

Messung und Modellierung von Phasengleichgewichten und Prozesssimulation zur Partialoxidation von Hexanal in überkritischem Kohlendioxid

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)**

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Danuta Seredyńska
aus Szczecin / Polen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber
Korreferent: Prof. Dr. Eckhard Dinjus

Tag des Kolloquiums: 12 Februar 2009

Danksagung

And dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. E. Dinjus für die Möglichkeit bedanken, die Arbeit im Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe durchzuführen.

Besonders danken möchte ich Herrn Prof. K. Schaber für die fachliche Hinweise und Diskussionen.

Herrn Dr. Nicolaus Dahmen danke ich für die interessante Aufgabenstellung.

Bei Frau Dr. G. Wiegand möchte ich mich für die apparative Hilfe und das Interesse an den experimentellen Ergebnissen bedanken.

Sehr danken möchte ich Daniel Richter für die Einführung in die Funktionsweise der Hochdruckautoklavenanlage.

Gerd Ullrich danke ich für die fachliche Hilfe beim Anlagenbetrieb.

Für die ausgezeichnete IT-Hilfe bin ich Roland Fritz sehr dankbar.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und der Elektrowerkstatt danke ich für die Reparaturen und Überprüfung der Anlagen.

Mein herzlicher Dank geht an meine Freunde: Ortrud Aschenbrenner, Gökçen Akgül, Pedro D'Jesus und Fatima Mesri für unschätzbar wertvolle Gespräche, stetige Hilfsbereitschaft und die gemeinsame Zeit.

Sehr danken möchte ich Markus Lerch für seine Unterstützung und sein Verständnis.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Kacper Černý, Daniel Richter, Pia Griesheimer, Piotr Makarczyk, Jakub Sypień, Maria Debu, Cezar Ionescu und Angelika Gorschinski für die nette Atmosphäre im Büro und Labor und viele freundliche Gespräche bedanken.

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Symbolverzeichnis..... | iii |
| I EINLEITUNG..... | 1 |
| 1 Motivation und Zielsetzung..... | 1 |
| 2 Grundlagen..... | 4 |
| 2.1 Eigenschaften einer Komponente in überkritischem Zustand..... | 4 |
| 2.2 Phasenverhalten von Zweikomponentensystemen..... | 6 |
| 2.3 Komprimiertes CO ₂ als Reaktionsmedium..... | 8 |
| 2.3.1 Löslichkeitseigenschaften des CO ₂ | 8 |
| 2.3.2 Oxidationsreaktionen im CO ₂ | 10 |
| 2.3.3 Oxidative Synthese von Carbonsäuren..... | 12 |
| 2.3.4 Oxidation von Hexanal in überkritischem CO ₂ | 13 |
| 2.3.5 Löslichkeitsverhalten in binären Vergleichssystemen (C ₆ + CO ₂)..... | 14 |
| 2.4 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen..... | 18 |
| 2.5 Berechnung von Phasengleichgewichten mit einer Zustandsgleichung..... | 19 |
| II EXPERIMENTELLER TEIL..... | 22 |
| 3 Messmethode..... | 22 |
| 4 Materialien..... | 23 |
| 5 Messapparatur..... | 24 |
| 5.1 Autoklavenapparatur..... | 24 |
| 5.2 Sichtzellenapparatur..... | 26 |
| 5.3 Probenahmesystem..... | 26 |
| 6 Versuchsdurchführung..... | 30 |
| 6.1 Versuchsdurchführung bei binärem Stoffsystem..... | 30 |
| 6.2 Versuchsdurchführung bei ternärem Stoffsystem..... | 30 |
| 7 Gaschromatographische Analyse..... | 31 |
| 8 Versuchsauswertung..... | 33 |
| 8.1 Bestimmung der Phasenzusammensetzung..... | 33 |
| 8.2 Ermittlung der Phasenzusammensetzung im System (CO ₂ + Hexanal (+ N ₂)). | 35 |
| 8.3 Ermittlung der Zusammensetzung im System (CO ₂ + Hexanal + N ₂)..... | 36 |
| 9 Fehlerbetrachtung..... | 37 |
| III ERGEBNISSE UND DISKUSSION..... | 41 |
| 10 Experimentelle Ergebnisse und Modellierung..... | 41 |
| 10.1 Experimentelle Ergebnisse des binären Systems (CO ₂ + Hexanal)..... | 41 |
| 10.2 Modellierungsergebnisse des Systems (CO ₂ + Hexanal)..... | 46 |
| 10.3 Experimentelle Ergebnisse des ternären Systems (CO ₂ + Hexanal + N ₂)..... | 49 |
| 10.4 Modellierungsergebnisse des System (CO ₂ + Hexanal + N ₂)..... | 59 |
| 10.5 Einfluss des Stickstoffs auf die binäre Löslichkeit CO ₂ / Hexanal..... | 70 |

| | |
|---|----|
| 11 Prozesssimulation..... | 74 |
| 11.1 PRMHV2 Property Method..... | 75 |
| 11.2 Lösung der Zustandsgleichung durch Flash-Berechnungen..... | 77 |
| 11.3 Festlegung der Reaktionsbedingungen..... | 78 |
| 11.4 Übersicht über die verwendeten Bedingungen..... | 79 |
| 11.5 Simulationsergebnisse..... | 82 |
| 12 Zusammenfassung und Ausblick..... | 88 |
| IV LITERATUR..... | 91 |
| V ANHANG..... | 97 |

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

| | | |
|----------|---|---|
| a | $\text{m}^6\text{Pa}^{-1}\text{mol}^{-2}$ | Stoffspezifische Konstante der Zustandsgleichung |
| a | $\text{count } \mu\text{l}^{-1}$ | Steigung der chromatographischen Kalibriergeraden |
| b | $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$ | Stoffspezifische Konstante der Zustandsgleichung |
| f | MPa | Fugazität |
| K | - | Verteilungskoeffizient |
| k_{ij} | - | Wechselwirkungsparameter für Mischungsregeln |
| l_{ij} | - | Wechselwirkungsparameter für Mischungsregeln |
| n | - | Anzahl der Messpunkte einer Messreihe |
| n_i | - | Stoffmenge der Komponente i |
| p | MPa | Druck |
| p_c | MPa | Kritischer Druck |
| p_r | - | Reduzierter Druck |
| R | $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Universelle Gaskonstante |
| s | - | Standardabweichung (Quadratwurzel der Varianz) |
| S | JK^{-1} | Entropie |
| S_i | count | chromatographische Peakfläche der Komponente i |
| T | K | Temperatur |
| T_c | K | Kritische Temperatur |
| T_r | - | Reduzierte Temperatur |
| U | J | Innere Energie |
| V | m^3 | Volumen |
| V_i | μl | Eindosiertes Volumen der Komponente i |
| V_m | $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ | Molares Volumen |
| x | - | Stoffmengenanteil in der flüssigen Phase |
| y | - | Stoffmengenanteil in der gasförmigen Phase |
| K | - | Verteilungskoeffizient |
| z | - | Phaseanteil |
| Z | - | Kompressibilitätsfaktor |

Griechische Buchstaben

| | | |
|-------------|--------------------|--|
| φ_i | - | Fugazitätskoeffizient der Komponente i |
| μ_i | Jmol ⁻¹ | Chemisches Potential der Komponente i |
| ζ_i | - | Stoffmengenanteil der Komponente i |
| ρ | kg m ⁻³ | Dichte |
| ω | - | Azentrischer Faktor |

Abkürzungen

| | |
|-------|---------------------------------------|
| KP | Kritischer Punkt |
| L | Flüssige Phase |
| LLV | Flüssig-flüssig Gleichgewicht |
| LV | Flüssig-gas Gleichgewicht |
| OF | Objective Function |
| PR | Peng-Robinson-Zustandsgleichung |
| RRMSD | Relative Root Mean Square Deviation |
| SCF | Überkritisches Fluid |
| SKR | Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung |
| UCEP | Oberer Kritischer Endpunkt |
| V | Gasförmige Phase |

I EINLEITUNG

1 Motivation und Zielsetzung

Reaktive Trennungsprozesse (reactive separation process RSP) erfahren ständig wachsendes Interesse in der chemischen Industrie. Die Kombination von Reaktion- und Trennungsmechanismen in einen integrierten Prozessschritt lassen verschiedene Vorteile wie Erhöhung der Reaktionsausbeute und Selektivität, Überwindung thermodynamischer Beschränkungen (Azeotrope), sowie erhebliche Senkung des Energie-, Wasser- und Lösungsmittelverbrauchs erwarten. Zu den bekanntesten reaktiven Trennungsprozessen gehören die reaktive Destillation (RD) und reaktive Absorption (RA). Im ersten der genannten Prozesse finden chemische Reaktion und Destillation im selben Bereich der Destillationskolonne statt [1]. Edukte werden zu Produkten umgesetzt, gleichzeitig erfolgen die Abtrennung des Produktes und die Rückgewinnung der unverbrauchten Reaktanden. Durch Minderung sowohl der erforderlichen Anlagenkapazität, als auch der Anlagen- und Energiekosten kann sich die Integrierung der beiden Teilprozesse als äußerst wirtschaftlich erweisen. Zu den Reaktionen, die mit der Trennung in einem Prozessschritt effizient durchgeführt werden, gehören u.a. Veretherung, Nitrierung, Veresterung, Umesterung, Kondensation und Alkylierung [2]. Im Falle reaktiver Absorption wird entsprechend die Reaktion mit gleichzeitigem Transport der Komponente und absorptiver Trennung in einem Prozessschritt kombiniert. Dieses Verfahren findet Anwendung vor allem bei der Herstellung von Grundchemikalien, wie Schwefel- und Salpetersäure, sowie bei der Abfuhr von schädlichen Komponenten aus gasförmigen oder flüssigen Strömen, z.B. in Reinigungsprozessen von Rauchgasen.

Die Auslegung integrierter Prozesse erfordert genaue Kenntnisse über das Phasenverhalten des reaktiven Stoffsystems. Diese sind notwendig für die Bestimmung von homogenen Bereichen, in denen Diffusionsbeschränkungen für die ablaufenden chemischen Reaktionen oder den Katalysator entfallen, sowie den heterogenen Bereichen, in denen die Abtrennung des Produktes durch seine Anreicherung in einer der Phasen begünstigt wird. Dies setzt weiter den Einsatz eines Mediums voraus, dessen Eigenschaften es ermöglichen, etwa durch Änderung von Druck- und/oder Temperatur, den gesamten Prozess unter Berücksichtigung der gewünschten Art und Anzahl der Phasen zu steuern.

Hierbei stellt die Durchführung von Reaktionen in überkritischem CO_2 aufgrund der besonders günstigen Eigenschaften, die dieses Medium in komprimiertem bzw. überkritischem Zustand besitzt, eine viel versprechende Alternative zu konventionellen Lösungsmitteln dar. Die moderaten kritischen Werte, die kritische Temperatur T_c von 304 K und der kritische Druck p_c von 7,4 MPa, machen es technisch einfach möglich, den günstige Zustandsbereiche zu erreichen, in dem CO_2 eine hinsichtlich des Lösungsvermögens für

organische Substanzen und des Stofftransports vorteilhafte Kombination der Gas- und Flüssigkeitseigenschaften aufweist.

CO₂ ist ein Lösungsmittel, dessen Einsatz in Oxidationsreaktionen nicht zu Nebenprodukten führt. Als weiterer Vorteil aus Sicht der Oxidationsreaktion erscheint die vollständige Mischbarkeit des CO₂ mit Sauerstoff bei Temperaturen über der kritischen Temperatur von CO₂. Das bedeutet die Möglichkeit der Eliminierung des Transportwiderstandes von Sauerstoff in Zweiphasensystemen (Flüssigphasenoxidation), zu dem es an der Phasengrenzfläche Flüssigkeit/Gas der konventionellen Mischung Substrat/ (organisches) Lösungsmittel/ Sauerstoff kommt. Dadurch wird die Durchführung von Reaktionen mit höheren Geschwindigkeiten, als dies im System mit organischem Lösungsmittel realisierbar wäre, möglich.

Diese Eigenschaften des überkritischen bzw. nahekritischen CO₂ können in integrierten Prozessen, in denen die Produkte nach der Reaktion in demselben Prozessschritt aus dem Reaktionsmedium abgetrennt werden, besonders effektiv genutzt werden, wenn die Reaktion im homogenen Bereich und die Abtrennung des Lösungsmittels im Mehrphasengebiet erfolgt. Verschiedene industriell wichtige Oxidationen werden mit Anwesenheit von Katalysatoren in Zwei- oder Dreiphasenreaktoren durchgeführt, wobei das flüssige Substrat im Kontakt mit entweder Luft oder Sauerstoff steht. Im Laufe der Reaktion können zusätzliche Phasen entstehen, die mit der Bildung von Haupt- und Nebenprodukten zusammen hängen. Es können auch Phasen verschwinden, wenn ein bestimmtes Edukt aufgebraucht wird. Die Anzahl an Komponenten, die in einem Reaktionssystem vorliegen, ist damit durch die Reaktionslaufzeit bestimmt. Die Phasenzahl und deren Änderungen resultiert außerdem aus der gegenseitigen Mischbarkeit der Komponenten, die durch die Prozessparameter Druck und Temperatur kontrolliert ist. In Batch-Prozessen können sich auch letztere wiederum mit der Zeit durch den Verbrauch des Sauerstoffs und Entstehung der Reaktionswärme ändern. Im Hinblick auf die Oxidationsreaktion kann eine Beimischung von Oxidationsmitteln wie Sauerstoff oder synthetische Luft zur Beeinträchtigung der Löslichkeit des Eduktes im fluiden Medium führen. Die Kenntnis des Phasenverhaltens des Reaktionssystems ist daher für die Auslegung des Oxidationsprozesses von essentieller Bedeutung, weil damit die zur Durchführung der Reaktion im günstigen homogenen Bereich sowie zu einer späteren Abtrennung des als Reaktionsmedium fungierenden CO₂ durch seine Überführung in die Gasphase benötigten Parameter T und p identifiziert werden können. Von großer Bedeutung ist die Kenntnis des kritischen Punktes der Reaktionsmischung, der die äußerste Grenze von Zweiphasenregionen markiert. In manchen Fällen hängt die Verteilung der Produkte von der Homogenität der Reaktionsmischung ab. Die Führung der Reaktion in einphasigem bzw. zweiphasigem Bereich kann in unterschiedlicher Produktverteilung resultieren [3].

