	PR12DC3	=>	ETAL	+	CH2OH	6.001E+14	0.0	105000.0
46	ETAL	+	CH2OH	=>	PR12DC3	1.001E+12	0.0	50000.00
47	PR12DC3	=>	PROH2ON	+	H	1.001E+11	0.0	140000.0
48	PROH2ON	+	H	=>	PR12DC3	1.001E+14	0.0	40000.00
49	PR12DC3	=>	PR12D2EN	+	H	1.001E+12	0.0	140000.0
50	PR12D2EN	+	H	=>	PR12DC3	1.001E+14	0.0	40000.00
51	PR12DC3	=>	ALLYLOH	+	OH	2.001E+15	0.0	110000.0
52	ALLYLOH	+	OH	=>	PR12DC3	1.001E+12	0.0	50000.00
53	PR13DC2	=>	PR13DEN	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
54	PR13DEN	+	H	=>	PR13DC2	1.001E+12	0.0	50000.00
55	PR13DC2	=>	PR3OHAL	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
56	PR3OHAL	+	H	=>	PR13DC2	1.001E+13	0.0	50000.00
57	PR13DC2	=>	ALLYLOH	+	OH	1.001E+15	0.0	110000.0
58	ALLYLOH	+	OH	=>	PR13DC2	1.001E+12	0.0	50000.00
59	PR123TC1	=>	PR23DAL	+	H	5.001E+11	0.0	140000.0
60	PR23DAL	+	H	=>	PR123TC1	1.001E+12	0.0	50000.00
61	PR123TC1	=>	PR13DEN	+	OH	1.001E+12	0.0	140000.0
62	PR13DEN	+	OH	=>	PR123TC1	1.001E+12	0.0	50000.00
63	PR123TC1	=>	PR3OHAL	+	OH	1.001E+12	0.0	140000.0
64	PR3OHAL	+	OH	=>	PR123TC1	1.001E+12	0.0	50000.00
65	PR123TC1	=>	ETOHAL	+	CH2OH	1.001E+12	0.0	140000.0
66	ETOHAL	+	CH2OH	=>	PR123TC1	1.001E+12	0.0	50000.00
67	PR123TC2	=>	PR23DAL	+	H	1.001E+11	0.0	140000.0
68	PR23DAL	+	H	=>	PR123TC2	1.001E+12	0.0	50000.00
69	PR123TC2	=>	PR13D2ON	+	H	1.001E+11	0.0	130000.0
70	PR13D2ON	+	H	=>	PR123TC2	1.001E+12	0.0	50000.00
71	PR123TC2	=>	PR12D2EN	+	OH	1.001E+12	0.0	140000.0
72	PR12D2EN	+	OH	=>	PR123TC2	1.001E+12	0.0	40000.00
73	PR123TC2	=>	PROH2ON	+	OH	1.001E+11	0.0	140000.0
74	PROH2ON	+	OH	=>	PR123TC2	1.001E+12	0.0	40000.00
75	ETOH1	=>	ETAL	+	H	1.00E+14	0.0	105000.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,								
! Springer Verlag New York								
76	ETOH2	=>	ETAL	+	H	1.001E+14	0.0	105000.0
77	ETOH2	<=>	C2H4	+	OH	1.00E+14	0.0	140000.0
! Bartels, Hoyer mann, Sievert (1982), 19th Symp. Comb., 61								
78	CH2OH	=>	CH2O	+	H	4.001E+14	0.0	108000.0
79	CH2O	+	H	=>	CH2OH	1.201E+12	0.0	40000.00
80	PROHC2	=>	ALLYLOH	+	H	1.001E+15	0.0	110000.0
81	ALLYLOH	+	H	=>	PROHC2	1.001E+11	0.0	50000.00
82	PROHC2	=>	C3H6	+	OH	1.001E+15	0.0	130000.0
83	C3H6	+	OH	=>	PROHC2	1.001E+12	0.0	50000.00
84	PROHC3	=>	ALLYLOH	+	H	1.001E+15	0.0	110000.0
85	PROHC3	<=>	C3H6	+	OH	1.001E+15	0.0	50000.00
86	I-PROHC2	<=>	ETAL	+	CH3	1.001E+15	0.0	100000.0
87	I-PROHC2	<=>	C3H6	+	OH	3.70E+12	0.0	112500.0
! Dunlop J. R., Tully F. P (1993), J. Phys. Chem., 97, 6457-6464								
88	I-PROHC2	<=>	PR2ON	+	H	1.001E+15	0.0	130000.0
89	P3OHALC2	=>	PRENAL	+	OH	1.001E+15	0.0	100000.0
90	P2OHALC3	=>	PRENAL	+	OH	1.001E+15	0.0	100000.0
91	ET12DO	=>	CH2O	+	CH2OH	1.001E+15	0.0	130000.0
92	CH2O	+	CH2OH	=>	ET12DO	1.001E+12	0.0	50000.00
93	ET12DO	=>	ETOHAL	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
94	ETOHAL	+	H	=>	ET12DO	1.001E+12	0.0	50000.00
95	PR12DO2	<=>	ETAL	+	CH2OH	1.001E+15	0.0	100000.0
96	PR12DO2	<=>	ETOHAL	+	CH3	1.001E+13	0.0	130000.0
97	PR12DO2	<=>	PROH2ON	+	H	1.001E+11	0.0	140000.0
98	PR12DO1	<=>	ETOH1	+	CH2O	1.001E+13	0.0	130000.0
99	PR12DO1	<=>	PR2OHAL	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
100	PR13DO	<=>	CH2O	+	ETOH2	1.001E+15	0.0	130000.0
101	PR13DO	<=>	PR3OHAL	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
102	PR123TO1	<=>	CH2O	+	ET12DC	3.001E+14	0.0	130000.0
103	PR123TO1	<=>	PR23DAL	+	H	1.001E+13	0.0	130000.0
104	PR123TO2	<=>	ETOHAL	+	CH2OH	1.001E+13	0.0	130000.0
105	PR123TO2	<=>	PR13D2ON	+	H	1.001E+11	0.0	130000.0
106	ETOH	=>	ETAL	+	H	2.51E+14	0.0	97900.0
! Batt L. (1979), Int. J. Chem. Kinet., 11, 977								
107	ETOH	<=>	CH2O	+	CH3	1.00E+14	0.0	90400.0

! Batt L., Milne R.T. (1977), Int. J. Chem. Kinet., 9, 549							
108	CH3O	<=>	CH2O	+	H	4.82E+15 0.0 90000.0	
! Greenhill P. G., O' Grady B. V., Gilbert, R. G. (1986), Aust. J. Chem., 39, 19							
109	PROHO	=>	PRAL	+	H	1.001E+15 0.0 110000.0	
110	PROHO	<=>	CH2O	+	ETC	5.01E+13 0.0 65300.0	
! Choo K.Y., Benson S.W. (1981), Int. J. Chem. Kinet., 13, 833							
111	I-PROHO	<=>	PR2ON	+	H	6.70E+12 0.0 79900.0	
! Liu M.T.H., Laider K. J. (1968), Can. J. Chem., 46, 479							
112	I-PROHO	<=>	ETAL	+	CH3	6.31E+13 0.0 70300.0	
! Choo K. Y., Benson S. W. (1981), Int. J. Chem. Kinet., 13, 833							
113	PR3OHALO	<=>	CH2O	+	ETALC	1.001E+15 0.0 130000.0	
114	PR2OHALO	<=>	ETAL	+	CHO	1.001E+15 0.0 130000.0	
!							
					A[cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA[J/Mole]
!							
115	ETC	<=>	C2H4	+	H	1.86E+07 0.0 137600.0	
! Ederer H. J., Kruse A., Mas C. Wissenschaftliche Berichte FZKA 5812							
116	PRC1	<=>	C2H4	+	CH3	9.60E+13 0.0 129800.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
117	PRC1	<=>	C3H6	+	H	1.25E+14 0.0 154900.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
118	PRC2	<=>	C3H6	+	H	6.30E+13 0.0 154500.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
119	PRC2	<=>	C2H4	+	CH3	2.00E+10 0.0 123500.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
120	I-BUC1	<=>	I-C4H8	+	H	1.00E+14 0.0 151900.0	
! Weissman M., Benson S. W. (1984), Int. J. Chem. Kinet., 16, 307							
121	I-BUC1	<=>	C3H6	+	CH3	7.00E+12 0.0 110000.0	
! Warnatz J., Combustion Chemistry (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY							
122	BUC1	<=>	C2H4	+	ETC	2.50E+13 0.0 120600.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
123	BUC1	<=>	BU1EN	+	H	1.26E+13 0.0 161600.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
124	BUC2	<=>	BU2EN	+	H	5.00E+13 0.0 158700.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
125	BUC2	<=>	BU1EN	+	H	2.00E+13 0.0 169200.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
126	BUC2	<=>	C3H6	+	CH3	4.00E+14 0.0 139000.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
127	ALLYL	<=>	C3H4	+	H	3.98E+13 0.0 293100.0	
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed., ! Springer Verlag New York							
128	PR123TC1	=>	PRENAL + H2O	+	OH	5.005E+12 0.0 130000.0	
129	PR123TC1	=>	CH2OH + 2 CH2O			8.005E+12 0.0 130000.0	
130	PR12DC3	=>	PRAL + OH			1.005E+14 0.0 100000.0	
131	PRAL	+	OH =>	PR12DC3		1.005E+11 0.0 50000.0	
132	PR123TC2	=>	P12D2ENC + H2O			1.005E+14 0.0 140000.0	
133	P12D2ENC	+	H2O =>	PR123TC2		1.005E+11 0.0 50000.0	
134	P12D2ENC	=>	PRENAL + OH			1.005E+13 0.0 140000.0	
135	PRENAL + OH	=>	P12D2ENC			1.005E+11 0.0 50000.0	
136	PR12DC3	=>	PRENAL + H2O + H			1.005E+13 0.0 140000.0	
!							
! Metathese:					A[cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA[J/Mole]
!							
137	GLYCERIN + ET12DC	<=>	ET12D	+	PR123TC2	1.003E+12 0.0 50000.0	
138	GLYCERIN + ET12DC	<=>	ET12D	+	PR123TC1	1.003E+12 0.0 50000.0	
139	GLYCERIN + CH2OH	<=>	CH3OH	+	PR123TC2	1.203E+14 0.0 40000.0	
140	GLYCERIN + CH2OH	<=>	CH3OH	+	PR123TC1	1.203E+14 0.0 40000.0	

141	GLYCERIN + PR12DC3	<=>	PR12D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
142	GLYCERIN + PR12DC3	<=>	PR12D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
143	GLYCERIN + OH	<=>	H2O	+	PR123TC2	5.003E+12	0.0	50000.0
144	GLYCERIN + OH	<=>	H2O	+	PR123TC1	5.003E+12	0.0	50000.0
145	GLYCERIN + H	<=>	H2	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
146	GLYCERIN + H	<=>	H2	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
147	GLYCERIN + H	<=>	H2O	+	PR12DC3	1.003E+13	0.0	40000.0
148	GLYCERIN + H	<=>	H2O	+	PR13DC2	1.003E+13	0.0	40000.0
149	GLYCERIN + PR13DC2	<=>	PR13D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
150	GLYCERIN + PR13DC2	<=>	PR13D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
151	GLYCERIN + PR123TC1	<=>	GLYCERIN	+	PR123TC2	1.003E+13	0.0	50000.0
152	GLYCERIN + ALLYLC	<=>	C3H6	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
153	GLYCERIN + ALLYLC	<=>	C3H6	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
154	GLYCERIN + ETALC	=>	ETAL	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	40000.0
155	GLYCERIN + ETALC	=>	ETAL	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	40000.0
156	GLYCERIN + PRALC3	=>	PRAL	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	40000.0
157	GLYCERIN + PRALC3	=>	PRAL	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	40000.0
158	GLYCERIN + PRALC2	=>	PRAL	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	40000.0
159	GLYCERIN + PRALC2	=>	PRAL	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	40000.0
160	GLYCERIN + CH3	<=>	CH4	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
161	GLYCERIN + CH3	<=>	CH4	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
162	GLYCERIN + CH3	<=>	CH3OH	+	PR13DC2	1.003E+14	0.0	50000.0
163	GLYCERIN + CH3	<=>	CH3OH	+	PR12DC3	1.003E+14	0.0	50000.0
164	GLYCERIN + VINYL	<=>	C2H4	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
165	GLYCERIN + VINYL	<=>	C2H4	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
166	GLYCERIN + VINYL	<=>	ETAL	+	PR12DC3	1.003E+14	0.0	50000.0
167	GLYCERIN + VINYL	<=>	ETAL	+	PR13DC2	1.003E+14	0.0	50000.0
168	GLYCERIN + PR2ONC	=>	PR2ON	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
169	GLYCERIN + PR2ONC	=>	PR2ON	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
170	GLYCERIN + P3OHALC2	=>	PR3OHAL	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
171	GLYCERIN + P3OHALC2	=>	PR3OHAL	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
172	GLYCERIN + P2OHALC3	<=>	PR2OHAL	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
173	GLYCERIN + P2OHALC3	<=>	PR2OHAL	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
174	GLYCERIN + ET12DO	=>	ET12D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
175	ET12D + PR123TC2	=>	GLYCERIN	+	ET12DO	1.003E+13	0.0	50000.0
176	GLYCERIN + ET12DO	=>	ET12D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
177	ET12D + PR123TC1	=>	GLYCERIN	+	ET12DO	1.003E+13	0.0	50000.0
178	GLYCERIN + PR12DO2	=>	PR12D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
179	PR12D + PR123TC2	=>	GLYCERIN	+	PR12DO2	1.003E+13	0.0	50000.0
180	GLYCERIN + PR12DO2	<=>	PR12D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
181	GLYCERIN + PR12DO1	<=>	PR12D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
182	GLYCERIN + PR12DO1	<=>	PR12D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
183	GLYCERIN + PR13DO	<=>	PR13D	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
184	GLYCERIN + PR13DO	<=>	PR13D	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
185	GLYCERIN + PR123TO1	<=>	GLYCERIN	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
186	GLYCERIN + PR123TO1	<=>	GLYCERIN	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
187	GLYCERIN + PR123TO2	<=>	GLYCERIN	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
188	GLYCERIN + PR123TO2	<=>	GLYCERIN	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
189	GLYCERIN + ETOHO	<=>	ETOH	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
190	GLYCERIN + ETOHO	<=>	ETOH	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
191	GLYCERIN + CH3O	<=>	CH3OH	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
192	GLYCERIN + CH3O	<=>	CH3OH	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
193	GLYCERIN + PROHO	<=>	PROH	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
194	GLYCERIN + PROHO	<=>	PROH	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
195	GLYCERIN + I-PROHO	<=>	I-PROH	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
196	GLYCERIN + I-PROHO	<=>	I-PROH	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
197	GLYCERIN + PR3OHALO	<=>	PR3OHAL	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
198	GLYCERIN + PR3OHALO	<=>	PR3OHAL	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
199	GLYCERIN + PR2OHALO	<=>	PR2OHAL	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
200	GLYCERIN + PR2OHALO	<=>	PR2OHAL	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
201	GLYCERIN + ETOHC1	<=>	ETOH	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
202	GLYCERIN + ETOHC1	<=>	ETOH	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
203	GLYCERIN + ETOHC2	<=>	ETOH	+	PR123TC2	1.003E+14	0.0	50000.0
204	GLYCERIN + ETOHC2	<=>	ETOH	+	PR123TC1	1.003E+14	0.0	50000.0
205	GLYCERIN + PROHC2	<=>	PROH	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
206	GLYCERIN + PROHC2	<=>	PROH	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
207	GLYCERIN + PROHC3	<=>	PROH	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
208	GLYCERIN + PROHC3	<=>	PROH	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0

209	GLYCERIN + I-PROHC2	<=>	I-PROH	+	PR123TC2	1.003E+12	0.0	50000.0
210	GLYCERIN + I-PROHC2	<=>	I-PROH	+	PR123TC1	1.003E+12	0.0	50000.0
211	GLYCERIN + P12D2ENC	=>	ETAL + CH2O	+	PR123TC2	1.503E+13	0.0	50000.0
212	GLYCERIN + P12D2ENC	=>	ETAL + CH2O	+	PR123TC1	1.503E+13	0.0	50000.0
213	PR23DAL + H	<=>	H2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
214	PR23DAL + CH3	<=>	CH3OH	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
215	PR23DAL + VINYL	<=>	ETAL	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
216	PR23DAL + H	<=>	H2O	+	P2OHALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
217	PR23DAL + CH3	<=>	CH3OH	+	P2OHALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
218	PR23DAL + VINYL	<=>	ETAL	+	P2OHALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
219	PR13DEN + H	<=>	H2	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
220	PR13DEN + OH	<=>	H2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
221	PR13DEN + CH3	<=>	CH4	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
222	PR13DEN + VINYL	<=>	C2H4	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
223	PR13DEN + P12D2ENC	=>	ETAL + CH2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
224	PR13DEN + H	<=>	H2O	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
225	PR13DEN + CH3	<=>	CH3OH	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
226	PR13DEN + VINYL	<=>	ETAL	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
227	PR3OHAL + H	<=>	H2	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
228	PR3OHAL + OH	<=>	H2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
229	PR3OHAL + CH3	<=>	CH4	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
230	PR3OHAL + VINYL	<=>	C2H4	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
231	PR3OHAL + P12D2ENC	=>	ETAL + CH2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
232	PR3OHAL + H	<=>	H2O	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
233	PR3OHAL + CH3	<=>	CH3OH	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
234	PR3OHAL + VINYL	<=>	ETAL	+	PRALC3	1.003E+13	0.0	50000.0
235	PR12D2EN + H	<=>	H2O	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
236	PR12D2EN + CH3	<=>	CH3OH	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
237	PR12D2EN + VINYL	<=>	ETAL	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
238	PR12D2EN + H	=>	H2O	+	POH2ENC2	1.003E+13	0.0	50000.0
239	PR12D2EN + CH3	=>	CH3OH	+	POH2ENC2	1.003E+13	0.0	50000.0
240	PR12D2EN + VINYL	=>	ETAL	+	POH2ENC2	1.003E+13	0.0	50000.0
241	PR12D2EN + H	=>	H2	+	P12D2ENC	1.003E+13	0.0	50000.0
242	PR12D2EN + OH	=>	H2O	+	P12D2ENC	1.003E+13	0.0	50000.0
243	PR12D2EN + CH3	=>	CH4	+	P12D2ENC	1.003E+13	0.0	50000.0
244	PR12D2EN + VINYL	=>	C2H4	+	P12D2ENC	1.003E+13	0.0	50000.0
245	PR12D2EN + P12D2ENC	=>	ETAL + CH2O	+	P3OHALC2	1.003E+13	0.0	50000.0
246	PROH2ON + H	<=>	H2O	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
247	PROH2ON + CH3	<=>	CH3OH	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
248	PROH2ON + VINYL	<=>	ETAL	+	PR2ONC	1.003E+13	0.0	50000.0
249	CH2O + OH	=>	H2O + CO	+	H	1.803E+15	0.0	50000.0
250	ETAL + OH	=>	H2O + CO	+	CH3	5.003E+12	0.0	50000.0

!

!	Wasserabspaltung:				A[cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA[J/Mole]
!							
251	PR3OHAL	<=>	PRENAL + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
252	ET12D	<=>	ETAL + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
253	PR12D	=>	ALLYLOH + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
254	PR12D	<=>	PR2ON + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
255	PR12D	<=>	PRAL + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
256	PR13D	<=>	ALLYLOH + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
257	ETOH	<=>	C2H4 + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
258	PR2OHAL	=>	PRENAL + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
259	PROH	<=>	C3H6 + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
260	BUOH	<=>	BU1EN + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0
261	I-BUOH	<=>	I-C4H8 + H2O		1.004E+15	0.0	250000.0

!

!	Radikaladdition:				A[cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA[J/Mole]
!							
262	C2H4 + H	<=>	H2 + VINYL		1.50E+14	0.0	42700.0
!	Warnatz J., Combustion Chemistry (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY						
263	C3H6 + H	<=>	H2 + ALLYL		5.00E+12	0.0	6300.0
!	Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,						
!	Springer Verlag New York						
264	C3H6 + H	<=>	CH3 + C2H4		7.23E+12	0.0	5400.0
!	Tsang W. (1991), J. Phys. Chem. Ref. Data 1991, 20, 221-274						
265	PRENAL + H	<=>	PRALC2		1.00E+11	0.0	40000.0
266	PRENAL + H	<=>	PRALC3		1.00E+11	0.0	40000.0

```

267  C2H4  +  CH3  <=>  CH4  +  VINYL  5.00E+13  0.0  63000.0
268  C3H6  +  CH3  <=>  ALLYL  +  CH4  1.40E+11  0.0  36500.0
! Kinsman A. C., Roscoe J. M. (1994), Int. J. Chem. Kinet, 26, 191-200
269  C3H6  +  ETC  <=>  ALLYL  +  ET  1.00E+11  0.0  38500.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
270  C2H4  +  CH2OH <=>  PROHC3  4.82E+10  0.0  29100.0
! Tsang W. (1987), J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 471
271  C3H6  +  CH2OH <=>  ALLYL  +  CH3OH  60.3  2.95  50200.0
! Tsang W. (1991), J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 221-274
272  C3H6  +  OH   <=>  ETC   +  CH2O  7.90E+12  0.0  0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
273  C3H6  +  OH   <=>  CH3   +  ETAL  5.10E+12  0.0  0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
274  C3H6  +  OH   <=>  ALLYL  +  H2O  4.00E+12  0.0  0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
275  C3H4  +  OH   <=>  CHO    +  C2H4  1.00E+12  0.0  0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
!
! Radikalsubstitution:                               A[cm3/mol s]  B  EA[J/Mole]
!
276  CH3   +  I-BU <=>  ET     +  PRC2  2.54E+10  0.0  26700.0
! Ederer H. J., Kruse A., Mas C., Wissenschaftliche Berichte FZKA 5812
277  CH3   +  C3H6 <=>  C2H4  +  ETC  7.76E+10  0.0  55600.0
! Ederer H. J., Kruse A., Mas C., Wissenschaftliche Berichte FZKA 5812
278  CH3   +  I-C4H8 <=>  ET     +  ALLYL  1.03E+11  0.0  81600.0
! Ederer H. J., Kruse A., Mas C., Wissenschaftliche Berichte FZKA 5812
279  CH3   +  C3H6 <=>  ET     +  VINYL  1.12E+11  0.0  75500.0
! Ederer H. J., Kruse A., Mas C., Wissenschaftliche Berichte FZKA 5812
280  H     +  ETC  <=>  CH3   +  CH3   1.08E+14  0.0  3600.0
! Teng L., Jones W. E. (1972), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 68, 1267
281  H     +  H2O  <=>  H2    +  OH   1.00E+03  1.60  18400.0
282  CH2OH +  H    <=>  CH3   +  OH   3.00E+13  0.0  0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
283  CO    +  OH   <=>  CO2   +  H     1.20E+07  1.5  -3100.0

! Radikalrekombination:                             A[cm3/mol s]  B  EA[J/Mole]
!
284  CH3   +  H    <=>  CH4   1.40E+30  -4.90  32800.0
! Kassel (1932), J. Am. Chem. Soc., 54, 3949-3961, 50 bar
285  CH3   +  CH3  <=>  ET     3.37E+33  -6.0  45300.0
! Kassel (1932), J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 3949-3961, p=50 bar
286  CH3   +  CH3  <=>  C2H4  +  H2    1.00E+16  0.0  134000.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
287  CH3   +  ETC  <=>  PR     2.51E+13  0.0  1700.0
! Teng L., Jones W. E. (1972), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 68, 1267
288  CH3   +  ETC  <=>  C2H4  +  CH4  1.15E+12  0.0  0.0
! Baulch D.L., Cobos C. J., Cox R. A. (1992), J. Phys. Chem. Ref. Data 21
289  CH3   +  ALLYL <=>  BU1EN  1.02E+14  -0.32  -600.0
! Tsang W. (1991), J. Phys. Chem. Ref. Data 20, 221-274
290  CH3   +  PRC2 <=>  I-BU   2.00E+13  0.0  2500.0
! Konar R. S., Marshall R. M., Purnell J. H (1968), Trans. Faraday Soc., 64, 40
291  CH3   +  ETALC <=>  PRAL  1.005E+15  0.0  0.0
292  CH3   +  ETOHC1 <=>  I-PROH  1.005E+13  0.0  0.0
293  CH3   +  ETOHC2 <=>  PROH   1.005E+13  0.0  0.0
294  H     +  H     <=>  H2    1.40E+12  0.0  0.0
! Brock E. E., Savage P. E. (1995), AICHE, 41, 1874-88
295  H     +  OH   <=>  H2O   1.62E+14  0.0  0.0
! Brock E. E., Savage P. E. (1995), AICHE, 41, 1874-88
296  H     +  ETC  <=>  ET     1.005E+13  0.0  0.0
297  H     +  ETC  <=>  H2    +  C2H4  1.70E+12  0.0  0.0
! Camilleri, Marshall, Purnell (1974), J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 70, 1434
298  H     +  VINYL <=>  C2H4  5.36E+14  0.0  4100.0

```

```

! Duran R. P., Amorebieta V. T., Colussi, A. J. (1988), J. Phys. Chem., 92, 636
299  H  +  ETALC <=> ETAL 1.005E+15 0.0 0.0
300  H  +  ALLYLC <=> C3H4 + H2 1.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
301  H  +  PRC1 <=> PR 1.005E+13 0.0 0.0
302  H  +  PRC2 <=> PR 2.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
303  H  +  PRC2 <=> C3H6 + H2 3.61E+12 0.0 0.0
! Warnatz J. Combustion Chemistry (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY
304  H  +  PRALC2 <=> PRAL 1.005E+15 0.0 0.0
305  H  +  PROHC2 <=> PROH 1.005E+13 0.0 0.0
306  H  +  PROHC3 <=> PROH 1.005E+13 0.0 0.0
307  H  +  BUC1 <=> BU 1.005E+15 0.0 0.0
308  H  +  BUC2 <=> BU 1.005E+15 0.0 0.0
309  H  +  I-BUC1 <=> I-BU 1.005E+15 0.0 0.0
310  H  +  I-BUC1 <=> I-C4H8 + H2 9.04E+13 0.0 0.0
! Tsang W. J. (1990), Phys. Chem. Ref. Data, 19, 1-68
311  H  +  CH2OH <=> CH3OH 1.005E+15 0.0 0.0
312  H  +  CH2OH <=> CH2O + H2 3.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
313  H  +  ETOHC1 <=> ETOH 1.005E+15 0.0 0.0
314  H  +  ETOHC1 <=> ETAL + H2 3.00E+13 0.0 0.0
! Grother, Nesbitt, Klemm (1976), J. Phys. Chem. 54, 984
315  H  +  ETOHC2 <=> ETOH 1.005E+15 0.0 0.0
316  H  +  ETOHC2 <=> ETAL + H2 5.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
317  H  +  ET12DC <=> ET12D 1.005E+13 0.0 0.0
318  H  +  ETOHO <=> ETAL + H2 1.80E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York : Die gleichen kin. Parameter wie das CH3O
319  H  +  CH3O <=> CH2O + H2 1.81E+13 0.0 0.0
! Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A. (1992), J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 41
320  H  +  CHO <=> CO + H2 9.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
321  OH +  ETC <=> ETOH 1.005E+15 0.0 0.0
322  OH +  ETC <=> C2H4 + H2O 2.41E+13 0.0 0.0
! Tsang W., Hampson R. F. (1986), J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087
323  OH +  VINYL <=> ETAL 3.01E+13 0.0 0.0
! Tsang W., Hampson R. F. (1986), J. Phys. Chem. Ref. Data, 15, 1087
324  OH +  PRC2 <=> C3H6 + H2O 2.41E+13 0.0 0.0
! Tsang W. (1988), J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 887
325  OH +  PRC1 <=> C3H6 + H2O 2.41E+13 0.0 0.0
! Tsang, W. (1988), J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, 887
326  OH +  PROHC2 <=> PR12D 1.005E+13 0.0 0.0
327  OH +  PROHC3 <=> PR13D 1.005E+13 0.0 0.0
328  OH +  ETOHC1 <=> ETAL + H2O 1.51E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
329  OH +  ETOHC2 <=> ET12D 1.005E+13 0.0 0.0
330  OH +  ETOHO <=> ETAL + H2O 1.32E+12 0.0 0.0
! Grother, Nesbitt, Klemm (1976), J. Phys. Chem. 54, 984
331  OH +  CHO <=> CO + H2O 1.00E+14 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
332  ETC +  ETC <=> BU 8.00E+12 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
333  ETC +  ETC <=> ET + C2H4 1.40E+12 0.0 0.0
! Warnatz J. Combustion Chemistry (ed. W. C. Gardiner, Jr.) Springer-Verlag, NY
334  CHO +  CHO <=> CH2O + CO 3.00E+13 0.0 0.0
! Chevalier C., Warnatz J. 1997, Combustion Chemistry, William C. Gardiner Ed.,
! Springer Verlag New York
335  P3OHALC2 + H <=> PRENAL + H2O 1.00E+13 0.0 0.0
336  P3OHALC2 + CH3 <=> PRENAL + CH3OH 1.00E+13 0.0 0.0
337  P3OHALC2 + VINYL <=> ETAL + PRENAL 1.00E+13 0.0 0.0

```

338	P2OHALC3 + H	<=>	PRENAL + H2O	1.00E+13	0.0	0.0
339	P2OHALC3 + CH3	<=>	PRENAL + CH3OH	1.00E+13	0.0	0.0
340	P2OHALC3 + VINYL	<=>	ETAL + PRENAL	1.00E+13	0.0	0.0
341	POH2ENC2 + H	=>	ALLYLOH	1.005E+15	0.0	0.0
342	P12D2ENC + H	=>	ETAL + CH2O	1.00E+13	0.0	0.0
!						
!	Ionischer Mechanismus:					
!						
!	Abspaltung der primaeren OH-Gruppe:					
!	E2-Mechanismus:					
!				A [cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA [J/Mole]
343	GLYCERIN + H3OP	=>	GLYO1P + H2O	1.50E+10	0.0	60000.0
344	GLYO1P + H2O	=>	GLYCERIN + H3OP	5.00E+09	0.0	60000.0
345	GLYO1P =>	PR12D2EN + H3OP		1.00E+07	0.0	70000.0
346	PR12D2EN + H3OP	=>	GLYO1P	1.00E+10	0.0	50000.0
347	PR12D2EN + H3OP	=>	PROH2ON + H3OP	1.00E+10	0.0	60000.0
348	PROH2ON + H3OP	=>	PR12D2EN + H3OP	1.00E+10	0.0	60000.0
!						
!	Abspaltung der sekundaeren OH-Gruppe:					
!	E2-Mechanismus:					
!						
349	GLYCERIN + H3OP	=>	GLYO2P + H2O	5.00E+09	0.0	60000.0
350	GLYO2P + H2O	=>	GLYCERIN + H3OP	5.00E+09	0.0	60000.0
351	GLYO2P + OHM	=>	PR13DEN + 2H2O	1.00E+13	0.0	40000.0
352	PR13DEN + H3OP	=>	PR3OHAL + H3OP	1.00E+13	0.0	60000.0
353	PR3OHAL + H3OP	=>	PR13DEN + H3OP	1.00E+10	0.0	60000.0
354	PR3OHAL + H3OP	=>	P3H2OALP + H2O	1.00E+13	0.0	60000.0
355	P3H2OALP + H2O	=>	PR3OHAL + H3OP	1.00E+10	0.0	60000.0
356	P3H2OALP	=>	PRENAL + H3OP	1.00E+13	0.0	40000.0
357	PR3OHAL + OHM	=>	ETAL + CH2O + OHM	1.00E+11	0.0	60000.0
358	ETAL + CH2O + OHM	=>	PR3OHAL + OHM	1.00E+10	0.0	60000.0
!						
!	E1-Mechanismus:					
!						
359	GLYO2P =>	PR13DC2P + H2O		1.00E+10	0.0	60000.0
360	PR13DC2P + H2O	=>	GLYO2P	1.00E+10	0.0	60000.0
361	PR13DC2P + OHM	=>	PR13DEN + H2O	1.00E+13	0.0	40000.0
362	PR13DEN + H3OP	=>	PR13DC2P + H2O	1.00E+10	0.0	60000.0
363	PR13DC2P =>	PRENAL + H3OP		2.00E+13	0.0	40000.0
364	PRENAL + H3OP	=>	PR13DC2P	1.00E+10	0.0	60000.0
365	GLYO1P =>	PR12DC3P + H2O		1.00E+10	0.0	60000.0
366	PR12DC3P + H2O	=>	GLYO1P	1.00E+10	0.0	60000.0
367	PR12DC3P =>	PRENAL + H3OP		5.00E+09	0.0	60000.0
368	PRENAL + H3OP	=>	PR12DC3P	1.00E+10	0.0	60000.0
369	PR12DC3P + H2O	=>	CH2O + ETAL + H3OP	1.50E+12	0.0	60000.0
!						
!	Acetalisierung:					
!				A [cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA [J/Mole]
!						
370	PR13D + ETAL + H3OP	=>	DI2ME + H2O + H3OP	1.00E+15	0.0	60000.0
371	DI2ME + H2O + H3OP	=>	PR13D + ETAL + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
372	PR13D + CH2O + H3OP	=>	DI + H2O + H3OP	1.00E+15	0.0	60000.0
373	DI + H2O + H3OP	=>	PR13D + CH2O + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
374	PR13D + PRAL + H3OP	=>	DI2ET + H2O + H3OP	1.00E+15	0.0	60000.0
375	DI2ET + H2O + H3OP	=>	PR13D + PRAL + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
376	GLYCERIN + CH2O + H3OP	=>	DI5OH + H2O + H3OP	2.00E+15	0.0	60000.0
377	DI5OH + H2O + H3OP	=>	GLYCERIN + CH2O + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
378	GLYCERIN + PRAL + H3OP	=>	DI5OH2ET + H2O + H3OP	1.00E+15	0.0	60000.0
379	DI5OH2ET + H2O + H3OP	=>	GLYCERIN + PRAL + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
380	GLYCERIN + ETAL + H3OP	=>	DI5OH2ME + H2O + H3OP	5.00E+13	0.0	60000.0
381	DI5OH2ME + H2O + H3OP	=>	GLYCERIN + ETAL + H3OP	1.00E+14	0.0	160000.0
!						
!	Aldolkondensation:					
!				A [cm <sup>3</sup> /mol s]	β	EA [J/Mole]
!						
382	ETAL + CH2O + OHM	=>	PRENAL + H2O + OHM	1.00E+13	0.0	40000.0
383	PRENAL + H2O + OHM	=>	ETAL + CH2O + OHM	1.00E+14	0.0	140000.0

\*\*\*\*\* Ende des Reactionssystems \*\*\*\*\*

Tabelle 7.5-1: Symbolische Beschreibung des Reaktionssystems

## 7.5.2 Legende der symbolischen Beschreibungen

<i>Symbol</i>	<i>Summenformel</i>	<i>Name</i>
H	H1	Wasserstoff-Atom
H2	H2	Wasserstoff
OH	H1O1	OH-Radikal
H3OP	H3O1	“Hydroniumion”
OHM	H1O1	Hydroxylion
CH2O	C1H2O1	Formaldehyd
CHO	C1H1O1	CHO-Radikal
CH3	C1H3	Methylradikal
CH3OH	C1H4O1	Methanol
CH3O	C1H3O	Sauerstoffradikal des Methanols
CH2OH	C1H3O1	Kohlenstoffradikal des Methanols
CH4	C1H4	Methan
VINYLC	C2H3	H2C=CH-Radikal
C2H4	C2H4	Ethen
ET	C2H6	Ethan
ETC	C2H5	Ethylradikal
ETOH	C2H6O1	Ethanol
ETAL	C2H4O1	Acetaldehyd
ET12D	C2H6O2	Ethylenglycol
ET12DC	C2H5O2	C-Radikal des Ethandiols
ET12DO	C2H5O2	O-Radikal des Ethandiols
ETALC	C2H3O1	Radikal des Acetaldehyds
ETOHC1	C2H5O1	C1-Radikal des Ethanols
ETOHC2	C2H5O1	C2-Radikal des Ethanols
ETOHAL	C2H4O2	Hydroxyethanal
ETOHO	C2H5O1	O-Radikal des Ethanols
PR2OHEN	C3H6O	1-Methyl-Ethenol
ALLYLOH	C3H6O1	Allylalkohol
ALLYLC	C3H5	Allylradikal
C3H4	C3H4	Propadien
C3H6	C3H6	Propen
PR	C3H8	Propan

---

PRC1	C3H7	Propyl-C1-Radikal
PRC2	C3H7	Isopropylradikal
PR12D	C3H8O2	1,2-Propandiol
PR13D	C3H8O2	1,3-Propandiol
PR2ON	C3H6O1	Aceton
PRAL	C3H6O1	Propionaldehyd
PRALC2	C3H5O1	C2-Radikal des Propionaldehyds
PRALC3	C3H5O1	C3-Radikal des Propionaldehyds
PROH2ON	C3H6O2	1-Hydroxy-Propan-2-on
PR2ONC	C3H5O1	2-Propanon-Radikal
PROHC2	C3H7O1	Propanol-C2-Radikal
PROHC3	C3H7O1	Propanol-C3-Radikal
PROHO	C3H7O1	Propanol-O-Radikal
I-PROHC2	C3H7O1	Iso-Propanol-C2-Radikal
I-PROHO	C3H7O1	Iso-Propanol-O-Radikal
PROH	C3H8O1	Propanol
I-PROH	C3H8O1	Isopropanol
PR3OHALO	C3H5O2	3-Hydroxypropionaldehyd-O-Radikal
PR2OHALO	C3H5O2	2-Hydroxypropionaldehyd-O-Radikal
P3OHALC2	C3H5O1	3-Hydroxypropanal-C2-Radikal
PR13D2ON	C3H6O3	1,3-Dihydroxy-2-Propanon
PR12DO1	C3H7O2	1,2-Propandiol-O1-Radikal
PR12DO2	C3H7O2	1,2-Propandiol-O2-Radikal
PR13DO	C3H7O2	1,3-Propandiol-O-Radikal
PR123TO1	C3H7O3	1,2,3-Propantriol-O1-Radikal
PR123TO2	C3H7O3	1,2,3-Propantriol-O2-Radikal
PR13DC2	C3H7O2	1,3-Propandiol-C2-Radikal
PR12DC3	C3H7O2	1,2-Propandiol-C3-Radikal
PR123TC1	C3H7O3	1,2,3-Propantriol-C1-Radikal
PR123TC2	C3H7O3	1,2,3-Propantriol-C2-Radikal
P2OHALC3	C3H5O2	2-Hydroxy-Propanal-C3-Radikal
P12D2ENC	C3H5O2	1,2-Propandiol-C-Radikal
POH2ENC2	C3H5O1	2-Propenol-C2-Radikal
PR2OHAL	C3H6O2	2-Hydroxy-Propanal

PR3OHAL	C3H6O2	3-Hydroxy-Propanal
P3H2OALP	C3H7O2	protoniertes 3-Hydroxy-Propanal
PR13DC2P	C3H7O2	1,3-Propandiol-C2-Carbeniumion
PR12DC3P	C3H7O2	1,2-Propandiol-C3-Carbeniumion
PR23DAL	C3H6O1	2,3-Dihydroxy-Propanal
PR13DEN	C3H6O2	1,3-Propandiol
PR12D2EN	C3H6O2	1,2-Dihydroxy-2-Propen
PRENAL	C3H4O1	Acrolein
GLYCERIN	C3H8O3	Glycerin
GLYO1P	C3H9O3	Glycerin mit protonierter primärer OH-Gruppe
GLYO2P	C3H9O3	Glycerin mit protonierter sekundärer OH-Gruppe
BUC1	C4H9	Butyl-C1-Radikal
BUC2	C4H9	Butyl-C2-Radikal
I-BU	C4H10	i-Butan
I-BUC1	C4H9	i-Butyl-C1-Radikal
BU	C4H10	Butan
BUOH	C4H10O1	Butanol
I-BUOH	C4H10O1	i-Butanol
BU2EN	C4H8	2-Buten
BU1EN	C4H8	1-Buten
I-C4H8	C4H8	Iso-Buten
DI2ME	C5H10O2	2-Methyl-1,3-Dioxan
DI	C4H8O2	1,3-Dioxan
DI2ET	C6H12O2	2-Ethyl-1,3-Dioxan
DI5OH	C4H8O3	5-Hydroxy-1,3-Dioxan
DI5OH2ET	C6H12O3	5-Hydroxy-2-Ethyl-1,3-Dioxan
DI5OH2ME	C5H10O3	5-Hydroxy-2-Methyl-1,3-Dioxan

*Tabelle 7.5-2: Legende der symbolischen Beschreibungen*

## 7.6 NASA-Fits

H2O	20387H	20	1	G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.02672145E+02	0.03056293E-01	-0.08730260E-05		0.12009964E-09	-0.06391618E-13		2
	-0.02989921E+06	0.06862817E+02	0.03386842E+02		0.03474982E-01	-0.06354696E-04		3
	0.06968581E-07	-0.02506588E-10	-0.03020811E+06		0.02590232E+02			4

CO	121286C	10	1		G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.03025078E+02	0.14426885E-02	-0.05630827E-05	0.10185813E-09	-0.06910951E-13				2
	-0.14268350E+05	0.06108217E+02	0.03262451E+02	0.15119409E-02	-0.03881755E-04				3
	0.05581944E-07	-0.02474951E-10	-0.14310539E+05	0.04848897E+02					4
CO2	121286C	10	2		G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.04453623E+02	0.03140168E-01	-0.12784105E-05	0.02393996E-08	-0.16690333E-13				2
	-0.04896696E+06	-0.09553959E+01	0.02275724E+02	0.09922072E-01	-0.10409113E-04				3
	0.06866686E-07	-0.02117280E-10	-0.04837314E+06	0.10188488E+02					4
H	J12/82H	1	0	0	OG	300.000	5000.000		1
	0.25180731E+01	-0.35272868E-04	0.22408187E-07	-0.56567338E-11	0.49109742E-15				2
	0.25467926E+05	-0.55852801E+00	0.25327368E+01	-0.22555341E-03	0.54596995E-06				3
	-0.55358651E-09	0.20047793E-12	0.25470867E+05	-0.59867412E+00					4
H2	J 3/61H	20	00	00	OG	300.000	5000.000		1
	0.31001901E+01	0.51119464E-03	0.52644210E-07	-0.34909973E-10	0.36945345E-14				2
	-0.87738042E+03	-0.19629421E+01	0.30574451E+01	0.26765200E-02	-0.58099162E-05				3
	0.55210391E-08	-0.18122739E-11	-0.98890474E+03	-0.22997056E+01					4
OH	J12/82O	1H	1	0	OG	300.000	5000.000		1
	0.29901953E+01	0.80065103E-03	-0.90377910E-07	-0.13361491E-10	0.25691521E-14				2
	0.38496814E+04	0.50082998E+01	0.38065777E+01	-0.86144591E-03	0.44311332E-06				3
	0.72349193E-09	-0.42206511E-12	0.35872300E+04	0.62482184E+00					4
CH2O	121286C	1H	20	1	G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.02995606E+02	0.06681321E-01	-0.02628954E-04	0.04737153E-08	-0.03212517E-12				2
	-0.15320369E+05	0.06912572E+02	0.16527311E+01	0.12631439E-01	-0.01888168E-03				3
	0.02050031E-06	-0.08413237E-10	-0.55794283E+05	0.13784820E+02					4
CHO	J12/70H	1C	10	10	OG	300.000	5000.000		R1
	0.34738348E+01	0.34370227E-02	-0.13632664E-05	0.24928645E-09	-0.17044331E-13				2
	0.39594005E+04	0.60453340E+01	0.38840192E+01	-0.82974448E-03	0.77900809E-05				3
	-0.70616962E-08	0.19971730E-11	0.40563860E+04	0.48354133E+01					4
CH3	121286C	1H	3		G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.02844051E+02	0.06137974E-01	-0.02230345E-04	0.03785161E-08	-0.02452159E-12				2
	0.16437809E+05	0.05452697E+02	0.02430442E+02	0.11124099E-01	-0.01680220E-03				3
	0.16218288E-07	-0.05864952E-10	0.16423781E+05	0.06789794E+02					4
CH3OH	121686C	1H	40	1	G	0300.00	5000.00	1500.00	1
	0.04029061E+02	0.09376593E-01	-0.03050254E-04	0.04358793E-08	-0.02224723E-12				2
	-0.02615791E+06	0.02378195E+02	0.02660115E+02	0.07341508E-01	0.07170050E-04				3
	-0.08793194E-07	0.02390570E-10	-0.97763342E+05	0.11232631E+02					4
CH3O	121686C	1H	30	1	G	0300.00	3000.00	1500.00	1
	0.03770799E+02	0.07871497E-01	-0.02656384E-04	0.03944431E-08	-0.02112616E-12				2
	0.12783252E+03	0.02929575E+02	0.02106204E+02	0.07216595E-01	0.05338472E-04				3
	-0.07377636E-07	0.02075610E-10	0.10313068E+04	0.13152177E+02					4
CH2OH	120186H	3C	10	1	G	0250.00	4000.00	1500.00	1
	0.06327520E+02	0.03608270E-01	-0.03201547E-05	-0.01938750E-08	0.03509704E-12				2
	-0.04474509E+05	-0.08329365E+02	0.02862628E+02	0.10015273E-01	-0.05285435E-05				3
	-0.05138539E-07	0.02246041E-10	-0.02367181E+05	0.10397938E+02					4

CH4	121286C	1H	4	G	0300.00	5000.00	1500.00	1	
0.01683478E+02	0.10237236E-01	-0.03875128E-04	0.06785585E-08	-0.04503423E-12				2	
-0.10080787E+05	0.09623395E+02	0.07787415E+01	0.01747668E+00	-0.02783409E-03				3	
0.03049708E-06	-0.12239307E-10	-0.09825229E+05	0.13722195E+02					4	
VINYLC	B25898C	2 H	3	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.80947799E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.29497787E+05	-0.17778974E+02					4	
C2H4	B25898C	2 H	4	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.96824633E+01	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.34052201E+04	-0.28760648E+02					4	
ET	B25898C	2 H	6	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.12460909E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.13828819E+05	-0.43374896E+02					4	
ETC	B25898C	2 H	5	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.11185951E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.10763291E+05	-0.34535686E+02					4	
ETOH	B25898C	2H	60	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00				2	
.00000000E+00	.00000000E+00	.14493625E+02	.00000000E+00	.00000000E+00				3	
.00000000E+00	.00000000E+00	-.33510825E+05	-.48592706E+02					4	
ETAL	B25898C	2H	40	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00				2	
.00000000E+00	.00000000E+00	.11655040E+02	.00000000E+00	.00000000E+00				3	
.00000000E+00	.00000000E+00	-.23884556E+05	-.34610100E+02					4	
ET12D	B25898C	2H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00				2	
.00000000E+00	.00000000E+00	.16538369E+02	.00000000E+00	.00000000E+00				3	
.00000000E+00	.00000000E+00	-.53449001E+05	-.55310362E+02					4	
ET12DC	B25898C	2 H	5	O 2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.14914602E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.29390426E+05	-0.44953042E+02					4	
ET2OHAL	B25898C	2 H	4	O 2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.13687756E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.41858600E+05	-0.40850281E+02					4	
ET12DO	B25898C	2 H	5	O 2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00				2	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.61689921E+03	0.00000000E+00	0.00000000E+00				3	
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.20391054E+06	-0.34766566E+04					4	

ETALC	T04/83O	1H	3C	2	OG	300.	5000.		R1
0.59756699E+01	0.81305914E-02	-0.27436245E-05	0.40703041E-09	-0.21760171E-13					2
0.49032178E+03	-0.50452509E+01	0.34090624E+01	0.10738574E-01	0.18914925E-05					3
-0.71585831E-08	0.28673851E-11	0.15214766E+04	0.95582905E+01				1552.7		4
ETOHC1	T 4/83C	2O	1H	5	OG	300.000	5000.		R1
0.67665424E+01	0.11634436E-01	-0.37790651E-05	0.53828875E-09	-0.27315345E-13					2
-0.56092969E+04	-0.94112072E+01	0.24813328E+01	0.16790036E-01	0.37755499E-05					3
-0.13923497E-07	0.60095193E-11	-0.40120054E+04	0.14568459E+02				1709.7		4
ETOHC2	T 4/83H	5C	2O	1	OG	300.000	5000.		R1
0.75944014E+01	0.93229339E-02	-0.30303854E-05	0.43216319E-09	-0.21970039E-13					2
-0.57727852E+04	-0.13968735E+02	0.14019508E+01	0.21543175E-01	-0.22326512E-05					3
-0.14464092E-07	0.80488420E-11	-0.38464519E+04	0.19135818E+02				1606.9		4
ETOHAL	B25898C	2H	4O	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.13687756E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.43301948E+05	-0.40850281E+02						4
ETOH0	T11/82O	1C	2H	5	OG	300.000	5000.0		R1
0.60114346E+01	0.12165219E-01	-0.40449604E-05	0.59076588E-09	-0.30969595E-13					2
-0.49366992E+04	-0.68033428E+01	0.17302504E+01	0.16908489E-01	0.39996221E-05					3
-0.13711180E-07	0.57643603E-11	-0.32922483E+04	0.17322952E+02				1517.0		4
PR2OHEN	B25898C	3 H	6 O	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.17127736E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.26237094E+05	-0.60640620E+02						4
ALLYLOH	B25898C	3H	6O	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00					2
.00000000E+00	.00000000E+00	.16790955E+02	.00000000E+00	.00000000E+00					3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.20820399E+05	-.58685865E+02						4
ALLYLC	B25898C	3 H	5		G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.13844118E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.15503993E+05	-0.47622740E+02						4
C3H4	101993H	4C	3		G	0300.00	4000.00	1400.00	1
0.09776256E+02	0.05302137E-01	-0.03701117E-05	-0.03026385E-08	0.05089581E-12					2
0.01954972E+06	-0.03077061E+03	0.02539830E+02	0.16334371E-01	-0.01764950E-04					3
-0.04647365E-07	0.01729130E-10	0.02251242E+06	0.09935702E+02						4
C3H6	B25898C	3 H	6		G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.14758239E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.20525138E+04	-0.51964562E+02						4
PR	B25898C	3 H	8		G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00					2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.17789271E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00					3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.17882391E+05	-0.68871798E+02						4

PRC1	B25898C	3	H	7	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.16514313E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.71547510E+04	-0.59611611E+02					4	
PRC2	B25898C	3	H	7	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.16225643E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.63867934E+04	-0.58869126E+02					4	
PR12D	B25898C	3H	80	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.22191484E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3	
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.59006614E+05	-.82873915E+02					4	
PR13D	B25898C	3H	80	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.21854702E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3	
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.56705147E+05	-.81340133E+02					4	
PR2ON	B25898C	3H	60	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.16778927E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3	
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.32074933E+05	-.60120825E+02					4	
PRAL	B25898C	3H	60	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.17007456E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3	
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.27849073E+05	-.60256071E+02					4	
PRALC2	B25898C	3	H	5	O 1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.15443830E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.31829685E+04	-0.50241376E+02					4	
PRALC3	B25898C	3	H	5	O 1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.15732499E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.24150108E+04	-0.50983862E+02					4	
PROH2ON	B25898C	3H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2	
	.00000000E+00	.00000000E+00	.18811642E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3	
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.51360018E+05	-.65855831E+02					4	
PR2ONC	B25898C	3	H	5	O 1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.16297811E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.78757517E+04	-0.56862661E+02					4	
PROHC2	B25898C	3	H	7	O 1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.18258359E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3	
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.14437864E+05	-0.63870434E+02					4	





PR2OHAL	B25898C	3H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.19352898E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.49187899E+05	-.68698857E+02						4
PR3OHAL	B25898C	3H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.19040173E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.47025907E+05	-.66520318E+02						4
PR23DAL	B25898C	3H	60	3	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.21385615E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.68521096E+05	-.74914990E+02						4
PR13DEN	B25898C	3H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.18823671E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.40875270E+05	-.64432900E+02						4
PR12D2EN	B25898C	3H	60	2	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.19160452E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.43176737E+05	-.65966682E+02						4
PRENAL	B25898C	3H	40	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.13976425E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.13378349E+05	-.43890093E+02						4
GLYCERIN	B25898C	3H	80	3	G	300.00	5000.00	1500.00	1
.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
.00000000E+00	.00000000E+00	.24236228E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
.00000000E+00	.00000000E+00	-.78355423E+05	-.89856186E+02						4
BUC1	B25898C	4	H	9	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.21842675E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.25478951E+04	-0.85108513E+02						4
BUC2	B25898C	4	H	9	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.21541977E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.21323310E+04	-0.82240732E+02						4
I-BU	B25898C	4	H	10	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.23201828E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.23067621E+05	-0.96748777E+02						4
I-BUC1	B25898C	4	H	9	G	300.00	5000.00	1500.00	1
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.21926870E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.15124609E+04	-0.87079642E+02						4

BU	B25898C	4	H	10	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.23117633E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.22092326E+05	-0.94416811E+02					4
BUOH	B25898C	4H	100	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
	.00000000E+00	.00000000E+00	.25150349E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.41196993E+05	-.10003154E+03					4
I-BUOH	B25898C	4H	100	1	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	2
	.00000000E+00	.00000000E+00	.25234544E+02	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	.00000000E+00	3
	.00000000E+00	.00000000E+00	-.42124176E+05	-.10185834E+03					4
BU2EN	B25898C	4	H	8	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.19834015E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.75222757E+04	-0.77261332E+02					4
BU1EN	B25898C	4	H	8	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.20158768E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.60554246E+04	-0.77800441E+02					4
I-C4H8	B25898C	4	H	8	G	300.00	5000.00	1500.00	1
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.20146740E+02	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	0.00000000E+00	3
	0.00000000E+00	0.00000000E+00	-0.80123887E+04	-0.79451908E+02					4

Tabelle 7.6-1: NASA-Fits

## 7.7 Ergebnisauflistung einer Rohrreaktorsimulation (pfr. aus)

```

CKLIB:  Chemical Kinetics Library
        CHEMKIN-II Version 4.5, January 1995
        DOUBLE PRECISION

Minim. Laenge des Sys-R-Workarray (LENR) = 5926
Laenge des User-Sys-R-Workarray (LRW) = 10332
Gesamtzahl der Plaetze fuer RWORK (NTOT) = 16543

Minim. Laenge des Sys-I-Workarray (LENI) = 5933
Laenge des User-Sys-I-Workarray (LIW) = 127
Gesamtzahl der Plaetze fuer IWORK (ITOT) = 6060

Minim. Laenge des Sys-C-Workarray (LENC) = 98

NOT ISOTHERMIC FIXEX PRESSURE PROBLEM

INPUT DENSITY (gr/cm**3) AND TEMPERATURE (K)
.272E+00      .744E+03

INPUT SPECIES AND MOLES. GO AWAY IM PROGRAM WITH "END"
H2O 14.810907E-03
GLYCERIN 7.4497E-05
END

INPUT FINAL TIME AND DT
.110E+03      .100E+01

```



.537E-09	.634E-09	.811E-12	.941E-07	.939E-07	.110E-06			
		.243E-05	.499E-02	.267E-25	.618E-27	.454E-26	.565E-23	
		.258E-21	.432E-28	.640E-26	.317E-21	.268E-21	.499E-23	
		.709E-09	.710E-09	.260E-13	.784E-13	.391E-19	.514E-18	
		.122E-15	.227E-15	.247E-17	.109E-08	.538E-11	.145E-10	
		.260E-21	.877E-19	.832E-11	.330E-12	.288E-13		
		.	.	.	.	.		
		.	.	.	.	.		
.110E+03	.744E+03	.242E-11	.208E-04	.162E-11	.994E+00	.175E-03	.194E-03	.215E+02
		.168E-06	.397E-13	.337E-14	.428E-12	.348E-16	.177E-03	
		.153E-03	.231E-16	.431E-09	.565E-11	.658E-16	.195E-16	
		.284E-17	.295E-12	.264E-07	.348E-03	.137E-07	.223E-14	
		.985E-14	.891E-19	.270E-05	.465E-03	.773E-14	.141E-10	
		.642E-13	.245E-16	.124E-14	.706E-13	.687E-07	.679E-05	
		.369E-07	.409E-04	.232E-16	.486E-16	.220E-06	.705E-16	
		.258E-16	.542E-18	.411E-20	.630E-18	.422E-20	.688E-11	
		.109E-11	.627E-20	.171E-16	.317E-05	.168E-05	.160E-15	
		.576E-16	.101E-14	.958E-12	.176E-12	.116E-12	.301E-13	
		.914E-10	.108E-09	.925E-10	.227E-05	.187E-05	.212E-05	
		.756E-04	.393E-02	.552E-19	.151E-22	.234E-21	.410E-16	
		.327E-12	.142E-20	.613E-18	.347E-16	.163E-15	.871E-18	
		.709E-09	.709E-09	.205E-13	.618E-13	.942E-18	.420E-18	
		.760E-09	.436E-09	.843E-10	.122E-05	.976E-07	.470E-07	
		.109E-19	.369E-17	.162E-11	.658E-11	.230E-13		

Numb.	Specie	Temp. [K]	Bildung [Mol/cm**3*s]	Zerfall [Mol/cm**3*s]	Globale Rates [Mol/cm**3*s]
1	H	.744400D+03	.680770D-07	.680770D-07	-.236611D-16
2	H2	.744400D+03	.236822D-08	.103241D-09	.226498D-08
3	OH	.744400D+03	.673697D-07	.673697D-07	-.205149D-15
4	H2O	.744400D+03	.221916D-04	.220701D-04	.121546D-06
5	CO	.744400D+03	.353705D-07	.249838D-07	.103868D-07
6	CO2	.744400D+03	.249838D-07	.105286D-11	.249827D-07
7	CH4	.744400D+03	.180663D-09	.167147D-09	.135159D-10
8	CH2OH	.744400D+03	.226786D-07	.226786D-07	-.365953D-17
9	CH3	.744400D+03	.361713D-09	.361713D-09	.255767D-18
10	CHO	.744400D+03	.382384D-13	.381857D-13	.527239D-16
11	CH3O	.744400D+03	.363118D-08	.363118D-08	-.197076D-20
12	CH2O	.744400D+03	.406212D-07	.355549D-07	.506627D-08
13	CH3OH	.744400D+03	.130160D-07	.467964D-46	.130160D-07
14	VINYLC	.744400D+03	.247654D-11	.247654D-11	.187792D-20
15	C2H4	.744400D+03	.243184D-11	.236959D-11	.622483D-13
16	ET	.744400D+03	.160223D-14	.389988D-22	.160223D-14
17	ETOHC2	.744400D+03	.137420D-10	.137420D-10	-.359402D-20
18	ETOHC1	.744400D+03	.405736D-11	.405736D-11	-.641908D-21
19	ETOHO	.744400D+03	.792054D-11	.792054D-11	-.137028D-21
20	ETC	.744400D+03	.119616D-12	.119569D-12	.469100D-16
21	ETOH	.744400D+03	.485425D-11	.333329D-11	.152097D-11
22	ETAL	.744400D+03	.282538D-07	.206073D-09	.280478D-07
23	ET12D	.744400D+03	.724671D-11	.737835D-11	-.131644D-12
24	ET12DC	.744400D+03	.338574D-08	.338574D-08	-.217030D-18
25	ET12DO	.744400D+03	.206789D-09	.206789D-09	-.804019D-18
26	ETALC	.744400D+03	.240026D-13	.240026D-13	.115764D-22
27	ETOHAL	.744400D+03	.224455D-09	.764021D-10	.148053D-09
28	ALLYLOH	.744400D+03	.502779D-07	.207396D-08	.482039D-07
29	ALLYLC	.744400D+03	.414157D-09	.414157D-09	.746064D-18
30	C3H6	.744400D+03	.290661D-08	.290661D-08	.224725D-14
31	PR	.744400D+03	.174191D-16	.156694D-23	.174191D-16
32	PRC1	.744400D+03	.278370D-13	.278369D-13	.323283D-20
33	PRC2	.744400D+03	.174548D-13	.174546D-13	.164651D-18
34	C3H4	.744400D+03	.410142D-16	.281503D-16	.128640D-16
35	PR12D	.744400D+03	.168630D-10	.161184D-10	.744634D-12
36	PR13D	.744400D+03	.202669D-08	.552799D-09	.147389D-08
37	PR2ON	.744400D+03	.671695D-11	.583439D-12	.613352D-11
38	PRAL	.744400D+03	.433372D-08	.239072D-10	.430981D-08
39	PRALC2	.744400D+03	.626139D-11	.626139D-11	-.404651D-21
40	PRALC3	.744400D+03	.131104D-10	.131104D-10	-.109984D-20
41	PROH2ON	.744400D+03	.243120D-10	.187714D-10	.554062D-11
42	PR2ONC	.744400D+03	.387318D-11	.387318D-11	.863323D-21
43	PROHC2	.744400D+03	.996065D-11	.996065D-11	-.392592D-20
44	PROHC3	.744400D+03	.249235D-08	.249235D-08	.670383D-17
45	PROHO	.744400D+03	.240616D-11	.240616D-11	.313645D-24
46	I-PROHC2	.744400D+03	.963724D-12	.963724D-12	-.891359D-21
47	I-PROHO	.744400D+03	.126796D-12	.126796D-12	-.794934D-22

48	PROH	.744400D+03	.141455D-13	.131778D-13	.967703D-15
49	I-PROH	.744400D+03	.339723D-15	.779138D-16	.261809D-15
50	PR3OHALO	.744400D+03	.231381D-11	.231381D-11	.892390D-23
51	P3OHALC2	.744400D+03	.259206D-10	.259206D-10	-.189671D-20
52	PR23DAL	.744400D+03	.232804D-09	.115516D-10	.221252D-09
53	PR13D2ON	.744400D+03	.120984D-09	.276665D-12	.120707D-09
54	PR12DO1	.744400D+03	.275459D-08	.275459D-08	-.804566D-20
55	PR12DO2	.744400D+03	.275964D-08	.275964D-08	-.287419D-20
56	PR13DO	.744400D+03	.106245D-07	.106245D-07	-.496922D-19
57	PR123TO1	.744400D+03	.182783D-04	.182783D-04	-.814446D-16
58	PR123TO2	.744400D+03	.182365D-04	.182365D-04	-.147806D-16
59	PR13DC2	.744400D+03	.436234D-07	.436234D-07	.497853D-18
60	PR12DC3	.744400D+03	.383762D-07	.383762D-07	.467213D-17
61	PR123TC1	.744400D+03	.170076D-04	.170076D-04	-.778230D-14
62	PR123TC2	.744400D+03	.200367D-04	.200367D-04	-.918668D-14
63	PR2OHAL	.744400D+03	.198479D-13	.143143D-13	.553359D-14
64	PR3OHAL	.744400D+03	.412335D-09	.334129D-09	.782061D-10
65	PR13DEN	.744400D+03	.216571D-09	.190685D-09	.258854D-10
66	PR12D2EN	.744400D+03	.240269D-09	.193509D-09	.467596D-10
67	PRENAL	.744400D+03	.579805D-08	.440683D-10	.575398D-08
68	GLYCERIN	.744400D+03	.612419D-06	.709612D-06	-.971930D-07
69	BUC1	.744400D+03	.705947D-16	.705947D-16	.168647D-22
70	I-BUC1	.744400D+03	.303330D-19	.303330D-19	.256913D-26
71	BUC2	.744400D+03	.245811D-18	.245811D-18	.390091D-25
72	I-BU	.744400D+03	.122497D-19	.113188D-25	.122496D-19
73	BU	.744400D+03	.153161D-15	.349937D-22	.153161D-15
74	I-BUOH	.744400D+03	.498248D-24	.607316D-25	.437517D-24
75	BUOH	.744400D+03	.258205D-21	.261663D-22	.232039D-21
76	BU2EN	.744400D+03	.943533D-19	.891458D-19	.520753D-20
77	BU1EN	.744400D+03	.124733D-18	.843439D-19	.403895D-19
78	I-C4H8	.744400D+03	.184212D-20	.169598D-20	.146142D-21
79	H3OP	.744400D+03	.110289D-04	.110289D-04	.879652D-16
80	OHM	.744400D+03	.110275D-04	.110275D-04	.853931D-16
81	GLYO2P	.744400D+03	.188181D-09	.188181D-09	-.507809D-18
82	GLYO1P	.744400D+03	.568658D-09	.568658D-09	-.152855D-17
83	P3H2OALP	.744400D+03	.217588D-09	.217588D-09	.680408D-21
84	PR13DC2P	.744400D+03	.194235D-09	.194235D-09	.329006D-22
85	DI2ME	.744400D+03	.335462D-12	.103220D-20	.335462D-12
86	DI	.744400D+03	.170948D-12	.591477D-21	.170948D-12
87	DI2ET	.744400D+03	.393826D-13	.114400D-21	.393826D-13
88	DI5OH	.744400D+03	.197745D-09	.166072D-17	.197745D-09
89	DI5OH2ET	.744400D+03	.227780D-10	.132483D-18	.227780D-10
90	DI5OH2ME	.744400D+03	.970119D-11	.638518D-19	.970119D-11
91	PR2OHALO	.744400D+03	.337220D-12	.337220D-12	.482062D-24
92	P2OHALC3	.744400D+03	.559379D-11	.559379D-11	-.264188D-20
93	P12D2ENC	.744400D+03	.241095D-07	.241095D-07	-.116245D-15
94	POH2ENC2	.744400D+03	.350781D-11	.350767D-11	.145449D-15
95	PR12DC3P	.744400D+03	.571640D-09	.571640D-09	-.537769D-18

Number	Rates [Mol/cm**3*s]	ffluss	rfluss	Chemical Reaction
1	.110275D-04	.110275D-04	.000000D+00	H3OP+OHM=>2H2O
2	.110275D-04	.110275D-04	.000000D+00	2H2O=>H3OP+OHM
3	.806973D-12	.806973D-12	.000000D+00	GLYCERIN=>ET12DC+CH2OH
4	.129637D-18	.129637D-18	.000000D+00	ET12DC+CH2OH=>GLYCERIN
5	.161395D-11	.161395D-11	.000000D+00	GLYCERIN=>PR12DC3+OH
6	.713002D-17	.713002D-17	.000000D+00	PR12DC3+OH=>GLYCERIN
7	.161395D-11	.161395D-11	.000000D+00	GLYCERIN=>PR13DC2+OH
8	.274948D-15	.274948D-15	.000000D+00	PR13DC2+OH=>GLYCERIN
9	.260424D-12	.260424D-12	.000000D+00	GLYCERIN=>PR123TC1+H
10	.323703D-12	.323703D-12	.000000D+00	PR123TC1+H=>GLYCERIN
11	.260424D-12	.260424D-12	.000000D+00	GLYCERIN=>PR123TC2+H
12	.382151D-12	.382151D-12	.000000D+00	PR123TC2+H=>GLYCERIN
13	-.391293D-19	.184470D-19	.575763D-19	PR3OHAL<=>PRALC3+OH
14	.466974D-18	.466974D-18	.116812D-24	PR3OHAL<=>ETALC+CH2OH
15	.377644D-17	.377799D-17	.154952D-20	ALLYLOH<=>ALLYLC+OH
16	.217320D-19	.219183D-19	.186255D-21	ETOHAL<=>ETALC+OH
17	.380546D-13	.380911D-13	.365199D-16	ETAL<=>CH3+CHO
18	-.135204D-20	.114084D-27	.135204D-20	I-C4H8<=>CH3+ALLYLC
19	-.794401D-15	.185679D-22	.794401D-15	C3H6<=>ALLYLC+H
20	-.126049D-21	.167599D-23	.127725D-21	C3H6<=>CH3+VINYL
21	-.938570D-13	.114766D-14	.950047D-13	PROH2ON<=>PR2ONC+OH
22	.129792D-15	.129792D-15	.000000D+00	PR23DAL=>P3OHALC2+OH
23	.129792D-15	.129792D-15	.000000D+00	PR23DAL=>P2OHALC3+OH
24	.167184D-42	.167184D-42	.000000D+00	P3OHALC2+OH=>PR23DAL
25	-.930866D-19	.391213D-24	.930870D-19	BU2EN<=>CH3+ALLYLC
26	.204002D-09	.204002D-09	.000000D+00	ET12DC=>ET12DO
27	.901115D-10	.901115D-10	.000000D+00	ET12DO=>ET12DC

28	.771484D-10	.275458D-08	.267743D-08	PR12DC3<=>PR12DO2
29	.109265D-12	.275458D-08	.275447D-08	PR12DC3<=>PR12DO1
30	.963451D-11	.106222D-07	.106126D-07	PR13DC2<=>PR13DO
31	.145756D-08	.835888D-05	.835742D-05	PR123TC1<=>PR123TO1
32	-.521106D-10	.835888D-05	.835893D-05	PR123TC1<=>PR123TO2
33	.185428D-08	.986816D-05	.986631D-05	PR123TC2<=>PR123TO1
34	.720477D-10	.986816D-05	.986809D-05	PR123TC2<=>PR123TO2
35	.432919D-11	.601897D-11	.168978D-11	ETOHC2<=>ETOHO
36	-.968229D-12	.177956D-11	.274778D-11	ETOHC1<=>ETOHO
37	.120451D-08	.363118D-08	.242667D-08	CH2OH<=>CH3O
38	.657963D-13	.235658D-11	.229078D-11	PROHC2<=>PROHO
39	.152731D-13	.495820D-13	.343089D-13	PROHC3<=>PROHO
40	-.220686D-13	.576203D-13	.796889D-13	I - PROHC2<=>I - PROHO
41	-.751823D-12	.156192D-11	.231374D-11	P3OHALC2<=>PR3OHALO
42	-.230552D-16	.337069D-12	.337092D-12	P2OHALC3<=>PR2OHALO
43	-.757009D-10	.249699D-12	.759506D-10	ET12DC<=>ETOHAL+H
44	.318029D-08	.318029D-08	.000000D+00	ET12DC=>ETAL+OH
45	.114772D-07	.114772D-07	.000000D+00	PR12DC3=>ETAL+CH2OH
46	.940906D-12	.940906D-12	.000000D+00	ETAL+CH2OH=>PR12DC3
47	.670123D-14	.670123D-14	.000000D+00	PR12DC3=>PROH2ON+H
48	.182628D-10	.182628D-10	.000000D+00	PROH2ON+H=>PR12DC3
49	.670123D-13	.670123D-13	.000000D+00	PR12DC3=>PR12D2EN+H
50	.175891D-09	.175891D-09	.000000D+00	PR12D2EN+H=>PR12DC3
51	.170615D-07	.170615D-07	.000000D+00	PR12DC3=>ALLYLOH+OH
52	.511805D-10	.511805D-10	.000000D+00	ALLYLOH+OH=>PR12DC3
53	.130016D-10	.130016D-10	.000000D+00	PR13DC2=>PR13DEN+H
54	.308696D-12	.308696D-12	.000000D+00	PR13DEN+H=>PR13DC2
55	.130016D-10	.130016D-10	.000000D+00	PR13DC2=>PR3OHAL+H
56	.373881D-11	.373881D-11	.000000D+00	PR3OHAL+H=>PR13DC2
57	.329128D-07	.329128D-07	.000000D+00	PR13DC2=>ALLYLOH+OH
58	.511805D-10	.511805D-10	.000000D+00	ALLYLOH+OH=>PR13DC2
59	.101594D-09	.101594D-09	.000000D+00	PR123TC1=>PR23DAL+H
60	.522843D-12	.522843D-12	.000000D+00	PR23DAL+H=>PR123TC1
61	.203351D-09	.203351D-09	.000000D+00	PR123TC1=>PR13DEN+OH
62	.206332D-12	.206332D-12	.000000D+00	PR13DEN+OH=>PR123TC1
63	.203351D-09	.203351D-09	.000000D+00	PR123TC1=>PR3OHAL+OH
64	.249902D-12	.249902D-12	.000000D+00	PR3OHAL+OH=>PR123TC1
65	.203351D-09	.203351D-09	.000000D+00	PR123TC1=>ETOHAL+CH2OH
66	.728967D-14	.728967D-14	.000000D+00	ETOHAL+CH2OH=>PR123TC1
67	.240068D-10	.240068D-10	.000000D+00	PR123TC2=>PR23DAL+H
68	.522843D-12	.522843D-12	.000000D+00	PR23DAL+H=>PR123TC2
69	.120787D-09	.120787D-09	.000000D+00	PR123TC2=>PR13D2ON+H
70	.276663D-12	.276663D-12	.000000D+00	PR13D2ON+H=>PR123TC2
71	.240068D-09	.240068D-09	.000000D+00	PR123TC2=>PR12D2EN+OH
72	.117566D-11	.117566D-11	.000000D+00	PR12D2EN+OH=>PR123TC2
73	.240068D-10	.240068D-10	.000000D+00	PR123TC2=>PROH2ON+OH
74	.122069D-12	.122069D-12	.000000D+00	PROH2ON+OH=>PR123TC2
75	.123557D-11	.123557D-11	.000000D+00	ETOHC1=>ETAL+H
76	.418324D-11	.418324D-11	.000000D+00	ETOHC2=>ETAL+H
77	.138675D-13	.146281D-13	.760554D-15	ETOHC2<=>C2H4+OH
78	.621253D-08	.621253D-08	.000000D+00	CH2OH=>CH2O+H
79	.176386D-09	.176386D-09	.000000D+00	CH2O+H=>CH2OH
80	.730182D-11	.730182D-11	.000000D+00	PROHC2=>ALLYLOH+H
81	.765717D-11	.765717D-11	.000000D+00	ALLYLOH+H=>PROHC2
82	.288446D-12	.288446D-12	.000000D+00	PROHC2=>C3H6+OH
83	.155640D-17	.155640D-17	.000000D+00	C3H6+OH=>PROHC2
84	.153629D-12	.153629D-12	.000000D+00	PROHC3=>ALLYLOH+H
85	-.169092D-12	.249215D-08	.249232D-08	PROHC3<=>C3H6+OH
86	.544934D-12	.898273D-12	.353339D-12	I - PROHC2<=>ETAL+CH3
87	-.281812D-14	.440628D-15	.325875D-14	I - PROHC2<=>C3H6+OH
88	-.520307D-12	.705274D-14	.527360D-12	I - PROHC2<=>PR2ON+H
89	.243495D-10	.243495D-10	.000000D+00	P3OHALC2=>PRENAL+OH
90	.525475D-11	.525475D-11	.000000D+00	P2OHALC3=>PRENAL+OH
91	.110297D-09	.110297D-09	.000000D+00	ET12DO=>CH2O+CH2OH
92	.479475D-12	.479475D-12	.000000D+00	CH2O+CH2OH=>ET12DO
93	.110297D-11	.110297D-11	.000000D+00	ET12DO=>ETOHAL+H
94	.444236D-12	.444236D-12	.000000D+00	ETOHAL+H=>ET12DO
95	.821677D-10	.821742D-10	.649084D-14	PR12DO2<=>ETAL+CH2OH
96	.645187D-14	.645187D-14	.555376D-21	PR12DO2<=>ETOHAL+CH3
97	.127069D-16	.128234D-16	.116503D-18	PR12DO2<=>PROH2ON+H
98	.178679D-13	.178679D-13	.554295D-41	PR12DO1<=>ETOHC1+CH2O
99	.178669D-13	.178679D-13	.100848D-17	PR12DO1<=>PR2OHAL+H
100	.112571D-10	.112571D-10	.184938D-39	PR13DO<=>CH2O+ETOHC2
101	.946241D-13	.112571D-12	.179466D-13	PR13DO<=>PR3OHAL+H
102	.321394D-08	.321394D-08	.676387D-41	PR123TO1<=>CH2O+ET12DC
103	.107190D-09	.107203D-09	.131818D-13	PR123TO1<=>PR23DAL+H
104	.197447D-10	.197447D-10	.681915D-21	PR123TO2<=>ETOHAL+CH2OH
105	.197445D-12	.197447D-12	.169454D-17	PR123TO2<=>PR13D2ON+H

106	.142446D-11	.142446D-11	.000000D+00	ETOHO=>ETAL+H
107	.190651D-11	.190651D-11	.169907D-37	ETOHO<=>CH2O+CH3
108	.120264D-08	.120264D-08	.333493D-28	CH3O<=>CH2O+H
109	.116583D-14	.116583D-14	.000000D+00	PROHO=>PRAL+H
110	.799034D-13	.799034D-13	.190876D-34	PROHO<=>CH2O+ETC
111	-.550355D-13	.103711D-14	.560726D-13	I - PROHO<=>PR2ON+H
112	.329649D-13	.460675D-13	.131025D-13	I - PROHO<=>ETAL+CH3
113	.702303D-16	.702303D-16	.170278D-44	PR3OHALO<=>CH2O+ETALC
114	.172982D-17	.122304D-15	.120574D-15	PR2OHALO<=>ETAL+CHO
115	-.209853D-16	.180026D-16	.389880D-16	ETC<=>C2H4+H
116	.272183D-13	.272224D-13	.409038D-17	PRC1<=>C2H4+CH3
117	-.272186D-13	.614242D-15	.278329D-13	PRC1<=>C3H6+H
118	-.816921D-15	.166379D-13	.174548D-13	PRC2<=>C3H6+H
119	.790686D-15	.790689D-15	.275069D-20	PRC2<=>C2H4+CH3
120	-.120619D-20	.489298D-21	.169548D-20	I - BUC1<=>I - C4H8+H
121	.119743D-20	.298350D-19	.286375D-19	I - BUC1<=>C3H6+CH3
122	-.535783D-19	.705180D-16	.705716D-16	BUC1<=>C2H4+ETC
123	.241162D-19	.471877D-19	.230715D-19	BUC1<=>BU1EN+H
124	-.878790D-19	.126638D-20	.891454D-19	BUC2<=>BU2EN+H
125	-.609183D-19	.928661D-22	.610111D-19	BUC2<=>BU1EN+H
126	.148673D-18	.244327D-18	.956543D-19	BUC2<=>C3H6+CH3
127	-.312535D-17	.123677D-22	.312536D-17	ALLYLC<=>C3H4+H
128	.511565D-08	.511565D-08	.000000D+00	PR123TC1=>PRENAL+H2O+OH
129	.818197D-08	.818197D-08	.000000D+00	PR123TC1=>CH2OH+2CH2O
130	.431142D-08	.431142D-08	.000000D+00	PR12DC3=>PRAL+OH
131	.451733D-12	.451733D-12	.000000D+00	PRAL+OH=>PR12DC3
132	.241028D-07	.241028D-07	.000000D+00	PR123TC2=>P12D2ENC+H2O
133	.110345D-07	.110345D-07	.000000D+00	P12D2ENC+H2O=>PR123TC2
134	.362685D-10	.362685D-10	.000000D+00	P12D2ENC=>PRENAL+OH
135	.835968D-12	.835968D-12	.000000D+00	PRENAL+OH=>P12D2ENC
136	.672801D-12	.672801D-12	.000000D+00	PR12DC3=>PRENAL+H2O+H
137	-.186800D-11	.597381D-12	.246538D-11	GLYCERIN+ET12DC<=>ET12D+PR123TC2
138	-.186797D-11	.597381D-12	.246535D-11	GLYCERIN+ET12DC<=>ET12D+PR123TC1
139	.641672D-08	.641672D-08	.233861D-46	GLYCERIN+CH2OH<=>CH3OH+PR123TC2
140	.641672D-08	.641672D-08	.233858D-46	GLYCERIN+CH2OH<=>CH3OH+PR123TC1
141	.693743D-11	.806626D-11	.112883D-11	GLYCERIN+PR12DC3<=>PR12D+PR123TC2
142	.693745D-11	.806626D-11	.112881D-11	GLYCERIN+PR12DC3<=>PR12D+PR123TC1
143	.191398D-08	.216041D-08	.246431D-09	GLYCERIN+OH<=>H2O+PR123TC2
144	.191398D-08	.216041D-08	.246428D-09	GLYCERIN+OH<=>H2O+PR123TC1
145	.641685D-09	.647993D-09	.630844D-11	GLYCERIN+H<=>H2+PR123TC2
146	.641685D-09	.647993D-09	.630835D-11	GLYCERIN+H<=>H2+PR123TC1
147	.326027D-07	.326027D-07	.263527D-15	GLYCERIN+H<=>H2O+PR12DC3
148	.326027D-07	.326027D-07	.273925D-13	GLYCERIN+H<=>H2O+PR13DC2
149	-.990483D-10	.311052D-10	.130153D-09	GLYCERIN+PR13DC2<=>PR13D+PR123TC2
150	-.990465D-10	.311052D-10	.130152D-09	GLYCERIN+PR13DC2<=>PR13D+PR123TC1
151	-.331308D-11	.244774D-06	.244777D-06	GLYCERIN+PR123TC1<=>GLYCERIN+PR123TC2
152	.137761D-13	.207077D-09	.207063D-09	GLYCERIN+ALLYLC<=>C3H6+PR123TC2
153	.165788D-13	.207077D-09	.207060D-09	GLYCERIN+ALLYLC<=>C3H6+PR123TC1
154	.120013D-13	.120013D-13	.000000D+00	GLYCERIN+ETALC=>ETAL+PR123TC2
155	.120013D-13	.120013D-13	.000000D+00	GLYCERIN+ETALC=>ETAL+PR123TC1
156	.655520D-11	.655520D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PRALC3=>PRAL+PR123TC2
157	.655520D-11	.655520D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PRALC3=>PRAL+PR123TC1
158	.313069D-11	.313069D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PRALC2=>PRAL+PR123TC2
159	.313069D-11	.313069D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PRALC2=>PRAL+PR123TC1
160	.675013D-11	.903240D-10	.835739D-10	GLYCERIN+CH3<=>CH4+PR123TC2
161	.675126D-11	.903240D-10	.835728D-10	GLYCERIN+CH3<=>CH4+PR123TC1
162	.903240D-10	.903240D-10	.141243D-49	GLYCERIN+CH3<=>CH3OH+PR13DC2
163	.903240D-10	.903240D-10	.135882D-51	GLYCERIN+CH3<=>CH3OH+PR12DC3
164	-.533269D-12	.61906D-12	.115228D-11	GLYCERIN+VINYL<=>C2H4+PR123TC2
165	-.533254D-12	.61906D-12	.115226D-11	GLYCERIN+VINYL<=>C2H4+PR123TC1
166	.617696D-12	.61906D-12	.130964D-14	GLYCERIN+VINYL<=>ETAL+PR12DC3
167	.482875D-12	.61906D-12	.136131D-12	GLYCERIN+VINYL<=>ETAL+PR13DC2
168	.188909D-11	.188909D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PR2ONC=>PR2ON+PR123TC2
169	.188909D-11	.188909D-11	.000000D+00	GLYCERIN+PR2ONC=>PR2ON+PR123TC1
170	.457378D-14	.457378D-14	.000000D+00	GLYCERIN+P3OHALC2=>PR3OHAL+PR123TC2
171	.457378D-14	.457378D-14	.000000D+00	GLYCERIN+P3OHALC2=>PR3OHAL+PR123TC1
172	-.418081D-14	.987043D-15	.516785D-14	GLYCERIN+P2OHALC3<=>PR2OHAL+PR123TC2
173	-.418074D-14	.987043D-15	.516778D-14	GLYCERIN+P2OHALC3<=>PR2OHAL+PR123TC1
174	.263874D-11	.263874D-11	.000000D+00	GLYCERIN+ET12DO=>ET12D+PR123TC2
175	.100855D-11	.100855D-11	.000000D+00	ET12D+PR123TC2=>GLYCERIN+ET12DO
176	.263874D-11	.263874D-11	.000000D+00	GLYCERIN+ET12DO=>ET12D+PR123TC1
177	.854295D-12	.854295D-12	.000000D+00	ET12D+PR123TC1=>GLYCERIN+ET12DO
178	.154355D-13	.154355D-13	.000000D+00	GLYCERIN+PR12DO2=>PR12D+PR123TC2
179	.505447D-11	.505447D-11	.000000D+00	PR12D+PR123TC2=>GLYCERIN+PR12DO2
180	.132131D-13	.154355D-13	.222232D-14	GLYCERIN+PR12DO2<=>PR12D+PR123TC1
181	.367648D-13	.427473D-13	.598249D-14	GLYCERIN+PR12DO1<=>PR12D+PR123TC2
182	.367649D-13	.427473D-13	.598241D-14	GLYCERIN+PR12DO1<=>PR12D+PR123TC1
183	-.858603D-12	.269315D-12	.112792D-11	GLYCERIN+PR13DO<=>PR13D+PR123TC2