Die Partialoxidation von Aldehyden ist eine wichtige Methode zur Herstellung von Carbonsäuren. Insbesondere ist die selektive Flüssigphasenoxidation von Aldehyden für die Synthese von Carbonsäuren mit mittlerer Kohlenstoffkettenlänge von Bedeutung, da hierbei die anderen Methoden zur Gewinnung der Carbonsäuren, die für langkettige Homologe (ab

12 C-Atomen) bei oxidativer Spaltung von Naturstoffen (Pflanzenöle) angewendet werden, nicht eingesetzt werden können. Wegen der hohen Wärmeentwicklung in Oxidationsprozessen werden die heutigen Prozesse als halbkontinuierliche Verfahren bei niedrigen Temperaturen mit kontinuierlicher, langsamer Zugabe von Sauerstoff durchgeführt [4]. Dies führt zu niedrigen Raum-Zeit-Ausbeuten und einer problematischen Prozesskontrolle.

Vom Einsatz von überkritischem CO₂ als Reaktionsmedium wird der Vorteil erwartet, dass die Oxidation in homogener Phase und damit schneller verläuft. Das CO₂ tritt gleichzeitig als Lösungsmittel und Wärmeüberträgermedium auf, das eine sichere Wärmeabfuhr und daher eine bessere Prozesskontrolle ermöglicht.

In Hinblick auf die potenziellen prozesstechnischen Vorteile des überkritischen CO₂ als Reaktionsmedium soll ein Konzept eines Oxidationsprozesses als ein integriertes Verfahren in diesem Medium entwickelt werden. Hierbei soll zuerst das Phasenverhalten des Reaktionssystems untersucht werden. Dabei dient Stickstoff als nicht reaktive Modellsubstanz für Sauerstoff. Die homogenen Bereiche der Reaktionsmischung sollen in Abhängigkeit von Druck, Temperatur, sowie Konzentration von Edukten im fluiden Medium ermittelt werden. Hierbei wird der Einfluss der Gaszugabe auf die Löslichkeit des Aldehydes im CO₂ als grundlegender Aspekt der Reaktionsführung näher betrachtet. Zur Ermittlung von homogenen und heterogenen Bereichen wird eine Korrelation der experimentellen Daten mit einer Zustandsgleichung durchgeführt. Eine wichtige Stellung nimmt die Eignung der Phasengleichgewichtsdaten der binären Randsysteme zur Vorhersage des Phasenverhaltens eines Mehrkomponentensystems ein. Die aus der Korrelation gewonnenen Erkenntnisse sollen in einer anschließenden Prozesssimulation zur Grobauslegung eines Prozessdesigns genutzt werden.

2 Grundlagen

2.1 Eigenschaften einer Komponente in überkritischem Zustand

Die Bezeichnung „überkritisches Fluid“ wird für Reinstoffe oder Gemische verwendet, deren Temperatur und Druck über den kritischen Werten der Temperatur (T_c) und des Druckes (p_c) liegen. Im Phasendiagramm eines reinen Stoffes ist der überkritische Zustand durch eine rechteckige Fläche gekennzeichnet, deren Eckpunkt den kritischen Punkt darstellt.

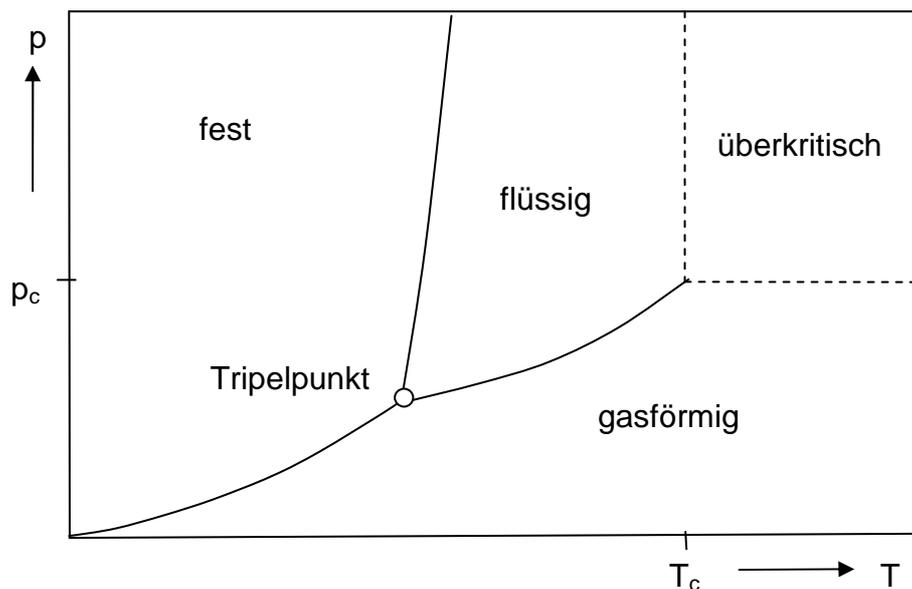


Abb. 2.1 Zustandsdiagramm eines reinen Stoffes

Bei Drücken und Temperaturen, die dem überkritischen Zustand entsprechen, kann zwischen dem Gas und der Flüssigkeit nicht mehr unterschieden werden. Oberhalb der kritischen Temperatur sind eine Kondensation bei isothermer Druckerhöhung, sowie die Überführung einer Flüssigkeit in die Gasphase durch Temperaturerhöhung nicht mehr möglich. Anders als bei unterkritischen Temperaturen, bei denen eine isotherme Druckerhöhung in der Gasphase beim Erreichen des Dampf- oder Sublimationsdruckes (entsprechend bei T oberhalb und unterhalb des Tripelpunktes) eine mit der Kondensation verbundene sprunghafte Dichteänderung verursacht, beobachtet man bei $T > T_c$ bei der Druckerhöhung einen kontinuierlichen Dichteanstieg. Der Verlauf der Dichte als Funktion des Druckes weist beim Erreichen des kritischen Dichtewertes einen Wendepunkt auf, der der maximalen Kompressibilität des Mediums entspricht.

Viele physikalische Eigenschaften des überkritischen Fluids (SCF, supercritical fluid) variieren beachtlich in Abhängigkeit von Druck und Temperatur und liegen in ihrer Größenordnung zwischen den Eigenschaften eines Gases und einer Flüssigkeit (Tab. 2.1). Die

Größenordnung der Dichte, Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärmekapazität überkritischer Fluide ähneln denen der Flüssigkeiten. Andererseits ist der überkritische Zustand durch geringe Oberflächenspannung, niedrige Werte der dynamischen Viskosität und hohe Diffusivitäten charakterisiert, die den Eigenschaften der Gase nahe kommen.

Tab. 2.1 Vergleich physikalischer Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden [5]

| Eigenschaft | Gas (Raumbedingungen) | Überkritisches Fluid | Flüssigkeit (Raumbedingungen) |
|---|--------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| Dichte ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 0,6-2 | 200-500 | 600-1600 |
| Dynamische Viskosität η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) | 0,01-0,3 | 0,01-0,03 | 0,2-3 |
| Kinem. Viskosität ν ($10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) | 5-500 | 0,02-0,1 | 0,1-5 |
| Diffusionskoeff. D ($10^6 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) | 10-40 | 0,007 | 0,0002-0,002 |

Die genannten Größen beeinflussen sowohl das Lösungsvermögen, als auch die Transporteigenschaften der überkritischen Medien. Die Dichte, die ein Maß für Solvatisierungskraft darstellt, ist bei überkritischen Fluiden gegenüber Druck- und Temperaturänderungen sehr empfindlich. Dies führt einerseits zu einem guten Lösungsvermögen für viele Stoffe und kann andererseits durch eine Kontrolle der Löslichkeit zur Trennung der Produkte genutzt werden [6]. Der Diffusionskoeffizient des SCF variiert mit Druck und Temperatur und ist stark von Dichte und Viskosität abhängig. Mit steigendem Druck nehmen Dichte und Viskosität zu und der Diffusionskoeffizient nimmt entsprechend ab. Bei höheren Drucken, wenn die Dichte im geringeren Maße druckabhängig wird, ist dieser Effekt weniger ausgeprägt.

Für diffusionskontrollierte Reaktionen, die in flüssiger Phase verlaufen, kann durch Einsatz von überkritischen Medien eine höhere Diffusivität erzielt werden. Dies bedingt schnellere Diffusion der Stoffe durch das überkritische Medium und damit auch schnelleres Auflösen, sowie im Bezug auf heterogene Katalyse, besseres Vermögen zum Annähern, Eindringen in die Mikroporen des Festkörpers und wieder Ablösen des gebildeten Produktes. Andererseits können durch Eliminierung der Gas-Fluid- und Fluid-Fluid-Grenzflächen in nah- und überkritischen Medien höhere Reaktionsraten erreicht werden.

Bei Reaktionen, an denen gasförmige Edukte beteiligt sind, verhilft der Einsatz des überkritischen Mediums dank fast unbegrenzter Mischbarkeit mit Gasen zum Erreichen hoher Gaskonzentrationen am Reaktionsort, was ebenso zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten führen kann.

2.2 Phasenverhalten von Zweikomponentensystemen

Der Ermittlung des Phasenverhaltens ternärer Stoffsysteme, wie sie in der vorliegenden Arbeit behandelt wurden, liegt oft die Kenntnis der binären Randsysteme zugrunde. Daher wird hier zunächst das Phasenverhalten binärer Mischungen diskutiert.

Die vollständige graphische Darstellung würde eine räumliche p,T,x -Fläche erfordern. Üblicherweise wird das Verhalten eines binären Systems jedoch mithilfe isothermer oder isobarer Schnitte durch eine solche Fläche, bzw. der konstanten Zusammensetzung entsprechenden Isoplethen dargestellt. Eine andere Möglichkeit bietet eine Darstellung in Form von p,T -Projektionen an, die auch in vorliegender Arbeit zur Erläuterung des Phasenverhaltens binärer Stoffsysteme übernommen wurde. Die in dieser Arbeit vorkommenden Typen von Phasengleichgewichten können mit der Klassifizierung von Scott und van Konynenburg [7] beschrieben werden, die für Stoffsysteme gilt, die nicht allzu große Unterschiede bezüglich der Masse und der Polarität der Komponenten aufweisen. Alle hier beschriebenen und in Abb. 2.2. dargestellten Typen lassen sich aus der van der Waals-Gleichung herleiten.

Die einfachste Art des Phasenverhaltens einer aus zwei Komponenten bestehenden Mischung ist der Typ I. Am Ende der beiden Dampfdruckkurven der reinen Stoffe sind die kritischen Punkte (KP) der Komponente durch die kritische Linie miteinander verbunden. Die kritische Linie ist also aus kritischen Punkten ($L = V$) verschieden zusammengesetzter Mischungen gebildet und kann ein Temperaturminimum oder -maximum aufweisen, das dem Auftreten positiver bzw. negativer Azeotropie entspricht. Bei diesem Typ des Phasenverhaltens stehen im gesamten zweiphasigen Gebiet nur Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Die Dampfdruckkurven und die kontinuierliche kritische Linie grenzen ein Zustandsgebiet ab, wo innerhalb eines bestimmten Zusammensetzungsbereichs ein Mischungszerfall in eine flüssige und eine gasförmige Phase auftritt (LV). Bei Drücken unterhalb und oberhalb dieses zweiphasigen Gebietes liegt das Gemisch bei jeder Zusammensetzung als eine einzelne Phase, Gas (V) oder Flüssigkeit (L), vor. Systeme, die das Verhalten nach Typ I aufweisen, bestehen aus Komponenten, deren kritische Daten ähnlich sind, wie Systeme von CO_2 mit Alkanen bis zu 6 C-Atomen in der Kette. Dabei weisen CO_2 + n-Alkan-Systeme, die positive Azeotrope bilden, wie binäre Mischungen von Ethan und Propan mit CO_2 , ein Minimum im Verlauf der kritischen Kurve auf. Gemische, die mit CO_2 keine Azeotrope bilden (n-Pentan und n-Hexan mit CO_2), weisen eine kritische Linie mit einem Maximum auf [8,9].