184	- .858587D-12	.269315D-12	.112790D-11	GLYCERIN+PR13DO<=>PR13D+PR123TC1
185	- .482015D-11	.256472D-07	.256520D-07	GLYCERIN+PR123TO1<=>GLYCERIN+PR123TC2
186	- .447295D-11	.256472D-07	.256517D-07	GLYCERIN+PR123TO1<=>GLYCERIN+PR123TC1
187	- .344883D-13	.472373D-08	.472376D-08	GLYCERIN+PR123TO2<=>GLYCERIN+PR123TC2
188	.294483D-13	.472373D-08	.472370D-08	GLYCERIN+PR123TO2<=>GLYCERIN+PR123TC1
189	.149981D-13	.760047D-13	.610066D-13	GLYCERIN+ETOHO<=>ETOH+PR123TC2
190	.149989D-13	.760047D-13	.610058D-13	GLYCERIN+ETOHO<=>ETOH+PR123TC1
191	.932448D-12	.932448D-12	.508518D-50	GLYCERIN+CH3O<=>CH3OH+PR123TC2
192	.932448D-12	.932448D-12	.508512D-50	GLYCERIN+CH3O<=>CH3OH+PR123TC1
193	.594656D-19	.110180D-17	.104234D-17	GLYCERIN+PROHO<=>PROH+PR123TC2
194	.594797D-19	.110180D-17	.104232D-17	GLYCERIN+PROHO<=>PROH+PR123TC1
195	.943359D-18	.113131D-17	.187956D-18	GLYCERIN+I - PROHO<=>I - PROH+PR123TC2
196	.943362D-18	.113131D-17	.187953D-18	GLYCERIN+I - PROHO<=>I - PROH+PR123TC1
197	- .375949D-12	.168019D-17	.375951D-12	GLYCERIN+PR3OHALO<=>PR3OHAL+PR123TC2
198	- .375944D-12	.168019D-17	.375946D-12	GLYCERIN+PR3OHALO<=>PR3OHAL+PR123TC1
199	- .123926D-16	.292601D-17	.153186D-16	GLYCERIN+PR2OHALO<=>PR2OHAL+PR123TC2
200	- .123924D-16	.292601D-17	.153184D-16	GLYCERIN+PR2OHALO<=>PR2OHAL+PR123TC1
201	- .124748D-12	.521109D-12	.645857D-12	GLYCERIN+ETOHC1<=>ETOH+PR123TC2
202	- .124739D-12	.521109D-12	.645848D-12	GLYCERIN+ETOHC1<=>ETOH+PR123TC1
203	.136536D-11	.176254D-11	.397176D-12	GLYCERIN+ETOHC2<=>ETOH+PR123TC2
204	.136537D-11	.176254D-11	.397170D-12	GLYCERIN+ETOHC2<=>ETOH+PR123TC1
205	.554717D-15	.690079D-14	.634607D-14	GLYCERIN+PROHC<=>PROH+PR123TC2
206	.554802D-15	.690079D-14	.634599D-14	GLYCERIN+PROHC2<=>PROH+PR123TC1
207	.501466D-16	.145191D-15	.950447D-16	GLYCERIN+PROHC3<=>PROH+PR123TC2
208	.501479D-16	.145191D-15	.950434D-16	GLYCERIN+PROHC3<=>PROH+PR123TC1
209	.129961D-15	.168730D-15	.387692D-16	GLYCERIN+I - PROHC2<=>I - PROH+PR123TC2
210	.129961D-15	.168730D-15	.387687D-16	GLYCERIN+I - PROHC2<=>I - PROH+PR123TC1
211	.651589D-08	.651589D-08	.000000D+00	GLYCERIN+P12D2ENC=>ETAL+CH2O+PR123TC2
212	.651589D-08	.651589D-08	.000000D+00	GLYCERIN+P12D2ENC=>ETAL+CH2O+PR123TC1
213	.523888D-11	.523888D-11	.172054D-19	PR23DAL+H<=>H2O+P3OHALC2
214	.730249D-14	.730249D-14	.446358D-56	PR23DAL+CH3<=>CH3OH+P3OHALC2
215	.500022D-16	.500452D-16	.430203D-19	PR23DAL+VINYL<=>ETAL+P3OHALC2
216	.523888D-11	.523888D-11	.371300D-20	PR23DAL+H<=>H2O+P2OHALC3
217	.730249D-14	.730249D-14	.963262D-57	PR23DAL+CH3<=>CH3OH+P2OHALC3
218	.500360D-16	.500452D-16	.928399D-20	PR23DAL+VINYL<=>ETAL+P2OHALC3
219	.309313D-11	.309313D-11	.679164D-22	PR13DEN+H<=>H2+P3OHALC2
220	.206745D-11	.206745D-11	.531886D-21	PR13DEN+OH<=>H2O+P3OHALC2
221	.431152D-14	.431152D-14	.899753D-23	PR13DEN+CH3<=>CH4+P3OHALC2
222	.295476D-16	.295476D-16	.124053D-24	PR13DEN+VINYL<=>C2H4+P3OHALC2
223	.207560D-11	.207560D-11	.000000D+00	PR13DEN+P12D2ENC=>ETAL+CH2O+P3OHALC2
224	.309313D-11	.309313D-11	.192434D-22	PR13DEN+H<=>H2O+PRALC3
225	.431152D-14	.431152D-14	.499231D-59	PR13DEN+CH3<=>CH3OH+PRALC3
226	.295475D-16	.295476D-16	.481162D-22	PR13DEN+VINYL<=>ETAL+PRALC3
227	.374628D-11	.374628D-11	.110033D-18	PR3OHAL+H<=>H2+P3OHALC2
228	.250401D-11	.250401D-11	.861722D-18	PR3OHAL+OH<=>H2O+P3OHALC2
229	.522194D-14	.522195D-14	.145771D-19	PR3OHAL+CH3<=>CH4+P3OHALC2
230	.357867D-16	.357869D-16	.200982D-21	PR3OHAL+VINYL<=>C2H4+P3OHALC2
231	.251388D-11	.251388D-11	.000000D+00	PR3OHAL+P12D2ENC=>ETAL+CH2O+P3OHALC2
232	.374628D-11	.374628D-11	.311767D-19	PR3OHAL+H<=>H2O+PRALC3
233	.522195D-14	.522195D-14	.808816D-56	PR3OHAL+CH3<=>CH3OH+PRALC3
234	.357090D-16	.357869D-16	.779543D-19	PR3OHAL+VINYL<=>ETAL+PRALC3
235	.350289D-11	.350289D-11	.855917D-23	PR12D2EN+H<=>H2O+PR2ONC
236	.488270D-14	.488270D-14	.222050D-59	PR12D2EN+CH3<=>CH3OH+PR2ONC
237	.334619D-16	.334620D-16	.214014D-22	PR12D2EN+VINYL<=>ETAL+PR2ONC
238	.350289D-11	.350289D-11	.000000D+00	PR12D2EN+H=>H2O+POH2ENC2
239	.488270D-14	.488270D-14	.000000D+00	PR12D2EN+CH3=>CH3OH+POH2ENC2
240	.334620D-16	.334620D-16	.000000D+00	PR12D2EN+VINYL=>ETAL+POH2ENC2
241	.350289D-11	.350289D-11	.000000D+00	PR12D2EN+H=>H2+P12D2ENC
242	.234133D-11	.234133D-11	.000000D+00	PR12D2EN+OH=>H2O+P12D2ENC
243	.488270D-14	.488270D-14	.000000D+00	PR12D2EN+CH3=>CH4+P12D2ENC
244	.334620D-16	.334620D-16	.000000D+00	PR12D2EN+VINYL<=>C2H4+P12D2ENC
245	.235057D-11	.235057D-11	.000000D+00	PR12D2EN+P12D2ENC=>ETAL+CH2O+P3OHALC2
246	.363707D-12	.363707D-12	.802781D-19	PROH2ON+H<=>H2O+PR2ONC
247	.506972D-15	.506972D-15	.208265D-55	PROH2ON+CH3<=>CH3OH+PR2ONC
248	.327364D-17	.347437D-17	.200728D-18	PROH2ON+VINYL<=>ETAL+PR2ONC
249	.351779D-07	.351779D-07	.000000D+00	CH2O+OH=>H2O+CO+H
250	.191551D-09	.191551D-09	.000000D+00	ETAL+OH=>H2O+CO+CH3
251	.806598D-10	.968673D-10	.162075D-10	PR3OHAL<=>PRENAL+H2O
252	- .189673D-12	.584778D-12	.774450D-12	ET12D<=>ETAL+H2O
253	.293069D-11	.293069D-11	.000000D+00	PR12D=>ALLYLOH+H2O
254	.293069D-11	.293069D-11	.598505D-17	PR12D<=>PR2ON+H2O
255	.231657D-11	.293069D-11	.614121D-12	PR12D<=>PRAL+H2O
256	- .167425D-08	.289692D-09	.196394D-08	PR13D<=>ALLYLOH+H2O
257	.109561D-11	.112523D-11	.296141D-13	ETOH<=>C2H4+H2O
258	.394700D-14	.394700D-14	.000000D+00	PR2OHAL=>PRENAL+H2O
259	.242370D-15	.293520D-15	.511492D-16	PROH<=>C3H6+H2O
260	- .232039D-21	.261663D-22	.258205D-21	BUOH<=>BULEN+H2O
261	- .437517D-24	.607316D-25	.498248D-24	I - BUOH<=>I - C4H8+H2O
262	.343860D-13	.345668D-13	.180779D-15	C2H4+H<=>H2+VINYL<

263	.134193D-13	.135512D-13	.131934D-15	C3H6+H<=>H2+ALLYLC
264	.226619D-13	.226620D-13	.751480D-19	C3H6+H<=>CH3+C2H4
265	.626139D-11	.626139D-11	.127513D-18	PRENAL+H<=>PRALC2
266	.626139D-11	.626139D-11	.311432D-18	PRENAL+H<=>PRALC3
267	.303999D-18	.604440D-18	.300441D-18	C2H4+CH3<=>CH4+VINYLC
268	.300217D-21	.402054D-20	.372033D-20	C3H6+CH3<=>ALLYLC+CH4
269	.182131D-18	.182133D-18	.177236D-23	C3H6+ETC<=>ALLYLC+ET
270	-.832870D-16	.164058D-17	.849275D-16	C2H4+CH2OH<=>PROHC3
271	.660478D-21	.660478D-21	.240731D-59	C3H6+CH2OH<=>ALLYLC+CH3OH
272	.396034D-13	.396034D-13	.654592D-35	C3H6+OH<=>ETC+CH2O
273	.242069D-13	.255667D-13	.135981D-14	C3H6+OH<=>CH3+ETAL
274	.177649D-13	.200523D-13	.228746D-14	C3H6+OH<=>ALLYLC+H2O
275	.250225D-16	.250225D-16	.264746D-24	C3H4+OH<=>CHO+C2H4
276	-.293974D-22	.103096D-25	.294077D-22	CH3+I-BU<=>ET+PRC2
277	-.349605D-18	.101813D-21	.349707D-18	CH3+C3H6<=>C2H4+ETC
278	-.348002D-27	.124681D-30	.348127D-27	CH3+I-C4H8<=>ET+ALLYLC
279	.579350D-23	.589942D-23	.105922D-24	CH3+C3H6<=>ET+VINYLC
280	.946219D-14	.946219D-14	.913503D-23	H+ETC<=>2CH3
281	.971193D-09	.106182D-08	.906237D-10	H+H2O<=>H2+OH
282	.631705D-15	.631813D-15	.108465D-18	CH2OH+H<=>CH3+OH
283	.249827D-07	.249838D-07	.105286D-11	CO+OH<=>CO2+H
284	.106013D-15	.106013D-15	.229288D-23	CH3+H<=>CH4
285	.327267D-19	.327344D-19	.771214D-23	2CH3<=>ET
286	.483114D-26	.986918D-26	.503804D-26	2CH3<=>C2H4+H2
287	.416672D-17	.416672D-17	.156693D-23	CH3+ETC<=>PR
288	.251249D-18	.251249D-18	.117685D-25	CH3+ETC<=>C2H4+CH4
289	.774236D-19	.774267D-19	.303692D-23	CH3+ALLYLC<=>BU1EN
290	.122122D-19	.122122D-19	.100866D-26	CH3+PRC2<=>I-BU
291	-.239310D-13	.661830D-22	.239310D-13	CH3+ETALC<=>PRAL
292	.144578D-21	.144587D-21	.905493D-26	CH3+ETOHC1<=>I-PROH
293	.488918D-21	.489036D-21	.117321D-24	CH3+ETOHC2<=>PROH
294	.179681D-14	.179681D-14	.408889D-24	2H<=>H2
295	.138971D-12	.138971D-12	.370541D-21	H+OH<=>H2O
296	.157521D-14	.157521D-14	.358285D-27	H+ETC<=>ET
297	.266454D-15	.266454D-15	.131317D-24	H+ETC<=>H2+C2H4
298	.338822D-17	.338822D-17	.147430D-24	H+VINYLC<=>C2H4
299	-.832708D-18	.474803D-19	.880189D-18	H+ETALC<=>ETAL
300	.410119D-16	.410142D-16	.235857D-20	H+ALLYLC<=>C3H4+H2
301	.130875D-18	.130875D-18	.341473D-29	H+PRC1<=>PR
302	.131215D-16	.131215D-16	.792646D-29	H+PRC2<=>PR
303	.236843D-17	.236843D-17	.565433D-27	H+PRC2<=>C3H6+H2
304	.122353D-16	.123858D-16	.150496D-18	H+PRALC2<=>PRAL
305	.137362D-18	.137362D-18	.295275D-26	H+PROHC2<=>PROH
306	.289008D-20	.289008D-20	.442231D-28	H+PROHC3<=>PROH
307	.294452D-19	.294452D-19	.310755D-26	H+BUC1<=>BU
308	.124624D-21	.124642D-21	.176755D-25	H+BUC2<=>BU
309	.802598D-23	.802598D-23	.606514D-30	H+I-BUC1<=>I-BU
310	.721939D-24	.721939D-24	.569278D-33	H+I-BUC1<=>I-C4H8+H2
311	.211657D-13	.211657D-13	.180315D-59	H+CH2OH<=>CH3OH
312	.631813D-15	.631813D-15	.266444D-44	H+CH2OH<=>CH2O+H2
313	.103728D-16	.103728D-16	.300509D-24	H+ETOHC1<=>ETOH
314	.309636D-18	.309637D-18	.323182D-24	H+ETOHC1<=>ETAL+H2
315	.350839D-16	.350839D-16	.184801D-24	H+ETOHC2<=>ETOH
316	.174547D-17	.174547D-17	.331240D-24	H+ETOHC2<=>ETAL+H2
317	.118910D-16	.118911D-16	.114711D-23	H+ET12DC<=>ET12D
318	.270967D-19	.270967D-19	.183164D-25	H+ETOHO<=>ETAL+H2
319	.334277D-18	.334277D-18	.210940D-47	H+CH3O<=>CH2O+H2
320	.204386D-13	.204386D-13	.205140D-23	H+CHO<=>CO+H2
321	.105287D-12	.105287D-12	.231006D-19	OH+ETC<=>ETOH
322	.252480D-14	.252480D-14	.145792D-22	OH+ETC<=>C2H4+H2O
323	.246489D-18	.246661D-18	.172147D-21	OH+VINYLC<=>ETAL
324	.105683D-16	.105683D-16	.295621D-25	OH+PRC2<=>C3H6+H2O
325	.209771D-18	.209771D-18	.253441D-25	OH+PRC1<=>C3H6+H2O
326	.901103D-19	.918130D-19	.170270D-20	OH+PROHC2<=>PR12D
327	-.773247D-19	.193173D-20	.792564D-19	OH+PROHC3<=>PR13D
328	.104169D-18	.104170D-18	.127394D-23	OH+ETOHC1<=>ETAL+H2O
329	.234500D-18	.234501D-18	.393713D-24	OH+ETOHC2<=>ET12D
330	.132816D-20	.132817D-20	.105193D-25	OH+ETOHO<=>ETAL+H2O
331	.151791D-13	.151791D-13	.178506D-22	OH+CHO<=>CO+H2O
332	.153131D-15	.153131D-15	.349729D-22	2ETC<=>BU
333	.267980D-16	.267980D-16	.132004D-28	2ETC<=>ET+C2H4
334	.120549D-14	.120549D-14	.166383D-41	2CHO<=>CH2O+CO
335	.904720D-19	.905895D-19	.117435D-21	P3OHALC2+H<=>PRENAL+H2O
336	.126273D-21	.126273D-21	.304661D-58	P3OHALC2+CH3<=>PRENAL+CH3OH
337	-.292769D-21	.865371D-24	.293634D-21	P3OHALC2+VINYLC<=>ETAL+PRENAL
338	.194322D-19	.195496D-19	.117435D-21	P2OHALC3+H<=>PRENAL+H2O
339	.272503D-22	.272503D-22	.304661D-58	P2OHALC3+CH3<=>PRENAL+CH3OH
340	-.293448D-21	.186751D-24	.293634D-21	P2OHALC3+VINYLC<=>ETAL+PRENAL
341	.350767D-11	.350767D-11	.000000D+00	POH2ENC2+H=>ALLYLOH

342	.861229D-14	.861229D-14	.000000D+00	P12D2ENC+H=>ETAL+CH2O
343	.564543D-09	.564543D-09	.000000D+00	GLYCERIN+H3OP=>GLYO1P+H2O
344	.415547D-11	.415547D-11	.000000D+00	GLYO1P+H2O=>GLYCERIN+H3OP
345	.112175D-12	.112175D-12	.000000D+00	GLYO1P=>PR12D2EN+H3OP
346	.102364D-11	.102364D-11	.000000D+00	PR12D2EN+H3OP=>GLYO1P
347	.203452D-12	.203452D-12	.000000D+00	PR12D2EN+H3OP=>PROH2ON+H3OP
348	.211245D-13	.211245D-13	.000000D+00	PROH2ON+H3OP=>PR12D2EN+H3OP
349	.188181D-09	.188181D-09	.000000D+00	GLYCERIN+H3OP=>GLYO2P+H2O
350	.137541D-11	.137541D-11	.000000D+00	GLYO2P+H2O=>GLYCERIN+H3OP
351	.496624D-16	.496624D-16	.000000D+00	GLYO2P+OHM=>PR13DEN+2H2O
352	.179653D-09	.179653D-09	.000000D+00	PR13DEN+H3OP=>PR3OHAL+H3OP
353	.217588D-12	.217588D-12	.000000D+00	PR3OHAL+H3OP=>PR13DEN+H3OP
354	.217588D-09	.217588D-09	.000000D+00	PR3OHAL+H3OP=>P3H2OALP+H2O
355	.126572D-15	.126572D-15	.000000D+00	P3H2OALP+H2O=>PR3OHAL+H3OP
356	.217588D-09	.217588D-09	.000000D+00	P3H2OALP=>PRENAL+H3OP
357	.217621D-11	.217621D-11	.000000D+00	PR3OHAL+OHM=>ETAL+CH2O+OHM
358	.876774D-16	.876774D-16	.000000D+00	ETAL+CH2O+OHM=>PR3OHAL+OHM
359	.186806D-09	.186806D-09	.000000D+00	GLYO2P=>PR13DC2P+H2O
360	.564939D-16	.564939D-16	.000000D+00	PR13DC2P+H2O=>GLYO2P
361	.101993D-20	.101993D-20	.000000D+00	PR13DC2P+OHM=>PR13DEN+H2O
362	.179653D-12	.179653D-12	.000000D+00	PR13DEN+H3OP=>PR13DC2P+H2O
363	.194235D-09	.194235D-09	.000000D+00	PR13DC2P=>PRENAL+H3OP
364	.724976D-11	.724976D-11	.000000D+00	PRENAL+H3OP=>PR13DC2P
365	.564390D-09	.564390D-09	.000000D+00	GLYO1P=>PR12DC3P+H2O
366	.309070D-11	.309070D-11	.000000D+00	PR12DC3P+H2O=>GLYO1P
367	.104944D-09	.104944D-09	.000000D+00	PR12DC3P=>PRENAL+H3OP
368	.724976D-11	.724976D-11	.000000D+00	PRENAL+H3OP=>PR12DC3P
369	.463605D-09	.463605D-09	.000000D+00	PR12DC3P+H2O=>CH2O+ETAL+H3OP
370	.335462D-12	.335462D-12	.000000D+00	PR13D+ETAL+H3OP=>DI2ME+H2O+H3OP
371	.103220D-20	.103220D-20	.000000D+00	DI2ME+H2O+H3OP=>PR13D+ETAL+H3OP
372	.170948D-12	.170948D-12	.000000D+00	PR13D+CH2O+H3OP=>DI+H2O+H3OP
373	.591477D-21	.591477D-21	.000000D+00	DI+H2O+H3OP=>PR13D+CH2O+H3OP
374	.393826D-13	.393826D-13	.000000D+00	PR13D+PRAL+H3OP=>DI2ET+H2O+H3OP
375	.114400D-21	.114400D-21	.000000D+00	DI2ET+H2O+H3OP=>PR13D+PRAL+H3OP
376	.197745D-09	.197745D-09	.000000D+00	GLYCERIN+CH2O+H3OP=>DI5OH+H2O+H3OP
377	.166072D-17	.166072D-17	.000000D+00	DI5OH+H2O+H3OP=>GLYCERIN+CH2O+H3OP
378	.227780D-10	.227780D-10	.000000D+00	GLYCERIN+PRAL+H3OP=>DI5OH2ET+H2O+H3OP
379	.132483D-18	.132483D-18	.000000D+00	DI5OH2ET+H2O+H3OP=>GLYCERIN+PRAL+H3OP
380	.970119D-11	.970119D-11	.000000D+00	GLYCERIN+ETAL+H3OP=>DI5OH2ME+H2O+H3OP
381	.638518D-19	.638518D-19	.000000D+00	DI5OH2ME+H2O+H3OP=>GLYCERIN+ETAL+H3OP
382	.221950D-11	.221950D-11	.000000D+00	ETAL+CH2O+OHM=>PRENAL+H2O+OHM
383	.260011D-14	.260011D-14	.000000D+00	PRENAL+H2O+OHM=>ETAL+CH2O+OHM

Number	EquiK	kf	kr	Arrhe	Alfa	Ea/R
1	.626368D+55	.100000D+18	.159650D-37	.100000D+18	.000000D+00	.000000D+00
2	.159650D-54	.508554D-01	.318542D+54	.508554D-01	.000000D+00	.000000D+00
3	.687445D-22	.138790D-07	.201893D+15	.100000D+13	.000000D+00	.340369D+05
4	.145466D+23	.667697D+13	.459005D-09	.100000D+14	.000000D+00	.300679D+03
5	.605833D-25	.277580D-07	.458180D+18	.200000D+13	.000000D+00	.340369D+05
6	.165062D+26	.667697D+12	.404512D-13	.100000D+13	.000000D+00	.300679D+03
7	.224753D-26	.277580D-07	.123505D+20	.200000D+13	.000000D+00	.340369D+05
8	.444933D+27	.667697D+13	.150067D-13	.100000D+14	.000000D+00	.300679D+03
9	.194906D-28	.447899D-08	.229802D+21	.100000D+13	.000000D+00	.348788D+05
10	.513067D+29	.667697D+13	.130138D-15	.100000D+14	.000000D+00	.300679D+03
11	.230096D-28	.447899D-08	.194658D+21	.100000D+13	.000000D+00	.348788D+05
12	.434602D+29	.667697D+13	.153634D-15	.100000D+14	.000000D+00	.300679D+03
13	.164397D-24	.548778D-12	.333812D+13	.100000D+14	.000000D+00	.432978D+05
14	.921969D-22	.138919D-10	.150677D+12	.100000D+14	.000000D+00	.408924D+05
15	.970889D-21	.548778D-12	.565232D+09	.100000D+14	.000000D+00	.432978D+05
16	.930407D-25	.548778D-12	.589825D+13	.100000D+14	.000000D+00	.432978D+05
17	.640452D-22	.738882D-08	.115369D+15	.700000D+16	.000000D+00	.410968D+05
18	.374214D-19	.884999D-08	.236495D+12	.182000D+19	.000000D+00	.451019D+05
19	.457906D-24	.886915D-10	.193689D+15	.250000D+16	.000000D+00	.436225D+05
20	.107113D-23	.800552D-11	.747388D+13	.110000D+22	.120000D+01	.491791D+05
21	.925712D-25	.351666D-06	.379887D+19	.100000D+17	.000000D+00	.384869D+05
22	.104576D-24	.276108D-08	.264026D+17	.100000D+17	.000000D+00	.420951D+05
23	.104576D-24	.276108D-08	.264026D+17	.100000D+17	.000000D+00	.420951D+05
24	.956241D+25	.276108D-10	.288744D-35	.100000D+15	.000000D+00	.420951D+05
25	.467708D-19	.761547D-06	.162825D+14	.650000D+15	.000000D+00	.358770D+05
26	.620119D+79	.617685D+07	.996075D-72	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
27	.161259D-78	.617685D+06	.383038D+85	.100200D+11	.000000D+00	.721630D+04
28	.196872D-02	.617685D+07	.313749D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
29	.529973D-02	.617685D+07	.116550D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
30	.866606D-02	.617685D+07	.712763D+09	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
31	.104798D-01	.617685D+07	.589408D+09	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
32	.192982D-02	.617685D+07	.320074D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
33	.887706D-02	.617685D+07	.695822D+09	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
34	.163469D-02	.617685D+07	.377861D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
35	.153601D+00	.617685D+07	.402135D+08	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
36	.944585D-01	.617685D+07	.653922D+08	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
37	.131219D-02	.617685D+07	.470728D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
38	.164249D-03	.617685D+07	.376065D+11	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04

39	.109668D-01	.617685D+07	.563230D+09	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
40	.484806D-02	.617685D+07	.127409D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
41	.247986D-03	.617685D+07	.249080D+11	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
42	.296421D-02	.617685D+07	.208381D+10	.100200D+12	.000000D+00	.721630D+04
43	.142434D-06	.756048D+04	.530804D+11	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
44	.780059D-04	.962941D+08	.123445D+13	.100100D+16	.000000D+00	.120272D+05
45	.885142D-01	.257364D+08	.290760D+09	.600100D+15	.000000D+00	.126285D+05
46	.112976D+02	.310468D+09	.274808D+08	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
47	.296880D-04	.150268D+02	.506157D+06	.100100D+12	.000000D+00	.168380D+05
48	.336837D+05	.156207D+12	.463747D+07	.100100D+15	.000000D+00	.481087D+04
49	.316530D-08	.150268D+03	.474734D+11	.100100D+13	.000000D+00	.168380D+05
50	.315926D+09	.156207D+12	.494442D+03	.100100D+15	.000000D+00	.481087D+04
51	.143000D-07	.382586D+08	.267543D+16	.200100D+16	.000000D+00	.132299D+05
52	.699301D+08	.310468D+09	.443969D+01	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
53	.271367D-08	.756048D+04	.278608D+13	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
54	.368505D+09	.310468D+09	.842506D+00	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
55	.439648D-05	.756048D+04	.171967D+10	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
56	.227455D+06	.310468D+10	.136497D+05	.100100D+14	.000000D+00	.601358D+04
57	.385463D-06	.191389D+08	.496516D+14	.100100D+16	.000000D+00	.132299D+05
58	.259428D+07	.310468D+09	.119674D+03	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
59	.101223D-04	.750738D+02	.741665D+07	.500100D+12	.000000D+00	.168380D+05
60	.987914D+05	.310468D+09	.314266D+04	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
61	.312922D-06	.150268D+03	.480209D+09	.100100D+13	.000000D+00	.168380D+05
62	.319569D+07	.310468D+09	.971522D+02	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
63	.506972D-03	.150268D+03	.296402D+06	.100100D+13	.000000D+00	.168380D+05
64	.197249D+04	.310468D+09	.157399D+06	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
65	.502374D+00	.150268D+03	.299115D+03	.100100D+13	.000000D+00	.168380D+05
66	.199055D+01	.310468D+09	.155971D+09	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
67	.857430D-05	.150268D+02	.175254D+07	.100100D+12	.000000D+00	.168380D+05
68	.116628D+06	.310468D+09	.266204D+04	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
69	.649929D-04	.756048D+02	.116328D+07	.100100D+12	.000000D+00	.156353D+05
70	.153863D+05	.310468D+09	.201782D+05	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
71	.833412D-05	.150268D+03	.180304D+08	.100100D+13	.000000D+00	.168380D+05
72	.119989D+06	.156207D+10	.130185D+05	.100100D+13	.000000D+00	.481087D+04
73	.781673D-01	.150268D+02	.192239D+03	.100100D+12	.000000D+00	.168380D+05
74	.127931D+02	.156207D+10	.122103D+09	.100100D+13	.000000D+00	.481087D+04
75	.139765D-03	.428868D+07	.306849D+11	.100000D+15	.000000D+00	.126285D+05
76	.227276D-03	.429297D+07	.188888D+11	.100100D+15	.000000D+00	.126285D+05
77	.301366D-05	.150118D+05	.498125D+10	.100000D+15	.000000D+00	.168380D+05
78	.863896D+16	.105679D+08	.122328D-08	.400100D+15	.000000D+00	.129893D+05
79	.115755D-15	.187417D+10	.161909D+26	.120100D+13	.000000D+00	.481087D+04
80	.441112D-11	.191389D+08	.433878D+19	.100100D+16	.000000D+00	.132299D+05
81	.226700D+12	.310468D+08	.136951D-03	.100100D+12	.000000D+00	.601358D+04
82	.935280D-08	.756048D+06	.808366D+14	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
83	.106920D+09	.310468D+09	.290374D+01	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
84	.294527D-09	.191389D+08	.649816D+17	.100100D+16	.000000D+00	.132299D+05
85	.624480D-06	.310468D+12	.497162D+18	.100100D+16	.000000D+00	.601358D+04
86	.701579D-01	.962941D+08	.137253D+10	.100100D+16	.000000D+00	.120272D+05
87	.726636D-07	.472349D+05	.650050D+12	.370000D+13	.000000D+00	.135306D+05
88	.280853D-04	.756048D+06	.269197D+11	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
89	.218144D-06	.962941D+08	.441425D+15	.100100D+16	.000000D+00	.120272D+05
90	.218144D-06	.962941D+08	.441425D+15	.100100D+16	.000000D+00	.120272D+05
91	.900483D-59	.756048D+06	.839603D+65	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
92	.111051D+60	.310468D+09	.279571D-50	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
93	.229689D-85	.756048D+04	.329162D+90	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
94	.435371D+86	.310468D+09	.713111D-77	.100100D+13	.000000D+00	.601358D+04
95	.449602D+02	.962941D+08	.214176D+07	.100100D+16	.000000D+00	.120272D+05
96	.271514D+02	.756048D+04	.278457D+03	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
97	.150798D-01	.150268D+02	.996483D+03	.100100D+12	.000000D+00	.168380D+05
98	.103234D+22	.756048D+04	.732366D-17	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
99	.367864D-03	.756048D+04	.205524D+08	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
100	.104652D+23	.104652D+23	.722442D-16	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
101	.507321D-03	.756048D+04	.149027D+08	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
102	.290752D+25	.226663D+06	.779577D-19	.300100D+15	.000000D+00	.156353D+05
103	.965894D-03	.756048D+04	.782744D+07	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
104	.260322D+03	.756048D+04	.290428D+02	.100100D+14	.000000D+00	.156353D+05
105	.397586D-01	.756048D+02	.190159D+04	.100100D+12	.000000D+00	.156353D+05
106	.147965D-02	.338995D+08	.229105D+11	.251000D+15	.000000D+00	.117746D+05
107	.350314D+24	.453714D+08	.129516D-15	.100000D+15	.000000D+00	.108726D+05
108	.658362D+19	.233290D+10	.354349D-09	.482000D+16	.000000D+00	.108245D+05
109	.237396D-03	.191389D+08	.806200D+11	.100100D+16	.000000D+00	.132299D+05
110	.789860D+24	.131173D+10	.166071D-14	.501000D+14	.000000D+00	.785374D+04
111	.579309D-02	.165815D+08	.286229D+10	.670000D+13	.000000D+00	.960971D+04
112	.144713D+02	.736537D+09	.508963D+08	.631000D+14	.000000D+00	.845510D+04
113	.153823D+25	.756048D+06	.491506D-18	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
114	.204911D+03	.756048D+06	.368964D+04	.100100D+16	.000000D+00	.156353D+05
115	.241087D-10	.411480D-02	.170677D+09	.186000D+08	.000000D+00	.165494D+05
116	.582968D-05	.748894D+05	.128462D+11	.960000D+14	.000000D+00	.156113D+05
117	.455349D-09	.168979D+04	.371099D+13	.125000D+15	.000000D+00	.186301D+05
118	.390378D-09	.908514D+03	.232727D+13	.630000D+14	.000000D+00	.185820D+05
119	.499788D-05	.431757D+02	.863880D+07	.200000D+11	.000000D+00	.148536D+05
120	.597865D-09	.219497D+04	.367135D+13	.100000D+15	.000000D+00	.182693D+05
121	.488592D-04	.133838D+06	.273927D+10	.700000D+13	.000000D+00	.132299D+05
122	.340851D-04	.862259D+05	.252973D+10	.250000D+14	.000000D+00	.145048D+05
123	.216115D-09	.576987D+02	.266981D+12	.126000D+14	.000000D+00	.194359D+05
124	.755194D-10	.365809D+03	.484390D+13	.500000D+14	.000000D+00	.190871D+05
125	.379955D-10	.268254D+02	.706015D+12	.200000D+14	.000000D+00	.203500D+05
126	.771360D-05	.705765D+05	.419462D+10	.400000D+15	.000000D+00	.167178D+05
127	.129401D-17	.108029D-06	.834844D+11	.398000D+14	.000000D+00	.352516D+05

128	.148664D-02	.378024D+04	.254281D+07	.500500D+13	.000000D+00	.156353D+05
129	.170147D+43	.604612D+04	.355347D-38	.800500D+13	.000000D+00	.156353D+05
130	.126405D-03	.966789D+07	.764834D+11	.100500D+15	.000000D+00	.120272D+05
131	.791108D+04	.311709D+08	.394015D+04	.100500D+12	.000000D+00	.601358D+04
132	.538065D-28	.150868D+05	.280390D+33	.100500D+15	.000000D+00	.168380D+05
133	.185851D+29	.311709D+08	.167720D-20	.100500D+12	.000000D+00	.601358D+04
134	.234039D+26	.150868D+04	.644630D-22	.100500D+14	.000000D+00	.168380D+05
135	.427280D-25	.311709D+08	.729519D+33	.100500D+12	.000000D+00	.601358D+04
136	.478276D-06	.150868D+04	.315442D+10	.100500D+14	.000000D+00	.168380D+05
137	.409083D-01	.311088D+09	.760453D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
138	.346521D-01	.311088D+09	.897748D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
139	.290602D+41	.187729D+12	.646001D-29	.120300D+15	.000000D+00	.481087D+04
140	.246159D+41	.187729D+12	.762633D-29	.120300D+15	.000000D+00	.481087D+04
141	.447762D+00	.311088D+09	.694762D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
142	.379285D+00	.311088D+09	.820197D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
143	.148135D+06	.155172D+10	.104750D+05	.500300D+13	.000000D+00	.601358D+04
144	.125480D+06	.155172D+10	.123663D+05	.500300D+13	.000000D+00	.601358D+04
145	.242413D+02	.311088D+09	.128330D+08	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
146	.205340D+02	.311088D+09	.151499D+08	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
147	.390033D+09	.156519D+11	.401297D+02	.100300D+14	.000000D+00	.481087D+04
148	.144695D+08	.156519D+11	.108171D+04	.100300D+14	.000000D+00	.481087D+04
149	.383872D+00	.311088D+09	.810397D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
150	.325165D+00	.311088D+09	.956709D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
151	.118054D+01	.311088D+10	.263513D+10	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
152	.502495D-04	.311088D+11	.619087D+15	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
153	.425647D-04	.311088D+11	.730860D+15	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
154	.135440D+00	.156519D+12	.115563D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
155	.114727D+00	.156519D+12	.136428D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
156	.108473D+00	.156519D+12	.144293D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
157	.918838D-01	.156519D+12	.170345D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
158	.929949D-01	.156519D+12	.168309D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
159	.787729D-01	.156519D+12	.198696D+13	.100300D+15	.000000D+00	.481087D+04
160	.147782D+01	.311088D+11	.210504D+11	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
161	.125182D+01	.311088D+11	.248510D+11	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
162	.858262D+40	.311088D+11	.362463D-29	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
163	.231349D+42	.311088D+11	.134467D-30	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
164	.275021D+00	.311088D+11	.113114D+12	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
165	.232961D+00	.311088D+11	.133536D+12	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
166	.546097D+05	.311088D+11	.569658D+06	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
167	.202592D+04	.311088D+11	.153554D+08	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
168	.981165D-01	.311088D+11	.317060D+12	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
169	.831113D-01	.311088D+11	.374303D+12	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
170	.110199D-01	.311088D+09	.282296D+11	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
171	.933463D-02	.311088D+09	.333263D+11	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
172	.131723D+00	.311088D+09	.236168D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
173	.111578D+00	.311088D+09	.278807D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
174	.659685D-80	.311088D+09	.471571D+89	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
175	.151588D+81	.311088D+10	.205220D-70	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
176	.558797D-80	.311088D+09	.556710D+89	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
177	.178956D+81	.311088D+10	.173835D-70	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
178	.227438D+03	.311088D+09	.136779D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
179	.439681D-02	.311088D+10	.707532D+12	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
180	.192655D+03	.311088D+09	.161474D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
181	.844878D+02	.311088D+09	.368205D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
182	.715668D+02	.311088D+09	.434682D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
183	.442960D+02	.311088D+09	.702294D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
184	.375217D+02	.311088D+09	.829089D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
185	.112650D+03	.311088D+11	.276155D+09	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
186	.954221D+02	.311088D+11	.326013D+09	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
187	.611738D+03	.311088D+11	.508532D+08	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
188	.518183D+03	.311088D+11	.600345D+08	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
189	.318103D+03	.311088D+11	.977948D+08	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
190	.269455D+03	.311088D+11	.115451D+09	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
191	.221463D+44	.311088D+11	.140469D-32	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
192	.187594D+44	.311088D+11	.165830D-32	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
193	.485661D+02	.311088D+09	.640545D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
194	.411388D+02	.311088D+09	.756192D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
195	.427017D+02	.311088D+09	.728515D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
196	.361712D+02	.311088D+09	.860044D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
197	.444377D+02	.311088D+09	.700055D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
198	.376417D+02	.311088D+09	.826446D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
199	.444378D+02	.311088D+09	.700053D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
200	.376418D+02	.311088D+09	.826444D+07	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
201	.300475D+02	.311088D+11	.103532D+10	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
202	.254523D+02	.311088D+11	.122224D+10	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
203	.488610D+02	.311088D+11	.636680D+09	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
204	.413885D+02	.311088D+11	.751629D+09	.100300D+15	.000000D+00	.601358D+04
205	.797696D-02	.311088D+09	.389984D+11	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
206	.675702D-02	.311088D+09	.460393D+11	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
207	.532616D+00	.311088D+09	.584076D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
208	.451162D+00	.311088D+09	.689527D+09	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
209	.207020D+00	.311088D+09	.150269D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
210	.175360D+00	.311088D+09	.177400D+10	.100300D+13	.000000D+00	.601358D+04
211	.554295D+52	.466167D+10	.841010D-42	.150300D+14	.000000D+00	.601358D+04
212	.469525D+52	.466167D+10	.992849D-42	.150300D+14	.000000D+00	.601358D+04
213	.673258D+09	.311088D+10	.462064D+01	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
214	.399344D+42	.311088D+10	.778999D-32	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
215	.942648D+05	.311088D+10	.330015D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
216	.673258D+09	.311088D+10	.462064D+01	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04

217	.399344D+42	.311088D+10	.778999D-32	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
218	.942648D+05	.311088D+10	.330015D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
219	.356389D+07	.311088D+10	.872889D+03	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
220	.217784D+11	.311088D+10	.142842D+00	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
221	.217266D+06	.311088D+10	.143183D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
222	.404329D+05	.311088D+10	.769393D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
223	.814910D+57	.311088D+10	.381745D-47	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
224	.171471D+13	.311088D+10	.181423D-02	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
225	.101708D+46	.311088D+10	.305863D-35	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
226	.240082D+09	.311088D+10	.129576D+02	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
227	.219976D+04	.311088D+10	.141419D+07	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
228	.134424D+08	.311088D+10	.231423D+03	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
229	.134105D+03	.311088D+10	.231974D+08	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
230	.249567D+02	.311088D+10	.124651D+09	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
231	.502992D+54	.311088D+10	.618475D-44	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
232	.105838D+10	.311088D+10	.293928D+01	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
233	.627781D+42	.311088D+10	.495536D-32	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
234	.148187D+06	.311088D+10	.209929D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
235	.558972D+13	.311088D+10	.556536D-03	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
236	.331555D+46	.311088D+10	.938270D-36	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
237	.782633D+09	.311088D+10	.397489D+01	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
238	.132308D-06	.311088D+10	.235124D+17	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
239	.784787D+26	.311088D+10	.396398D-16	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
240	.185248D-10	.311088D+10	.167930D+21	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
241	.105651D-26	.311088D+10	.294449D+37	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
242	.645618D-23	.311088D+10	.481846D+33	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
243	.644082D-28	.311088D+10	.482995D+38	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
244	.119863D-28	.311088D+10	.259537D+39	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
245	.259181D+56	.311088D+10	.120027D-45	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
246	.595970D+09	.311088D+10	.521986D+01	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
247	.353501D+42	.311088D+10	.880022D-32	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
248	.834435D+05	.311088D+10	.372813D+05	.100300D+14	.000000D+00	.601358D+04
249	.578933D-19	.559214D+12	.965941D+31	.180300D+16	.000000D+00	.601358D+04
250	.137065D+08	.155172D+10	.113210D+03	.500300D+13	.000000D+00	.601358D+04
251	.293238D+01	.288169D-02	.982713D-03	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
252	.282470D+03	.288169D-02	.102017D-04	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
253	.473092D-02	.288169D-02	.609119D+00	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
254	.387704D+04	.288169D-02	.743271D-06	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
255	.418190D+02	.288169D-02	.689086D-04	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
256	.148749D+00	.288169D-02	.193729D-01	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
257	.913669D-02	.288169D-02	.315398D+00	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
258	.245323D+00	.288169D-02	.117465D-01	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
259	.173685D+00	.288169D-02	.165915D-01	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
260	.396426D+00	.288169D-02	.726919D-02	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
261	.109788D+01	.288169D-02	.262479D-02	.100400D+16	.000000D+00	.300679D+05
262	.881433D+02	.151322D+12	.171678D+10	.150000D+15	.000000D+00	.513560D+04
263	.482418D+06	.180680D+13	.374529D+07	.500000D+13	.000000D+00	.757712D+03
264	.128027D+05	.302155D+13	.236009D+09	.723000D+13	.000000D+00	.649467D+03
265	.421002D+09	.156051D+09	.370666D+00	.100000D+12	.000000D+00	.481087D+04
266	.360929D+09	.156051D+09	.432359D+00	.100000D+12	.000000D+00	.481087D+04
267	.537349D+01	.189830D+10	.353271D+09	.500000D+14	.000000D+00	.757712D+04
268	.294097D+05	.384577D+09	.130765D+05	.140000D+12	.000000D+00	.438992D+04
269	.107407D+04	.198847D+09	.185134D+06	.100000D+12	.000000D+00	.463046D+04
270	.413672D+05	.437671D+09	.105802D+05	.482000D+11	.000000D+00	.349991D+04
271	.578318D+45	.536655D+07	.927959D-38	.603000D+02	.295000D+01	.603764D+04
272	.138711D+29	.790000D+13	.569528D-15	.790000D+13	.000000D+00	.000000D+00
273	.965517D+06	.510000D+13	.528214D+07	.510000D+13	.000000D+00	.000000D+00
274	.294799D+10	.400000D+13	.135686D+04	.400000D+13	.000000D+00	.000000D+00
275	.152673D+12	.100000D+13	.654996D+01	.100000D+13	.000000D+00	.000000D+00
276	.176996D+02	.339890D+09	.192033D+08	.254000D+11	.000000D+00	.321125D+04
277	.776880D+00	.973872D+07	.125357D+08	.776000D+11	.000000D+00	.668710D+04
278	.532634D+04	.193687D+06	.363640D+02	.103000D+12	.000000D+00	.981417D+04
279	.152459D+00	.564297D+06	.370131D+07	.112000D+12	.000000D+00	.908051D+04
280	.164796D+05	.603695D+14	.366329D+10	.108000D+15	.000000D+00	.432978D+03
281	.163643D-03	.201276D+07	.122997D+11	.100000D+04	.160000D+01	.221300D+04
282	.330732D+03	.300000D+14	.907080D+11	.300000D+14	.000000D+00	.000000D+00
283	.392679D+05	.402173D+12	.102418D+08	.120000D+08	.150000D+01	-.372842D+03
284	.642265D+29	.592591D+14	.922658D-15	.140000D+31	-.490000D+01	.394491D+04
285	.142334D+24	.131270D+14	.922265D-10	.337000D+34	-.600000D+01	.544831D+04
286	.154125D+16	.395769D+07	.256784D-08	.100000D+17	.000000D+00	.161164D+05
287	.115770D+23	.190716D+14	.164737D-08	.251000D+14	.000000D+00	.204462D+03
288	.154842D+19	.115000D+13	.742693D-06	.115000D+13	.000000D+00	.000000D+00
289	.107572D+20	.135433D+14	.125900D-05	.102000D+15	-.320000D+00	-.721630D+02
290	.804167D+22	.133539D+14	.166059D-08	.200000D+14	.000000D+00	.300679D+03
291	.254164D+23	.100500D+16	.395414D-07	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
292	.179237D+26	.100500D+14	.560710D-12	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00
293	.872531D+25	.100500D+14	.115182D-11	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00
294	.105353D+31	.140000D+13	.132887D-17	.140000D+13	.000000D+00	.000000D+00
295	.643797D+34	.162000D+15	.251632D-19	.162000D+15	.000000D+00	.000000D+00
296	.234561D+28	.100500D+14	.428459D-14	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00
297	.253993D+20	.170000D+13	.669311D-07	.170000D+13	.000000D+00	.000000D+00
298	.119525D+29	.276360D+15	.231216D-13	.536000D+15	.000000D+00	.493114D+03
299	.588625D+28	.100500D+16	.170737D-12	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
300	.136327D+13	.100000D+14	.733528D+01	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
301	.279941D+28	.100500D+14	.359004D-14	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00
302	.239998D+28	.200000D+14	.833339D-14	.200000D+14	.000000D+00	.000000D+00
303	.411275D+21	.361000D+13	.877758D-08	.361000D+13	.000000D+00	.000000D+00
304	.404158D+28	.100500D+16	.248665D-12	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
305	.346680D+27	.100500D+14	.289893D-13	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00
306	.231476D+29	.100500D+14	.434170D-15	.100500D+14	.000000D+00	.000000D+00

307	.156532D+28	.100500D+16	.642042D-12	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
308	.275201D+27	.100500D+16	.365188D-11	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
309	.100648D+28	.100500D+16	.998525D-12	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
310	.629869D+21	.904000D+14	.143522D-06	.904000D+14	.000000D+00	.000000D+00
311	.126296D+70	.100500D+16	.795749D-54	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
312	.910141D+46	.300000D+14	.329619D-32	.300000D+14	.000000D+00	.000000D+00
313	.130587D+31	.100500D+16	.769601D-15	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
314	.147247D+27	.300000D+14	.203739D-12	.300000D+14	.000000D+00	.000000D+00
315	.212351D+31	.100500D+16	.473273D-15	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
316	.239442D+27	.500000D+14	.208819D-12	.500000D+14	.000000D+00	.000000D+00
317	.177788D+28	.100500D+16	.565279D-14	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
318	.155885D+28	.180000D+14	.115469D-13	.180000D+14	.000000D+00	.000000D+00
319	.693605D+49	.181000D+14	.260956D-35	.181000D+14	.000000D+00	.000000D+00
320	.350218D+26	.900000D+14	.256983D-11	.900000D+14	.000000D+00	.000000D+00
321	.169877D+26	.100500D+16	.591605D-10	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
322	.155211D+24	.241000D+14	.155272D-09	.241000D+14	.000000D+00	.000000D+00
323	.901398D+30	.301000D+14	.333926D-16	.301000D+14	.000000D+00	.000000D+00
324	.251324D+25	.241000D+14	.958921D-11	.241000D+14	.000000D+00	.000000D+00
325	.293152D+25	.241000D+14	.822099D-11	.241000D+14	.000000D+00	.000000D+00
326	.600277D+25	.100500D+16	.167423D-11	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
327	.127474D+26	.100500D+16	.788398D-12	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
328	.899805D+30	.151000D+14	.167814D-16	.151000D+14	.000000D+00	.000000D+00
329	.517999D+28	.100500D+16	.194016D-14	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
330	.952593D+31	.132000D+13	.138569D-18	.132000D+13	.000000D+00	.000000D+00
331	.214013D+30	.100000D+15	.467261D-15	.100000D+15	.000000D+00	.000000D+00
332	.110717D+22	.800000D+13	.722565D-08	.800000D+13	.000000D+00	.000000D+00
333	.565497D+17	.140000D+13	.247570D-04	.140000D+13	.000000D+00	.000000D+00
334	.122887D+45	.300000D+14	.244128D-30	.300000D+14	.000000D+00	.000000D+00
335	.140440D+28	.100000D+14	.712047D-14	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
336	.833023D+60	.100000D+14	.120045D-46	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
337	.196634D+24	.100000D+14	.508558D-10	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
338	.140440D+28	.100000D+14	.712047D-14	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
339	.833023D+60	.100000D+14	.120045D-46	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
340	.196634D+24	.100000D+14	.508558D-10	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
341	.219828D+42	.100500D+16	.457176D-26	.100500D+16	.000000D+00	.000000D+00
342	.240898D+81	.100000D+14	.415114D-67	.100000D+14	.000000D+00	.000000D+00
343	.429146D-38	.924678D+06	.215469D+45	.150000D+11	.000000D+00	.721630D+4
344	.233021D+39	.308226D+06	.132274D-32	.500000D+10	.000000D+00	.721630D+04
345	.287681D+39	.122523D+03	.425897D-36	.100000D+08	.000000D+00	.841902D+04
346	.347607D-38	.310158D+07	.892265D+45	.100000D+11	.000000D+00	.601358D+04
347	.937919D+04	.616452D+06	.657255D+02	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
348	.106619D-03	.616452D+06	.578182D+10	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
349	.429146D-38	.308226D+06	.718231D+44	.500000D+10	.000000D+00	.721630D+04
350	.233021D+39	.308226D+06	.132274D-32	.500000D+10	.000000D+00	.721630D+04
351	.573106D+92	.156051D+11	.272290D-81	.100000D+14	.000000D+00	.481087D+04
352	.162012D+04	.616452D+09	.380497D+06	.100000D+14	.000000D+00	.721630D+04
353	.617236D-03	.616452D+06	.998729D+09	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
354	.603806D+27	.616452D+09	.102094D-17	.100000D+14	.000000D+00	.721630D+04
355	.165616D-26	.616452D+06	.372217D+33	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
356	.485650D-26	.156051D+11	.321324D+37	.100000D+14	.000000D+00	.481087D+04
357	.468831D+22	.616452D+07	.131487D-14	.100000D+12	.000000D+00	.721630D+04
358	.213296D-21	.616452D+06	.289012D+28	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
359	.409721D+23	.616452D+06	.150457D-16	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
360	.244068D-22	.616452D+06	.252574D+29	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
361	.139877D+70	.156051D+11	.111563D-58	.100000D+14	.000000D+00	.481087D+04
362	.447799D-14	.616452D+06	.137663D+21	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
363	.106093D+19	.312102D+11	.294178D-07	.200000D+14	.000000D+00	.481087D+04
364	.942571D-18	.616452D+06	.654011D+24	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
365	.409721D+23	.616452D+06	.150457D-16	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
366	.244068D-22	.616452D+06	.252574D+29	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
367	.106093D+19	.308226D+06	.290525D-12	.500000D+10	.000000D+00	.721630D+04
368	.942571D-18	.616452D+06	.654011D+24	.100000D+11	.000000D+00	.721630D+04
369	.169622D+40	.924678D+08	.545141D-31	.150000D+13	.000000D+00	.721630D+04
370	.118916D+00	.616452D+11	.518394D+12	.100000D+16	.000000D+00	.721630D+04
371	.840931D+01	.593014D+03	.705188D+02	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
372	.385306D-23	.616452D+11	.159990D+35	.100000D+16	.000000D+00	.721630D+04
373	.259534D+24	.593014D+03	.228492D-20	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
374	.122486D+00	.616452D+11	.503286D+12	.100000D+16	.000000D+00	.721630D+04
375	.816423D+01	.593014D+03	.726357D+02	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
376	.143799D-23	.123290D+12	.857383D+35	.200000D+16	.000000D+00	.721630D+04
377	.695417D+24	.593014D+03	.852746D-21	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
378	.226678D-01	.616452D+11	.271951D+13	.100000D+16	.000000D+00	.721630D+04
379	.441155D+02	.593014D+03	.134423D+02	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
380	.220910D-01	.308226D+10	.139526D+12	.500000D+14	.000000D+00	.721630D+04
381	.452673D+02	.593014D+03	.131003D+02	.100000D+15	.000000D+00	.192435D+05
382	.625467D-21	.156051D+11	.249495D+32	.100000D+14	.000000D+00	.481087D+04
383	.159881D+22	.150118D+05	.938936D-17	.100000D+15	.000000D+00	.168380D+05

No.steps = 02311 , No.R-s = 003201 , No.J-s = 00094  
 No.convergence failures = 00000  
 No.error test failures = 0013

Tabelle 7.7-1: Ergebnisauflistung einer Rohrreaktorsimulation (pfr.aus)

## 7.8 Ergebnisauflistung einer Sensitivitätsanalyse (sens.ori)

Um eine übersichtlichere und kürzere Auflistung zu ermöglichen werden im folgenden nur die sensitivsten Reaktionen berücksichtigt.

Number of dependent variables = 95

Number of species considered = 95

Number of reactions = 383

Time [s] = 1.1000E+02

Pressure [atm] = 9.2800E+02

Temperature [K] = 7.4440E+02

Species und mass fractions:

H	H2	OH	H2O	CO	CO2	CH4
CH2OH	CH3	CHO	CH3O	CH2O	CH3OH	VINYLC
C2H4	ET	ETOHC2	ETOHC1	ETOHO	ETC	ETOH
ETAL	ET12D	ET12DC	ET12DO	ETALC	ETOHAL	ALLYLOH
ALLYLC	C3H6	PR	PRC1	PRC2	C3H4	PR12D
PR13D	PR2ON	PRAL	PRALC2	PRALC3	PROH2ON	PR2ONC
PROHC2	PROHC3	PROHO	I-PROHC2	I-PROHO	PROH	I-PROH
PR3OHALO	P3OHALC2	PR23DAL	PR13D2ON	PR12DO1	PR12DO2	PR13DO
PR123TO1	PR123TO2	PR13DC2	PR12DC3	PR123TC1	PR123TC2	PR2OHAL
PR3OHAL	PR13DEN	PR12D2EN	PRENAL	GLYCERIN	BUC1	I-BUC1
BUC2	I-BU	BU	I-BUOH	BUOH	BU2EN	BU1EN
I-C4H8	H3OP	OHM	GLYO2P	GLYO1P	P3H2OALP	PR13DC2P
DI2ME	DI	DI2ET	DI5OH	DI5OH2ET	DI5OH2ME	PR2OHALO
P2OHALC3	P12D2ENC	POH2ENC2	PR12DC3P			
.421E-12	.504E-05	.556E-11	.978E+00	.785E-03	.781E-03	.652E-06
.188E-12	.389E-13	.499E-12	.165E-15	.101E-02	.646E-03	.102E-15
.543E-09	.465E-10	.394E-15	.137E-15	.178E-16	.882E-12	.852E-07
.201E-02	.360E-07	.164E-13	.739E-13	.685E-18	.183E-04	.315E-02
.108E-12	.620E-10	.254E-11	.357E-15	.179E-13	.105E-11	.291E-06
.528E-04	.339E-06	.278E-03	.774E-15	.172E-14	.119E-05	.122E-14
.575E-15	.127E-16	.919E-19	.390E-16	.224E-18	.498E-10	.412E-10
.168E-18	.508E-15	.411E-04	.225E-04	.139E-14	.503E-15	.880E-14
.100E-10	.184E-11	.102E-11	.263E-12	.954E-09	.113E-08	.558E-09
.222E-04	.184E-04	.107E-04	.505E-03	.127E-01	.277E-18	.142E-20
.457E-19	.897E-14	.338E-11	.143E-18	.681E-16	.303E-14	.115E-13
.641E-16	.736E-09	.658E-09	.687E-13	.207E-12	.959E-17	.124E-17
.209E-07	.150E-07	.227E-08	.526E-05	.119E-05	.628E-05	.373E-18
.126E-15	.165E-10	.257E-10	.408E-13			

Variable	Reaction Number					
	37	44	45	51	57	78
H	120	0	-812	630	5	1869
H2	80	-7	-290	225	1	1247

---

OH	136	92	-3835	3080	25	2120
H2O	0	0	-1	1	0	2
CO	-14	-40	664	-541	-4	-219
CO2	89	60	-2593	2081	23	1380
CH4	185	138	-2539	2054	-4	2881
CH2OH	-227	-60	3688	-2993	0	-3537
CH3	98	128	-1455	1145	-7	1524
CHO	-157	-3	4268	-3422	-18	-2451
CH3O	3089	-60	3688	-2993	0	-3537
CH2O	-88	-105	3262	-2635	-22	-1368
CH3OH	-203	-70	2706	-2183	-2	-3159
VINYLC	135	8	-338	339	-8355	2102
C2H4	237	14	-1807	1588	-8086	3701
ET	168	-74	9	654	5	2625
ETOHC2	105	5	-815	652	-9914	1637
ETOHC1	81	4	-571	423	-9658	1260
ETOHO	98	4	-742	585	-9840	1526
ETC	71	-76	914	-72	-2	1104
ETOH	149	12	-1399	1164	-9397	2325
ETAL	-36	40	2194	-1772	-4	-566
ET12D	8	-8208	82	-58	0	124
ET12DC	-100	-9673	1114	-928	-4	-1552
ET12DO	-101	-9503	1171	-973	-4	-1575
ETALC	92	-1	-3899	-4724	1	1440
ETOHAL	-123	-68	1046	-847	-6	-1923
ALLYLOH	86	2	-1726	2076	18	1338
ALLYLC	-30	-84	2174	-1135	-5	-462
C3H6	69	-73	946	-108	-1	1072
PR	231	-36	-555	1084	4	3596
PRC1	189	-73	132	524	1	2941
PRC2	188	-73	144	514	4	2930
C3H4	-25	-154	4253	-2817	-20	-394
PR12D	160	14	-4994	-3958	7	2490
PR13D	103	4	-1841	2143	-447	1599
PR2ON	-41	-17	148	-1314	-5	-638
PRAL	85	2	-3989	-4717	3	1328
PRALC2	46	-13	-25	-25	-7	720
PRALC3	49	-11	-14	-6	-209	762
PROH2ON	-181	-10	1469	-1185	-9	-2814
PR2ONC	-76	-26	1311	-1087	-8	-1187
PROHC2	206	3	-2541	2708	22	3206
PROHC3	205	19	-2890	2973	24	3191
PROHO	206	3	-2548	2714	22	3205
I-PROHC2	67	113	316	-638	-8	1041
I-PROHO	69	92	160	-647	-7	1070
PROH	296	14	-3684	3665	26	4607

---

I - PROH	78	120	-1	-314	-8	1208
PR3OHALO	-56	4	308	-252	-289	-871
P3OHALC2	-11	11	-260	211	-262	-172
PR23DAL	-89	-10	788	-642	-5	-1380
PR13D2ON	-83	-10	750	-612	-5	-1298
PR12DO1	110	5	-4365	-4489	4	1711
PR12DO2	110	5	-4364	-4490	4	1709
PR13DO	110	5	-894	718	-9975	1715
PR123TO1	-107	-8	1179	-980	-4	-1666
PR123TO2	-107	-8	1179	-980	-4	-1666
PR13DC2	110	5	-894	717	-9979	1715
PR12DC3	110	5	-4365	-4489	4	1711
PR123TC1	-107	-8	1179	-980	-4	-1666
PR123TC2	-107	-8	1179	-980	-4	-1666
PR2OHAL	146	9	-4111	-3073	6	2280
PR3OHAL	-82	-10	818	-649	-364	-1283
PR13DEN	-71	-5	695	-487	-395	-1101
PR12D2EN	-187	-13	1615	-1301	-10	-2910
PRENAL	-82	-10	738	-608	-12	-1280
GLYCERIN	-8	3	-49	47	0	-131
BUC1	305	-61	-870	1495	-7967	4748
I - BUC1	154	53	-353	907	-8	2400
BUC2	90	44	468	221	-34	1396
I - BU	238	52	-1021	1450	-4	3708
BU	135	-149	1496	136	-3	2100
I - BUOH	-51	40	1336	-438	-17	-799
BUOH	-47	38	1334	-436	-72	-732
BU2EN	-50	43	1510	-602	-16	-773
BU1EN	-39	41	1424	-528	-96	-609
I - C4H8	-40	44	1390	-502	-15	-619
H3OP	-90	-35	1121	-1816	23	-1407
OHM	90	35	-1123	1818	-23	1410
GLYO2P	-99	-31	1071	-1769	23	-1539
GLYO1P	-99	-32	1077	-1774	23	-1549
P3H2OALP	-173	-45	1937	-2465	-341	-2690
PR13DC2P	-107	-33	1165	-1846	20	-1675
DI2ME	12	24	918	-397	-710	187
DI	-23	-112	1540	-879	-771	-352
DI2ET	131	-15	-5018	-3569	-666	2036
DI5OH	-91	-99	2303	-1987	25	-1417
DI5OH2ET	45	-13	-3537	-5271	52	701
DI5OH2ME	-72	28	2099	-1843	41	-1121
PR2OHALO	31	-9	-30	-12	0	486
P2OHALC3	31	-9	-31	-11	0	486
P12D2ENC	-103	-10	1200	-1001	-4	-1608
POH2ENC2	-187	-12	1611	-1298	-10	-2912

PR12DC3P	-102	-32	1111	-1802	22	-1597
Variable	Reaction Number					
	102	108	128	129	130	132
H	1250	242	1184	3211	189	1300
H2	804	162	610	2562	68	958
OH	2035	275	3532	-1539	784	-2838
H2O	1	0	3	2	0	4
CO	-161	-28	-1107	2564	-128	1967
CO2	2101	179	2706	953	534	-550
CH4	3911	373	4019	-116	503	3935
CH2OH	154	-457	-110	4611	-721	10
CH3	2946	198	2877	-1865	319	3219
CHO	-944	-318	-3087	-2201	-877	5139
CH3O	154	-3770	-110	4611	-721	11
CH2O	-1591	-177	-3549	3691	-652	3313
CH3OH	-267	-409	-510	4579	-541	-743
VINYLC	1864	272	1229	4185	-34	3624
C2H4	2856	479	2595	6406	208	3907
ET	1311	340	-163	8826	-660	5206
ETOHC2	906	212	824	2013	166	19
ETOHC1	680	163	555	1477	101	-358
ETOHO	841	198	746	1860	147	-87
ETC	225	143	-1230	6155	-849	4003
ETOH	1584	301	1615	3181	232	516
ETAL	644	-73	-902	-1344	-437	4679
ET12D	8027	16	-150	-434	-25	-60
ET12DC	7932	-201	-1580	-2913	-196	-2092
ET12DO	7778	-204	-1591	-2765	-207	-2004
ETALC	1229	186	1196	3200	8653	1780
ETOHAL	-1699	-249	-1907	-3749	-208	-2050
ALLYLOH	890	173	798	2117	-336	373
ALLYLC	-808	-60	-2487	4063	-1056	3310
C3H6	250	139	-1219	6003	-846	4075
PR	2610	466	1046	9340	-523	6764
PRC1	1500	381	-35	9207	-657	5368
PRC2	1491	380	-47	9203	-659	5371
C3H4	-1273	-51	-4145	8057	-1469	6643
PR12D	1613	323	1671	3145	-670	346
PR13D	1183	207	1137	2772	-287	904
PR2ON	-899	-83	-1243	-993	-298	-681
PRAL	883	172	838	2084	8736	356
PRALC2	342	94	9528	1835	50	1386
PRALC3	284	99	4129	1729	19	1014
PROH2ON	-2366	-364	-2471	-5367	-298	-2849
PR2ONC	-1133	-154	-1542	-979	-236	-15

---

PROHC2	2139	415	1983	5316	-147	1662
PROHC3	2284	414	2313	4458	-62	1230
PROHO	2143	415	1990	5298	-145	1653
I-PROHC2	2625	135	1370	-1593	-115	5720
I-PROHO	2260	139	1140	-984	-114	4901
PROH	3122	597	3167	7057	49	2319
I-PROH	2859	156	1537	-1605	-65	6081
PR3OHALO	-1118	-113	-1306	-2962	-60	-1203
P3OHALC2	-556	-22	-673	-2038	49	-253
PR23DAL	-1368	-179	-1532	-2752	-152	-1584
PR13D2ON	-1307	-168	-1473	-2599	-144	-1517
PR12DO1	894	222	822	1932	-1113	-146
PR12DO2	893	222	821	1928	-1112	-149
PR13DO	900	222	827	1944	183	-146
PR123TO1	-1424	-216	-1645	-3096	-209	-2196
PR123TO2	-1422	-216	-1645	-3096	-209	-2196
PR13DC2	900	222	828	1944	183	-145
PR12DC3	894	222	822	1932	-1113	-146
PR123TC1	-1422	-216	-1646	-3099	-209	-2193
PR123TC2	-1422	-216	-1644	-3094	-209	-2199
PR2OHAL	1566	295	1604	3374	-777	1106
PR3OHAL	-1363	-166	-1538	-2603	-176	-1820
PR13DEN	-1418	-143	-2257	-2808	-217	-2292
PR12D2EN	-2465	-377	-2635	-5364	-329	-2945
PRENAL	-1272	-166	7969	-2533	-137	-1345
GLYCERIN	-364	-17	-376	-1157	2	-1431
BUC1	3065	615	1349	12399	-642	7884
I-BUC1	3059	311	1494	3888	-554	7194
BUC2	2354	181	633	2668	-695	6738
I-BU	4093	480	2414	6572	-420	8750
BU	357	272	-2484	11951	-1642	7965
I-BUOH	779	-104	-966	-1018	-910	5672
BUOH	803	-95	-977	-803	-909	5804
BU2EN	906	-100	-780	-952	-923	5271
BU1EN	987	-79	-718	-614	-910	5451
I-C4H8	1012	-80	-657	-749	-903	5358
H3OP	206	-182	3268	1888	704	2538
OHM	-203	183	-3263	-1884	-704	-2529
GLYO2P	-159	-199	2892	727	707	1102
GLYO1P	-166	-201	2886	712	705	1097
P3H2OALP	-1158	-348	1729	-721	529	710
PR13DC2P	-267	-217	3852	562	690	1108
DI2ME	2030	24	2157	2298	-516	7715
DI	-30	-46	-199	7214	-661	5987
DI2ET	2281	264	3958	5874	8637	3269
DI5OH	-1190	-184	-1610	3369	-328	3513

DI5OH2ET	892	91	2267	2175	8843	933
DI5OH2ME	653	-145	404	-1512	-264	5582
PR2OHALO	-109	63	-339	422	37	-279
P2OHALC3	-109	63	-339	422	37	-280
P12D2ENC	-1263	-208	-1478	-2588	-209	8419
POH2ENC2	-2454	-377	-2625	-5395	-328	-2933
PR12DC3P	-204	-207	3233	657	699	1102

Variable	Reaction Number					
	139	140	143	144	145	146
H	-1082	-1079	-688	-687	-210	-210
H2	-722	-721	-498	-497	2401	2401
OH	-1252	-1250	-2457	-2456	-362	-362
H2O	-1	-1	0	0	0	0
CO	143	143	739	739	85	85
CO2	-798	-795	-2226	-2225	-184	-184
CH4	-1701	-1700	-2401	-2401	-469	-469
CH2OH	-2866	-2863	-126	-125	-19	-18
CH3	-870	-868	-1962	-1962	-277	-277
CHO	1453	1450	1916	1914	334	334
CH3O	-2866	-2863	-126	-125	-19	-18
CH2O	819	818	2337	2337	312	312
CH3OH	1898	1900	149	150	21	21
VINYLC	-1216	-1214	-743	-742	-219	-219
C2H4	-2193	-2191	-1269	-1268	-443	-443
ET	-1502	-1498	153	155	-180	-180
ETOHC2	-955	-953	-712	-711	-186	-186
ETOHC1	-729	-728	-714	-713	-127	-127
ETOHO	-889	-887	-712	-712	-168	-168
ETC	-622	-620	774	776	-2	-2
ETOH	-1379	-1377	-1184	-1183	-270	-270
ETAL	351	350	463	462	65	65
ET12D	-117	-118	-1	-2	-28	-28
ET12DC	933	933	467	467	214	214
ET12DO	895	895	484	484	213	213
ETALC	-825	-823	-742	-740	-140	-140
ETOHAL	1146	1147	1108	1109	215	215
ALLYLOH	-779	-778	-754	-753	-135	-134
ALLYLC	334	336	1231	1233	221	221
C3H6	-602	-601	765	766	-1	-1
PR	-2059	-2055	-692	-689	-311	-311
PRC1	-1684	-1680	75	78	-211	-211
PRC2	-1678	-1674	84	86	-209	-209
C3H4	312	314	2535	2537	297	298
PR12D	-1484	-1481	-1159	-1157	-301	-301
PR13D	-936	-935	-877	-876	-166	-166

---

PR2ON	396	394	821	820	75	75
PRAL	-773	-772	-749	-748	-134	-134
PRALC2	-371	-366	180	183	-74	-73
PRALC3	-400	-395	155	158	-93	-93
PROH2ON	1664	1659	1353	1350	320	320
PR2ONC	736	734	1047	1046	162	162
PROHC2	-1860	-1856	-1444	-1442	-345	-344
PROHC3	-1855	-1851	-1693	-1690	-363	-363
PROHO	-1860	-1856	-1449	-1447	-345	-345
I-PROHC2	-570	-569	-1016	-1016	-189	-189
I-PROHO	-588	-587	-831	-831	-180	-180
PROH	-2717	-2714	-1898	-1896	-546	-546
I-PROH	-687	-687	-1154	-1155	-212	-212
PR3OHALO	544	547	365	367	78	78
P3OHALC2	131	133	37	39	-18	-18
PR23DAL	833	833	918	918	152	152
PR13D2ON	787	784	888	886	143	143
PR12DO1	-1003	-1001	-700	-699	-201	-201
PR12DO2	-1002	-1000	-699	-699	-200	-200
PR13DO	-1004	-1002	-711	-710	-200	-200
PR123TO1	1001	1000	470	470	230	229
PR123TO2	1001	1000	470	470	230	229
PR13DC2	-1005	-1003	-711	-710	-200	-200
PR12DC3	-1003	-1001	-700	-699	-201	-201
PR123TC1	999	1002	469	470	230	230
PR123TC2	1002	999	471	469	230	229
PR2OHAL	-1346	-1344	-909	-908	-277	-276
PR3OHAL	771	773	870	871	134	134
PR13DEN	658	661	789	790	79	80
PR12D2EN	1719	1714	1445	1442	335	335
PRENAL	774	776	871	873	144	144
GLYCERIN	64	63	3	3	8	8
BUC1	-2780	-2777	-498	-496	-439	-439
I-BUC1	-1352	-1349	-1138	-1136	-250	-250
BUC2	-738	-735	-821	-819	-104	-103
I-BU	-2113	-2109	-1728	-1725	-386	-386
BU	-1180	-1177	1645	1647	-14	-13
I-BUOH	536	537	196	197	137	138
BUOH	501	501	195	196	133	133
BU2EN	526	527	-49	-48	149	149
BU1EN	430	431	-70	-69	129	129
I-C4H8	433	433	-95	-94	127	127
H3OP	870	872	422	424	321	321
OHM	-872	-873	-423	-424	-322	-322
GLYO2P	934	935	425	426	329	329
GLYO1P	940	941	430	431	331	331

P3H2OALP	1641	1645	1292	1294	455	456
PR13DC2P	1018	1019	528	529	345	345
DI2ME	-61	-61	-150	-150	133	133
DI	251	252	1568	1570	320	320
DI2ET	-1158	-1155	-1433	-1430	-52	-52
DI5OH	856	856	2223	2223	352	352
DI5OH2ET	-393	-392	-688	-687	61	61
DI5OH2ME	687	686	688	687	225	225
PR2OHALO	-247	-245	221	222	-58	-58
P2OHALC3	-248	-245	221	222	-58	-58
P12D2ENC	974	971	469	467	226	226
POH2ENC2	1721	1716	1437	1434	335	334
PR12DC3P	970	971	467	468	336	336

Variable	Reaction Number					
	147	148	211	212	249	283
H	-3630	-2456	255	258	1823	822
H2	-3074	-2653	192	194	2103	745
OH	-2648	3111	-726	-724	-2455	-1619
H2O	3	5	1	1	3	-1
CO	1426	408	446	446	3485	-4743
CO2	483	4378	-175	-172	973	4949
CH4	270	4112	852	853	-2219	-1329
CH2OH	3222	-2381	-29	-26	486	354
CH3	1251	3398	664	665	-2437	-1524
CHO	5496	-921	1244	1239	-97	265
CH3O	3222	-2381	-29	-26	486	354
CH2O	2273	-2661	827	826	-5766	644
CH3OH	3050	-1065	-169	-167	-170	-10
VINYLC	-2648	6137	795	798	2733	1164
C2H4	-3901	6973	888	890	3218	1411
ET	-3972	-2740	1134	1139	7689	3220
ETOHC2	-4543	6295	-35	-33	1436	643
ETOHC1	-4422	5779	-125	-123	1469	588
ETOHO	-4504	6149	-60	-58	1447	627
ETC	-843	-967	920	922	5432	2653
ETOH	-4776	6610	95	97	2012	769
ETAL	2571	-764	1083	1081	-330	-69
ET12D	-701	-813	-4	-4	-234	-27
ET12DC	-377	-2107	-499	-500	-673	-303
ET12DO	-304	-2119	-479	-479	-711	-284
ETALC	7579	-1329	371	373	2139	692
ETOHAL	2366	782	-439	-437	-1839	-625
ALLYLOH	-47	3847	60	62	1787	568
ALLYLC	289	-1820	733	736	5002	2402
C3H6	-723	-916	936	938	5317	2596

PR	-4740	-2703	1451	1457	7537	3074
PRC1	-4359	-3373	1190	1195	7137	3418
PRC2	-4343	-3377	1190	1196	7139	3420
C3H4	-930	-6188	1507	1511	8697	4328
PR12D	4387	-3056	60	63	1806	774
PR13D	22	4503	187	189	2048	617
PR2ON	1404	-1068	-96	-99	48	148
PRAL	6316	-2581	56	58	1756	556
PRALC2	-1023	-1069	236	243	1074	657
PRALC3	-1323	-1134	232	238	1194	561
PROH2ON	3819	1605	-604	-610	-2736	-1042
PR2ONC	1739	-295	68	65	-166	138
PROHC2	-3681	1391	312	317	3603	1387
PROHC3	-3377	2191	209	213	2861	978
PROHO	-3675	1408	310	315	3587	1379
I-PROHC2	2011	800	1272	1271	-1384	-828
I-PROHO	1331	104	1093	1093	-863	-539
PROH	-4660	2197	489	493	3887	1555
I-PROH	1523	918	1336	1335	-1801	-803
PR3OHALO	-955	-1143	-890	-887	-1013	-532
P3OHALC2	-1511	-856	-910	-907	-785	-466
PR23DAL	1419	216	-341	-341	-1254	-376
PR13D2ON	1274	128	-325	-329	-1164	-338
PR12DO1	4878	-3531	-69	-67	1326	627
PR12DO2	4877	-3534	-70	-68	1326	627
PR13DO	-4813	6196	-70	-68	1351	631
PR123TO1	-311	-2139	-524	-525	-721	-342
PR123TO2	-311	-2139	-524	-525	-721	-342
PR13DC2	-4815	6197	-70	-68	1351	631
PR12DC3	4878	-3531	-69	-67	1326	627
PR123TC1	-311	-2139	-525	-522	-721	-342
PR123TC2	-311	-2138	-523	-527	-721	-342
PR2OHAL	3695	-2085	232	234	1749	786
PR3OHAL	1011	149	-304	-301	-968	-385
PR13DEN	342	-181	-407	-405	-841	-577
PR12D2EN	3852	1421	-557	-563	-2614	-998
PRENAL	1284	153	-340	-337	-1155	-312
GLYCERIN	-1323	-1234	-321	-322	-406	-147
BUC1	-4654	5937	1800	1805	8557	4017
I-BUC1	648	2358	1573	1577	2843	1050
BUC2	1258	1712	1446	1450	2700	946
I-BU	-2067	660	1867	1873	4661	1711
BU	-1612	-1335	1801	1805	11399	5084
I-BUOH	5606	4810	1225	1226	598	-12
BUOH	5378	4640	1247	1248	804	58
BU2EN	5127	4022	1150	1151	777	70

BU1EN	4877	3990	1184	1186	972	153
I-C4H8	5013	4095	1171	1173	819	93
H3OP	4131	679	534	536	-273	750
OHM	-4124	-669	-532	-534	279	-751
GLYO2P	2804	-557	211	213	-680	602
GLYO1P	2823	-548	211	212	-688	599
P3H2OALP	5136	824	228	233	-1243	365
PR13DC2P	3111	-394	209	211	-769	582
DI2ME	4965	4919	1698	1699	1464	1200
DI	4333	3443	1353	1355	-3392	1749
DI2ET	9033	2950	671	676	3735	1834
DI5OH	2490	-1286	794	794	-5122	824
DI5OH2ET	7546	-2476	174	176	1525	1110
DI5OH2ME	3249	-276	1219	1217	-953	459
PR2OHALO	-2182	-2210	-85	-82	542	433
P2OHALC3	-2183	-2210	-86	-82	542	433
P12D2ENC	265	-1601	2545	-2547	-546	-279
POH2ENC2	3882	1457	-554	-560	-2641	-1012
PR12DC3P	2932	-491	210	212	-720	593

Variable	Reaction Number					
	343	344	349	350	359	363
H	4	0	0	0	0	0
H2	1	0	-1	0	0	0
OH	-19	0	-2	0	0	0
H2O	0	0	0	0	0	0
CO	5	0	-2	0	0	0
CO2	-7	0	-2	0	0	0
CH4	16	0	1	0	0	0
CH2OH	-5	0	-2	0	0	0
CH3	9	0	-1	0	0	0
CHO	23	0	-1	0	0	0
CH3O	-5	0	-2	0	0	0
CH2O	16	0	-2	0	0	0
CH3OH	-6	0	-2	0	0	0
VINYLC	15	0	0	0	0	0
C2H4	21	0	2	0	0	0
ET	18	0	-1	0	0	0
ETOHC2	-6	0	-3	0	0	0
ETOHC1	-10	0	-4	0	0	0
ETOHO	-7	0	-4	0	0	0
ETC	17	0	0	0	0	0
ETOH	-1	0	-2	0	0	0
ETAL	18	0	-2	0	0	0
ET12D	-3	0	-2	0	0	0
ET12DC	-18	0	-5	0	0	0

ET12DO	-17	0	-5	0	0	0
ETALC	8	0	2	0	0	0
ETOHAL	-9	0	-2	0	0	0
ALLYLOH	-2	0	-2	0	0	0
ALLYLC	9	0	-2	0	0	0
C3H6	17	0	0	0	0	0
PR	22	0	-1	0	0	0
PRC1	21	0	-1	0	0	0
PRC2	21	0	-1	0	0	0
C3H4	26	0	-1	0	0	0
PR12D	-2	0	-2	0	0	0
PR13D	2	0	-1	0	0	0
PR2ON	-3	0	-2	0	0	0
PRAL	-2	0	-2	0	0	0
PRALC2	122	-1	79	-1	1	0
PRALC3	25	0	29	0	0	0
PROH2ON	-12	0	-2	0	0	0
PR2ONC	3	0	0	0	0	0
PROHC2	1	0	-2	0	0	0
PROHC3	-1	0	-2	0	0	0
PROHO	1	0	-2	0	0	0
I-PROHC2	19	0	-3	0	0	0
I-PROHO	16	0	-2	0	0	0
PROH	8	0	0	0	0	0
I-PROH	17	0	-3	0	0	0
PR3OHALO	-56	0	-12	0	0	0
P3OHALC2	-57	0	-13	0	0	0
PR23DAL	-8	0	-2	0	0	0
PR13D2ON	-7	0	-2	0	0	0
PR12DO1	-7	0	-4	0	0	0
PR12DO2	-7	0	-4	0	0	0
PR13DO	-7	0	-4	0	0	0
PR123TO1	-19	0	-5	0	0	0
PR123TO2	-19	0	-5	0	0	0
PR13DC2	-7	0	-4	0	0	0
PR12DC3	-7	0	-4	0	0	0
PR123TC1	-19	0	-5	0	0	0
PR123TC2	-19	0	-5	0	0	0
PR2OHAL	4	0	0	0	0	0
PR3OHAL	-34	0	-6	0	0	0
PR13DEN	-114	0	-27	0	-1	0
PR12D2EN	-13	0	-3	0	0	0
PRENAL	108	-1	76	-1	1	0
GLYCERIN	-11	0	-3	0	0	0
BUC1	38	0	2	0	0	0
I-BUC1	25	0	-1	0	0	0