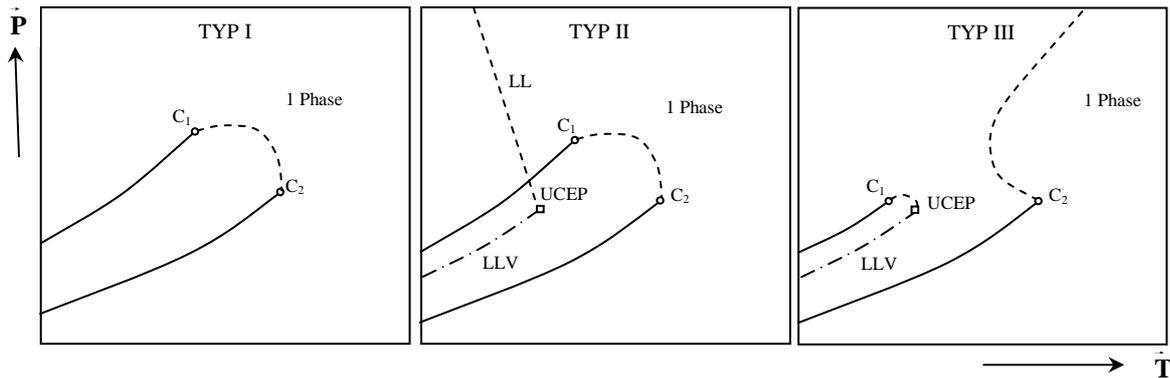


Abb. 2.2 Typen des Phasenverhaltens nach der Klassifikation von van Konynenburg und Scott

Mit zunehmendem Unterschied der Molekülgröße und -struktur zweier Komponenten treten bei niedrigeren Temperaturen Dreiphasengleichgewichte (L_1L_2V) auf. Dieses Phänomen ist charakteristisch für den Typ II, der ansonsten dem Typ I ähnelt. Dem Flüssig-flüssig-dampf-Gleichgewicht entspricht eine Dreiphasenlinie, oberhalb derer nur zweiphasige Gleichgewichte, flüssig-flüssig und flüssig-dampfartig, existieren und die mit einem oberen kritischen Endpunkt bei höheren Temperaturen endet. In diesem Punkt werden die beiden flüssigen Phasen kritisch in Gegenwart einer Gasphase, was durch die kritische Linie $L_1=L_2$, die an diesem Punkt beginnt, auf der Projektion gekennzeichnet ist. Diese Linie bildet eine Grenze des Existenzgebietes zweier Flüssigkeiten.

Wird die gegenseitige Mischbarkeit beider Systemkomponenten durch zunehmenden Größen- und Strukturunterschied weiter herabgesetzt, kann das System ein Verhalten aufweisen, das dem Typ III entspricht. Hier kommt es zu einer Verschiebung der kritischen Linie ($L_1=L_2$) des flüssig-flüssig-Gleichgewichts zu höheren Temperaturen und ihrem kontinuierlichen Übergang zu einer kritischen Linie ($L=V$), die einen der beiden Äste der kritischen ($L=V$)-linie repräsentiert. Dieser Ast beginnt am kritischen Punkt der schwerer flüchtigen Komponente und kann verschiedenen Verläufe annehmen [10]. Der andere Ast der ($L=V$) Linie beginnt am kritischen Punkt der leichter flüchtigen Komponente und endet am UCEP, wo die Gasphase und die flüssige Phase gleiche Zusammensetzungen besitzen. Bei tieferen Temperaturen kommt es zur Entmischung der beiden Flüssigkeiten, worauf die Dreiphasenlinie hinweist, die mit UCEP den Kulminationspunkt erreicht. Dieses Typverhalten weisen z.B. die Systeme ($\text{CO}_2 + \text{Wasser}$) und Systeme vom CO_2 mit länger-kettigen Kohlenwasserstoffen auf.

2.3 Komprimiertes CO₂ als Reaktionsmedium

Die moderaten kritischen Parameter des CO₂ sowie seine Zugänglichkeit und toxische Unbedenklichkeit sind die häufig genannten Gründe für die Wahl als Reaktionsmedium. Ausschlaggebend für seinen Einsatz ist vor allem aber die Natur der Ausgangsstoffe und Produkte, und in den meistens katalysierten Reaktionen auch des Katalysators, die die Löslichkeit im CO₂ bestimmen, sowie die kontrollierenden Faktoren der Reaktion.

Die Eignung des überkritischen CO₂, organische Lösungsmittel erfolgreich zu ersetzen, war Gegenstand zahlreicher Arbeiten, die auf die Ermittlung seines Potentials in der Herstellung einer Vielfalt kommerziell bedeutender Produkte abzielten. Das überkritische CO₂ fand Einsatz z.B. bei Synthesen von Polymeren [11,12,13] von Ameisensäure [14] und anderen Stoffen [15].

Experimente lassen vermuten, dass andere Reaktionen von industriellen Interesse in flüssigem bzw. überkritischem CO₂ erfolgreich durchgeführt werden können, wobei vergleichbare Reaktionsraten und Selektivitäten wie unter Einsatz konventioneller Lösungsmitteln erreicht werden können; nicht selten werden die letzteren sogar übertroffen [16,17]. Auf Grund der einfachen Steuerung des Lösevermögens des CO₂ liegt es nahe, von dieser Eigenschaft nicht nur in Reaktionen, sondern auch in der Trennungstufe eines gesamten Prozesses Gebrauch zu machen.

2.3.1 Löslichkeitseigenschaften des CO₂

Aus der flüssigkeitsähnlichen Dichte des hoch komprimierten CO₂ ergibt sich die Fähigkeit dieses Mediums, nicht nur flüssige Stoffe [18], sondern zum Teil auch schwerer flüchtige Metallkomplexe [19] aufzulösen. Zur Korrelierung des Löslichkeitsvermögens mit der Dichte wird oft der von Hildebrand für normale Lösungsmittel eingeführte und für überkritische Medien erweiterte Hildebrandsche Löslichkeitsparameter eingesetzt [20]. Die Korrelation der Löslichkeit mit der Dichte folgt indirekt aus der Hildebrandtheorie, die auf einem „inneren Druck“, der partiellen Ableitung der inneren Energie U nach dem Volumen bei konstanter Temperatur T beruht. Somit gibt der innere Druck die Empfindlichkeit der inneren Energie gegenüber der Volumenänderung an, die mit intermolekularer Kohäsion verbunden ist; d.h. hoher innerer Druck bedeutet starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen eines Stoffes.

Die Löslichkeit im überkritischen CO₂ kann mit der in gesättigten Kohlenwasserstoffen verglichen werden, worauf auch die Ähnlichkeit der Dielektrizitätskonstanten hinweist [21]. Andererseits zeigt eine bessere Solvatisierung polarer, sauerstoffangereicherter Moleküle im überkritischen CO₂ als im Hexan [22], dass dieser Vergleich nicht immer gerechtfertigt ist.

Kohlendioxid besitzt aufgrund seiner molekularen Symmetrie kein Dipolmoment. Mit dem niedrigen Wert der dielektrischen Konstante wird es daher als ein ziemlich schwaches Lösungsmittel für viele polare und höhermolekulare organische Stoffe dargestellt, besonders für länger-kettige Alkane, Wasser, Polymere und hydrophile Komponenten. Um die

Die Fähigkeit des CO_2 , durch sein Sauerstoffatom mit einem elektronenarmen, an einem α -Kohlenstoffatom oder dem C-Atom einer Carbonylgruppe angeschlossenen Wasserstoffatom schwache kooperative C-H...O Wasserstoffbrücken zu bilden, wurde bereits nachgewiesen [25, 30]. Diese Tendenz ist für die Solvatisierung von Aldehyden in CO_2 von Bedeutung [31].

In Gemischen mit CO_2 verursacht der Temperaturanstieg bei konstant gehaltenem Druck grundsätzlich eine Herabsetzung der Dichte und vermindert dadurch die Solvationsstärke des CO_2 [32]. Dieses Verhalten wird im so genannten retrograden Bereich beobachtet, welcher sich, abhängig von der betrachteten Temperatur, vom kritischen Druck des Lösungsmittels bis zum zweifachen des kritischen Druckwertes erstreckt. Unterhalb des retrograden Druckes ist die Dichte des Lösungsmittels und oberhalb davon die Flüchtigkeit des gelösten Stoffes der für die Löslichkeit entscheidende Faktor. Demnach lassen sich Komponenten von höherer Flüchtigkeit besser im CO_2 auflösen, als solche von gleichem Molekulargewicht, jedoch relativ niedriger Flüchtigkeit [33].

2.3.2 Oxidationsreaktionen im CO_2

Zahlreiche Reaktionen wurden bereits in nahe- bzw. überkritischen Fluiden studiert, um die möglichen Vorteile hinsichtlich verbessertem Stofftransport oder Wärmeabfuhr, bzw. erhöhter Produktausbeute zu untersuchen. Diese sind umfassenden Reviews zu entnehmen [5, 34, 35, 36, 37] und konzentrieren sich vorwiegend auf das Gebiet der heterogenen Katalyse. Aufgrund seiner Eigenschaften stellt überkritisches Kohlendioxid eine günstige Umgebung für bestimmte katalysierte Oxidationsreaktionen dar, insbesondere für partielle Oxidationen, welche streng von der Sauerstoffmenge abhängen [5]. Als besonderer Vorteil wird die Tatsache angesehen, dass CO_2 nicht weiter oxidiert werden kann.

In der Nähe seiner kritischen Temperatur weist die Wärmekapazität des CO_2 ein Maximum auf und ist damit ein ideales Absorptionsmedium für die Abführung der Reaktionswärme.

Ein ausschlaggebender Faktor beim Einsatz von überkritischem CO_2 als Reaktionsmedium ist seine Dichte, die niedriger ist als die von organischen Lösungsmitteln, und die besonders in der Nähe des kritischen Punktes sehr empfindlich gegenüber geringen Druck- und Temperaturänderungen ist. Durch Erhöhung des Systemdruckes bei unverändertem Reaktorvolumen ist es möglich, einen Konzentrationseffekt zu erreichen, der zu erhöhten Reaktionsraten pro Zeit- und Volumeneinheit führt [38].

Die Reaktionsrate der Oxidationsreaktionen in organischen Medien wird oft durch die Geschwindigkeit limitiert, mit der Sauerstoff an die aktive Katalysatorseite gelangt und ist meistens niedrig, bedingt sowohl durch geringe Löslichkeit von Sauerstoff in typischen organischen Substraten, als auch durch niedrige Stofftransportkoeffizienten. Die Anwesenheit des CO_2 kann in diesem Fall, trotz der gewöhnlich unerwünschten Verdünnung der Reaktionsmischung, die Reaktionsrate erhöhen. Dieser Effekt resultiert aus der Erhöhung des Stoffübertragungskoeffizienten von Sauerstoff im CO_2 , bedingt durch den Einfluss von

Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung in einer zweiphasigen Reaktionsmischung. Dies wird in verschiedenen Oxidationsreaktionen [39, 40, 41, 42, 43] bestätigt. Eine niedrige Dielektrizitätskonstante von CO_2 verursacht, dass sein Lösungsvermögen sich auf das Einlösen von Sauerstoff eindeutig besser auswirkt, als auf das vom Katalysator. Umgekehrt, wird der letztere eine optimale Löslichkeit in der polaren Umgebung eines organischen Lösungsmittels aufweisen, die Löslichkeit von CO_2 in der flüssigen Phase wird aber gering sein. Dieser Effekt gilt jedoch für homogene Katalysatoren und kommt nicht bei den meisten Oxidationen, bei denen heterogene Katalysatoren eingesetzt werden, zum Ausdruck.

Eine Alternative, die eine gute Löslichkeit der beiden Oxidationspartner bewerkstelligen lässt, stellt eine Flüssigphasenmischung von CO_2 und dem Lösungsmittel mit hoher Löslichkeit für den Sauerstoff dar, eine sog. expandierte Flüssigkeit [44, 45] welche auch erlaubt, unter mäßigen Drucken, kleiner als 10 MPa, zu arbeiten. Das Arbeiten in solchen Phasen erlaubt die Minimierung von Beschränkungen, die mit ausschließlichem Einsatz von CO_2 verbunden sind, wie z.B. in manchen Fällen niedrigere Reaktionsraten, unzureichende Löslichkeiten von vielen Übergangsmetallkatalysatoren in CO_2 (bei homogener Katalyse) und dadurch erzwungene hohe Betriebsdrücke, sowie die fehlende Möglichkeit, die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums durch die Änderung des Druckes signifikant zu beeinflussen [45]. Dabei wird die eingesetzte Menge des organischen Lösungsmittels deutlich reduziert und die gute Mischbarkeit mit Sauerstoff bleibt erhalten. Bei Prozessen, bei denen die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion limitiert ist, die den Zusammenstoß der Reaktanden bedingt, kann zusätzlich eine Erhöhung der Diffusivität der Reaktanden in der expandierten Flüssigkeit von ein- bis zwei Größenordnungen erzielt werden. Wenn das Phasenverhalten der Reaktion bei den herrschenden Bedingungen von Druck und Temperatur die Bildung einer produktreichen Phase begünstigt, ist auch hier die integrierte Abtrennung möglich.

Die Untersuchungen der homogenen Oxidation von Subramaniam [46] weisen darauf hin, dass die Anwendung entsprechender Mischungen von konventionellem Lösungsmittel und CO_2 zur Optimierung der Effizienz dieser Reaktionen führt.

Zu den industriell wichtigsten Oxidationsreaktionen, deren Durchführung in überkritischem CO_2 untersucht wurde, gehört die Oxidation von Cyclohexan zu einem Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemisch [43, 47] in der Adipinsäure-Synthese, wo u.a. hohe Selektivitäten erzielt werden konnten. Auch der positive Einfluss der Zugabe von CO_2 zum Lösungsmittel auf die Reaktionsrate im einphasigen Bereich konnte festgestellt werden [47]. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von CO_2 einen schnelleren Reaktionsverlauf fördert, auch wenn die Reaktion heterogen verläuft, sowohl ohne Katalysator [41], als auch mit seiner Anwesenheit [43], wobei die Produktentstehung im zweiphasigen Bereich schneller war als in der überkritischen Phase. Diese erhöhte Reaktionsrate im zweiphasigen Bereich im Vergleich zu den homogenen Reaktionsbedingungen wird der Erhöhung des Transportkoeffizienten in der flüssigen Phase nach der Zugabe von CO_2 zugeschrieben. Gleichzeitig ist der zum Übergang zum Einphasenbereich

benötigte Druck mit einer hohen Verdünnung der Reaktionsmischung mit CO₂ und damit niedrigeren Reaktionsraten und Umsätzen verbunden. Das partielle Ersetzen des Lösungsmittels durch CO₂ bei der Oxidation von Cyclohexan stellt daher eine eher wenig versprechende Alternative dar. Ein Vorschlag von Beckman bezieht sich auf andere, auf H₂O₂ als Oxidationsmittel basierten Routen zur Adipinsäure [48]. Das vorgeschlagene vollständige Ersetzen des organischen Lösungsmittels durch CO₂ könnte sich, wenn alle in dieser Route vorkommenden Zwischenprodukte im Gegensatz zu dem Hauptprodukt Adipinsäure in CO₂ löslich sind, hinsichtlich einer einfacheren Produktabscheidung bzw. Rückgewinnung des Katalysators, der vorher durch entsprechende Modifizierung der Liganden gut in CO₂ löslich ist, als vorteilhaft erweisen.

Auf dem Gebiet der Epoxidierungen in CO₂ könnten die Erkenntnisse von Beckman [49] hinsichtlich eines der möglichen Reaktionswege, der eine direkte Reaktion zum Percarbonat mit Teilnahme des CO₂ und des Wasserstoffperoxides enthält, eine bedeutende Neuerung darstellen. Wegen der Zweiphasigkeit der Reaktion bewirkt die Zugabe eines CO₂-philen oberflächenaktiven Stoffes eine dramatische Steigerung der Reaktionsrate, welche üblicherweise nur durch Einsatz eines entsprechenden Katalysators erzielt wird. Ein interessanter Aspekt dieses Verfahrens liegt in der Tatsache, dass hier außer katalytischen Mengen von Base lediglich Wasser, CO₂ und H₂O₂ als Reaktanden eingesetzt werden.

Andere Untersuchungen der Oxidation von Alkenen zu Epoxiden in CO₂ bedienen sich einer Vielfalt technischer Vorgehensweisen [50, 51, 52].

Die durch den Einsatz von CO₂ bei Oxidationsreaktionen ermittelten Vorteile beziehen sich jedoch nur auf die katalysierten Reaktionen. Zu den Aspekten, die nicht direkt mit der Katalysatorlöslichkeit in Verbindung stehen, gehört beispielsweise der Einsatz des CO₂ als druckübermittelndes Medium, der von Baiker et al. [53] in der katalysierten Oxidation von Propylen zu Propylenoxid untersucht wurde. Hierbei konnte in einem Mehrkomponentensystem eine mit der Reduzierung der Phasenzahl verbundene Transportverbesserung durch den CO₂-Einsatz erzielt werden.

2.3.3 Oxidative Synthese von Carbonsäuren

Kommerziell werden aliphatische Carbonsäuren auf vier verschiedenen Wegen hergestellt. Neben der Oxidation von Aldehyden gehören hierzu die Carboxylierung von Olefinen (Kochsynthese), die Oxidation von Paraffinen, sowie die sog. Alkalifusion.

Biochemische Prozesse zur Gewinnung von Carbonsäuren oder katalytische Oxidation von Alkoholen mit Luft haben sich als industrielle Herstellungsverfahren bis jetzt nicht etabliert.

Eine grundsätzliche Methode zur Erzeugung kurz- bis mittellangkettiger Carbonsäuren von C₄ bis C₁₃ besteht in der katalytischen Oxidation der entsprechenden Aldehyde in einer stark exothermen Reaktion:



Die Oxidation verläuft gewöhnlich in flüssiger Phase über Sauerstoff- oder Luftzufuhr in Anwesenheit von homogenen, auf Salzen von Kupfer, Eisen, Kobalt oder Mangan basierten Katalysatoren [54]. Eine Anwendung von heterogenen Katalysatoren könnte andererseits wegen der Einfachheit der Rückgewinnung der Metalle von Vorteil sein [55].

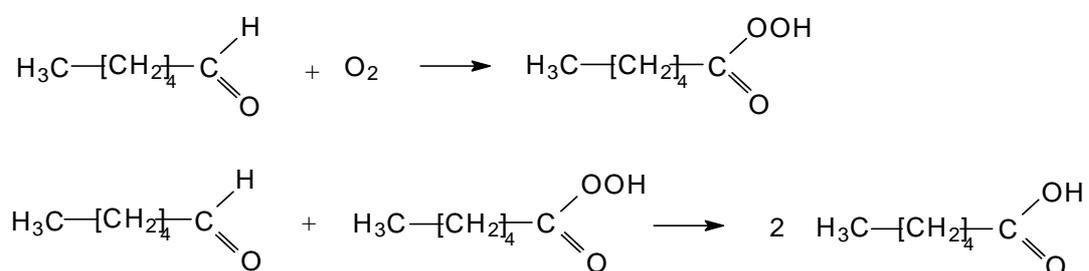
Die Reaktion kann auch ohne Katalysator verlaufen, wobei in diesem Fall eine vollständige Dispersion von Sauerstoff im flüssigen Medium besonders wichtig ist. Nebenreaktionen können durch leichte Temperaturerhöhung unterdrückt werden [4]. Bei zu hohen Temperaturen nimmt allerdings durch zunehmende Decarboxylierung die Selektivität durch den Abbau der Aldehyde wieder ab.

Die Durchführung der Reaktion in der Gasphase stellt aus industrieller Sicht wegen der Abwesenheit von Lösungsmittel und dadurch einfacherem Auffangen der Produkte eine attraktive Alternative dar, Beschränkungen wie hohe Siedepunkte und thermische Instabilität gelten hier jedoch oft als Ausschlusskriterium [55].

Allgemein kann man die Oxidation von Aldehyden in der flüssigen Phase als einen mehrstufigen Prozess aus konsekutiven und parallelen elementaren Schritten der Ketteninitiierung, Kettenwachstum, Verzweigung und Terminierung betrachten [56].

2.3.4 Oxidation von Hexanal in überkritischem CO₂

Basierend auf der in der Literatur beschriebenen Oxidation von Aldehyden in der flüssigen Phase, kann für die Hexanaloxidation ein zweistufiges Reaktionsschema erstellt werden [57], welches zwei aufeinander folgende Reaktionen erfasst: die freie radikalische Oxidation von Hexanal zur Peroxyhexansäure, sowie die Bayer-Villiger-Reaktion von Hexanal mit Peroxyhexansäure zu Hexansäure. Die freie radikalische Reaktion setzt sich zusammen aus der Initiierung, freiem Radikaltransfer, Propagierung und Terminierung. Hierbei können Seitenreaktionen auftreten. Vereinfacht kann die Oxidation von Hexanal zur Hexansäure folgendermaßen dargestellt werden:



Die Enthalpie der Oxidation, -294 kJ/mol [57] ist annähernd gleichmäßig auf diese zwei Reaktionsschritte verteilt.

Die Führung der Reaktion in dem industriell in der Regel im Semi-batch-Betrieb durchgeführten Prozess erfordert eine kontrollierte Luftzugabe, die einer Totaloxidation aufgrund der starken Wärmeentwicklung vorbeugt. Höhere Temperaturen können auch zu

erhöhten Decarboxylierungsraten führen, insbesondere wenn der Sauerstofftransport in die flüssige Phase zum kontrollierenden Faktor der Partialoxidation wird [57].

Im Hinblick auf die besonderen Eigenschaften des überkritischen CO₂, welche dieses Medium beim potentiellen Einsatz in einem integrierten Reaktions- und Abscheidungs-Prozess auszeichnen, wurde die Kinetik der Hexanaloxidation von Kruse et al. [57] bei Temperaturen von 110- 150 °C unter 25 MPa in einem Rohrreaktor untersucht. Dabei wurde der Einfluss verschiedener Variablen, wie die Mengenverhältnisse der Edukte, die Reaktionszeit, sowie der Verdünnungsgrad mit dem CO₂ auf den Umsatz und die Selektivität experimentell ermittelt und mittels eines kinetischen Modells beschrieben. Aufgrund der experimentellen Erkenntnisse wurde ein aus 28 Elementarreaktionen bestehender Oxidationsmechanismus vorgeschlagen, in dem auch das aus der Literatur bekannte und für Aldehydoxidation in der flüssigen Phase angenommene oben genannte Reaktionsschema enthalten ist.

Aus den experimentellen Daten und den Berechnungen von Kruse ist ersichtlich, dass für die Hexanaloxidation in scCO₂, ähnlich wie bei Flüssigphasenoxidation, niedrige Aktivierungsenergien notwendig sind, was auf eine diffusionskontrollierte Reaktion hinweist. Die hohen Diffusionskoeffizienten der überkritischen Fluide versprechen hierbei Vorteile für eine Führung der Reaktion in diesen Medien. Von den vielen Elementarreaktionen, mit deren Hilfe die Entstehung der verschiedenen Produkte erklärt wird, haben nur einige einen bedeutenden Einfluss auf die globale Reaktion. In dieser Hinsicht wurden das Ausmaß, in welchem die Elementarreaktion zum Umsatz beiträgt, sowie der Reaktionsrateneinfluss auf die globale Reaktionsrate für die einzelnen Reaktionen ermittelt. Die Reaktionen, die größere Beiträge zum globalen Umsatz aufweisen, wurden zu einer Oxidation freier Radikale zur Bildung von Peroxyhexansäure zusammengefasst, die über H₂O₂ als Zwischenprodukt verläuft. Die Reaktionen mit kleinerem Einfluss auf den globalen Umsatz wurden als eine Sequenz zweier Reaktionen identifiziert, deren erste Stufe ebenfalls die freie Radikaloxidation von Hexanal zur Peroxyhexansäure darstellt; die zweite Stufe wurde als konsekutive Baeyer-Villiger Reaktion beschrieben, welche auch der konventionellen Flüssigphasenoxidation zugeschrieben wird. Der dominierende Charakter des erstgenannten Reaktionsschemas mit H₂O₂ als Zwischenprodukt steigt für den gemessenen Temperaturbereich 110 – 150 °C mit steigender Temperatur und ist stärker ausgeprägt für Reaktionsgemische, die in hohem Grad mit CO₂ verdünnt sind [57].

Die höchsten Selektivitäten zur Hexansäure liegen bei über 0,9 und entsprechen der niedrigsten gemessenen Temperatur von 110 °C; die Menge an entstehenden Nebenprodukten wächst mit steigender Temperatur, wobei sich die Selektivitäten entsprechend vermindern.

2.3.5 Löslichkeitsverhalten in binären Vergleichssystemen (C6 + CO₂)

Das reaktive Stoffsystem zur oxidativen Synthese von Hexansäure aus Hexanal in fluidem CO₂ umfasst als Hauptkomponenten Kohlendioxid, Sauerstoff und Hexanal als Einsatzstoffmischung, sowie die im Verlauf der Reaktion entstehende Hexansäure als

Hauptprodukt. Peroxyhexansäure entsteht in kleinen Mengen als Zwischenprodukt, daneben werden einige Nebenprodukte in kleinen Mengen gebildet [57]. Die vorliegende Arbeit soll vor allem den Einfluss der Gaskomponente auf das Phasengleichgewicht untersuchen. Deren Anwesenheit führt zu einer Änderung des Löslichkeitsverhaltens der organischen Stoffe im Kohlendioxid. Hierzu existieren nur wenige veröffentlichte Arbeiten [58, 59, 60, 61]. Dieser Effekt sollte sich bei der Einsatzmischung mit hohen Gasgehalten am stärksten ausprägen. Daher wurde vor allem dieses Stoffsystem betrachtet. Um stationäre Gleichgewichte zu erhalten, wurde in den Phasengleichgewichtsmessungen anstelle des Sauerstoffs Stickstoff eingesetzt, von dem ein ähnliches Verhalten zu erwarten ist [39].

Ein weiteres Anliegen der Arbeit ist, die Möglichkeit eines integrierten Trennprozesses anhand der Phasengleichgewichte zu überprüfen. Da bei der Oxidation ein Molekül höherer Polarität als das Ausgangsmolekül entsteht, das in Kohlendioxid grundsätzlich schlechter löslich sein sollte, stellt sich die Frage, ob und unter welchen Bedingungen eine produktreiche Phase gebildet werden kann, die zur Abtrennung des Produktes aus der Reaktionsmischung genutzt werden kann.

Die für diese Arbeit in erster Linie interessierenden Aussagen über die Phasengleichgewichte von n-Aldehyden und Carbonsäuren sind in der Literatur nur zum Teil erhältlich. Es liegen lediglich Phasengleichgewichtsdaten für C₄- und C₁₀- Aldehyde mit CO₂ in einem schmalen Temperaturbereich von 15 bis 40 °C vor [62, 63]. Es existieren hingegen sowohl Phasengleichgewichts-, als auch Löslichkeitsdaten für verschiedene Carbonsäuren, darunter auch für Hexansäure. Dabei sind auch höhere Temperaturen und Druckbereiche erfasst, die für die in dieser Arbeit im Vordergrund stehende reaktive Abtrennung als Betriebsparameter in Frage kommen und sich bis 100 °C und 20 MPa erstrecken. Bei mangelnden Löslichkeitsdaten bedient man sich oft der Analogie zu anderen Stoffen, für die experimentelle Werte vorliegen. Die Löslichkeiten auch der C₆-Verbindungen von Alkanen und Alkoholen in überkritischem CO₂ werden in der Literatur beschrieben. Peters und de Swaan Arons haben für die Löslichkeit der n-Alkane in CO₂ ein Modell eingeführt, welches bei konstanten Werten des Druckes und der Temperatur eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Alkankonzentration von der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Molekülkette vorhersieht [64]. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde für n-Alkanole vorgeschlagen [65]. Die Vertreter beider Stoffklassen mit C₆-Kohlenstoffzahl können als Homomorphe des Hexanals und der Hexansäure betrachtet werden. Dabei lässt die Erhaltung der für n-Alkane gefundenen Abhängigkeit der Löslichkeit von der Kettenlänge in Stoffsystemen mit starken zwischenmolekularen Wechselwirkungen, welche die Gemische von Alkanolen mit CO₂ darstellen, die Annahme zu, dass bestimmte Analogien im Löslichkeitsverhalten zwischen Kohlenwasserstoffen und Aldehyden bzw. Carbonsäuren bestehen. Allerdings müssen bestimmte Eigenschaften, insbesondere Polarität der Alkohole, bzw. die starke Dimerisierung der niedermolekularen Carbonsäuren berücksichtigt werden.