BUC2	20	0	-3	0	0	0
I-BU	27	0	-1	0	0	0
BU	31	0	-1	0	0	0
I-BUOH	15	0	-2	0	0	0
BUOH	15	0	-2	0	0	0
BU2EN	15	0	-3	0	0	0
BU1EN	15	0	-3	0	0	0
I-C4H8	16	0	-3	0	0	0
H3OP	361	0	250	0	4	0
OHM	-361	0	-250	0	-4	0
GLYO2P	351	0	10246	-75	-9922	0
GLYO1P	10314	-75	246	0	4	0
P3H2OALP	328	0	244	0	3	0
PR13DC2P	364	0	9066	-66	70	-10000
DI2ME	314	0	88	0	2	0
DI	303	0	82	0	2	0
DI2ET	302	0	94	0	3	0
DI5OH	211	0	35	0	2	0
DI5OH2ET	236	0	52	0	2	0
DI5OH2ME	234	0	43	0	2	0
PR2OHALO	-4	0	-2	0	0	0
P2OHALC3	-4	0	-2	0	0	0
P12D2ENC	-14	0	-4	0	0	0
POH2ENC2	-13	0	-3	0	0	0
PR12DC3P	9904	-72	249	0	4	0

Variable	Reaction Number					
	364	365	367	369	376	380
H	0	1	-2	2	-2	0
H2	0	0	-2	2	-2	-1
OH	0	0	6	-6	5	-2
H2O	0	0	0	0	0	0
CO	0	0	-5	5	-5	-1
CO2	0	0	1	-1	0	-1
CH4	0	0	-6	6	5	-9
CH2OH	0	0	-1	1	-3	-3
CH3	0	1	-6	6	5	-12
CHO	0	0	-12	12	-2	-11
CH3O	0	0	-1	1	-3	-3
CH2O	0	0	-10	10	-12	-1
CH3OH	0	0	0	0	-1	-2
VINYLC	0	1	-7	7	-2	-3
C2H4	0	0	-6	6	-1	1
ET	0	1	-10	10	-8	0
ETOHC2	0	0	-2	2	-4	-3
ETOHC1	0	0	-2	2	-4	-4

---

ETOHO	0	0	-2	2	-4	-3
ETC	0	1	-9	9	-8	0
ETOH	0	0	-2	2	-3	-1
ETAL	0	0	-11	11	-1	-13
ET12D	0	0	-2	2	-2	-3
ET12DC	0	0	1	-1	-3	-5
ET12DO	0	0	1	-1	-3	-5
ETALC	0	0	-2	2	0	1
ETOHAL	0	0	2	-2	0	-1
ALLYLOH	0	0	-2	2	-2	-1
ALLYLC	0	1	-8	8	-8	-3
C3H6	0	1	-9	9	-8	0
PR	0	1	-12	12	-8	-3
PRC1	0	1	-11	11	-10	-1
PRC2	0	1	-11	11	-10	-1
C3H4	0	1	-14	14	-13	-1
PR12D	0	0	-2	2	-3	-2
PR13D	0	0	-2	2	-1	0
PR2ON	0	0	-1	1	-2	-1
PRAL	0	0	-1	1	-2	-2
PRALC2	3	2	57	-57	2	6
PRALC3	-14	1	24	-24	-15	-20
PROH2ON	0	0	3	-3	1	-1
PR2ONC	0	0	-1	1	0	0
PROHC2	0	1	-4	4	-4	-2
PROHC3	0	1	-3	3	-3	-2
PROHO	0	1	-4	4	-4	-2
I-PROHC2	0	1	-13	13	2	-18
I-PROHO	0	1	-11	11	1	-15
PROH	0	0	-5	5	-4	0
I-PROH	0	0	-12	12	1	-14
PR3OHALO	-18	0	1	-1	-19	-31
P3OHALC2	-20	0	1	-1	-21	-32
PR23DAL	0	0	1	-1	-1	-1
PR13D2ON	0	0	1	-1	-1	-1
PR12DO1	0	0	-2	2	-4	-4
PR12DO2	0	0	-2	2	-4	-4
PR13DO	0	0	-2	2	-4	-4
PR123TO1	0	0	1	-1	-3	-5
PR123TO2	0	0	1	-1	-3	-5
PR13DC2	0	0	-2	2	-4	-4
PR12DC3	0	0	-2	2	-4	-4
PR123TC1	0	0	1	-1	-3	-5
PR123TC2	0	0	1	-1	-3	-5
PR2OHAL	0	0	-2	2	-2	0
PR3OHAL	-11	0	1	-1	-11	-20

PR13DEN	-50	0	-2	2	-49	-71
PR12D2EN	0	-1	3	-3	0	-2
PRENAL	3	1	60	-60	2	4
GLYCERIN	0	0	0	0	-2	-3
BUC1	0	1	-15	15	-9	1
I-BUC1	0	1	-15	15	-3	-12
BUC2	0	2	-14	14	-3	-14
I-BU	0	2	-15	15	-4	-9
BU	0	1	-16	16	-13	0
I-BUOH	0	1	-10	10	-1	-10
BUOH	0	1	-10	10	-1	-9
BU2EN	0	1	-11	11	-2	-14
BU1EN	0	1	-11	11	-2	-13
I-C4H8	0	1	-12	12	-1	-13
H3OP	617	1	15	-14	186	311
OHM	-617	-1	-15	14	-186	-310
GLYO2P	617	1	15	-15	183	308
GLYO1P	617	-9922	-2	-34	183	308
P3H2OALP	606	1	16	-16	174	290
PR13DC2P	1774	1	22	-22	184	309
DI2ME	173	1	-5	5	165	171
DI	159	1	-3	3	149	178
DI2ET	185	1	5	-4	170	181
DI5OH	85	1	-2	2	10063	140
DI5OH2ET	108	1	5	-5	105	160
DI5OH2ME	97	1	-4	4	87	10143
PR2OHALO	0	1	-1	1	-3	-2
P2OHALC3	0	1	-1	1	-3	-2
P12D2ENC	0	0	1	-1	-2	-4
POH2ENC2	0	-1	3	-3	0	-2
PR12DC3P	617	75	-4673	-5327	184	308

*Tabelle 7.8-1: Ergebnisauflistung einer Sensitivitätsanalyse (sens.ori)*

## 7.9 Modellerte und experimentelle Umsatz- und Konzentrationsverläufe im Vergleich

In den folgenden Abbildungen sind die berechneten Umsatz-Verweilzeit- und Molprozent-Umsatz-Diagramme mit den entsprechenden experimentellen Werten dargestellt. In den Molprozent-Umsatz-Diagrammen beziehen sich die prozentualen Molanteile der einzelnen Substanzen auf die Anfangsmolzahl des Glycerins  $n_0(\text{Glycerin})$ . Die experimentellen Daten sind durch Sterne gekennzeichnet während die Ergebnisse der Modellrechnung durch eine durchgezogene Kurve repräsentiert werden. Alle berechneten Kurvenverläufe basieren auf einem  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Konzentrationsverhältnis von 199. Sie werden zunächst nur Experimenten mit diesem Eduktkonzentrationsverhältnis gegenübergestellt. Anschließend folgen Auftragungen, die alle experimentellen Eduktkonzentrationen berücksichtigen.