Kohlenwasserstoffe und insbesondere n-Alkane gehören zu der am gründlichsten im Bezug auf Löslichkeit im überkritischen CO₂ untersuchten Stoffgruppen. Die entsprechenden

Phasendiagramme liefern eine Bestätigung des kontinuierlichen Übergangs der Phasengrenzlinien bzw. des Typs von Phasendiagramm mit wachsendem Molekulargewicht [66, 67].

Bei Versuchen, das Löslichkeitsverhalten des für diese Arbeit grundlegenden Systems CO_2 /Hexanal abzuschätzen, kann eine Analyse des entsprechenden Kohlenwasserstoffs mit gleicher Kohlenstoffkettenlänge als Anhaltspunkt dienen. Dabei können bestimmte Erkenntnisse bezüglich der Bindungsart, der Polarität, der Molmasse der im CO_2 gelösten Substanz, sowie die Kenntnis der Übergänge zwischen den einzelnen Phasentypen innerhalb einer Homologenreihe der Kohlenwasserstoffe, durchaus brauchbare Aussagen für das analoge Stoffsystem liefern, das eine Komponente beinhaltet, für die keine Löslichkeitsdaten vorliegen. Grundlegend für diese Arbeit ist die Frage, ob das n- C_6 -Aldehyd das Phasenverhalten des Typs I zeigt, welches für n-Hexan gefunden wurde. Für den nächsten Homologen in der Alkanreihe, das n-Heptan, ist das Auftreten einer flüssig-flüssig-Entmischung bei niedrigeren Temperaturen gemäß dem Typ II-Verhalten zu erwarten, das im Gegensatz zu Hexan stabil ist. Für Hexan tritt eine Mischungslücke bei 213,7 K, d.h. unter der Erstarrungskurve auf und ist durch das Erscheinen der festen Phase bedingt. Die stabile flüssig-flüssig-Entmischung für das System CO_2 + Heptan liegt hingegen 7 K über der normalen Löslichkeitskurve [68, 69].

Beim Vergleich der Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge, jedoch von verschiedenem Sättigungsgrad, kann auch die Art der Bindung zwischen C-Atomen herangezogen werden. Die Löslichkeit von Alkenen in der CO_2 -reichen Gasphase sollte nach Dandge [70] deutlich höher sein als die von Alkanen von gleicher Anzahl an C-Atomen und liegt in der höheren Flüchtigkeit der Alkene begründet. Der niedrige Wert des binären Wechselwirkungsparameters des Systems CO_2 /Hexen im Vergleich zu dem das entsprechende Alkan enthaltenden System wird teilweise dem Effekt der Kompensation von π -Elektronen der Doppelbindung durch das Quadrupolmoment des CO_2 -Moleküls zugeschrieben [71]. Für eine deutlich niedrigere Löslichkeit des Kohlenwasserstoffes mit dreifacher Bindung im Vergleich zu den analogen Spezies mit einfacher und doppelter Kohlenstoffbindung ist der hohe Siedepunkt verantwortlich [72]. Ein analoges Löslichkeitsverhalten der zu verschiedenen Stoffgruppen gehörenden C_6 -Kohlenwasserstoffe in CO_2 gilt für die binären Gemische von n-Hexan, Benzol und Cyclohexan [73].

Für Homomorphe, die ein Sauerstoffatom besitzen, besteht ein deutlicher Unterschied in Wechselwirkungen mit CO_2 im Vergleich zu solchen Molekülen, die kein Sauerstoffatom enthalten. Dies steht im Kontrast zu Stoffsystemen mit einem nichtreaktiven Gas, wie Argon oder Stickstoff anstelle von CO_2 , wo man ähnliche Wechselwirkungen ausschließlich physikalischer Natur zwischen dem Gas und der gelösten Substanz für die Homomorphe mit- und ohne Sauerstoffatom erwarten kann. Die Kreuzvirialkoeffizienten, die Wechselwirkungen zwischen Teilchen verschiedenen Typs beschreiben, haben für Gemische von CO_2 mit einer Komponente, die ein Sauerstoffatom beinhalten wie Alkohole oder Ether, stark negative Werte, die von chemischen Wechselwirkungen herrührende Beiträge widerspiegeln. Die

verhältnismäßig hohen Konzentrationen dieser Spezies in der Gasphase weisen auf eine Assoziation reversibler Natur mit den CO_2 -Molekülen in Form von bimolekularen Komplexen hin. Die Tatsache, dass Ether nicht die Fähigkeit besitzt, Wasserstoffbrücken oder Ester mit dem Säureanhydrid CO_2 zu bilden lässt schließen, dass der von Diethylether und CO_2 geformte Komplex einem charge-transfer-Typ entspricht, der über die Abgabe eines einzelnen Elektronenpaares des O-Atoms des Ethers an das antibindende Orbital des CO_2 mit diesem verbunden ist. Eine Verbindung ähnlichen Charakters wird als Ursache für die Entstehung des CO_2 -Alkohol-Komplexes vorgeschlagen, was durch die ähnlichen Werte der Dissoziationskonstanten von Alkohol und Ether bestätigt wird [74].

Beim Vergleich der kritischen Parameter der Systeme von Alkoholen in CO_2 mit denen von Alkanen wird der Einfluss der chemischen Natur der Stoffe sichtbar. So verursacht ein Anteil an n-Hexanol von 1mol% in CO_2 eine 2,7 %-ige Erhöhung der kritischen Temperatur und einen 14 %-igen Anstieg im kritischen Druck im Vergleich zu entsprechend 0,7 % und 3,4 % beim gleichen Anteil an n-Hexan. Dabei scheint die maximale Kettenlänge des Moleküls einen größeren Einfluss auf das Ausmaß dieser Erhöhung zu haben als das Molekulargewicht selbst - die primären Alkohole tragen zu einem größeren Teil dazu bei als die sekundären Verbindungen gleicher Molmasse [9].

Binäre Mischungen unverzweigter Alkohole bis n-Pentan mit CO_2 repräsentieren den Typ II gemäß der Klassifikation von van Konynenburg und Scott, mit n-Hexanol wird der Typ III initiiert. In Stoffsystemen mit Molekülen von 5 oder weniger C-Atomen tritt das LLV-Gleichgewicht bei Temperaturen weit unter dem kritischen Punkt des CO_2 auf. Die Temperatur des UCEP hängt stark von der Kettenlänge des Alkohols ab. In Systemen mit höherer Anzahl an C-Atomen erscheint der UCEP in der Nähe des kritischen Punktes des CO_2 , wohingegen seine Lage nur geringfügig durch die Kettenlänge beeinflusst wird [65].

Die flüssig-flüssig-Entmischung und die Lage der LLV-Linie für eine Serie von n-Alkanolen mit CO_2 in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Temperatur wurden von Lam untersucht [75].

Die einerseits für Alkane bekannte lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Löslichkeit von der Kettenlänge, die für Alkohole trotz ihrer Neigung zur Assoziation erhalten bleibt und das Auftreten der flüssig-flüssig-Entmischung andererseits erschweren einen direkten Vergleich des Löslichkeitsverhaltens dieser Stoffe mit mittelkettigen Aldehyden wie Hexanal. Die Tatsache, dass die ebenso als Homomorphe geltenden Carbonsäuren, trotz der Tendenz zur Dimerisierung mit CO_2 das einfache Phasenverhalten des Typs I aufweisen [76], spricht für die Wahrscheinlichkeit, dass Aldehyde, deren für eine Zuordnung zu einem Phasenverhaltenstyp verantwortlicher Unterschied zu CO_2 -Molekülen kleiner sein sollte als der der entsprechenden Carbonsäuren, auch lediglich eine VL-Entmischung bilden. Eine insbesondere bei kurzkettingen Carbonsäuren aufgrund der Polarität stark ausgeprägte Dimerisierung durch Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Carbonylgruppen kann zur Herabsetzung der Löslichkeit im CO_2 führen [77]. Es liegt nahe, dass bei gleichen

Temperaturen und Drücken die Löslichkeit eines Aldehydes in CO₂ größer sein wird als die der entsprechenden Carbonsäure.

2.4 Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen

Das Gleichgewicht zweier Phasen α und β , die zusammen ein abgeschlossenes System bilden, setzt das Maximum der Entropie voraus:

$$(dS)_{U,V,n} = dS^\alpha + dS^\beta \quad (2.1)$$

Die Nebenbedingung $U = U^\alpha + U^\beta = \text{const}$ der konstanten inneren Energie U des abgeschlossenen Systems fordert $dU^\alpha = -dU^\beta$. Aus den beiden anderen Bedingungen folgt: $dV^\alpha = -dV^\beta$ und $dn^\alpha = -dn^\beta$. Damit kann die Bedingung des Entropiemaximums formuliert werden:

$$(dS)_{U,V,n} = \left[\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right] dU^\alpha + \left[\frac{P^\alpha}{T^\alpha} - \frac{P^\beta}{T^\beta} \right] dV^\alpha - \left[\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right] dn^\alpha = 0 \quad (2.2)$$

Die Voraussetzung für das Verschwinden von dS ist die Nullsetzung der einzelnen Terme, welche bei beliebiger Anzahl der Phasen in folgender Form geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T^\gamma = \dots \\ p^\alpha &= p^\beta = p^\gamma = \dots \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \quad i = 1, 2, \dots, K \quad \text{mit } K: \text{Anzahl der Komponente} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Diese Bedingungen beschreiben entsprechend das thermische, mechanische und chemische Gleichgewicht. Die chemischen Potentiale können mit Hilfe der Fugazitäten ausgedrückt werden, was eine alternative Form für die Beschreibung des chemischen Gleichgewichts liefert:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{p^\circ} \quad (2.4)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.5)$$

Aus den beiden letzten Formeln der Bedingung für ein stoffliches Gleichgewicht resultieren zwei Methoden für die Berechnung von Phasengleichgewichten. Da Fugazitäten keine direkt messbaren Größen sind, müssen zum Erfassen des realen Verhaltens Fugazitäts- (ϕ) bzw. Aktivitätskoeffizienten (γ) eingeführt werden. Dampf / Flüssigkeitsgleichgewichte (VLE – vapor/liquid- equilibrium) lassen sich mit Hilfe der Zustandsgleichungen für beide Phasen (Methode der Zustandsgleichung) oder unter Anwendung von Fugazitätskoeffizienten für die Dampfphase sowie von Aktivitätskoeffizienten und Sättigungsdampfdrücken für die flüssige Phase (Methode der Aktivitätskoeffizienten), beschreiben.

2.5 Berechnung von Phasengleichgewichten mit einer Zustandsgleichung

Der auf der Zustandsgleichung basierenden Methode liegt eine mathematische Verknüpfung von Druck, Temperatur, Zusammensetzung und molarem Volumen des Systems zugrunde. Aus deren Zusammenhang können über die Fugazitätskoeffizienten die Fugazitäten bestimmt werden.

Aus der Definition des Fugazitätskoeffizienten:

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i p} \quad (2.6)$$

ergibt sich mit Gleichung (2.5):

$$x_i \varphi_i^l = y_i \varphi_i^v \quad (2.7)$$

Die Berechnung von Fugazitäten aus der Zustandsgleichung erfolgt auf demselben Weg für unterkritische und überkritische Komponenten:

$$\ln \varphi_i^\alpha = -\frac{1}{RT} \int_\infty^{V^\alpha} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{ij}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z^\alpha \quad (2.8)$$

wobei: $\alpha = V$ („vapor“) oder L („liquid“)

V - das Gesamtvolumen

n_i - Molenzahl der Komponente i

Thermische Zustandsgleichungen unterscheiden sich vor allem in den verschiedenen Termen zur Darstellung von Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den Molekülen. Durch bestehende Relationen lässt sich praktisch jede thermodynamische Eigenschaft, wie Fugazitätskoeffizient oder Enthalpie, mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnen.

Die einfachste Zustandsgleichung ist das ideale Gasgesetz:

$$p = \frac{RT}{V_m} \quad (2.9)$$

das voraussetzt, dass die Moleküle kein Eigenvolumen besitzen und dass keine Wechselwirkungen außer elastischen Stößen der Massenpunkte zwischen den Molekülen auftreten. Reale Systeme, in denen zwischenmolekulare Wechselwirkungen eine Rolle spielen, können mit einer Virialgleichung oder einer kubischen Zustandsgleichung mit entsprechenden Termen beschrieben werden.

Virialgleichungen nehmen eine Polynomform an:

$$p = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \frac{C(T)}{V_m^3} + \dots \right) \quad (2.10)$$

Die in der Virialgleichung auftretenden Virialkoeffizienten B , C , ..., sind von der Art des Gases abhängig und sind eine Funktion der Temperatur. Jeder der Virialparameter kann mit der Potenzialenergie verbunden werden, die wiederum von der Entfernung der Moleküle und der Art der Stöße abhängig ist.