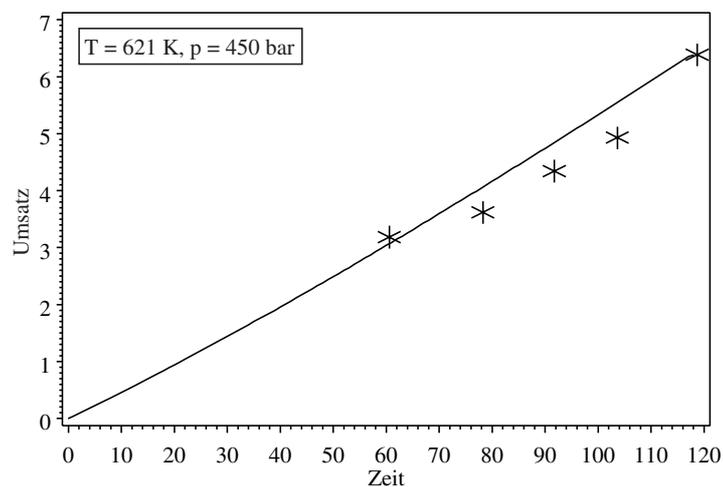


Abbildung 7.9-1: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

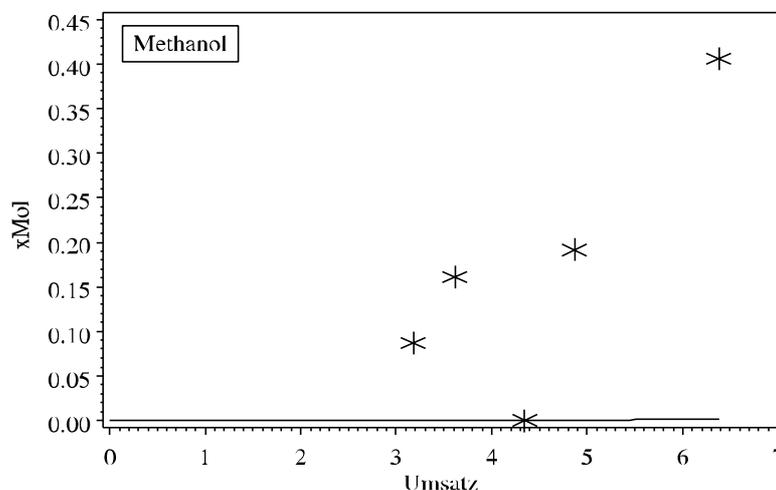


Abbildung 7.9-2: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

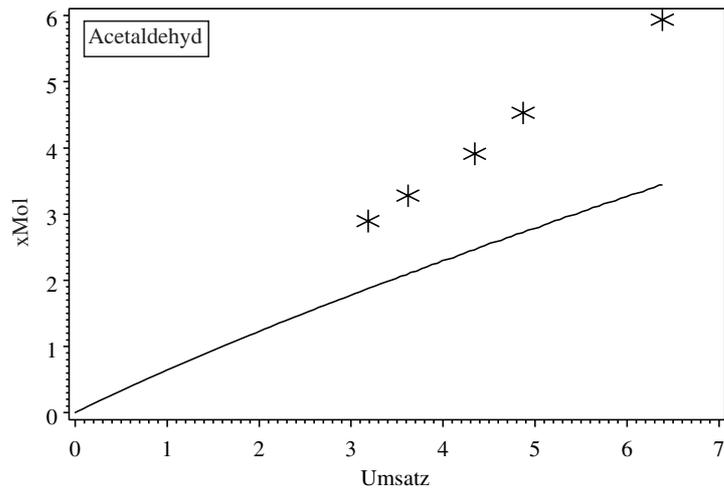


Abbildung 7.9-3: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

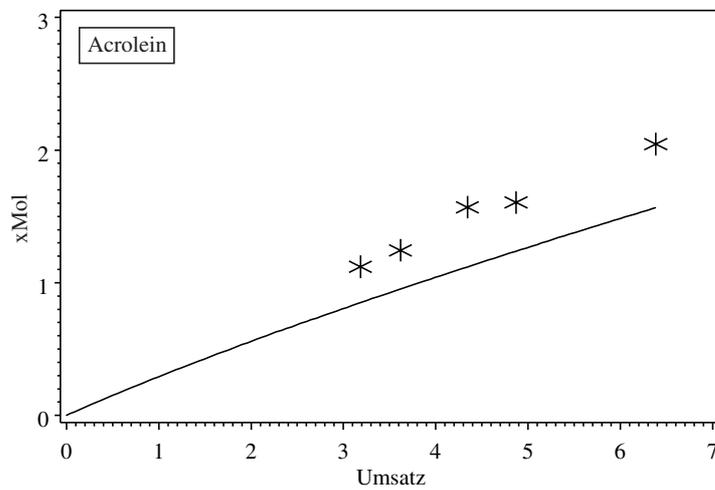


Abbildung 7.9-4: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

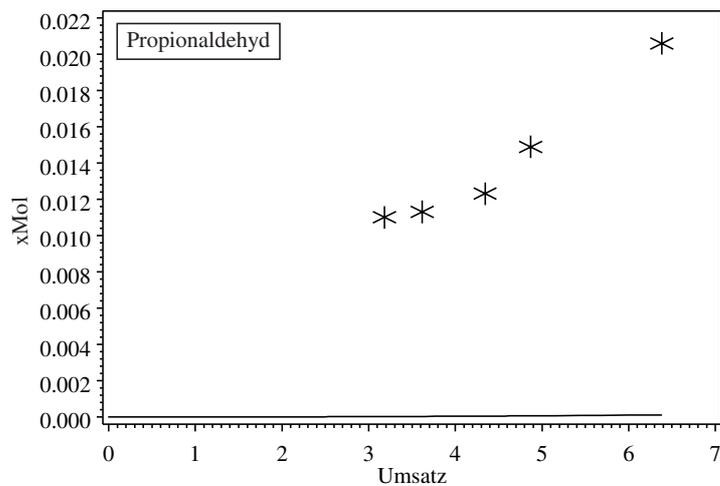


Abbildung 7.9-5: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

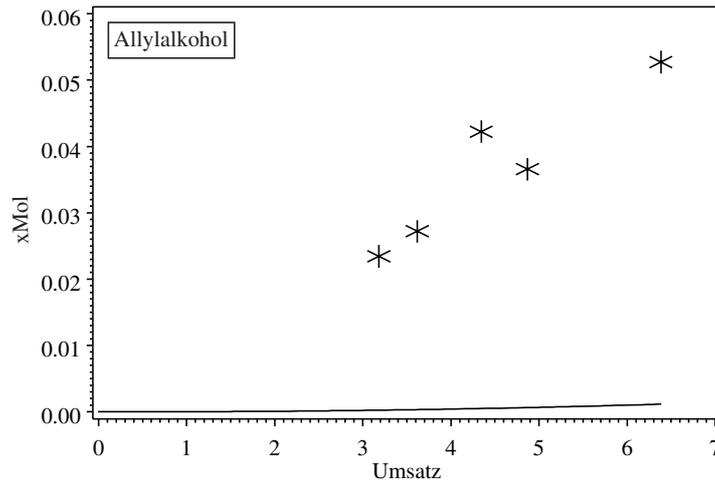


Abbildung 7.9-6: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

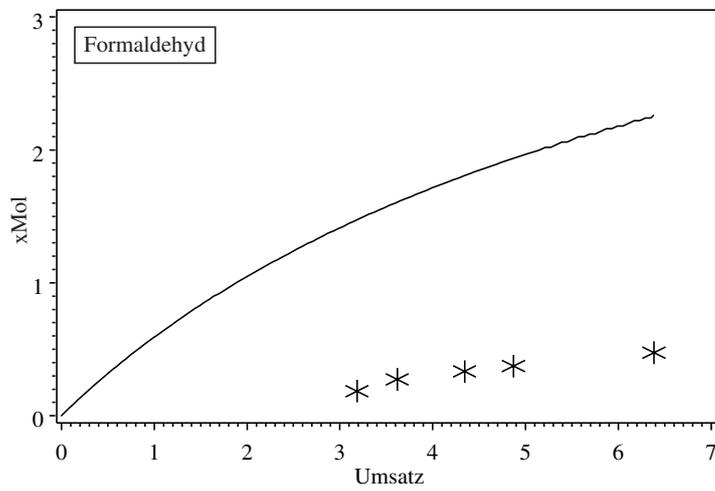


Abbildung 7.9-7: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

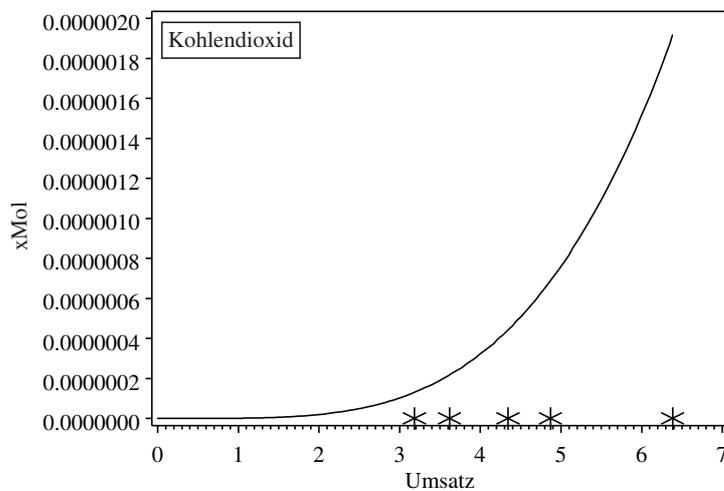


Abbildung 7.9-8: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

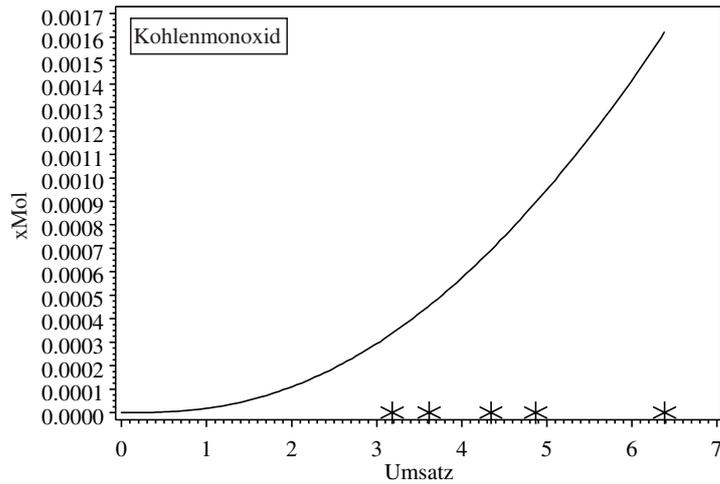


Abbildung 7.9-9: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

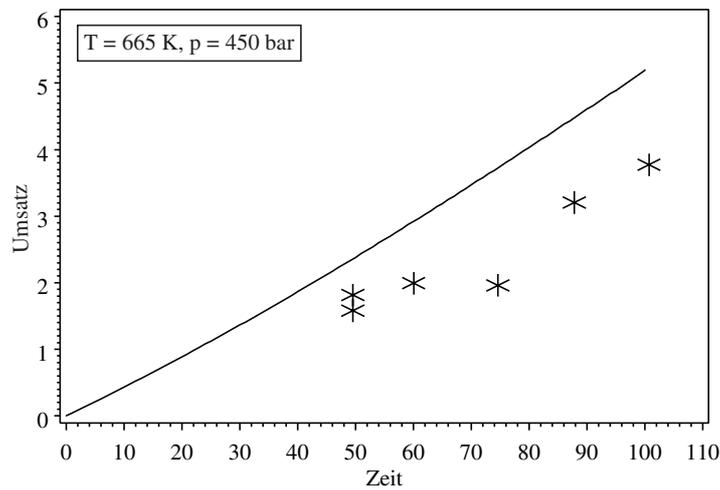


Abbildung 7.9-10: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

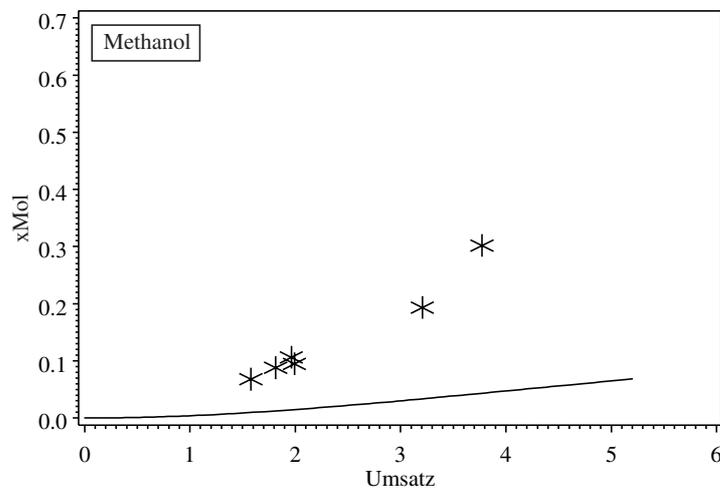


Abbildung 7.9-11: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

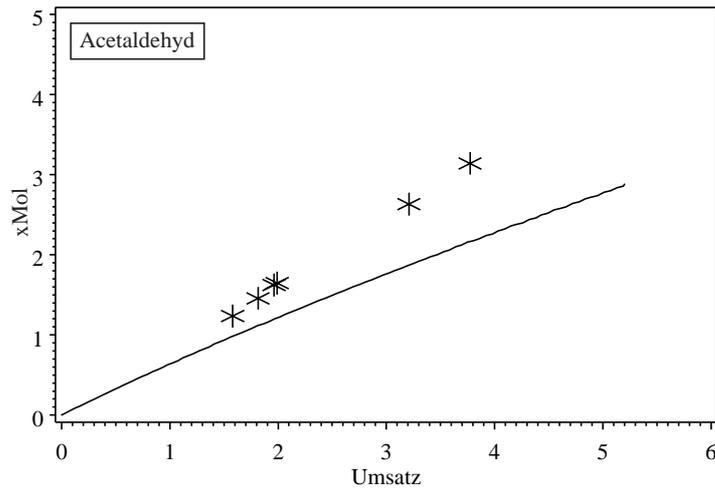


Abbildung 7.9-12: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

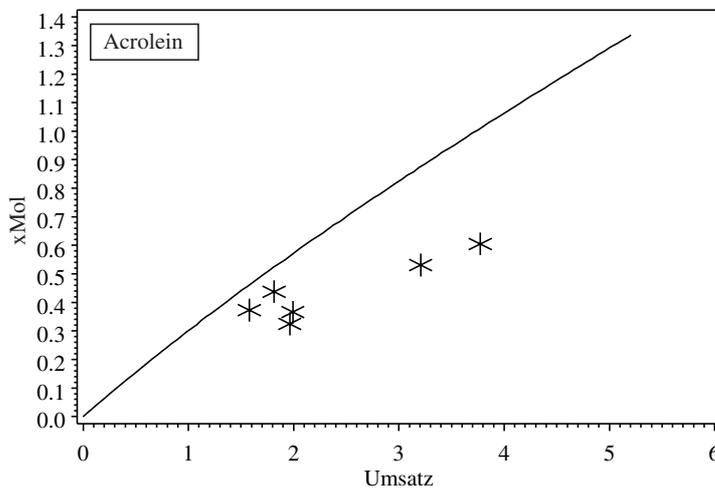


Abbildung 7.9-13: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

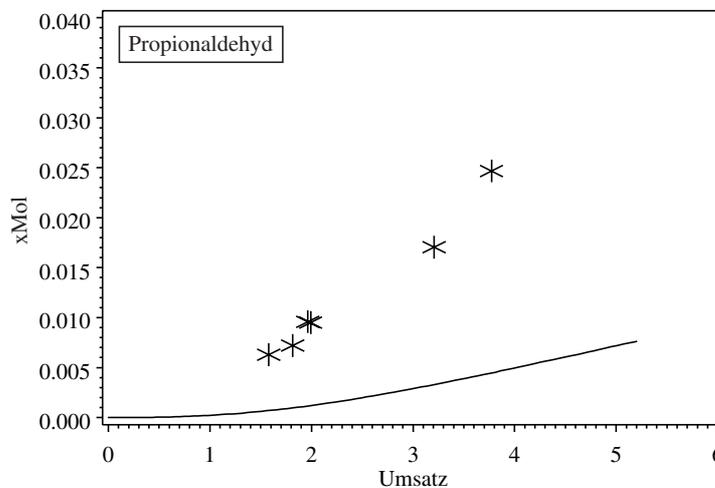


Abbildung 7.9-14: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

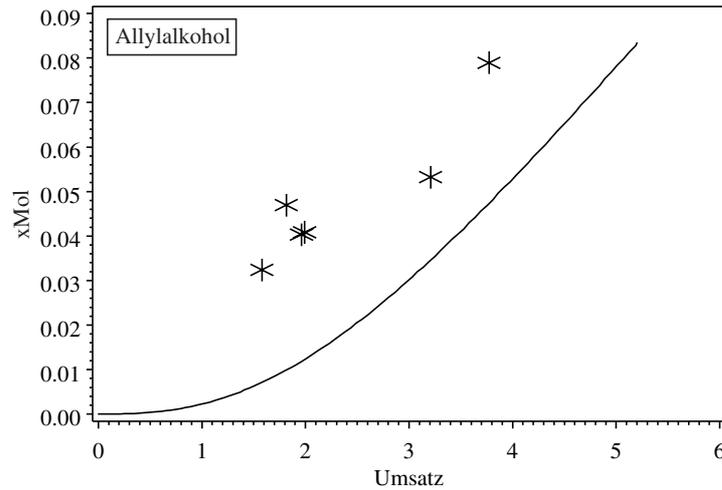


Abbildung 7.9-15: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

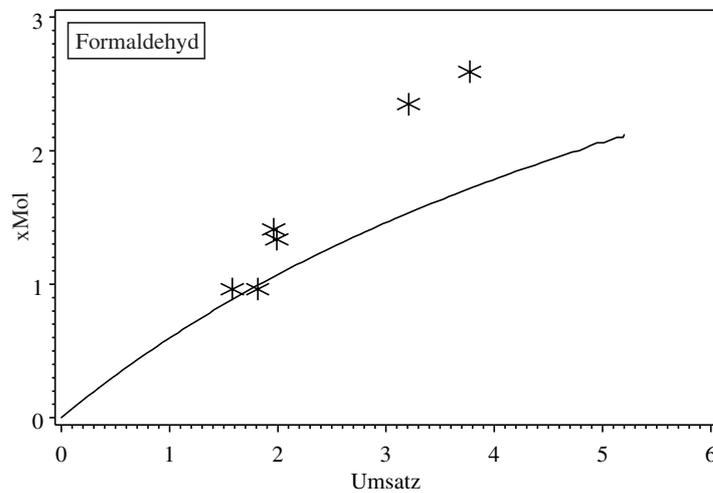


Abbildung 7.9-16: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

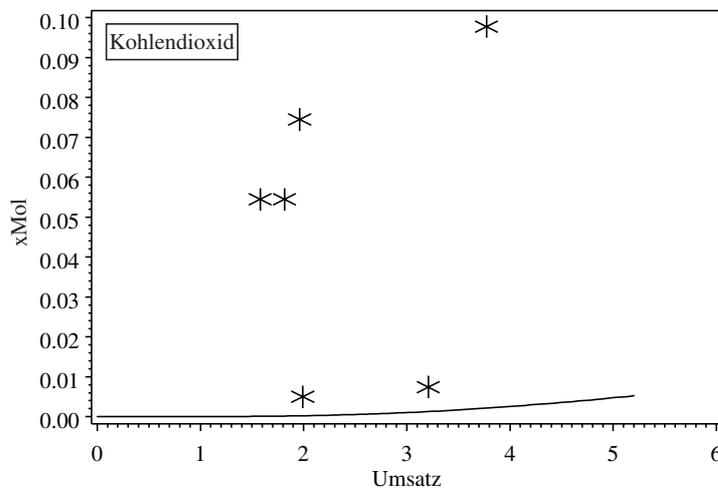


Abbildung 7.9-17: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

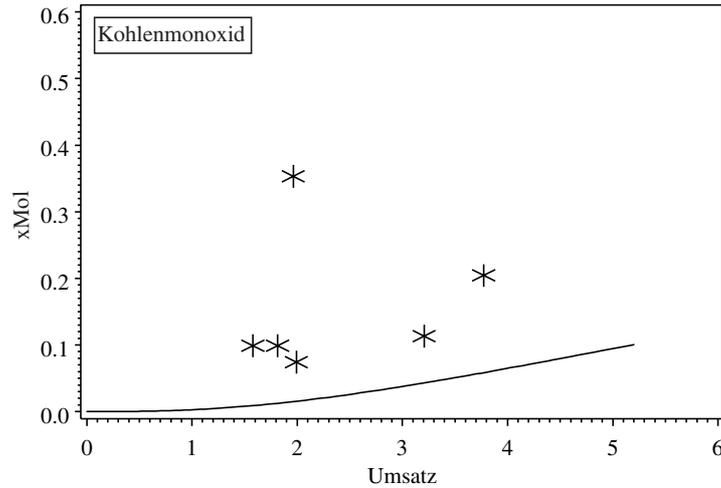


Abbildung 7.9-18: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

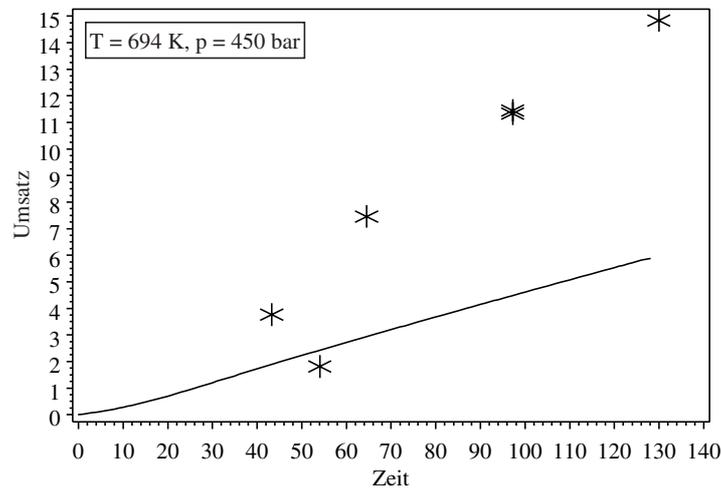


Abbildung 7.9-19: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

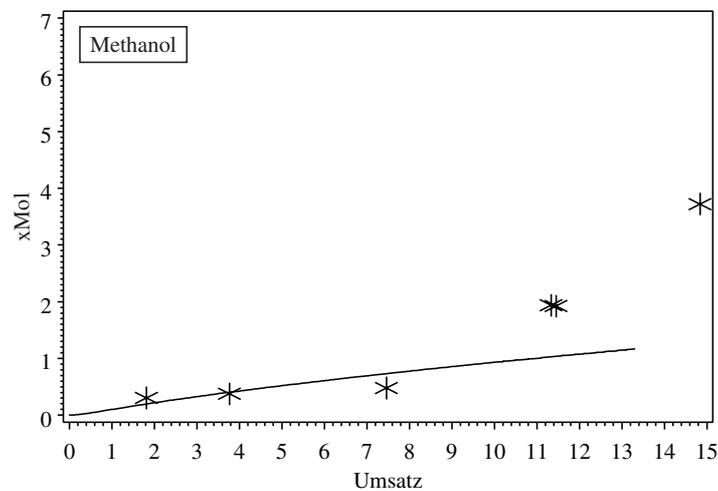


Abbildung 7.9-20: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

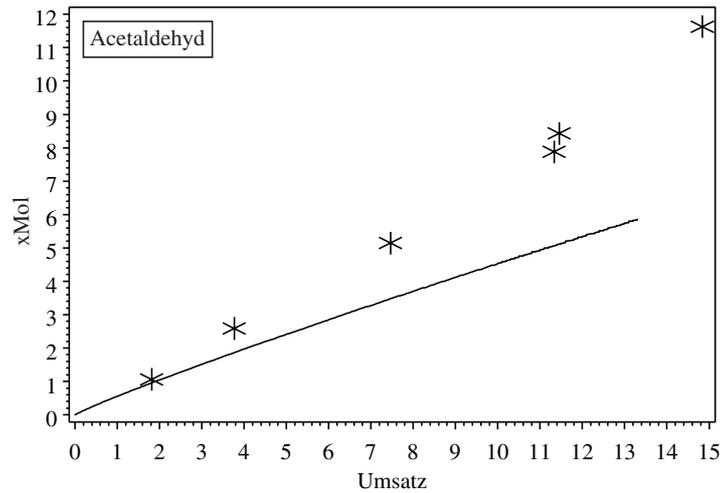


Abbildung 7.9-21: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

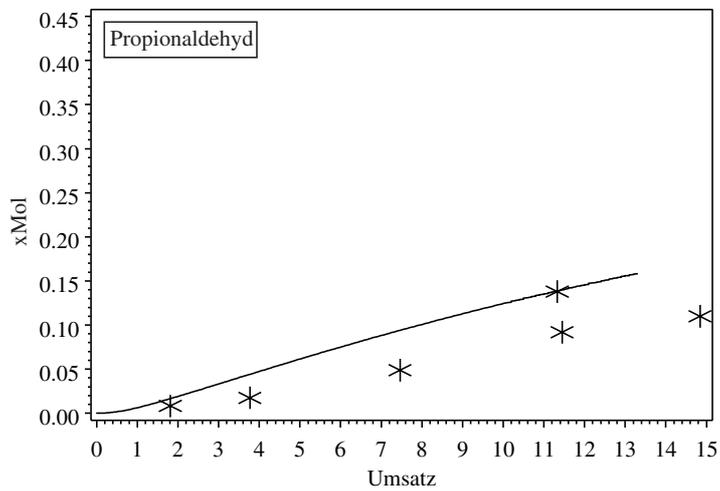


Abbildung 7.9-22: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

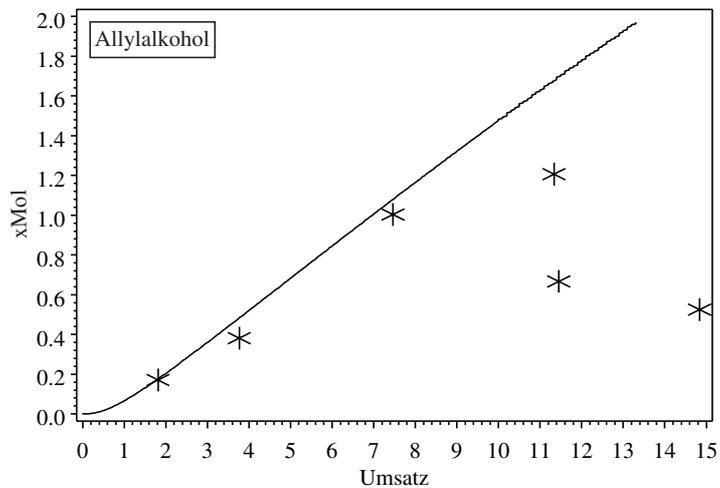


Abbildung 7.9-23: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

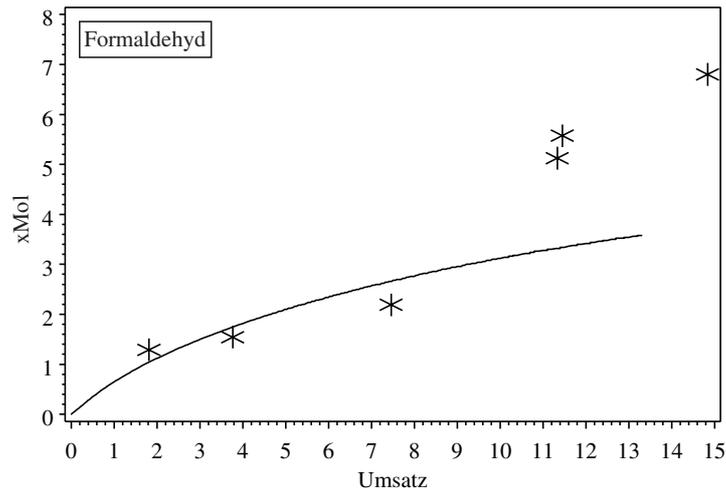


Abbildung 7.9-24: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

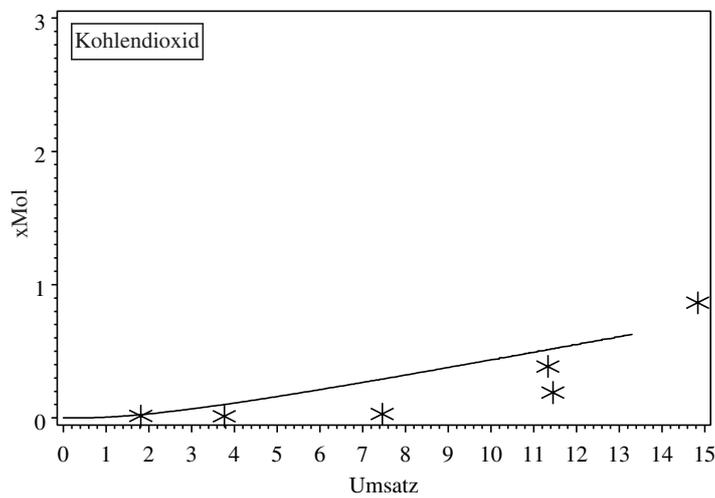


Abbildung 7.9-25: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

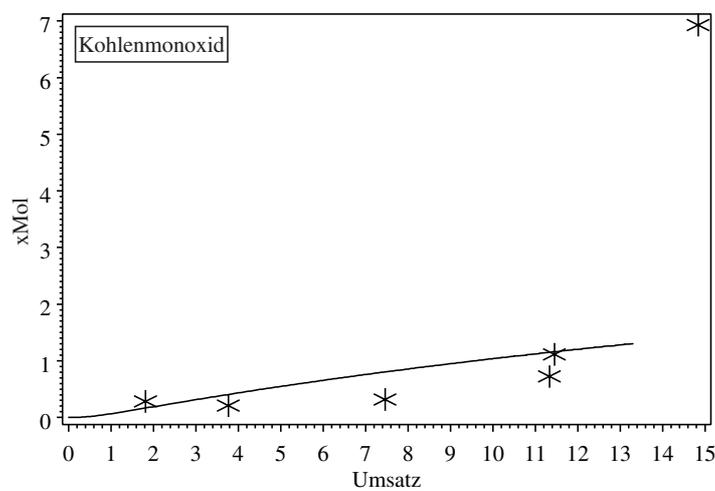


Abbildung 7.9-26: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

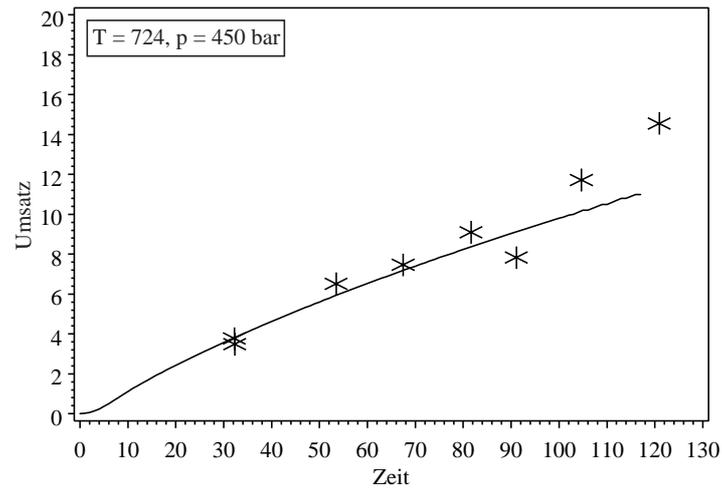


Abbildung 7.9-27: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

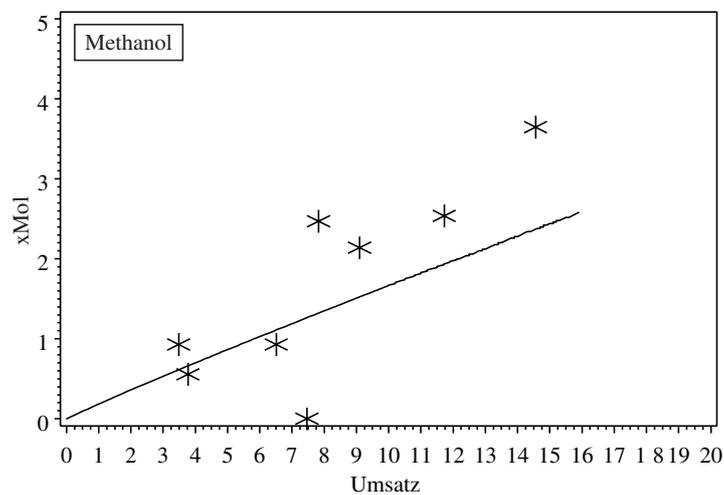


Abbildung 7.9-28: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

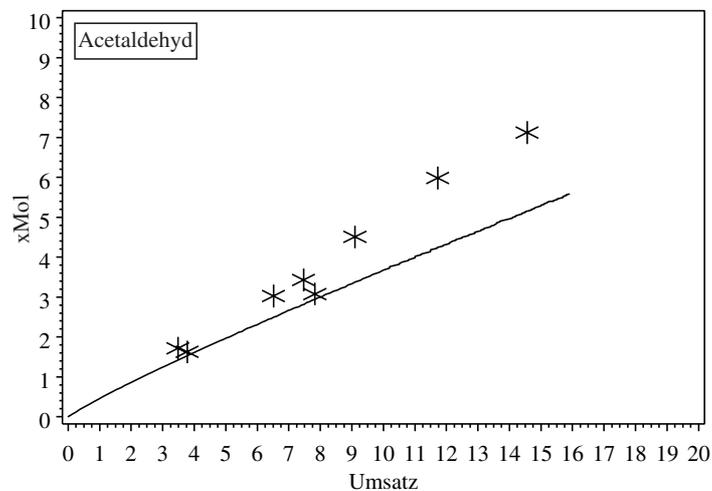


Abbildung 7.9-29: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

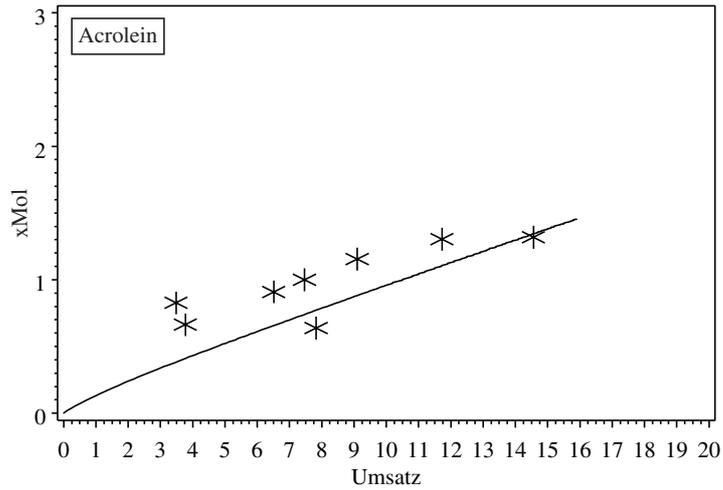


Abbildung 7.9-30: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

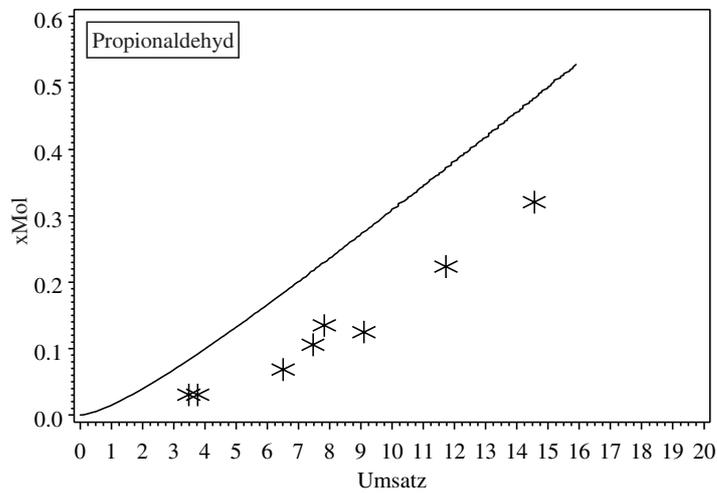


Abbildung 7.9-31: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

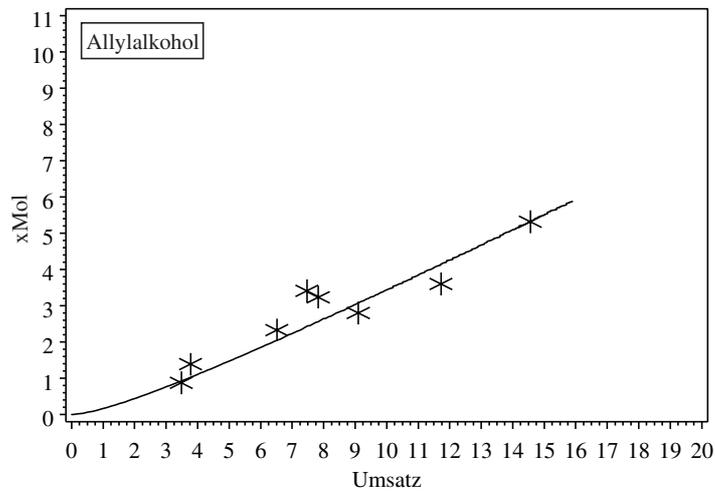


Abbildung 7.9-32: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

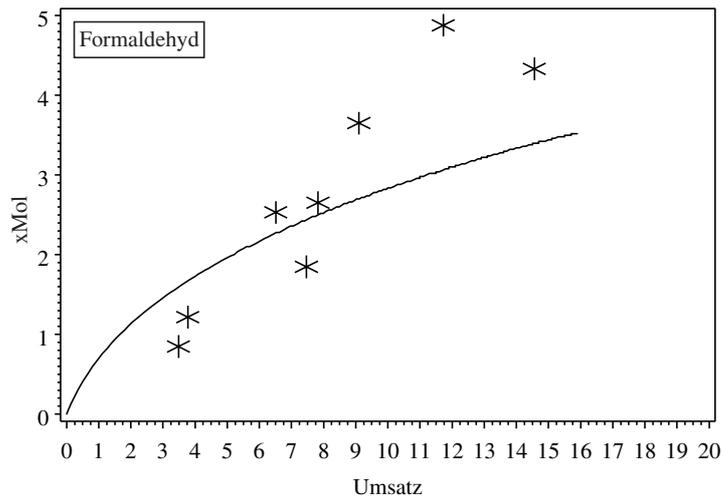


Abbildung 7.9-33: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

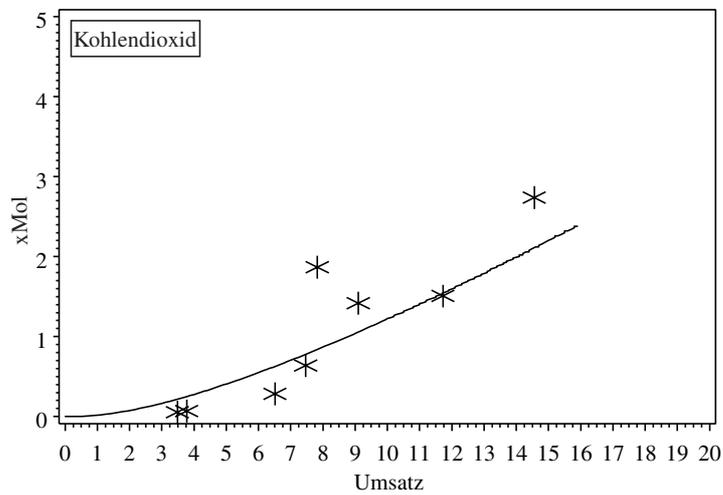


Abbildung 7.9-34: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

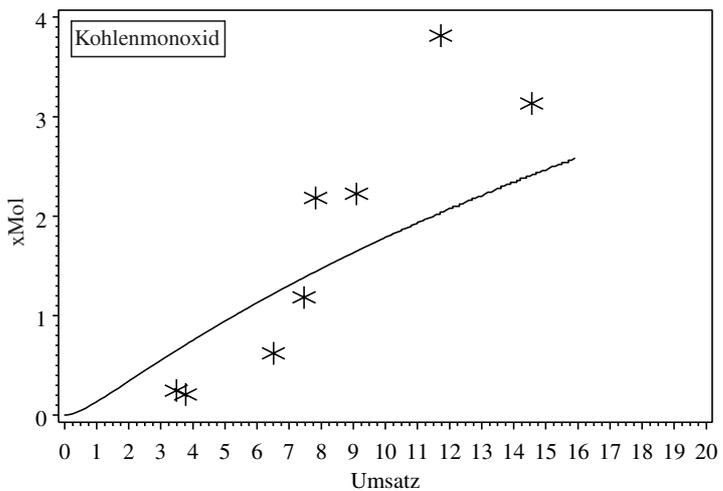


Abbildung 7.9-35: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

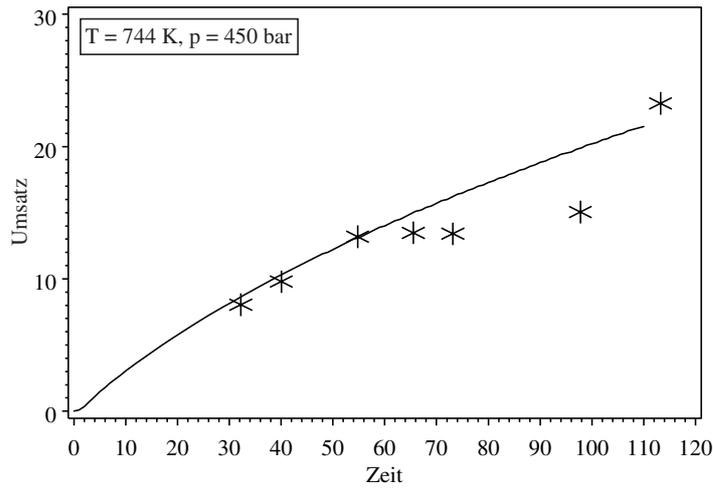


Abbildung 7.9-36: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

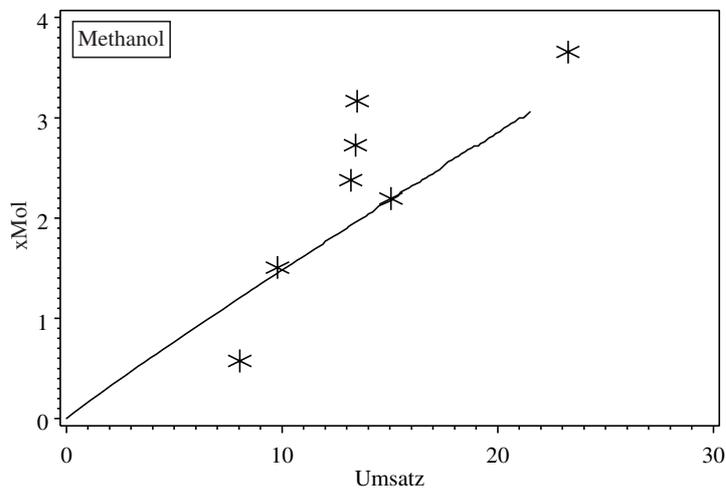


Abbildung 7.9-37: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

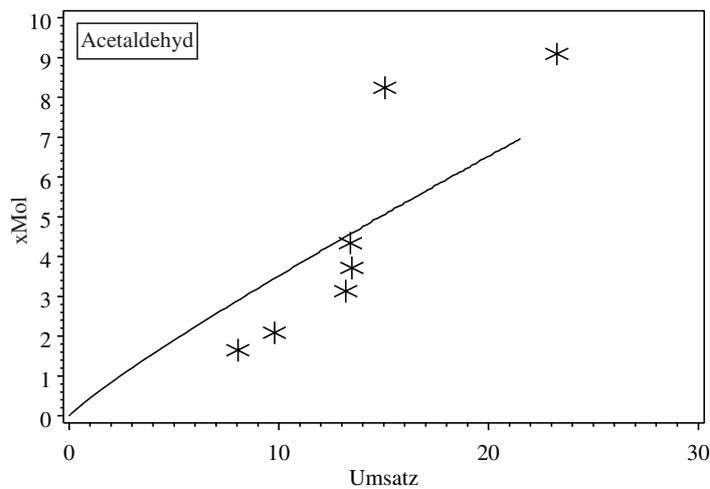


Abbildung 7.9-38: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

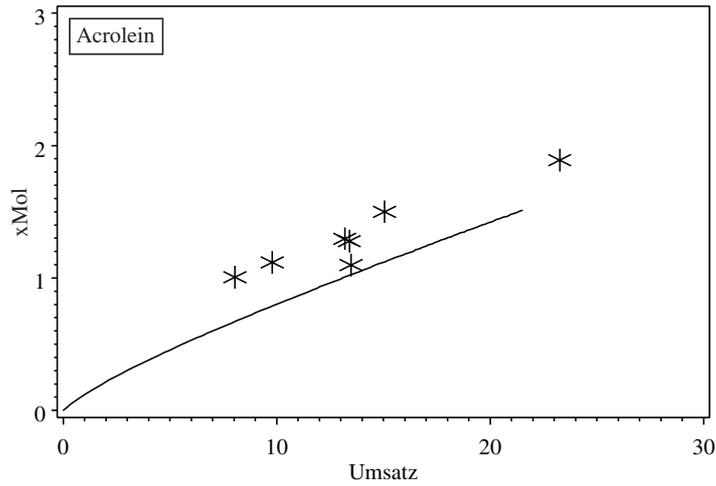


Abbildung 7.9-39: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

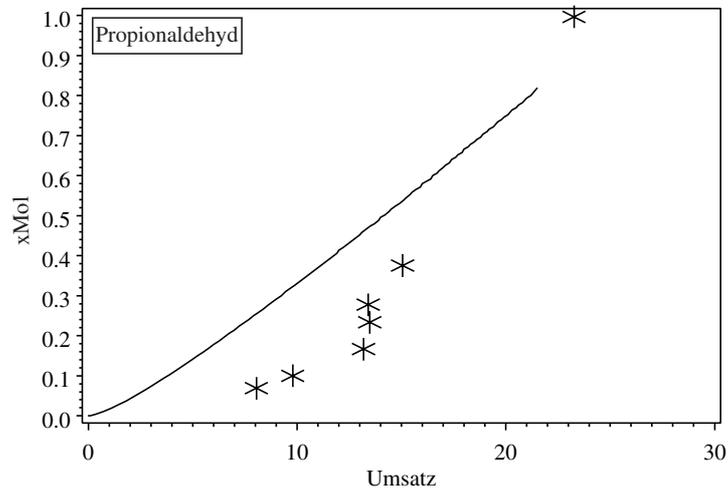


Abbildung 7.9-40: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

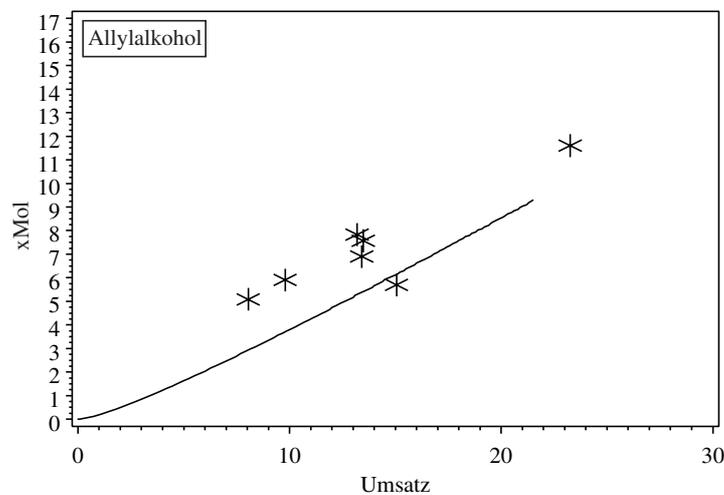


Abbildung 7.9-41: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

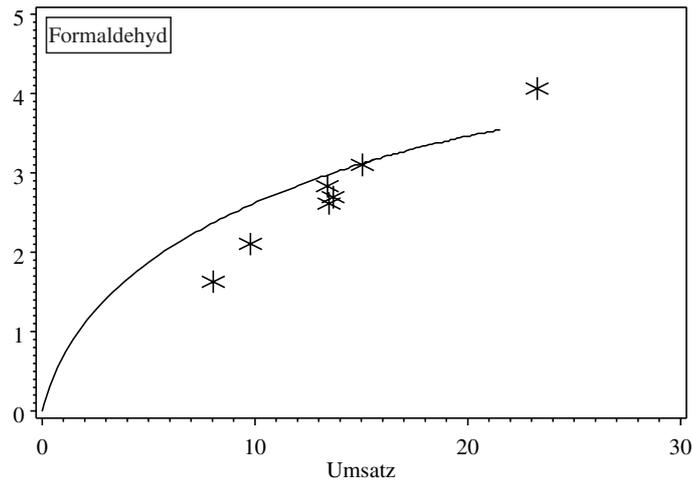


Abbildung 7.9-42: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

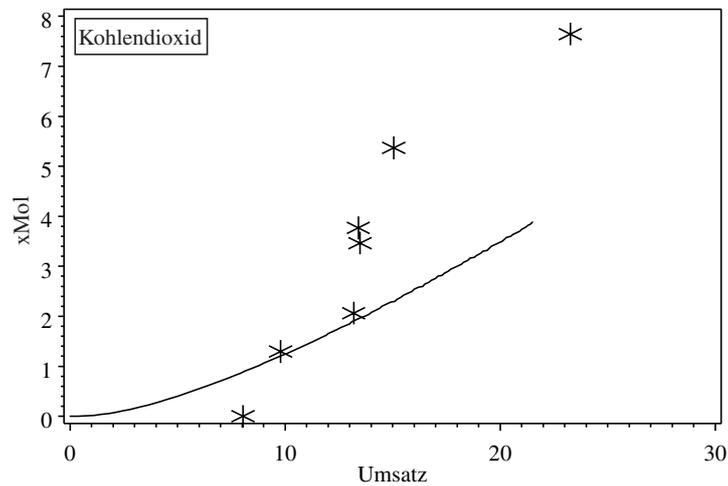


Abbildung 7.9-43: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

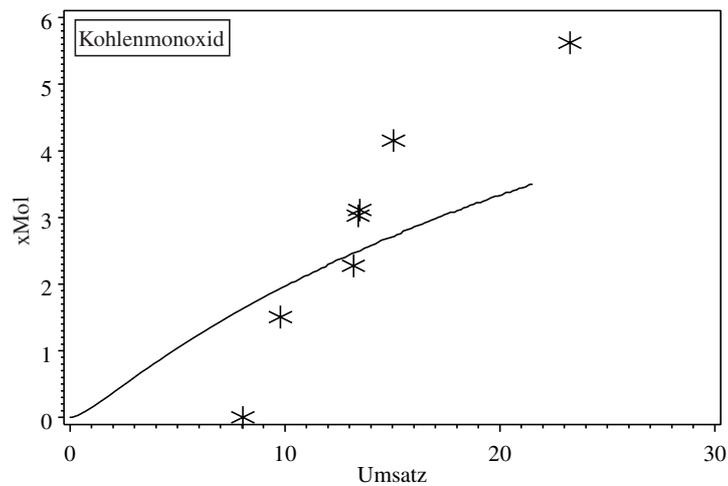


Abbildung 7.9-44: Aus der Modellrechnung für 744 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

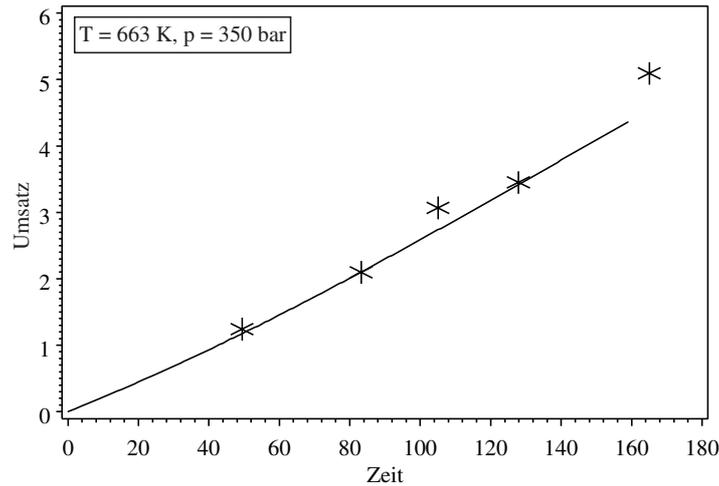


Abbildung 7.9-45: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

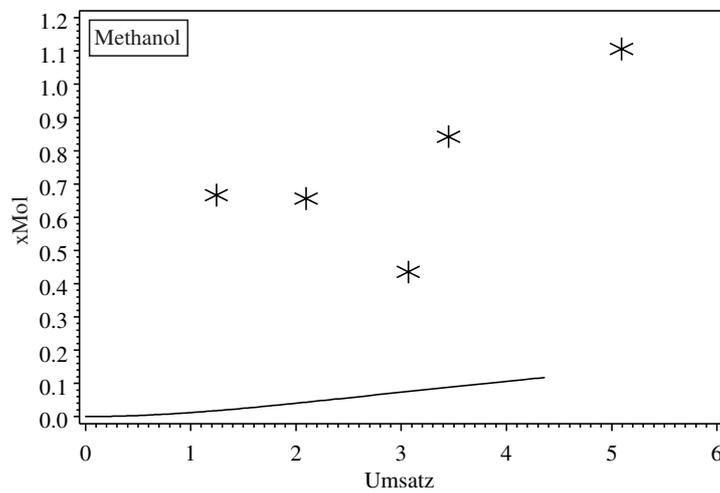


Abbildung 7.9-46: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

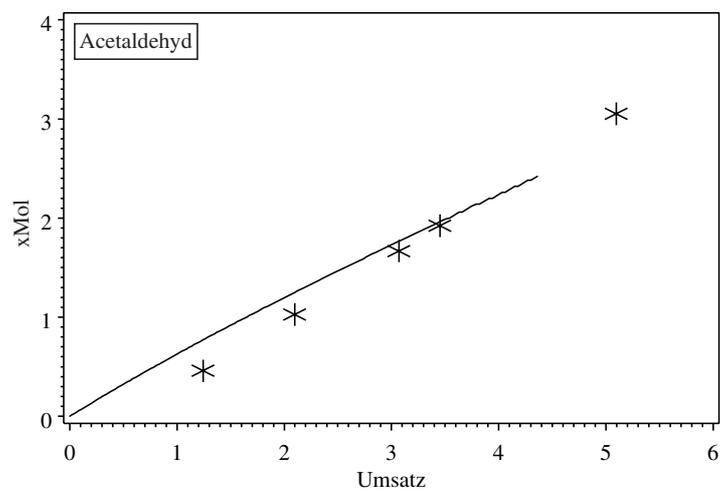


Abbildung 7.9-47: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

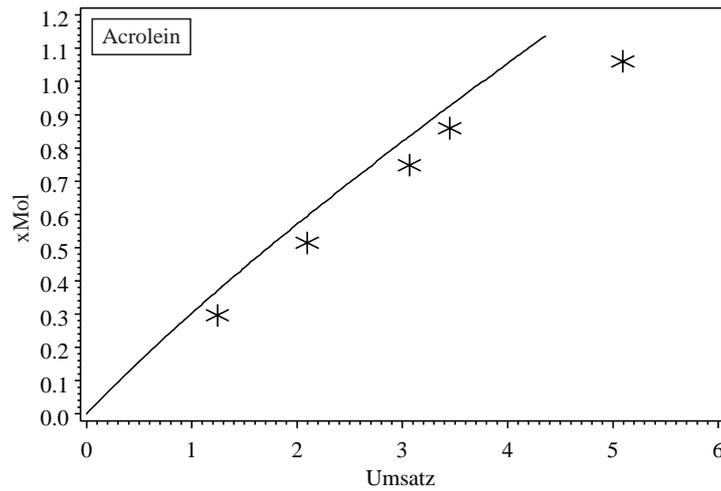


Abbildung 7.9-48: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

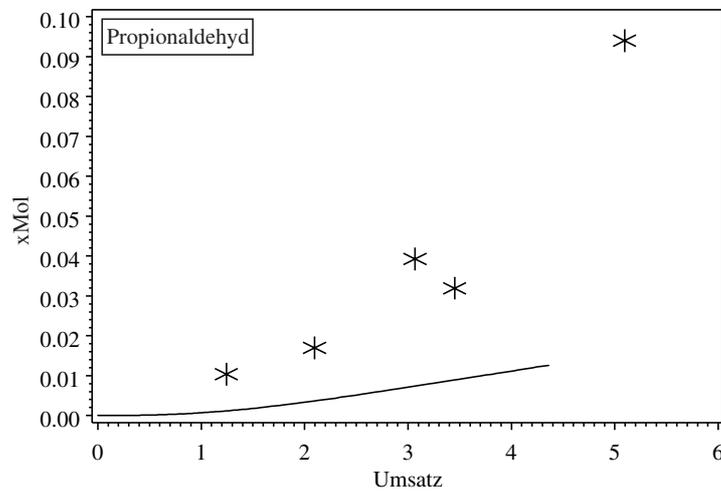


Abbildung 7.9-49: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

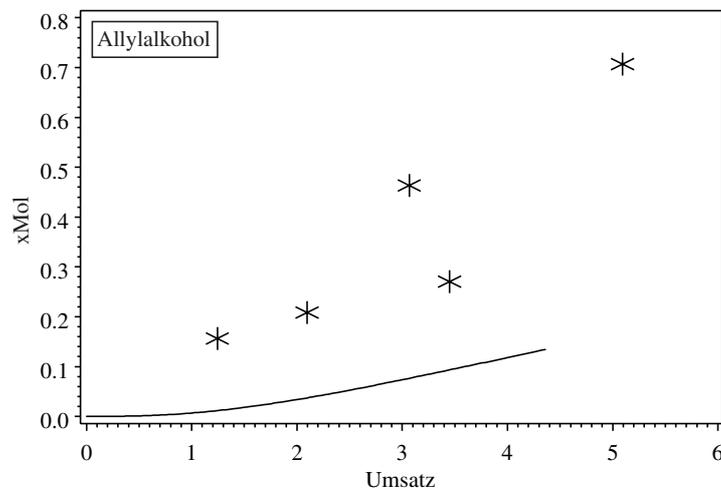


Abbildung 7.9-50: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Allylkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

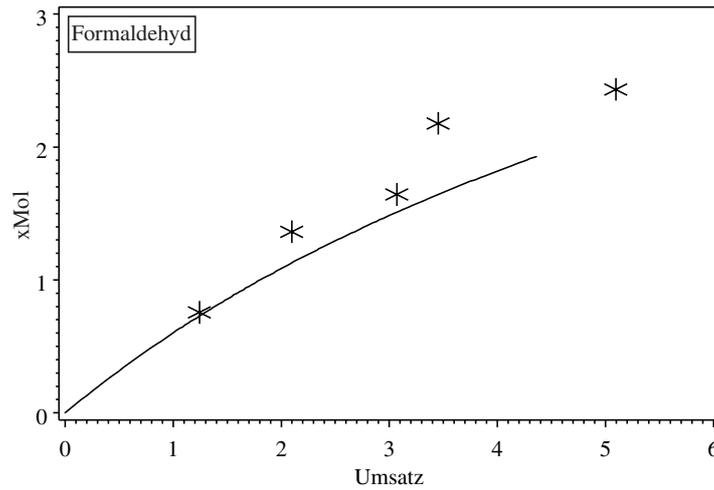


Abbildung 7.9-51: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

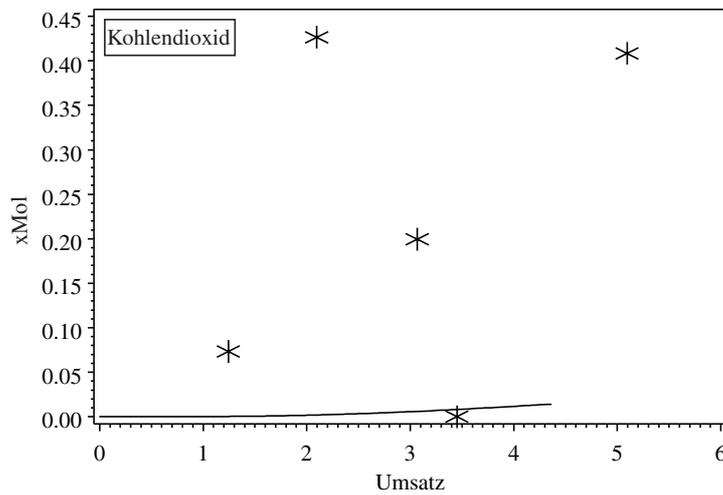


Abbildung 7.9-52: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

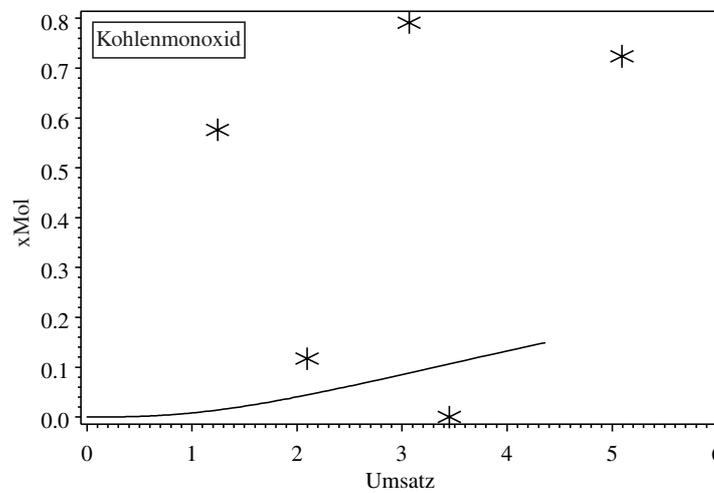


Abbildung 7.9-53: Aus der Modellrechnung für 663 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