Bei der Berechnung von Gleichgewichten in Hochdrucksystemen wird oft auf die kubischen Zustandsgleichungen zurückgegriffen, die auf der van-der-Waals-Gleichung beruhen. In einer kubischen Zustandsgleichung wird die Erniedrigung des Gesamtdruckes durch zwischenmolekulare Anziehungskräfte mit einem zusätzlichen Term repräsentiert, der dem Anziehungsparameter a proportional ist. Im Abstoßungsterm wird durch die Variable b der Teil des Volumens beschrieben, das aufgrund des Eigenvolumens der Moleküle von anderen Molekülen nicht mehr eingenommen werden kann. Berücksichtigung der beiden Parameter im Idealgasgesetz ergibt die van-der-Waals-Gleichung in der meist verwendeten Form:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.11)$$

Zu den wichtigsten der vielen Variationen dieser Gleichung gehört die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung [78]:

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} \quad (2.12)$$

Diese Gleichung kann als kubisches Polynom in V_m geschrieben werden. Durch das Anwenden quadratischer Mischungsregeln gibt die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung die Abweichung von der Idealität aufgrund der Kompressibilität wieder.

Eine andere Modifikation der van-der-Waals-Gleichung ist die von Peng und Robinson [79]:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.13)$$

Beide Gleichungen in ihrer originalen Form sind Standardgleichungen, seit deren Publizierung viele wichtige Modifikationen entstanden sind.

Die Berechnung der thermodynamischen Fluideigenschaften mithilfe einer kubischen Zustandsgleichung erfolgt auf der Annahme eines (gedachten) Einkomponentensystems. Wenn das Fluid ein Gemisch darstellt, müssen die Parameter a und b der imaginären Komponente aus den Parametern der reinen realen Komponenten mithilfe von Mischungsregeln berechnet werden. Die Mischungsregeln werden verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen in Mehrkomponentensystemen zu beschreiben. Diese zwischenmolekularen Kräfte kommen verstärkt zum Ausdruck, wenn die Unterschiede zwischen den Moleküleigenschaften, wie die Molekülgröße, Molekülmasse oder Polarität an Bedeutung gewinnen. Die quadratischen Mischungsregeln beinhalten einen Satz binärer Wechselwirkungsparameter k_{ij} und l_{ij} , die entsprechend im Anziehungsparameter a und Kovolumenparameter b , vorkommen:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.14)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (2.15)$$

Die binären Wechselwirkungsparameter fungieren als Korrekturfaktoren, die die Abweichung des Systems von der idealen Mischung beider Komponenten beschreiben. Ihre Bestimmung kann nur anhand experimenteller Daten erfolgen.

Die Parameter a und b sind mit den kritischen Parametern der reinen Stoffe verknüpft, die für die Peng-Robinson Gleichung folgende Form annehmen:

$$a = \frac{0,45724 R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2.16)$$

$$b = 0,0778 \frac{R T_c}{p_c} \quad (2.17)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Parameters a kann man in der α -Funktion schreiben:

$$a(T) = a \alpha(T) \quad (2.18)$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r)^{0.5} \right]^2 \quad (2.19)$$

$$m = 0,3746 + 1,5422\omega - 0,2699\omega^2 \quad (2.20)$$

In dieser Gleichung ist die dimensionslose Größe ω der azentrische Faktor, der als Maß für die Abweichung eines Moleküls von der Kugelform hinsichtlich seiner Polarität dient. Er weist bei einatomigen Gasen den Wert null auf und kann, je nach Komplexität und Polarität des Moleküls, Werte bis eins erreichen. Mit der Definition des azentrischen Faktors:

$$\omega = -\log \left(\frac{p_s}{p_c} \right)_{T_r=0.7} - 1 \quad (2.21)$$

bedarf man bei seiner Bestimmung der Kenntnis des Sättigungsdampfdruckes p_s einer Substanz bei der reduzierten Temperatur $T_r = 0,7$. Die letztgenannte Größe hängt mit der kritischen Temperatur der Substanz zusammen:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.22)$$

Mit einer Zustandsgleichung wird in Verbindung mit einer Mischungsregel ein Modell gebildet, welches zur Berechnung von Phasengleichgewichten herangezogen werden kann. Dieses Modell wird in der Flash-Rechnung angewendet, welche erlaubt, anhand der Bruttozusammensetzung des Gemisches die Zusammensetzungen der flüssigen und der Dampfphase zu bestimmen

II EXPERIMENTELLER TEIL

3 Messmethode

Die Messungen der Phasengleichgewichte in den binären und ternären Systemen (CO_2 + Hexanal) und (CO_2 + Hexanal + N_2) erfolgten analytisch mit einer online-gaschromatographischen Analyse. Im Gegensatz zu der synthetischen Methode, wo die Zusammensetzung des eingesetzten Gemisches bekannt ist und welche bei gegebener Temperatur in der Ermittlung der Druckwerte besteht, bei denen eine homogene Mischung in zwei Phasen zerfällt, impliziert die analytische Methode die Ermittlung der Zusammensetzungen aller im Gleichgewicht koexistierender Phasen, die bei variierendem Druck oder Temperatur erhalten werden. Dies kann entweder durch Entnahme von Proben aus jeder Phase und anschließender physikalisch-chemischen Analyse außerhalb der Gleichgewichtszelle erfolgen, oder mithilfe von spektroskopischen Methoden innerhalb der Gleichgewichtszelle [80]. Hier wurde das zuerst genannte Verfahren angewendet. Eventuelle Störungen des Gleichgewichtszustandes während der Probenahme konnten dabei durch die Geringhaltung der Probevolumina gegenüber dem Zellenvolumen vermieden werden.

Die analytische Methode ist zuverlässiger als die synthetische Methode, in der durch Variierung des Druckes oder der Temperatur ein Übergang des Gemisches bekannter Zusammensetzung vom homogenen in den heterogenen Zustand erreicht wird, der die Lage der Phasengrenzlinie bestimmt. Die letztgenannte Methode wird angewendet, wenn die analytische Ermittlung des Phasengleichgewichtes nicht möglich bzw. erschwert ist, z.B. wenn aufgrund ähnlicher Dichte die Auftrennung der Phasen in der Nähe des kritischen Punktes nicht vollständig gelingt [80].

4 Materialien

Bei allen Messungen wurde Hexanal mit einer zertifizierten Reinheit von 99,7 % von MERCK verwendet.

Bei den Messungen im System (CO₂ + Hexanal) wurde Kohlendioxid von Messer Griesheim (Reinheit 4,5, d.h. 99,996 % CO₂) verwendet.

Bei den ternären Messungen wurden Gasmischungen Kohlendioxid 4.5 /Stickstoff 5.0 (Air Liquide) folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- 25 Vol% CO₂ / 75 Vol% N₂
- 75 Vol% CO₂ / 25 Vol% N₂
- 50 Vol% CO₂ / 50 Vol% N₂

Bei der gaschromatographischen Analyse wurden Helium 6.0 als Trägergas, synthetische Luft (80 % N₂, 20 % O₂), sowie Wasserstoff 6.0 von Messer Griesheim eingesetzt.

Die Analyse erfolgte mit den Gaschromatographen Hewlett Packard 5980 A und 6980, die mit Wärmeleitfähigkeit- und Flammenionisationsdetektoren (WLD bzw. FID) ausgestattet waren.

Bei dem System (CO₂ + Hexanal) wurde eine Kapillarsäule von J&W Scientific mit einer 1 µm dicken Polyethylenglykolfilmbeschichtung (DB-WAX), einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0,53 mm eingesetzt.

Die Messungen im ternären Stoffsystem (CO₂ + Hexanal + N₂) erfordern einer Auftrennung der beiden Gase, was durch den Einsatz einer RT-QPLOT™ Kapillarsäule aus Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer von RESTEK möglich war.

5 Messapparatur

Für die Messungen der binären Phasengleichgewichte steht eine Autoklavenapparatur mit Sichtfenstern und einem Druckkompensationssystem (Sitec 740.2072-1) und für die späteren Messungen des Dreikomponentensystems zusätzlich eine SITEC- Sichtzelle zur Verfügung, wobei die letztere ausschließlich zur Messung von ternären Systemen verwendet wurde. Bei beiden Apparaturen werden die Proben aus den Autoklaven bzw. der Sichtzelle über Autosampler durch eine beheizte Leitung (RESTEK, Silcosteel[®], 1/16"× 0,030") zur gaschromatographischen Analyse gefördert. Die Messdaten, wie Druck und Temperatur innerhalb der Autoklaven, die Temperatur der Probennehmer, die Leitungstemperatur, sowie die Temperatur des CO₂-Kompressorkopfes wurden von einem Datenlogger (HP 34970A) aufgenommen und konnten an dem Monitor abgelesen werden.

Im Folgenden werden der Aufbau, die Arbeitsweise beider Anlagen sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung von Gleichgewichtsmessungen erläutert.

5.1 Autoklavenapparatur

Die Messanordnung zur Ermittlung der binären Phasengleichgewichte setzt sich aus zwei Hochdruckautoklaven mit einem Volumen von jeweils 87 ml, dem Probenahmesystem und einem analytischen Teil (Gaschromatograph) zusammen. Die Autoklaven sind mit einem magnetischen Schwenkmechanismus zur schnelleren Erreichung des Phasengleichgewichtes ausgestattet.

Die Autoklaven sind aus rostfreiem Stahl angefertigt und für Betriebstemperaturen bis 600°C und Betriebsdrücke bis 100 MPa zugelassen. Sie bestehen jeweils aus einem 250-mm langen, unten verschlossenen Rohr von einem Innendurchmesser von 20 mm. Die Zellkörper werden mit Hilfe von jeweils vier 250 W – Heizpatronen durch eine Heizregelung KS20 der Firma PMA auf die entsprechende Temperatur gebracht und mit einem Isoliermantel zur Minderung von Wärmeverlusten versehen. Die Temperaturen in den oberen Teilen der Autoklaven, in den Zuleitungen sowie im Kopf des CO₂-Kompressors wurden separat mittels Heizreglern der Firma Isopad GmbH geregelt. Die Temperatur der Zellen wurde mit Thermoelementen (Ni-CrNi) mit einer Genauigkeit von 0.1 K gemessen. Zur Druckmessung innerhalb der Zellen dienten kalibrierte Druckaufnehmer von WIKA (Typ 891.23.510).

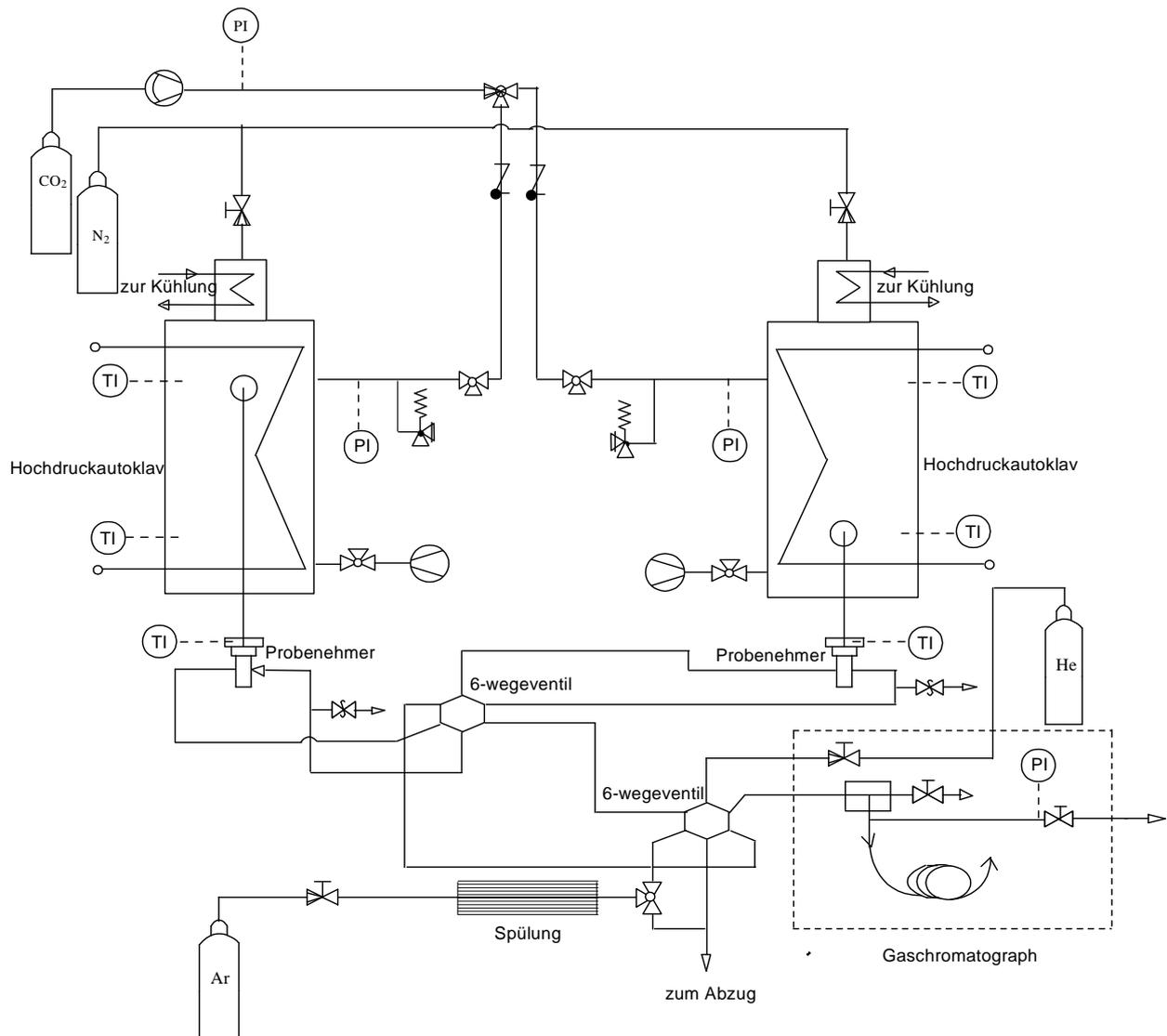


Abb. 5.1 Messanordnung zur experimentellen Ermittlung der binären Phasengleichgewichte

Der Ausgleichkolben im Oberteil der Autoklaven ermöglicht das Erhalten eines konstanten Druckes innerhalb der Autoklaven, wobei bis zu 12 ml Volumen verdrängt werden kann. Als Druckmedium fungiert Stickstoff aus einer Druckgasflasche. Die Ausgleichkolben erfordern bei höheren Betriebstemperaturen eine Kühlung, was durch einen Thermostaten (Haake) sichergestellt werden kann. Als Überdruckschutzmaßnahme in der Probenahmeleitung wurden Sicherheitsventile (0,7 MPa) montiert, die einem Beschädigen und Fluten der gaschromatographischen Säule mit dem Autoklaveninhalt vorbeugen.

Beide Autoklaven sind mit einem Saphirsichtfenster versehen, das auf jeweils unterschiedlicher Höhe der Druckzelle angebracht ist. Das sich im unteren Teil des einen Autoklaven befindende Fenster ermöglicht die Beobachtung der Phasengrenze nach der Eindosierung von Hexanal. Dadurch wurde gesichert, dass der Ausgang der Kapillare des Probenehmers des entsprechenden Autoklavs sich stets in der Flüssigphase befand. Durch das

Einstellen gleicher Drücken und Temperaturen in beiden Autoklaven konnte die Entnahme der Probe aus der Gasphase des anderen Autoklavs bei gleichen Bedingungen vorgenommen werden, wobei der Ausgang der Kapillare zur Probenahme durch das im oberen Teil des Autoklavs angebrachte Saphirfenster beobachten werden konnte. Der Aufbau der Autoklavenanlage ermöglichte auf diese Weise Gleichgewichtsmessungen nur bei getrennten Systemen, bei denen die beprobten Phasen nicht direkt miteinander im Gleichgewicht standen; daher war eine Sicherstellung gleicher Druck- und Temperaturbedingungen in beiden Autoklaven für Ermittlung der Phasengleichgewichte von essentieller Bedeutung.

5.2 Sichtzellenapparatur

Für die Phasengleichgewichtsmessungen des Systems ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) steht eine mit zwei Probennehmern ausgestattete Sichtzelle mit variablem Volumen vom Sitec (29,5 ml) zur Verfügung. Die Messanordnung der Sichtzellenapparatur ist analog zu der der Autoklavenapparatur. Ein wesentlicher Unterschied der Sichtzelle besteht in der Möglichkeit, simultane Phasengleichgewichtsmessungen durchzuführen, in denen die untersuchten Phasenzusammensetzungen von Phasen eines und desselben Systems stammen. Dadurch können Unterschiede in den Druckwerten für die Messwerte aus der flüssigen und der gasförmigen Phase ausgeschlossen werden. Dies wird durch das Anbringen von zwei Probennehmern an der Zelle zur Entnahme von Proben aus der unteren flüssigen Phase und der oberen gasförmigen Phase ermöglicht. Die Umschaltung zwischen den beiden Probennehmern geschieht mit Hilfe eines 6-Wegeventils (Swagelok). Ein weiterer Vorteil der optischen Zelle liegt in der Möglichkeit der Beobachtung des Zelleninhaltes, womit die eventuelle Bildung weiterer Phasen beobachtet werden kann.

Die Zelle ist aus dem rostfreien Stahl 1.4571 und 1.4542 angefertigt und ist mit einem großen Saphirfenster ausgestattet. Die maximalen Betriebsdrücke liegen bei 100 MPa, die maximalen Betriebstemperaturen bei 700 °C. Ähnlich wie die zur Untersuchung des binären Systems angewendeten Autoklaven, ist die Zelle mit Heizpatronen beheizt und mit einem Ausgleichskolben zur Druckhaltung während der Probenahme ausgestattet. Die technische Zeichnung der Sichtzelle befindet sich im Anhang.

5.3 Probenahmesystem

Sowohl in der Autoklaven- als auch in der Sichtzellenapparatur erfolgt die Probenahme aus der flüssigen und der Dampfphase durch den pneumatischen Probennehmer (Sampler) der Firma ROLSITM (Abb. 5.2, 5.3) Da die entnommenen Proben im μl –Bereich liegen, werden durch diesen Vorgang praktisch keine Druckverluste verursacht. Der Probennehmer besteht aus einem Kapillarrohr, das auf einer Seite in der unter Druck befindlichen Gleichgewichtszelle

und auf der anderen in einer vom Trägergas des chromatographischen Kreislaufes (I1, I2, O) durchflossenen Kammer mündet.

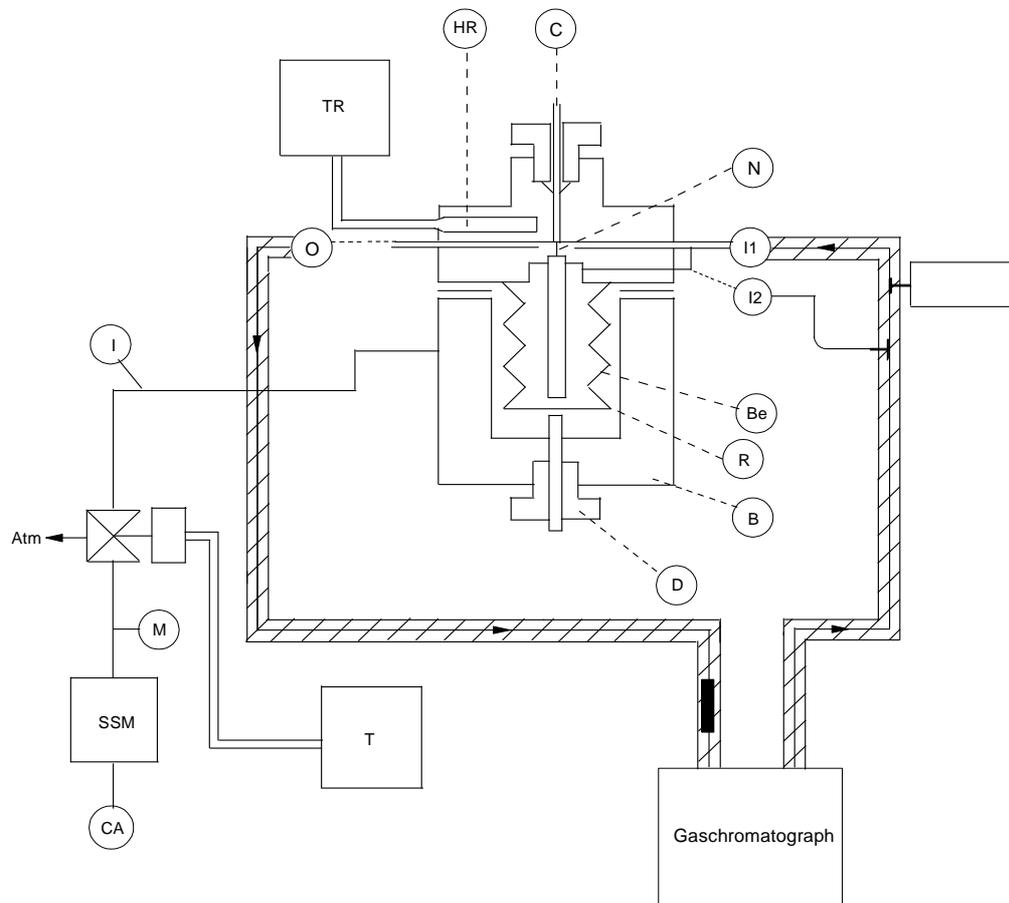


Abb. 5.2 Schematische Darstellung des Probenehmerkreislaufes

Das Trägergas fließt ununterbrochen durch den Sampler. Mit Hilfe einer Mikrometerschraube (D) wird mechanische Spannung erzeugt und damit ein gewisser Druck auf den Metallbalg ausgeübt, der die Öffnung der Probenahme kapillare mit einem konischen Stift, an dem eine Titannadel (N) befestigt ist, fast vollständig abdichtet. Eine vollständige Abdichtung des Kapillarausgangs wird durch das Beaufschlagen des Metallbalges (Be) mittels der über den Presslufteinlass (I) zugeführten Pressluft (CA) erreicht. Die Pressluft wird während der Probeentnahme weggenommen, so dass das Kapillarrohr durch den auf dem Federbalg befindlichen Nadelstift nicht vollständig abgedichtet ist (Abb. 5.3). Dieses kleine Leck ist hier erforderlich, um durch die Nadelbewegung die Öffnung der Kapillare zu ermöglichen und dadurch eine Probe in das fließende Trägergas abzugeben. Sowohl die mit Hilfe der Zeitschaltuhr (T) einstellbare Öffnungszeit, als auch der auf dem Manometer (SSM) angezeigte Vordruck (Pressluftdruck) werden auf einer Monitorbox eingestellt.

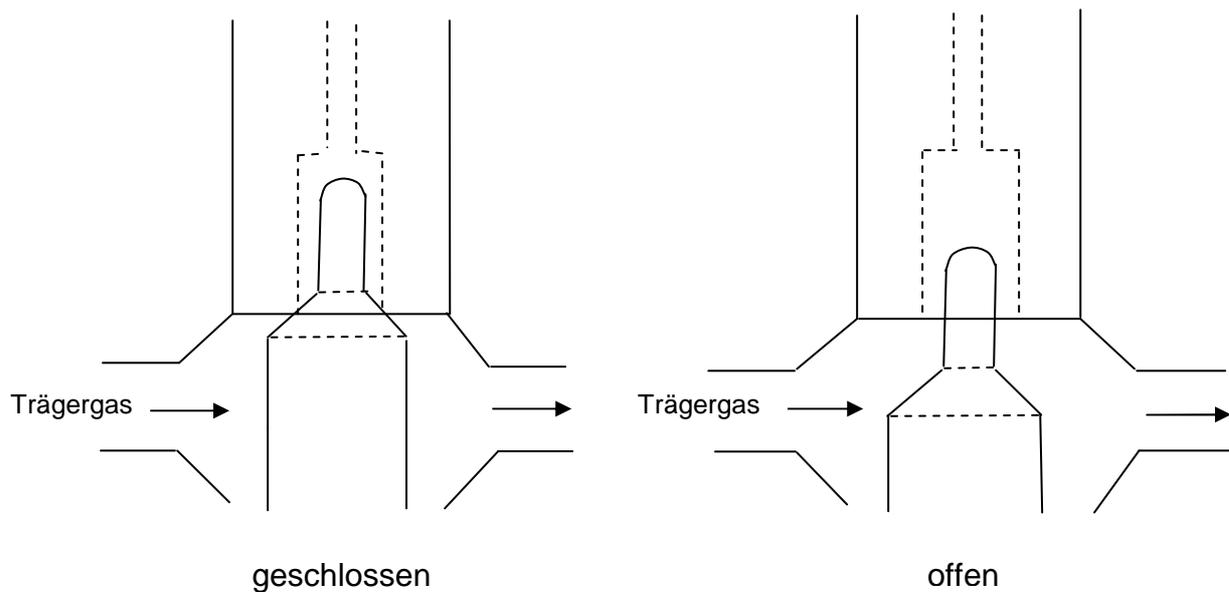


Abb. 5.3 Positionen des Nadelstiftes bei Normalzustand (geschlossen) und während der Probenahme (offen)

Die Öffnungszeit des Probenehmers beträgt in der Regel von 0,2 bis 0,5 sec und ist durch den Systemdruck bestimmt. Auch der Vordruck wird unter Berücksichtigung des aktuellen Drucks im System eingestellt und beträgt von 0,25 MPa (bei einem Systemdruck von 3,0 MPa) bis 0,5 MPa (Systemdruck: 12 – 15 MPa). Beide Größen bestimmen das Volumen der entnommenen Probe, was sich in den analysierten Peakflächen der Probenkomponente bemerkbar macht. Ein zu niedrig eingestellter Vordruck kann verursachen, dass die Öffnung der Kapillare nach Entnahme der Probe nicht vollständig von dem Nadelstift abgedichtet wird. Dies führt zu kontinuierlicher Ablassung des Autoklaveninhaltes und zum Ansprechen des Sicherheitsventils beim Überschreiten des Druckwertes von 0,7 MPa in der Leitung. Andererseits führt ein zu hoher Vordruck zur Minderung der Elastizität des Metallbalgtes, was nach mehrfachen Probenahmen eine Einstellung der Mikrometerschraube unmöglich macht, was dann in der Regel wiederum eine extreme Positionierung des Nadelstiftes zur Folge hat. Dies äußert sich in der Größe des auf diese Weise eingestellten Trägergasflusses, der die Probe zum GC transportiert: schon bei geringem Aufdrehen der Schraube wird der Fluss zu groß, was auch eine Flutung der GC-Säule mit dem Inhalt des Autoklaven, der jetzt dem Trägergasfluss kontinuierlich zuläuft ist, auslöst.

Um das Auskondensieren der dampfförmigen Probe nach der Entnahme zu verhindern, bzw. das Verdampfen der Probe aus der flüssigen Phase vor der gaschromatographischen Analyse zu erreichen wird der Sampler und die Verbindungskapillare mittels einer Widerstandsheizung auf 150 °C beheizt und mittels einer Temperaturregelung (TR) kontrolliert.