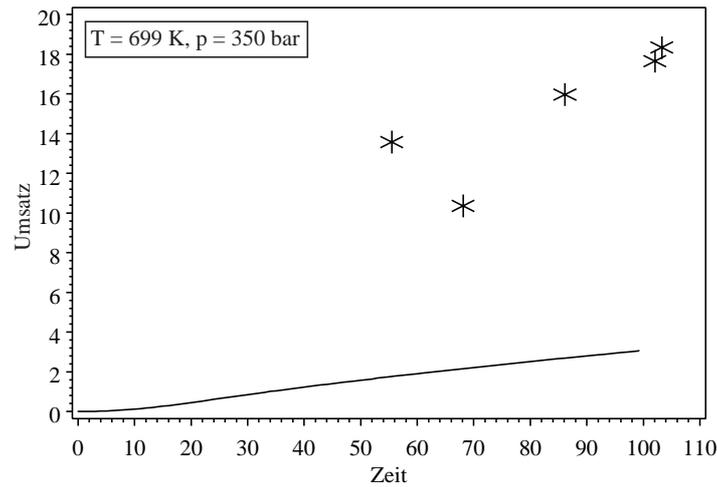


Abbildung 7.9-54: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

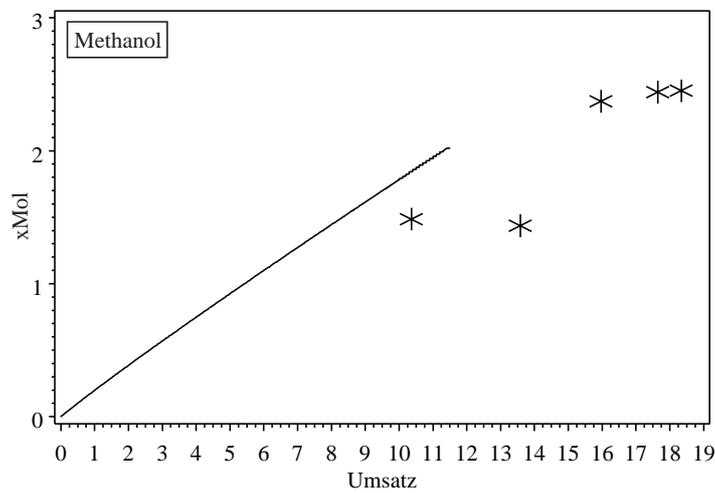


Abbildung 7.9-55: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

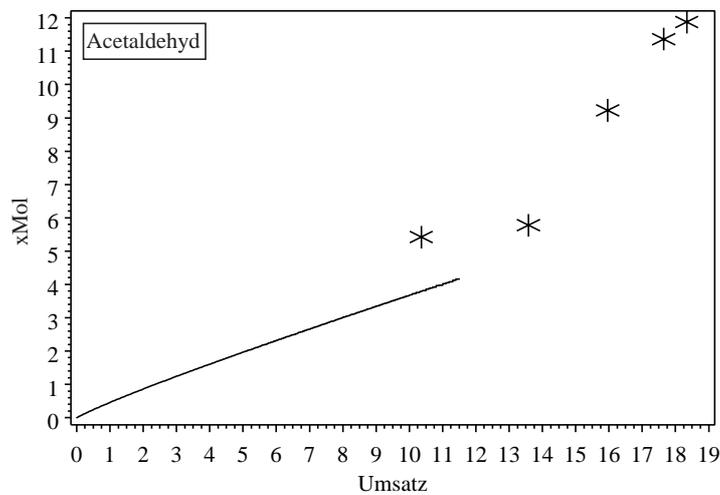


Abbildung 7.9-56: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

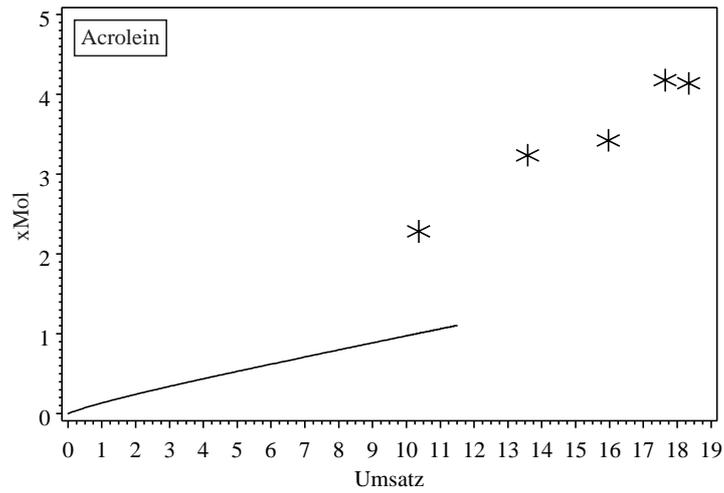


Abbildung 7.9-57: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

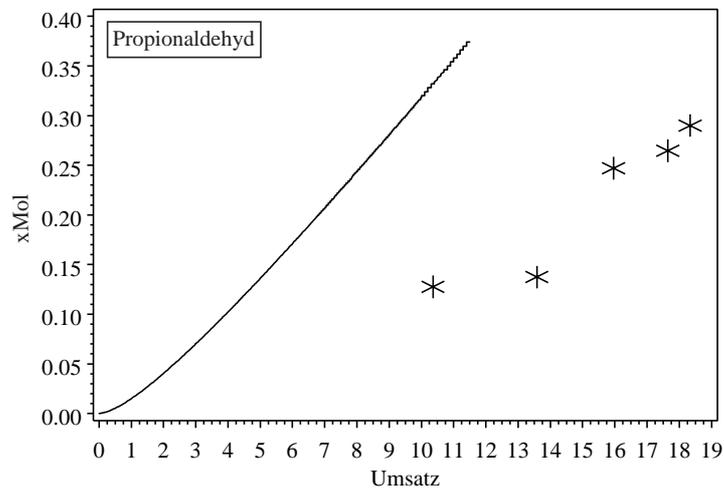


Abbildung 7.9-58: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

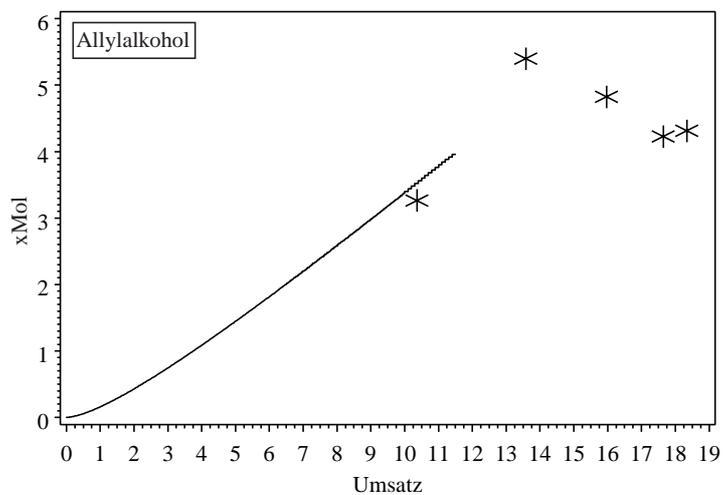


Abbildung 7.9-59: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

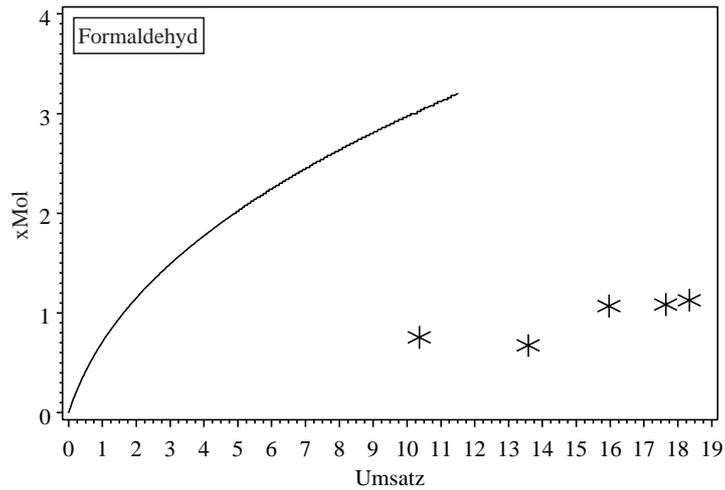


Abbildung 7.9-60: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

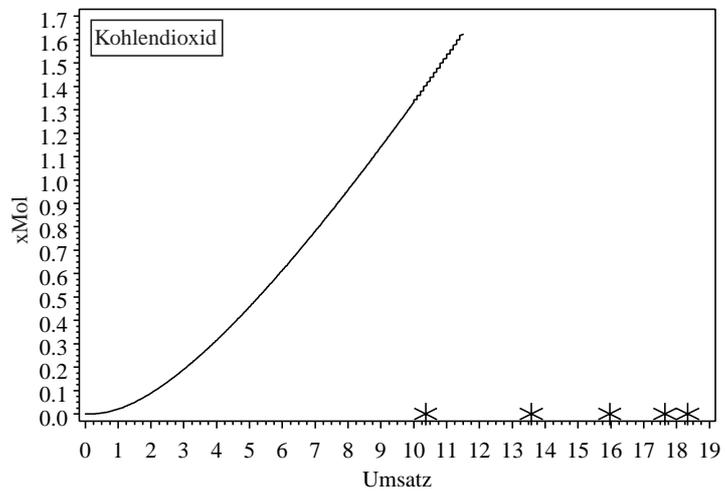


Abbildung 7.9-61: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

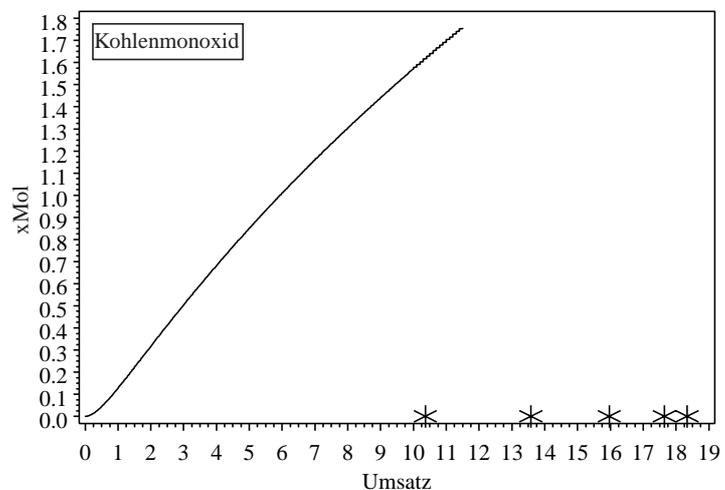


Abbildung 7.9-62: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

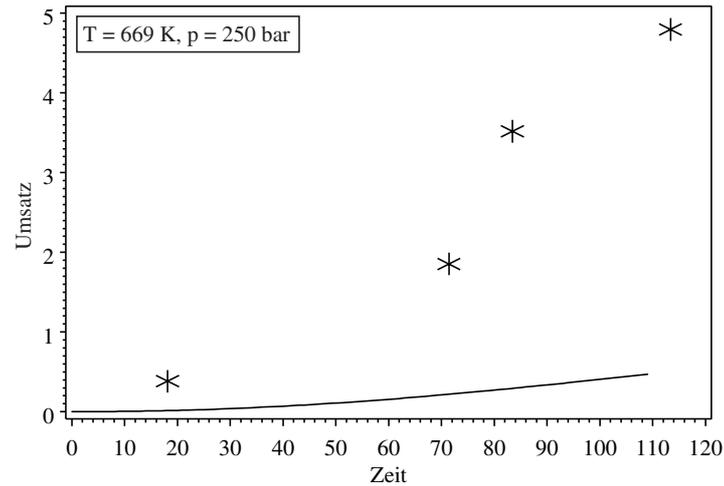


Abbildung 7.9-63: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten

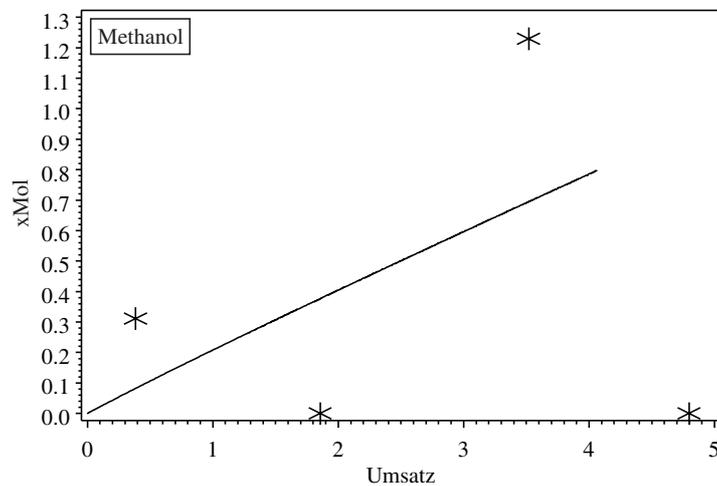


Abbildung 7.9-64: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

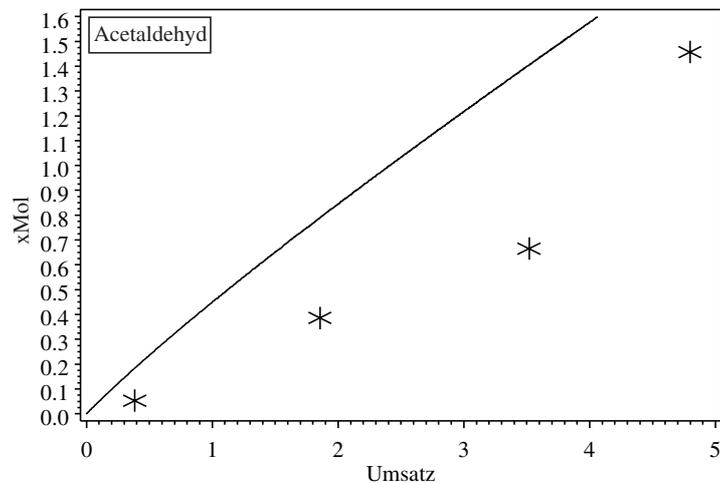


Abbildung 7.9-65: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

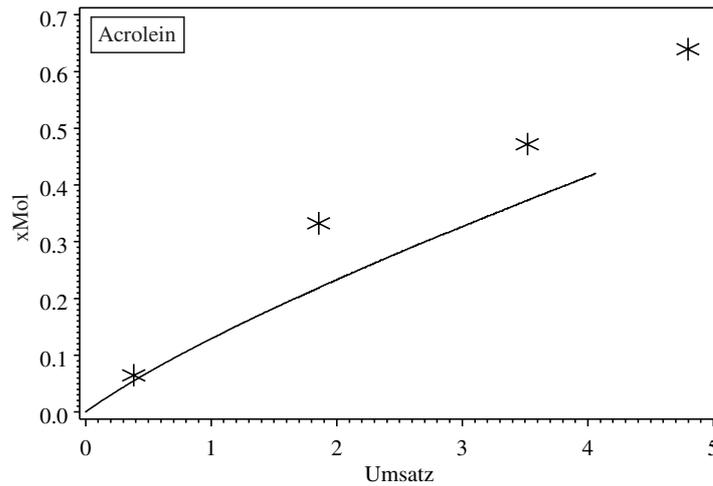


Abbildung 7.9-66: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

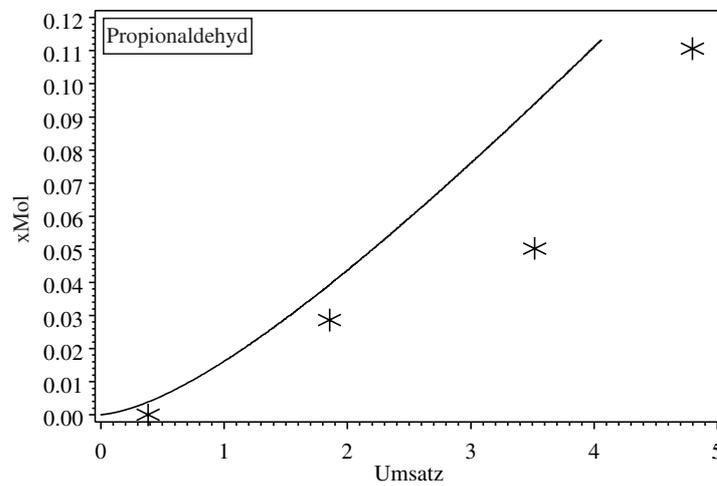


Abbildung 7.9-67: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

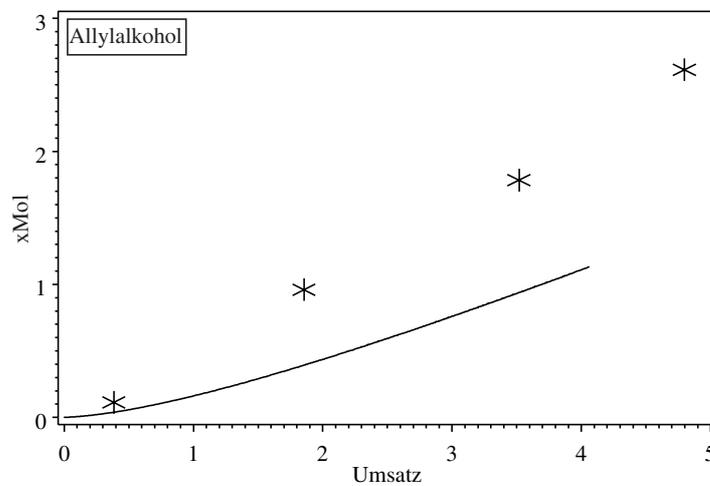


Abbildung 7.9-68: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

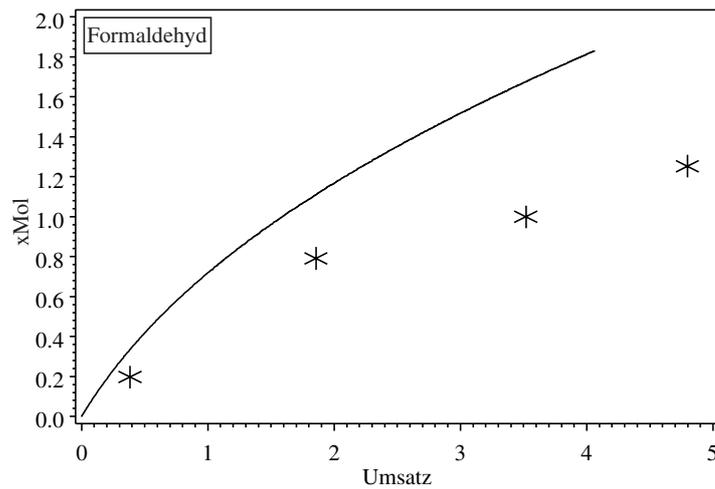


Abbildung 7.9-69: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

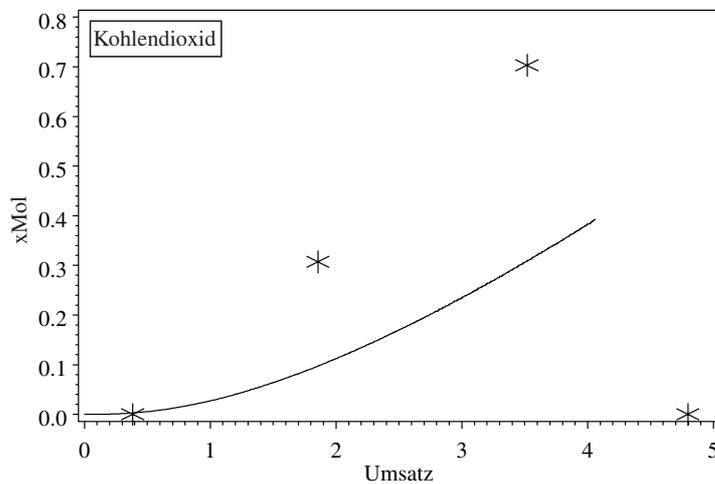


Abbildung 7.9-70: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

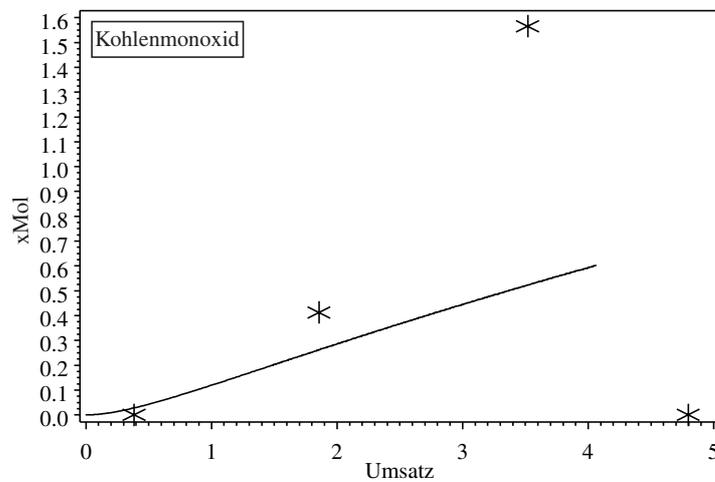


Abbildung 7.9-71: Aus der Modellrechnung für 669 K und 250 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten

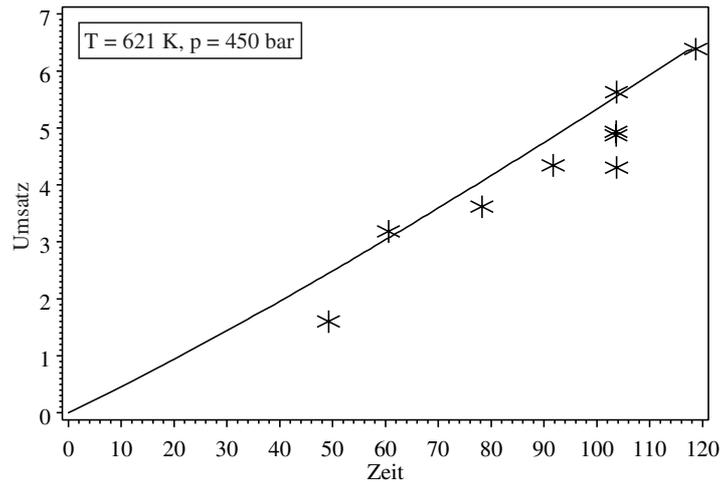


Abbildung 7.9-72: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

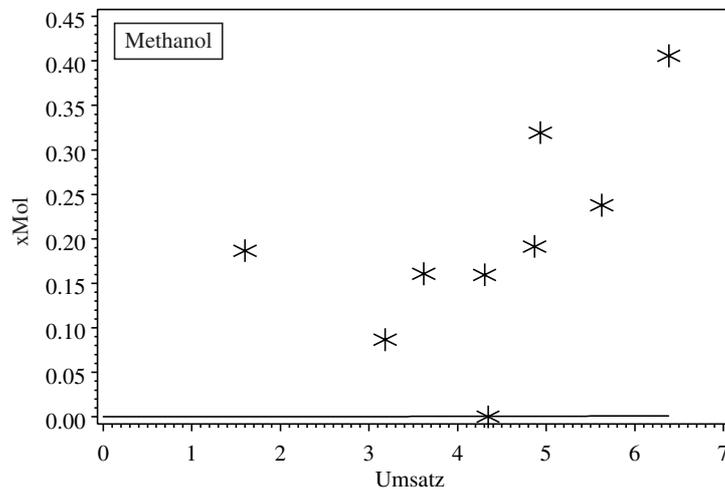


Abbildung 7.9-73: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

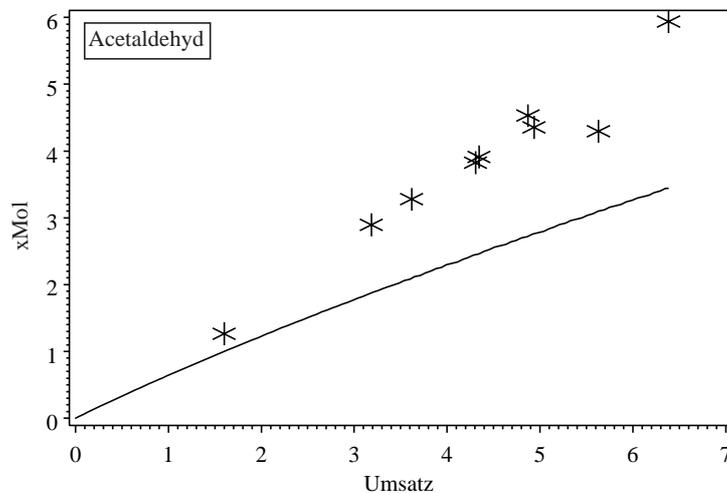


Abbildung 7.9-74: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

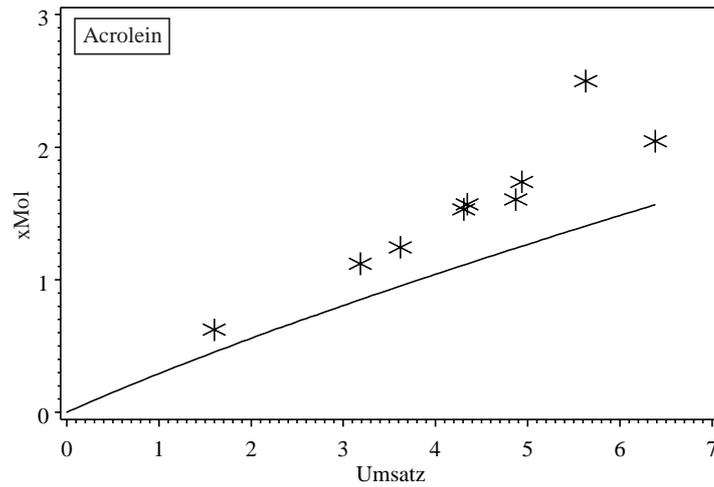


Abbildung 7.9-75: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

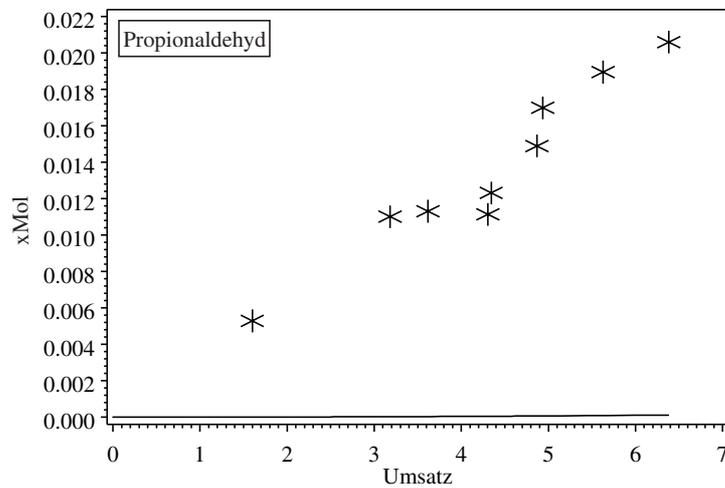


Abbildung 7.9-76: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

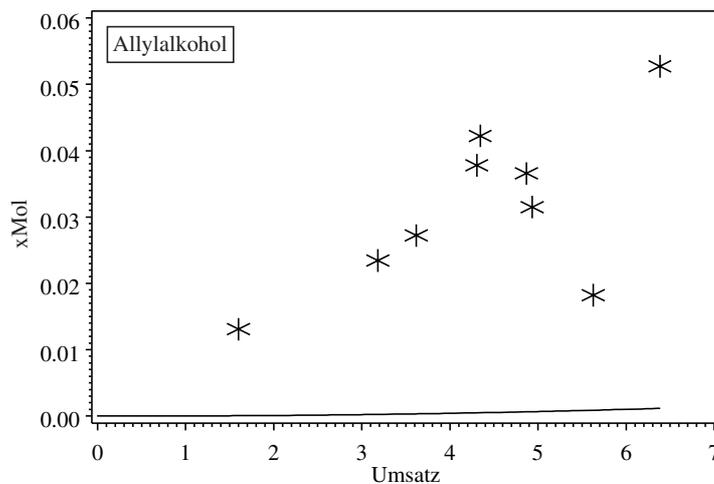


Abbildung 7.9-77: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Allylkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

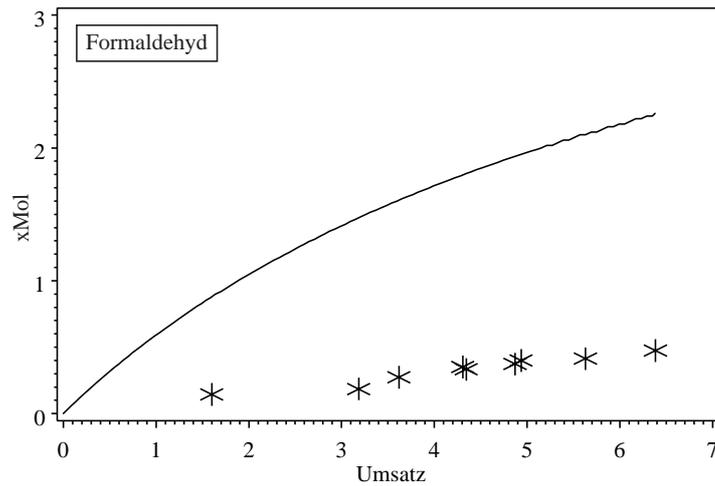


Abbildung 7.9-78: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

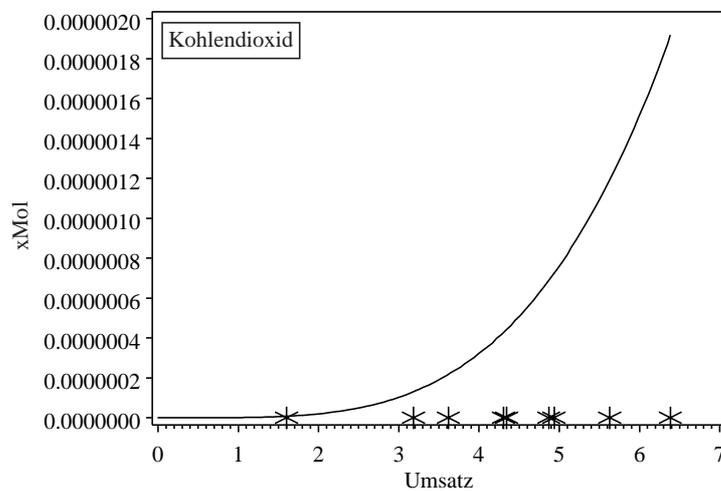


Abbildung 7.9-79: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

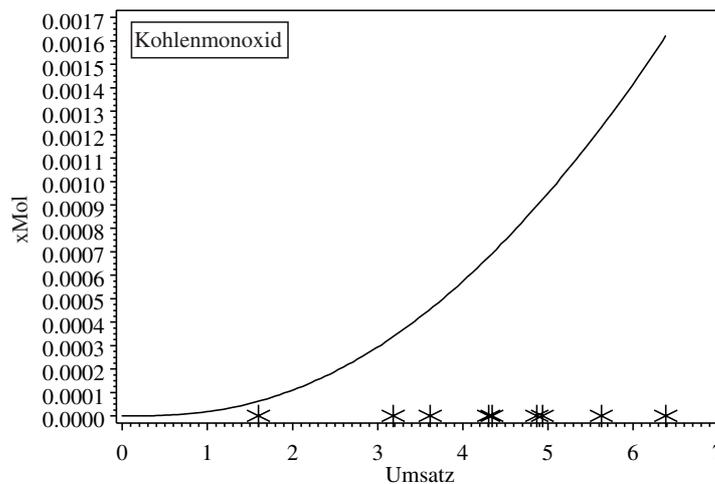


Abbildung 7.9-80: Aus der Modellrechnung für 621 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-334

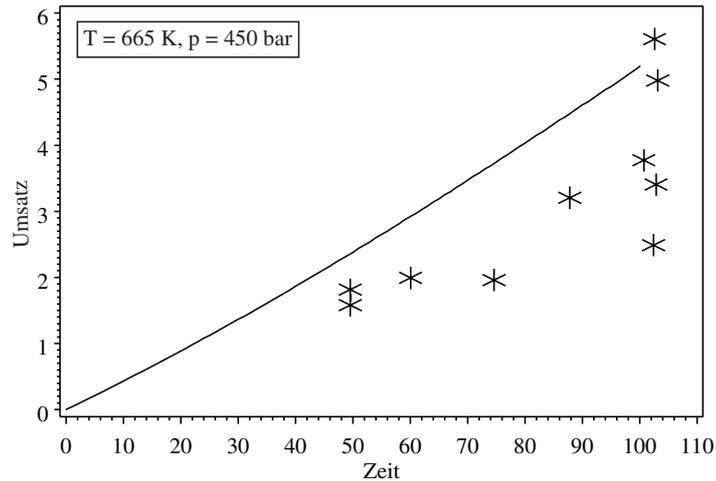


Abbildung 7.9-81: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

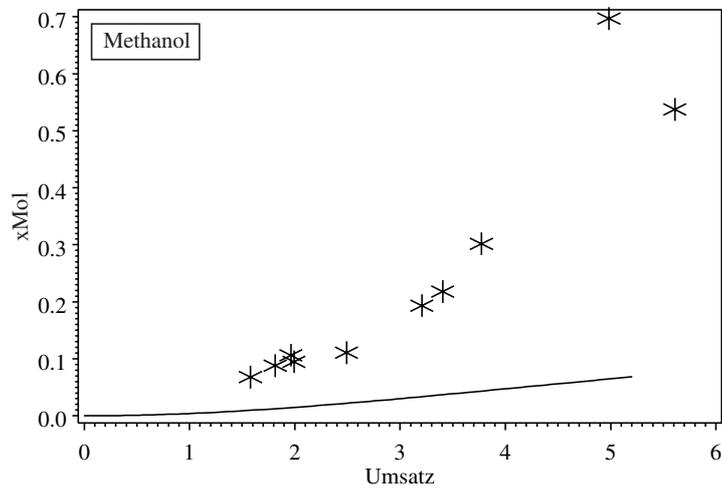


Abbildung 7.9-82: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

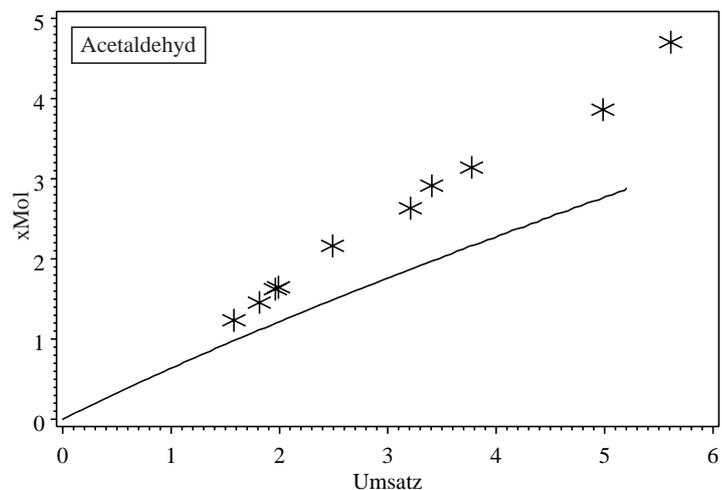


Abbildung 7.9-83: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

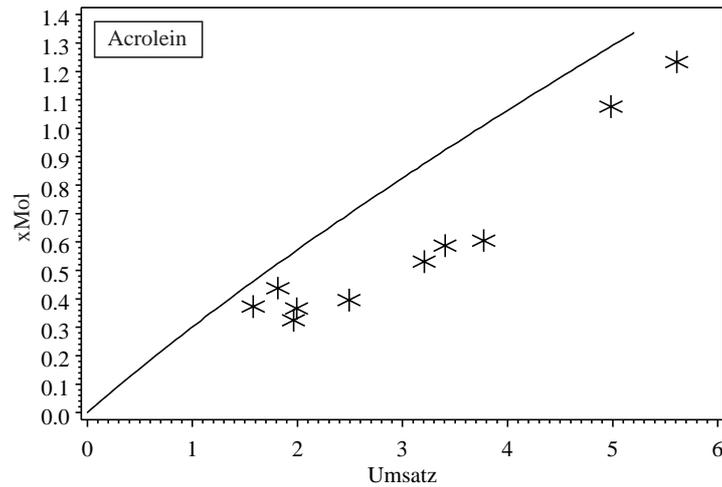


Abbildung 7.9-84: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

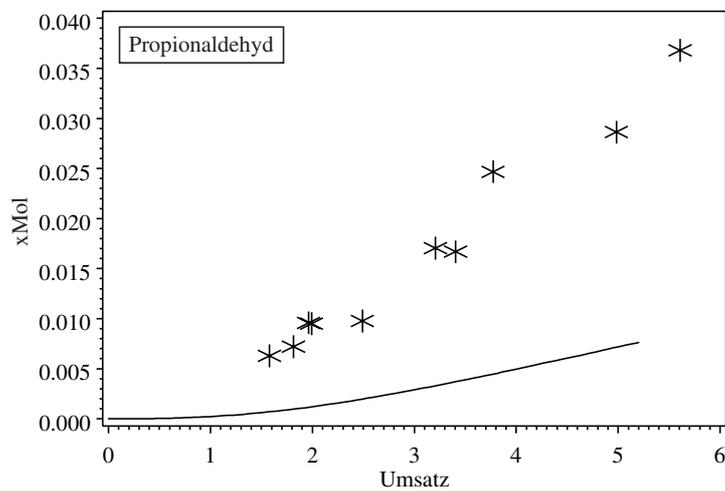


Abbildung 7.9-85: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

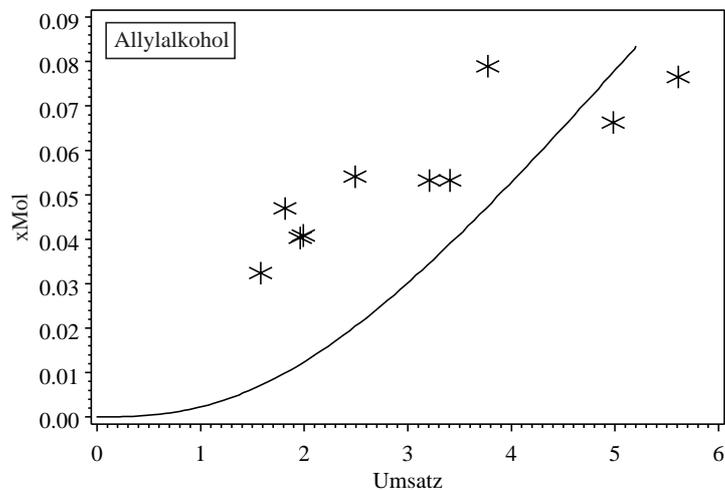


Abbildung 7.9-86: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

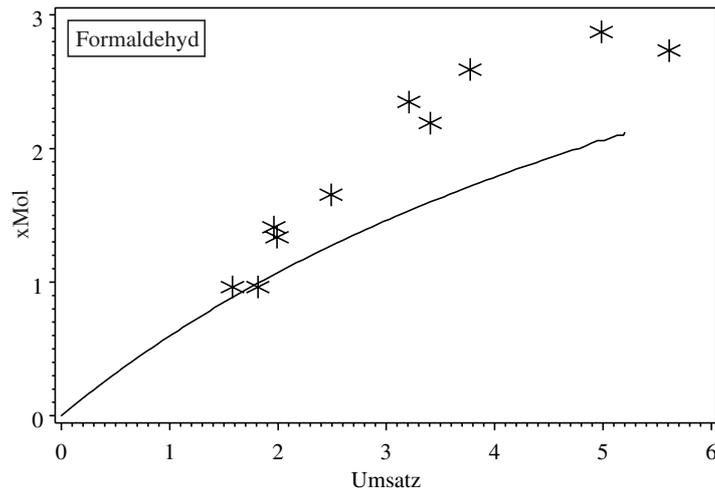


Abbildung 7.9-87: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

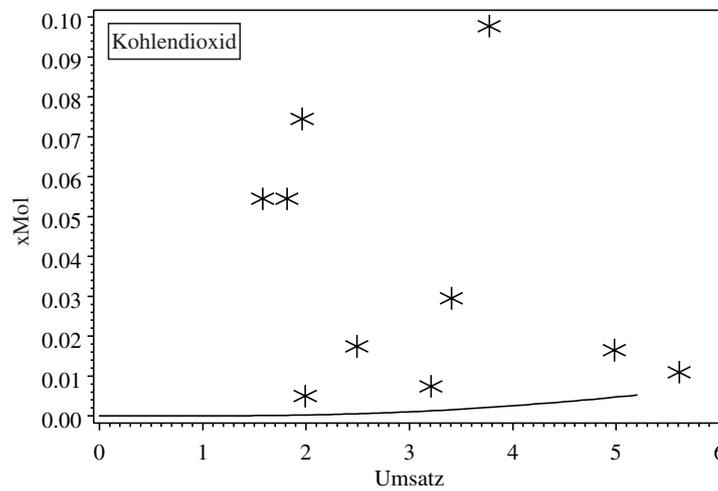


Abbildung 7.9-88: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

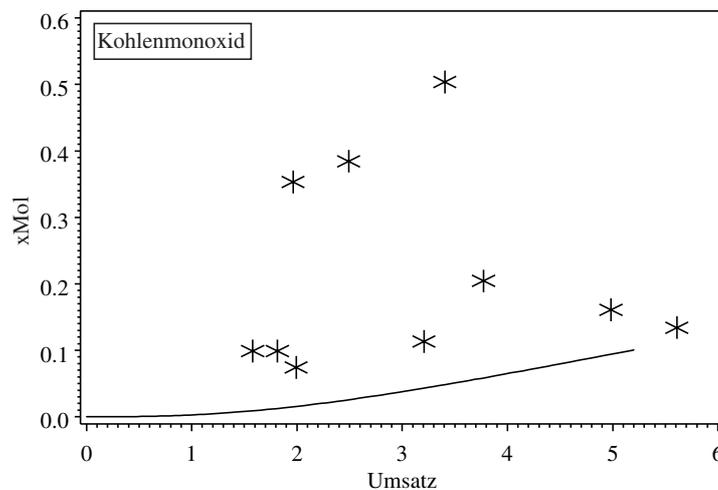


Abbildung 7.9-89: Aus der Modellrechnung für 665 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-503

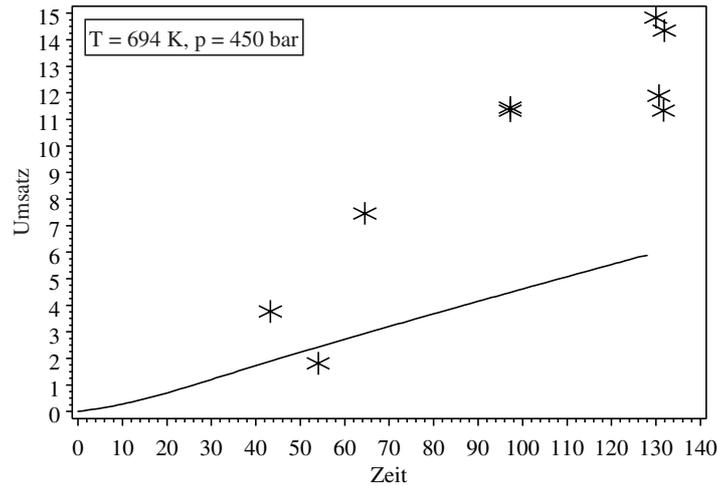


Abbildung 7.9-90: Aus der Modellrechnung für 694K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

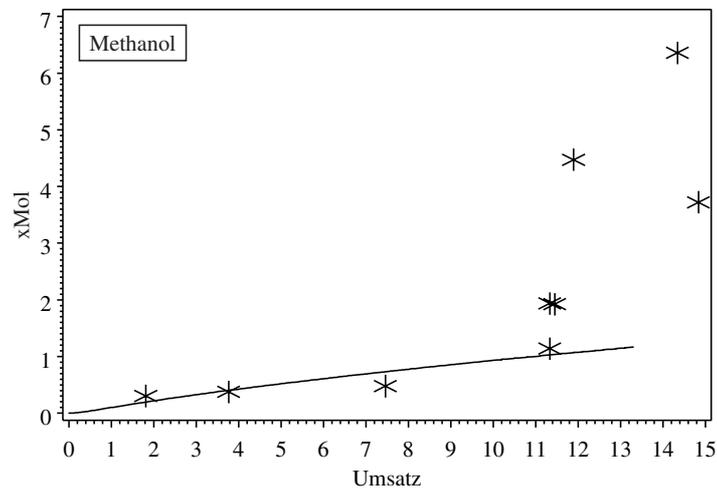


Abbildung 7.9-91: Aus der Modellrechnung für 694K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

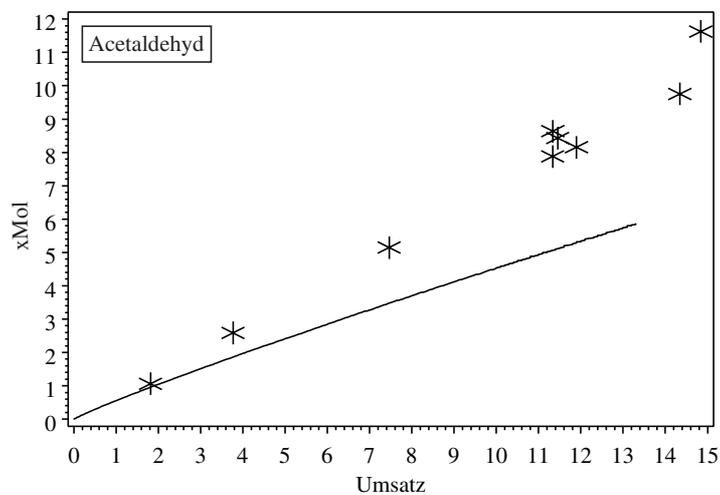


Abbildung 7.9-92: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

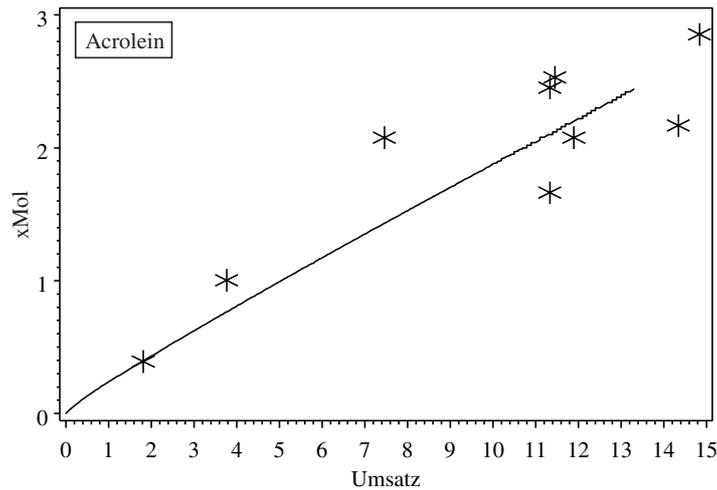


Abbildung 7.9-93: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

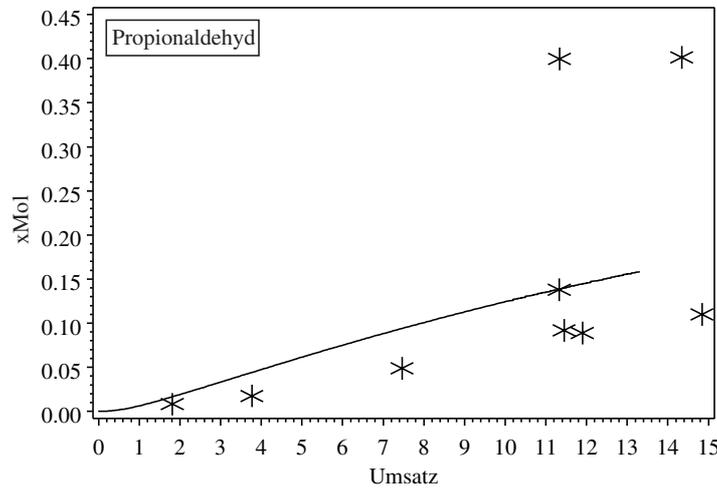


Abbildung 7.9-94: Aus der Modellrechnung für 694 und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

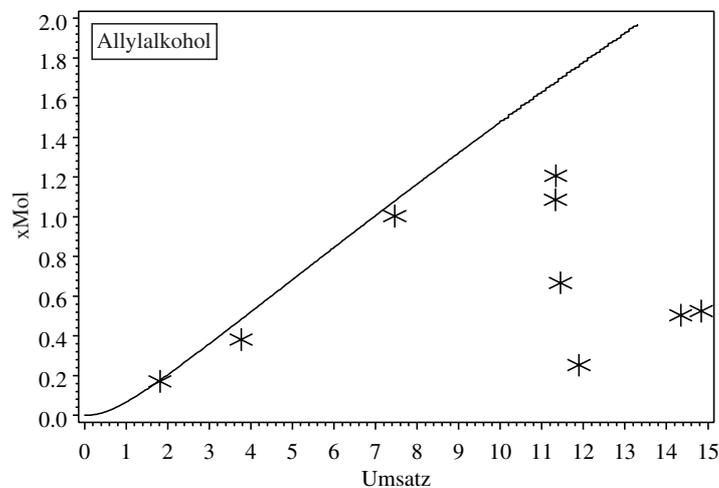


Abbildung 7.9-95: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

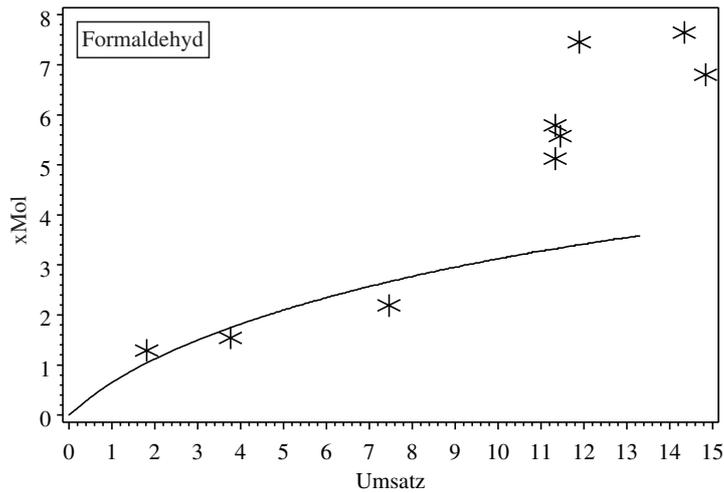


Abbildung 7.9-96: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

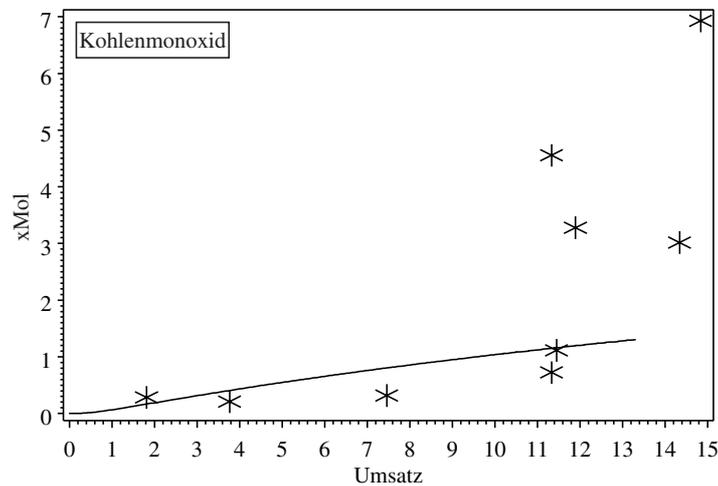


Abbildung 7.9-97: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

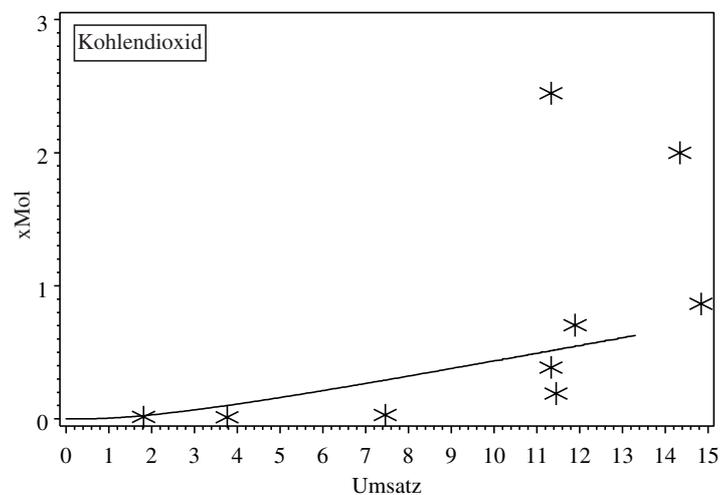


Abbildung 7.9-98: Aus der Modellrechnung für 694 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-286

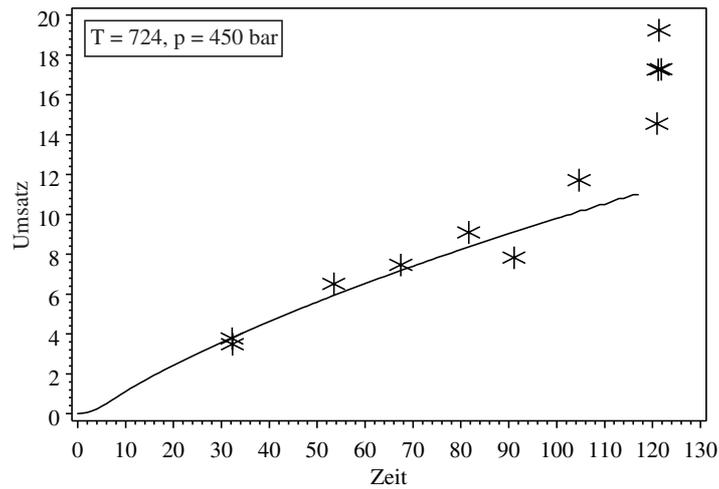


Abbildung 7.9-99: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

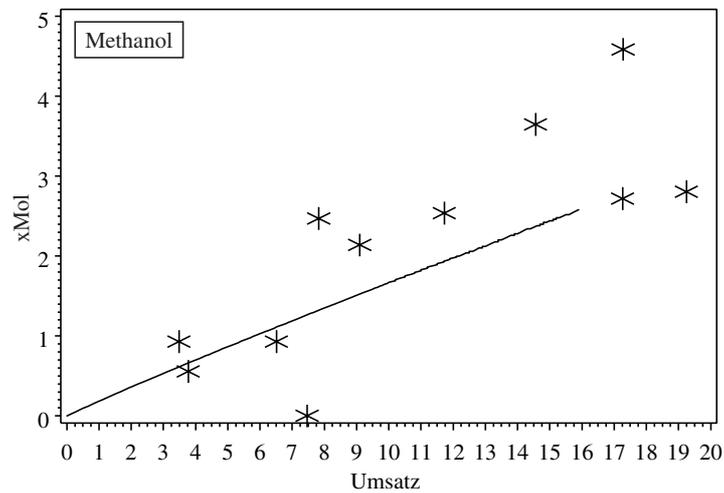


Abbildung 7.9-100: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

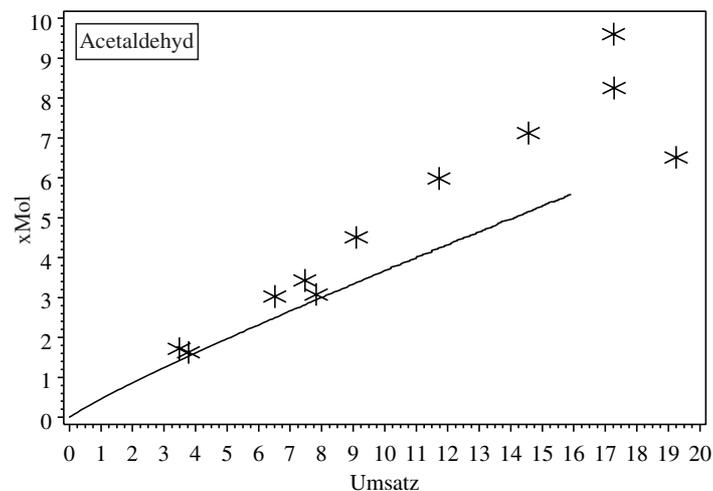


Abbildung 7.9-101: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

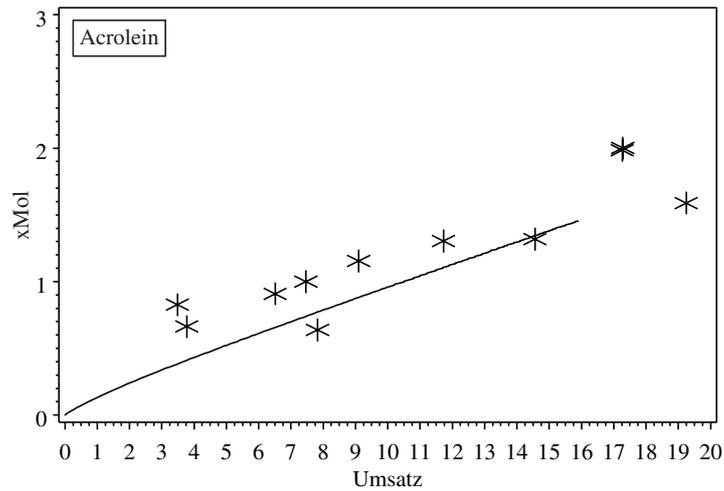


Abbildung 7.9-102: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

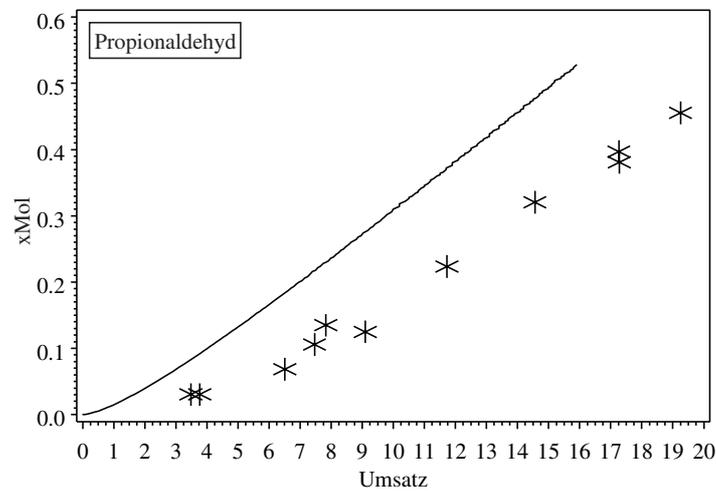


Abbildung 7.9-103: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

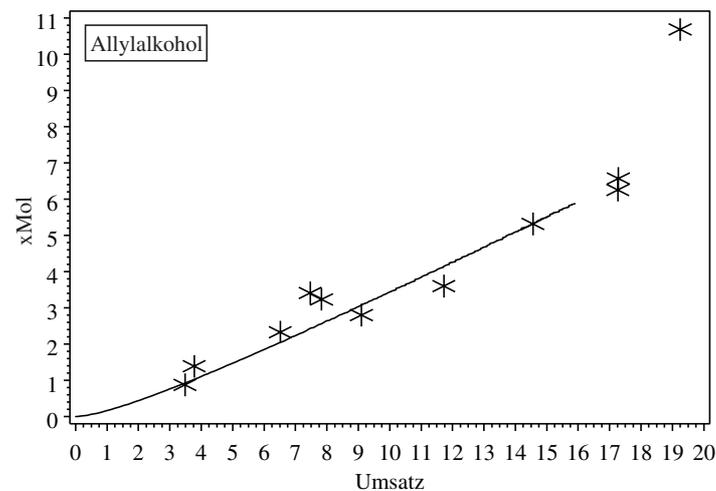


Abbildung 7.9-104: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Allylkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

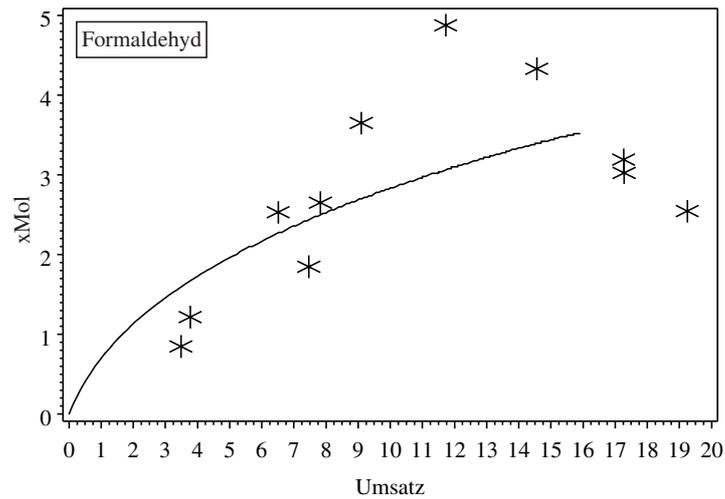


Abbildung 7.9-105: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

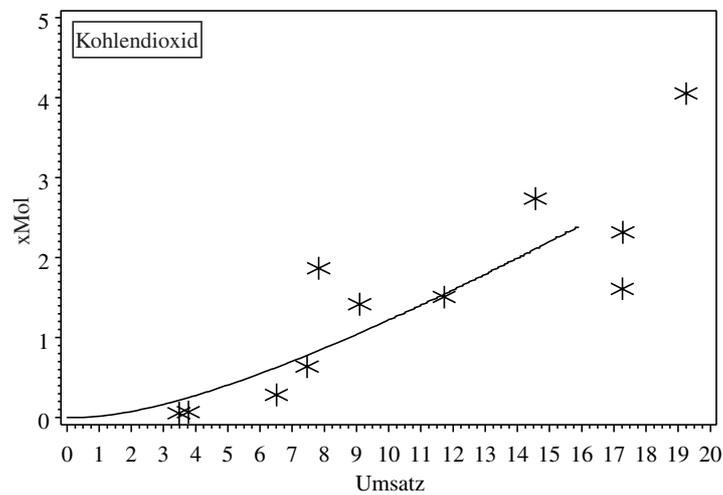


Abbildung 7.9-106: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

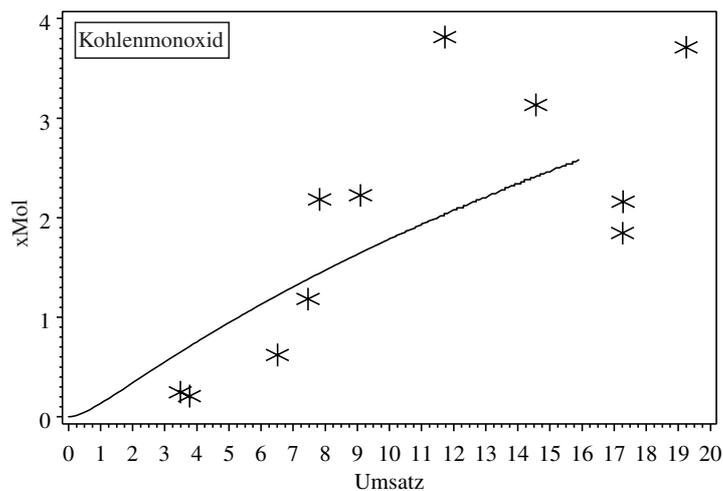


Abbildung 7.9-107: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

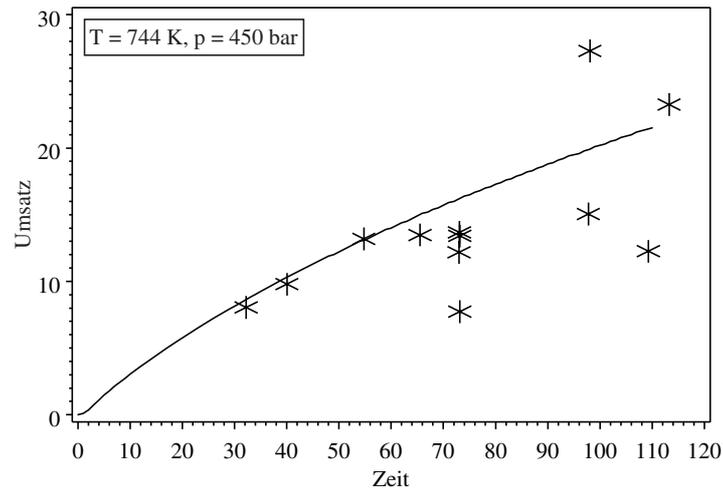


Abbildung 7.9-108: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter Umsatz vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

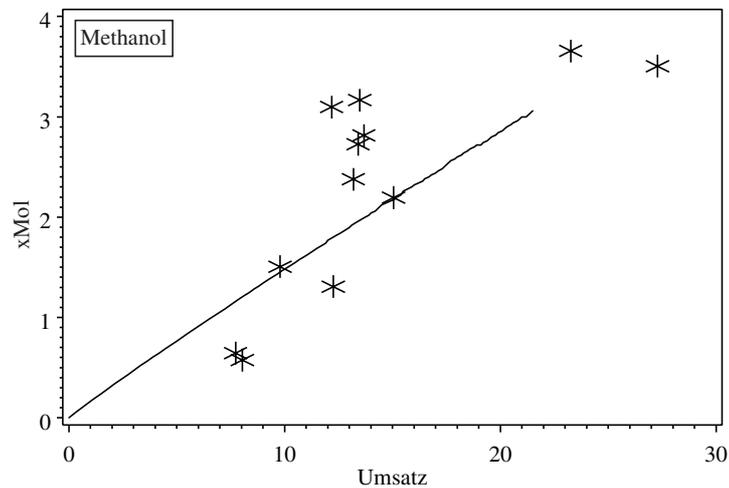


Abbildung 7.9-109: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

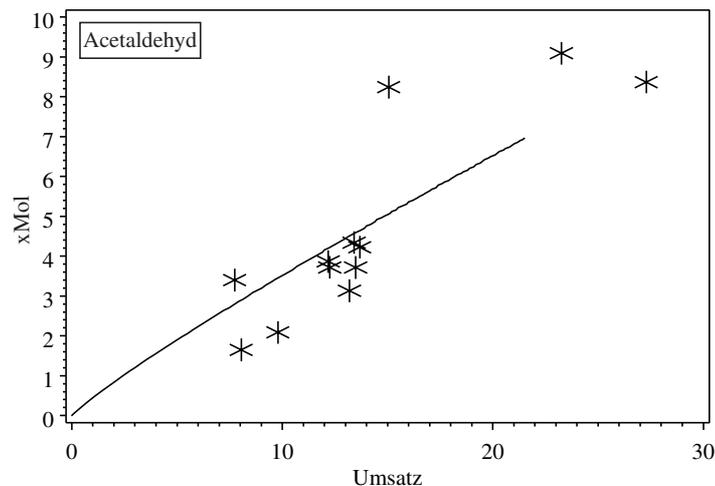


Abbildung 7.9-110: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

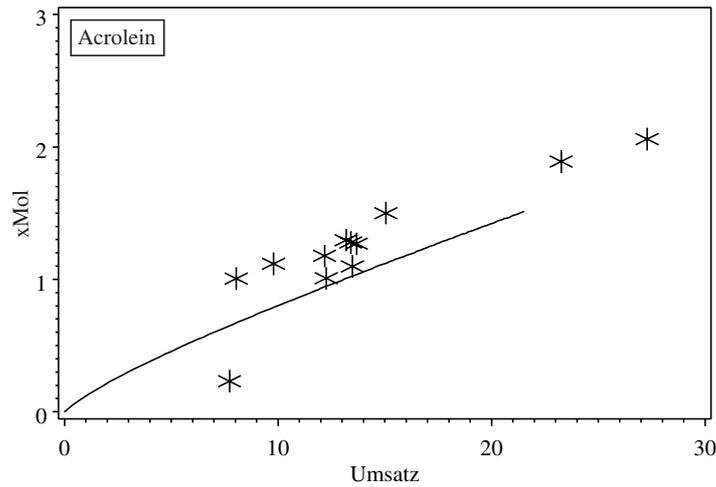


Abbildung 7.9-111: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

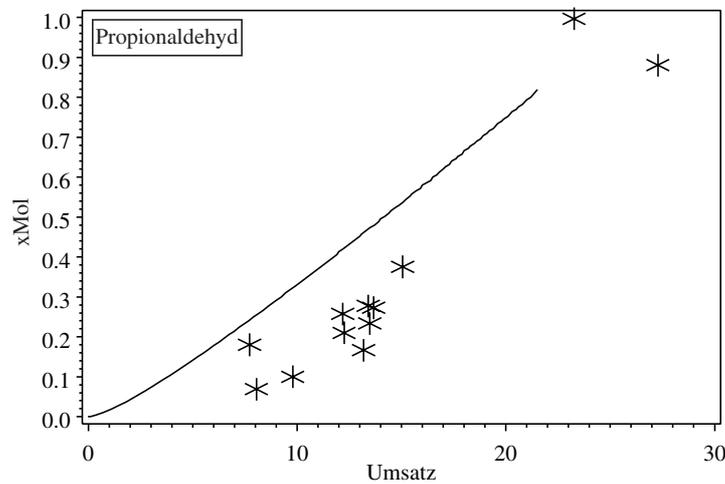


Abbildung 7.9-112: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

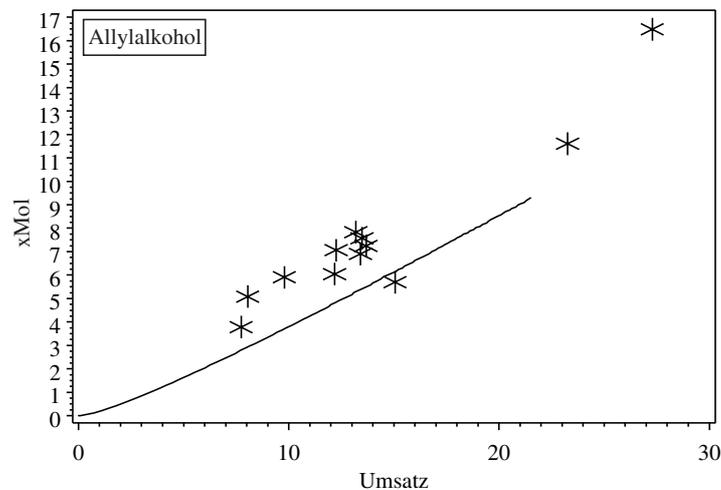


Abbildung 7.9-113: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Allylalkoholanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

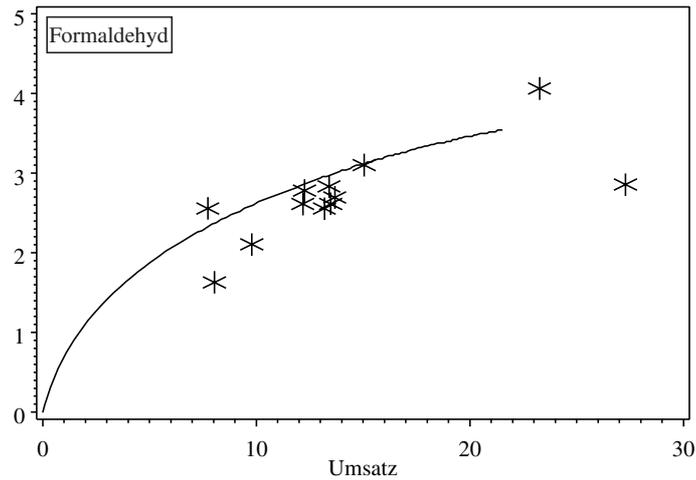


Abbildung 7.9-114: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

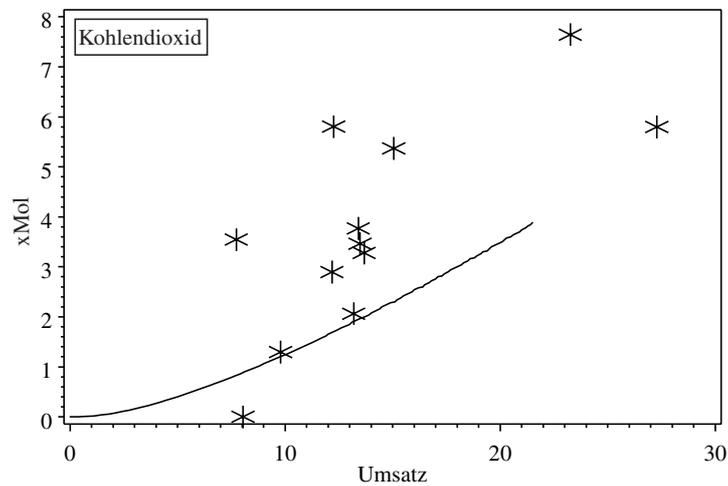


Abbildung 7.9-115: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

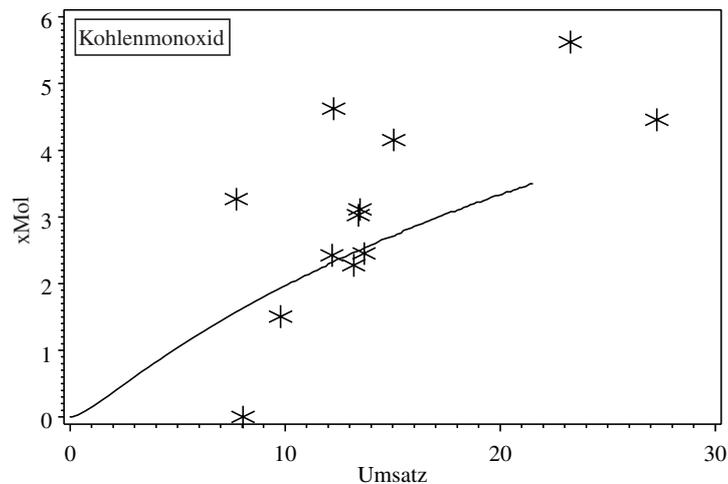


Abbildung 7.9-116: Aus der Modellrechnung für 724 K und 450 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 131-199

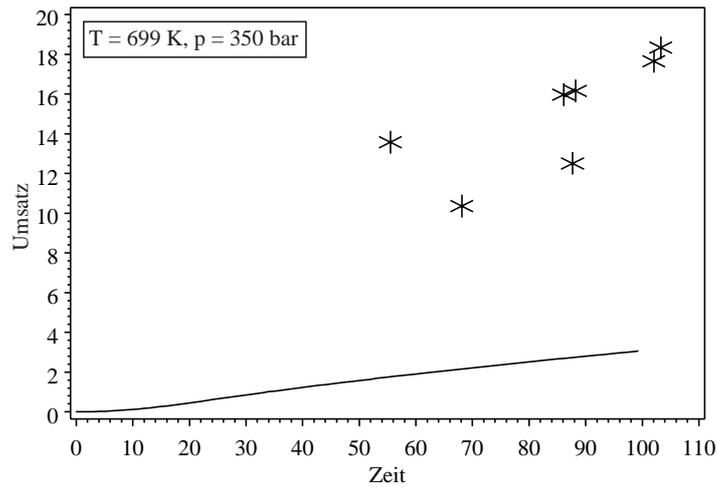


Abbildung 7.9-117: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter Umsatz vs. Verweilzeit im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

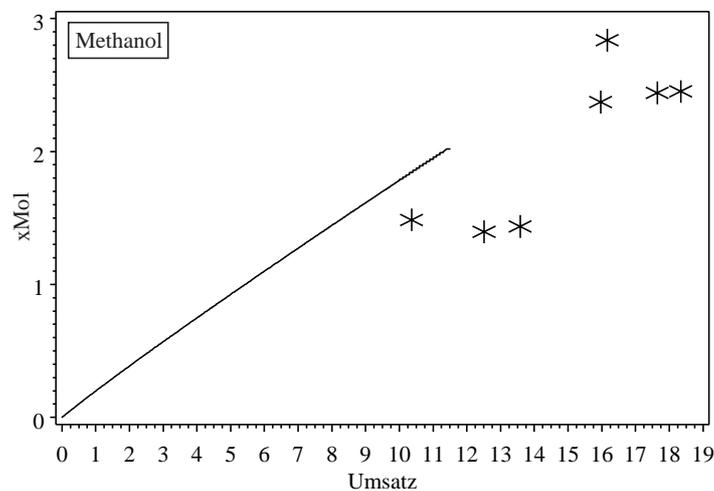


Abbildung 7.9-118: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Methanolanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

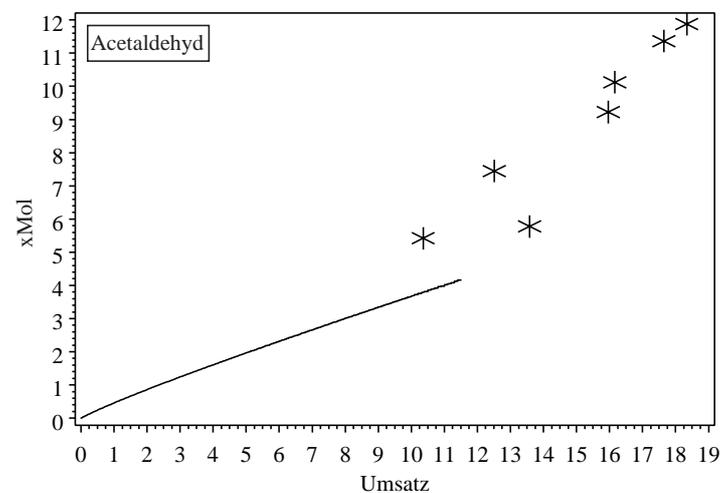


Abbildung 7.9-119: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Acetaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

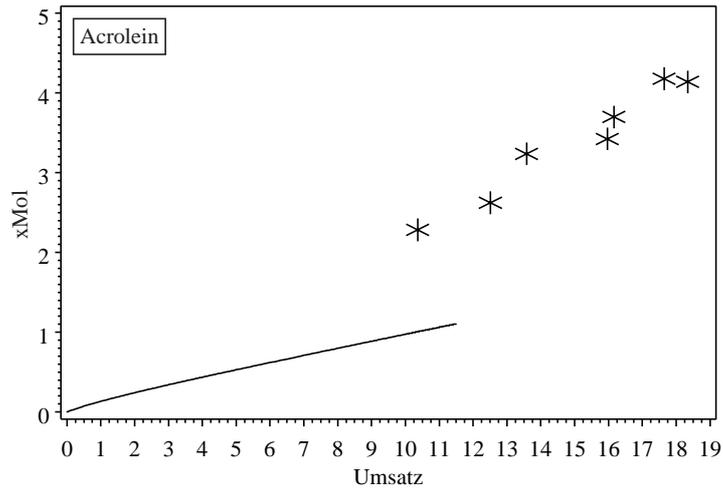


Abbildung 7.9-120: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Acroleinanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

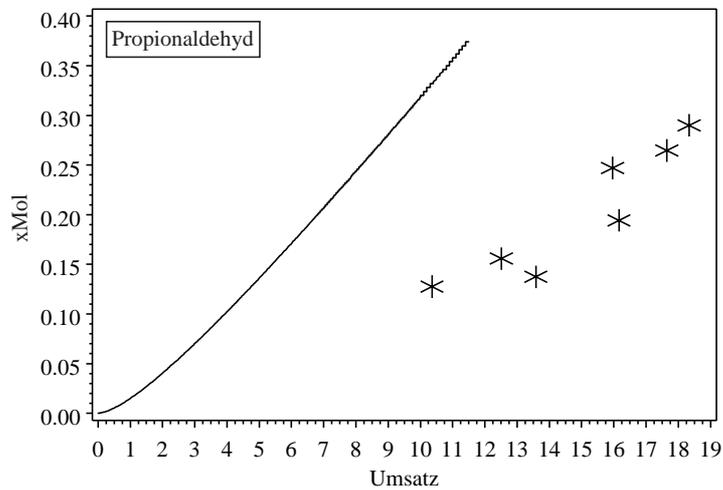


Abbildung 7.9-121: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

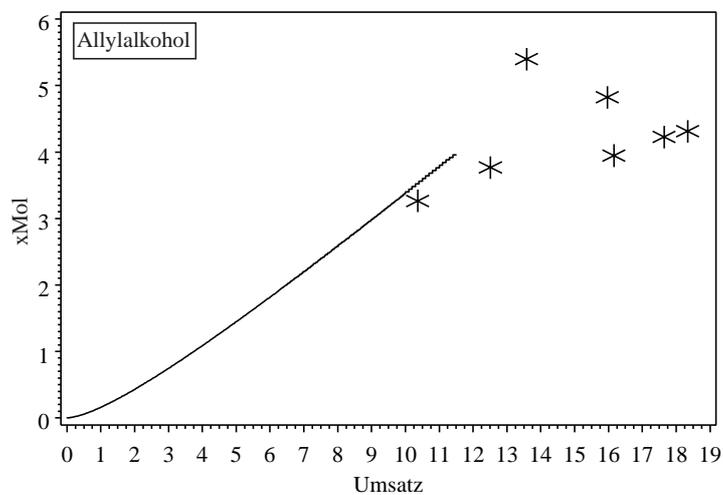


Abbildung 7.9-122: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Propionaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

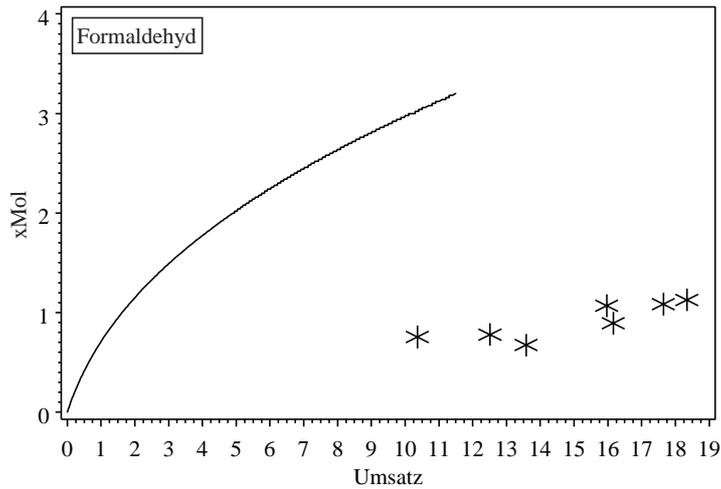


Abbildung 7.9-123: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Formaldehydanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

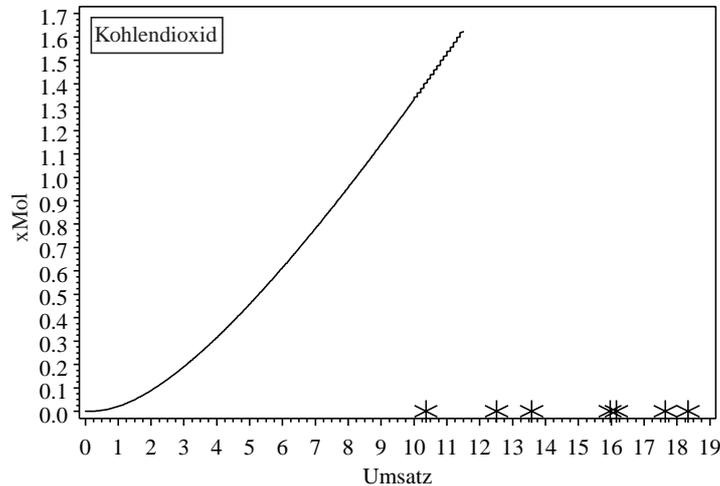


Abbildung 7.9-124: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlendioxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

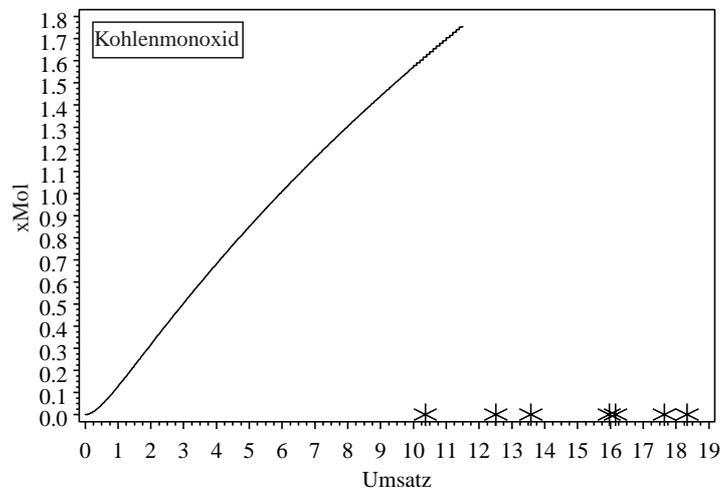


Abbildung 7.9-125: Aus der Modellrechnung für 699 K und 350 bar ermittelter molarer Kohlenmonoxidanteil vs. Umsatz im Vergleich zu den experimentellen Werten bei  $C_0(\text{Wasser})/C_0(\text{Glycerin})$ -Verhältnissen von 152-286

## 8 Literaturverzeichnis

- Adschiri T., Shibata R., Sato T., Watanabe M., Arai K. (1998), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 2634-2638.
- Antal M. J. et al. (1987), Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water, *Supercrit. Fluids, ACS Symposium Series 329, Washington DC*, 77-86.
- ASME Steam Tables, 6. Auflage, Meyer C. A., Mc Clintock R. B., Sylvestri G. J., Spencer R. C. (1993), *The American Society of Mechanical Engineers*, Programm zur Berechnung von physikalischen Eigenschaften von Wasser und Dampf.
- Atkins P. W. (1988), *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Weinheim.
- Bassetts R., Özeris S., Withnah C. H. (1962), *Anal. Chem.*, 34, 1540.
- Beckmann D., Boocock D. G. (1983), Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis, *Can. J. Chem. Eng.*, 61, 80-86.
- Benson, Sidney W. (1976), *Thermochemical Kinetics*, Methods for Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters, Second Edition, *John Wiley and Sons*.
- Blakemore J. E., Barker J. R., Corcoran W. H. (1973), Pyrolysis of n-Butane and the Effect of Trace Quantities of Oxygen, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 12, 147-155.
- Boock L. T. (1993), A Quantitative Analysis of Reactions in Supercritical Water: Experimental Kinetics and Mechanistic Modelling, *Doktorarbeit, University of Delaware*.
- Boyce W. E., DiPrima R. C. (1995), Gewöhnliche Differentialgleichungen, *Spektrum Akademischer Verlag GmbH Heidelberg, Berlin, Oxford*.
- Brock E. E., Savage P. E. (1995), Detailed Chemical Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of C<sub>1</sub>-Compounds and H<sub>2</sub>, *AIChE Journal*, 41, 1874-88.
- Brock E. E. (1997), Detailed Chemical Kinetic Modeling of the Supercritical Water Oxidation of Simple Hydrocarbons, *Doktorarbeit University of Michigan*.
- Brunner G. (1994), *Gas Extraction* (Bunsen-Ges. Phys. Chem.), *Steinkopf, Darmstadt*.
- Burnham C. W., Holloway J. R., Davis N. F. (1969), Thermodynamic Properties of Water, *Geological Society of America*, Special papers no. 132.
- Buttery R. G., Teranishi R. (1961), *Anal. Chem.*, 33, 1439.
- Caracotsios M., Stewart W. E. (1985), Sensitivity Analysis of Initial Value Problems including ODE's and Algebraic Equations, *Computers and Chemical Engineering* 9, No. 4, 359-365.
- Carlsson M., Habenicht C., Kam L. C., Antal M. J. (1994), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 1989-1996.
- Chase M. W., Davies C. A., Downer J. R., Frurip D. J., Mc Donald R. A. and Syverud A. N. (1985), JANAF Thermochemical Tables, 3<sup>rd</sup> ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 Suppl. No. 1.
- Conolly J. (1966), *J. Chem. Eng. Data.*, 11 (1), 13 ff.
- Crittendon R. C., Parson E. J. (1994), Transformations of Cyclohexane Derivatives in Supercritical Water, *Organometallics* 13, 2587-2591.
- Curtius C. F. (1952), Hirschfelder J. O. (1952), *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 38, 235.

- Dobrinski P., Krakau G., Vogel A. (1988), *Physik für Ingenieure*, B. G. Teubner Stuttgart, 151.
- Ebert K., Ederer H., Isenhour T. L. (1989), *Computer Applications in Chemistry*, VCH, 514.
- Ederer H. J., Mas C. E. (1997), Studie eines vollständigen C<sub>1</sub>-Reaktionsmechanismus zur isothermen Oxidation in superkritischen Fluiden, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 5957*.
- Ederer H. J., Kruse A., Mas C., Ebert K. H. (1999), Modelling of the Pyrolysis of Tert-Butylbenzene in Supercritical Water (1990), *The Journal of Supercritical Fluids*, 15, 191-204.
- Eyring H. (1935), *Chem. Rev.* 17, 65.
- Fitzer E., Fritz Werner (1989), Einführung in die chemische Reaktionstechnik, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- Franck E. U., Roth K. (1967), The Structure and Properties of Liquids, *Disc. Faraday Soc.*, 43, 108-114.
- Franck E. U., (1969), Fluide Materie unter hohem Druck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 73, 135-141.
- Franck E. U. (1970), *Pure and Appl. Chem.*, 24, 13-30.
- Franck E. U. (1973), Concentrated Electrolyte Solutions at High Temperatures and Pressures, *Journal of Solution Chemistry*, 2, Nos. 2/3.
- Franck E. U. (1981), *Pure and Appl. Chem.* 53, 1401.
- Franck E. U. (1984), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88, 820-825.
- Frost A. A., Pearson R. G. (1973), Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, *VCH Weinheim*.
- Gear, C. W. (1971), Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, *Englewood Cliffs, Prentice Hall*.
- Gordon S., McBride B. J. (1971), Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations, *NASA Report SP-273*
- Hachenberg, H. (1991), Die Headspace Gaschromatographie als Analysen und Messmethode-Ein Überblick-(2.Auflage), *Hoechst AG, Ffm.-Höchst*.
- Harradine D. M., Buelow S. J., Dell'orco P. C. (1993), Oxidation Chemistry of Energetic Materials in Supercritical Water, *Haz. Waste Haz. Mat.*, 10, 233 ff.
- Heger K. (1969), Die Statische Dielektrizitätskonstante von Wasser und Methylalkohol im überkritischen Temperatur- und Druckbereich, *Doktorarbeit, TU Karlsruhe*.
- Hirth T. (1992), Pyrolyse, Hydrolyse und Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 1000 bar, *Doktorarbeit, TU Karlsruhe*.
- Holbrook K. A., Pilling M. J., Robertson S. H. 1996, Unimolecular Reactions 2<sup>nd</sup> ed., *John Wiley & Sons, New York*.
- Iyer S. D., Klein M. T. (1997), *J. Supercrit. Fluids*, 10, 191-200.
- Japas M. L., Franck E. U. (1985), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, 1268 ff.
- Kaps, P., Rentrop, P. 1979, *Num. Math.*, 33, 55.
- Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A. (1989), *Sandia National Laboratories Report*, SAND89-8003.

- Kirkwood J. G. (1939), *J. Chem. Phys.* 7, 911.
- Konrad C. (1997), Partielle Oxidation von C<sub>1</sub>-Modellsubstanzen in nah- und überkritischem Wasser, *Doktorarbeit, Universität Heidelberg*.
- Konynenburg van P. H. (1980), *Critical Lines and Phase Equilibria in binary van der Waals Mixtures*, 298, 495-540.
- Krammer P. (1998), Esterhydrolyse, Butandioldehydratisierung und Methanoxidation in überkritischem Wasser, *Doktorarbeit, TU Darmstadt*.
- Kruse A., Ebert, K. H. (1996), *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 100 (1), 80-83.
- Laidler K. J. (1987), Chemical Kinetics, Third Edition, *Harper and Sons, New York*.
- Lamb W. J., Hoffman G. A., Jonas J. (1981), *J. Chem. Phys.* 74, 6875 ff.
- Lawson J. R., Klein M. T. (1985), Influence of Water on Guaiacol Pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 24, 203.
- Li L., Kiran E. (1988), Interaction of Supercritical Fluids with Lignocellulosic Materials, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1301 ff.
- Lira C. T., Mc Crackin P. J. (1993), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2608-2613.
- Luck Werner A. P. (1974), Structure of Water and Aqueous Solutions, *Verlag Chemie GmbH und Physik Verlag GmbH*.
- Mackay D. A. M., Lang D. A., Berdick M. (1961), *Anal. Chem.*, 33, 1369.
- Maier S., Franck E. U. (1966), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 70, 639-645.
- Marshall W. L., Franck E. U. (1981), *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 10, 295-304.
- Meyer V. R. (1990), Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, *Salle + Sauerländer Verlag, Frankfurt und Aarau*.
- Mills A. A. (1995), *Science, Elsevier*, 69-76.
- Mok W. S., Antal M. J. (1989), *J. Org. Chem.*, 54, 4596-4602.
- Mok W. S., Antal M. J. (1990), Dilute Acid Hydrolysis of Biopolymers in a Semi-Batch Flow Reactor at Supercritical Pressure, *Energy Biomass Wastes*, 13, 1329.
- Narayan R., Antal M. J. (1989), *Supercritical Fluid Science and Technologie, ACS Symposium Series 406, Washington DC*, 226-241.
- Narayan R., Antal M. J. (1990), *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 1927-1931.
- NIST Std. Ref. Database 17, *NIST Chemical Kinetics*, Version 6.01, 1994 U.S. Dept. of Commerce.
- Onsager L. (1936), Electric Moments of Molecules in Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486.
- Paulaitis M. E. et al. (1983), *Supercritical Fluid Extraction*, Reviews in Chemical Engineering (Amundson N. R., Luss D., Hrsg.) Bd.1, *Dept. Chem. Eng., University of Houston TX*, 179-250.
- Perrut M. (1992), Supercritical Fluid Separations and Reactions, *World Congr. of Chem. Eng. 4<sup>th</sup>, Frankfurt a. M., DECHEMA*, Juni, 972-990.
- Petzold L. R. (1982), A Description of DASSL, A Differential/Algebraic System Solver, *Sandia National Laboratories Report SAND82-8637*.
- Pitzer K. S., Pabalan R. T. (1986), *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 50, 1445.

- Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. (1986), *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, chapter 15.
- Quist A. S., Marshall W. L. (1965), Estimation of the Dielectric Constant of Water to 800 °C, *J. Phys. Chem.*, 69, No. 9, 3165-3168.
- Ramayya S., Brittain A., De Almeida C., Mok W., Antal M. J. (1987), *FUEL*, 66, 1364-1371.
- Randolph T. W., Carlier C. (1992), Free Radical Reactions in Supercritical Fluids, Thermodynamics and Kinetics, Biocatalysis in Non-Conventional Media, J. Tramper et al., *Elsevier Amsterdam*, 93 ff.
- Schneider G. M. (1994), Applications of Fluid Mixtures and Supercritical Solvents: A Survey, *Supercritical Fluids*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Seward T. N., Franck E. U. (1981), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85, 2 ff.
- Shaw R. W., Brill T. B., Clifford A. A., Eckert C. A., Franck E. U., (1991), *Supercritical Water*, C&EN, 26-38.
- Stoer J., Burlisch R. (1990), *Numerische Mathematik*, Springer Verlag, New York.
- Teranishi R., BATTERY R. G., LUNDING R. E. (1962), *Anal. Chem.*, 34, 1033.
- Tester J. W., Holgate H. R., Armellini F. J., Webley P. A. (1991), Supercritical Water Oxidation Technology, *ACS Symposium Series Paper*, 1-58.
- Thomason T. B., Modell M. (1984), *Haz. Waste*, 1, 453 ff.
- Troe J. (1986), *J. Phys. Chem.*, 90, 357-365.
- Uematsu M., Franck E. U. (1980), *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 9, 1291-1306.
- Van Eldik R., Asano T., LeNobel W. J. (1989), Activation and Reaction Volumes in Solution 2, *Chem. Rev.*, 89, 549.
- Watson J. T. R., Basu R. S., Sengers J. V. (1980), An Improved Representative Equation for the Dynamic Viscosity of Water Substance, *J. phys. Chem. Ref. Data*, Vol.9, No.4. 1255-1287.
- Webley P. A. (1989), Fundamental Oxidation Kinetics of Simple Compounds in Supercritical Water, *Doktorarbeit Massachusetts Institute of Technology*.
- West M. B., Gray M. R. (1987), Pyrolysis of 1,3-Butanediol as a Model Reaction for Wood Liquefaction in Supercritical Water, *Can. J. Chem. Eng.*, 65, 645.
- Xu X., De Almeida C. P., Antal M. J. (1990), *The Journal of Supercritical Fluids*, 3, 228-232.
- Xu X., De Almeida C. P., Antal M. J. (1991), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1478-1485.
- Xu X., Antal M. J. (1997), *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 23-41.