Die Probenahmekapillaren hatten bei den Samplern der Autoklavenapparatur verschiedene Längen, da die Gleichgewichtsmessungen in separaten Messzellen stattfanden, von denen in

jedem nur aus einer Phase die Probe gezogen wurde. Das Ende jeder Probenahmekapillare war im Saphirfenster sichtbar, um die Entnahme der Probe aus der entsprechenden Phase sicher zu stellen. Bei identischen Druck- und Temperaturbedingungen sowie eindosierter Hexanmenge und damit den gleichen Gleichgewichtszuständen, sorgte auf diese Weise die kürzere Kapillare in einem der Autoklaven für die Entnahme der Probe aus der sich im unteren Teil befindenden flüssigen Phase, während im anderen aus der oberen dampfförmigen Phase durch eine entsprechend lange Kapillare entnommen wurde. Im Gegensatz dazu waren in der Sichtzellenapparatur die Kapillaren der beiden Probennehmer von gleicher Länge. Ihre Anbringung im oberen und dem unteren Teil der Zelle sicherte die Entnahme der Probe aus der koexistierenden Phase.

6 Versuchsdurchführung

6.1 Versuchsdurchführung bei binärem Stoffsystem

Vor jeder Neubeladung der Autoklaven werden beide Zellen mit CO₂ gespült und anschließend mit einer Vakuumpumpe einige Stunden lang evakuiert. Nach der Evakuierung werden die Autoklaven mit CO₂ befüllt und der Inhalt gaschromatographisch analysiert um die Anwesenheit eventueller Verunreinigungen auszuschließen.

Als erstes wird Hexanal in die Zelle eingefüllt. Zu diesem Zweck wird eine 50 ml-Spritze (Hamilton) mit vorher destilliertem Hexanal aus einem Schlenk-Gefäß unter Argonatmosphäre befüllt und die abnehmbare Nadel durch eine 3 cm-lange Kapillare ersetzt, die an einem Ende durch eine entsprechende Verschraubung an die Spritze adaptiert und am anderen mit einer Sitec-Verschraubung versehen ist. Durch Anschließen an ein 3-Wegeventil im unteren Teil des Autoklaven erfolgte bei geöffnetem Ventil die Eindosierung des flüssigen Hexanals direkt in die Messzelle. Das Totvolumen der Verschraubung am Autoklaven wurde im Weiteren nicht berücksichtigt, da die genaue Menge des Hexanals auf die Einstellung des Gleichgewichts im binären System keinen Einfluss hat, solange die gegenseitige Sättigung zwischen CO₂- und hexanalreichen Phasen (Phasengleichgewicht) sicher gestellt werden konnte.

Flüssiges CO₂ wird mit Hilfe eines Membranhochdruckkompressors von Sitec (Sitec, Typ 750.2102, maximaler Druck 100 MPa) in die Autoklaven, in denen das zuvor eindosierte Hexanal vorlag, eingepresst.

Das Befüllen der Autoklaven mit den Komponenten erfolgte bei ca. 50 °C. Die Autoklaven wurden bei den Messungen der 80 und der 110 °C-Isothermen durch Betätigung des Heizreglers auf die erforderliche Temperatur gebracht. In der Regel war die Einstellung eines geringfügig höheren Druckes als der beabsichtigte Endwert erforderlich, da aufgrund des Einlösens des CO₂ im Hexanal während der ersten paar Stunden nach dem Befüllen ein Druckabfall von 0,3-0,8 MPa beobachtet wurde.

6.2 Versuchsdurchführung bei ternärem Stoffsystem

Im Gegensatz zu binären Stoffsystemen ist ein Gleichgewicht zwischen den Phasen im Dreikomponenten-System alleine durch die Angabe von Druck, Temperatur und Volumen nicht vollständig definiert. Die Zusammensetzung der im Gleichgewicht verbleibenden Phasen ist in diesem Fall noch von der Zusammensetzung der Einsatzmischung abhängig. Daher erfordert die Ermittlung des Phasenverhaltens im ternären Stoffsystem bei gegebenem Druck, Temperatur, sowie bei festgelegtem Systemvolumen den Einsatz verschiedener Mischungen, deren Verteilung zwischen die flüssige und die dampfförmige Phase auf

unterschiedliche Weise erfolgt. Aus diesem Grund wurden bei Ermittlung der Phasengrenzlinien des Dreikomponentensystems, bei konstant gehaltenem Druck und Temperatur, verschiedene Mengenverhältnisse der Komponenten untersucht. Dies wurde vorwiegend durch den Einsatz kommerzieller N_2/CO_2 -Mischungen mit unterschiedlichen Volumenanteilen beider Gase realisiert. Die gasförmigen Komponenten CO_2 und N_2 werden, anders als beim Befüllen der Autoklaven bei binären Phasengleichgewichten, noch vor dem Hexanal mittels einer Spritzenpumpe (ISCO 100D) aus einer 2 L Steigrohrflasche in die Zelle gefördert. Die anschließende Eindosierung des Hexanals erfolgte mittels einer weiteren Spritzenpumpe (ISCO, 100DX) über das im unteren Teil der Sichtzellenanlage angeschlossene Feindosierventil.

7 Gaschromatographische Analyse

Die Online-Analyse der Proben aus den Gas- und Flüssigphasen erfolgte mit dem gaschromatographischen Analysensystem ChemStation von Agilent, das zur Steuerung und Datenerfassung auf den Gaschromatographen HP5890 bzw. HP6890 angewendet wurde. Im Bereich *Method and Run Control* können verschiedene Parameter abgeändert und neue Methoden erstellt werden. Die Auswertung wird im Bereich *Data Analysis* vorgenommen. Die Berechnung der Peakflächen erfolgt mit Hilfe eines Integrationsalgorithmus, welcher nach der Identifizierung eines Peaks eine dazugehörige Basislinie bestimmt, was im Falle von zu kleinen oder zu grossen und nicht erfassten bzw. aufgespalteten Peaks auch manuell erfolgen kann. Zur Analyse des Stoffsystems (CO₂ + Hexanal) wurde eine entsprechende Methode erstellt, deren Profile im Folgenden aufgelistet sind:

- Anfangstemperatur: 90 °C
- Aufheizrate: 15 °C / min
- Endtemperatur: 140 °C
- Haltezeit der Endtemperatur: 0 min
- Inlettemperatur: 250 °C
- Trägergasvolumenstrom in der Säule: 8,8 ml / min

Für die Analyse des ternären Stoffsystems (CO₂ + Hexanal + N₂) für den HP6890-Gaschromatograph wurde die wie folgt charakterisierte Methode erstellt:

- Anfangstemperatur I: 30 °C
- Haltezeit I: 10 min
- Anfangstemperatur II: 30 °C
- Aufheizrate II: 30 °C/min
- Endtemperatur II: 140 °C
- Haltezeit der Endtemperatur II: 15 min
- Inlettemperatur: 250 °C
- Volumenstrom des Trägergases in der Säule: 6,5 ml / min

Eine lange Haltezeit bei niedriger Temperatur von 30 °C bei der chromatographischen Analyse des Systems mit Stickstoff war hier erforderlich, um eine ausreichende Auflösung der Peaks der beiden Gase CO₂ und N₂ zu erreichen. Andererseits konnte ein zu langes Halten der niedrigen Temperatur von 30 bis 40 °C zum Verschwinden des Hexanalpeaks führen. Daher sollte nach Erreichen der Retentionszeiten beider gasförmiger Komponenten die Ofentemperatur des Gaschromatographen möglichst schnell auf hohe Werte gebracht werden.

8 Versuchsauswertung

Die experimentellen Untersuchungen im Zweistoffsystem (CO_2 + Hexanal) sollen den isothermen Zusammenhang zwischen dem Druck und der Zusammensetzung der im Gleichgewicht verbleibenden Phasen bei ausgewählten Temperaturen wiedergeben. Im ternären Stoffsystem (CO_2 + Hexanal + N_2) soll die isotherme und isobare Abhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung von den eingesetzten Molverhältnissen der Komponenten ermittelt werden. Die Untersuchungen sollen hierbei für Druck- und Temperaturwerte erfolgen, die als Prozessbedingungen der Hexanaloxidation in überkritischem CO_2 in Erwägung gezogen werden. Die durch die Messungen abgedeckten Druckbereiche liegen für das System (CO_2 + Hexanal) bei 2,5 - 16,2 MPa für 50, 80 und 110 °C. Das System (CO_2 + Hexanal + N_2) wurde bei Temperaturen von 50 und 80 °C und unter Drücken von 4 bzw. 5 bis 25 MPa untersucht.

Es wird von der Tatsache ausgegangen, dass das zuvor untersuchte binäre Gemisch als Randsystem des Reaktionsgemisches angesehen werden kann, und der für dieses System ermittelte Verlauf der Phasengrenzlinien den Phasengrenzlinien des ternären Systems bei verschwindender Menge der dritten Komponente (Stickstoff) entspricht.

Mit der Ersetzung des als Oxidationsmittel bei der Hexanaloxidation fungierenden Sauerstoffs durch Stickstoff wurden die homogenen und heterogenen Bereiche der Reaktionsmischung ermittelt, wobei gleichzeitig die tatsächliche Oxidationsreaktion unterdrückt werden konnte.

8.1 Bestimmung der Phasenzusammensetzung

Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde durch regelmäßige Probenahme beobachtet und erfolgte meistens innerhalb von 8-12 Stunden nach der Beladung der Autoklaven bzw. nach Änderung der Gleichgewichtsbedingungen (Druck- oder Temperaturänderung). Es konnte keine Verkürzung der zur Einstellung des Gleichgewichtes notwendigen Zeit durch das Schwenken der Autoklaven festgestellt werden. Der Zustand des Gleichgewichts im System wurde als der Zustand definiert, in dem Druck und Temperatur, sowie die Flächenverhältnisse der Komponentenpeaks in den chromatographischen Spektren konstante Werte angenommen haben. In der Regel betrug der Temperaturabfall nach der Druckänderung durch das Einpressen des CO_2 , bzw. nach der Neubeladung der Zelle nur einige Grad Celsius und erreichte nach 1-2 Stunden stabile Werte. Im Gegensatz dazu dauert die Stabilisierung des Druckes mehrere Stunden, wobei ein anfänglicher Anstieg in einen kontinuierlichen Abfall überging, der von der Auflösung des Gases in der Flüssigkeit herrührt. Besonders große Unterschiede zwischen dem Anfangs- und Enddruck wurden demzufolge unter Bedingungen beobachtet, die weit von den kritischen Parametern des Gemisches entfernt sind, d.h. bei niedrigeren Druck- und Temperaturwerten, wo der Dichteunterschied der Komponenten groß

ist. Im Folgenden werden die Änderungen des Peakflächenverhältnisses der Komponenten, das direkt dem Molenbruch proportional ist, der Temperatur und des Druckes während der Gleichgewichtseinstellung im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) beispielhaft dargestellt.

Bezogen auf das dargestellte Beispiel des Peakflächenverhältnis-, Temperatur- und Druckverlaufes bei 110 °C und $10,6\text{ MPa}$, wurde der Gleichgewichtszustand im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) nach 10 Stunden erreicht. Aus den nach dieser Zeit erhaltenen Werten wird, wie im folgenden beschrieben, ein Mittelwert gebildet und zur Erstellung des Phasengleichgewichtsdiagramms in p,x- Darstellung herangezogen.

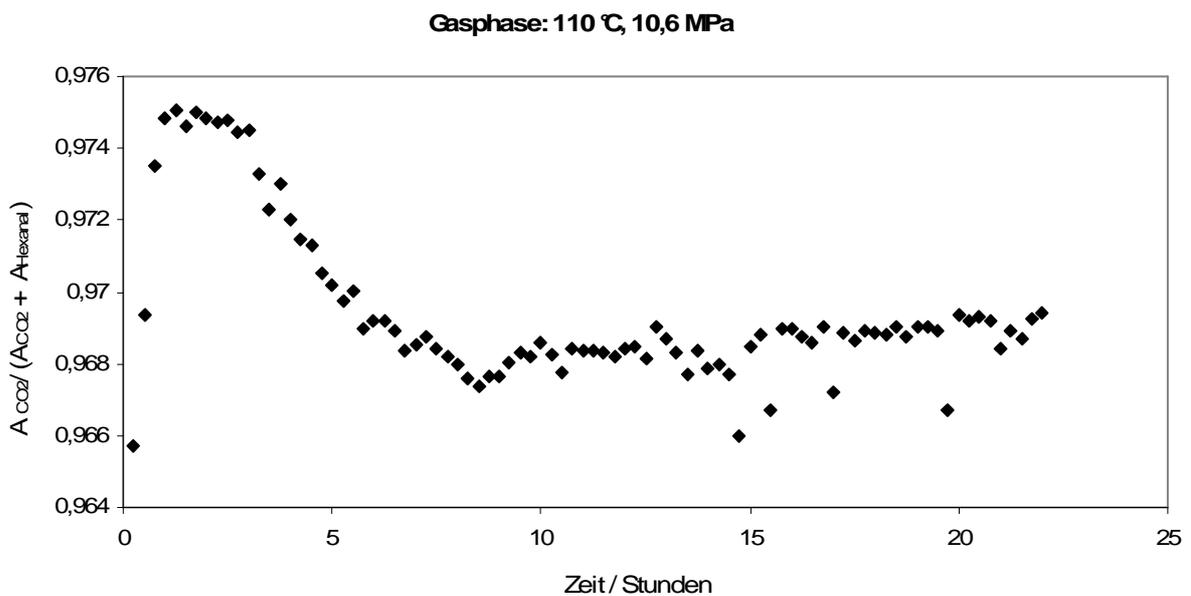


Abb.8.1 Zeitlicher Verlauf des Mengenverhältnisses während der Einstellung des Gleichgewichts im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$)

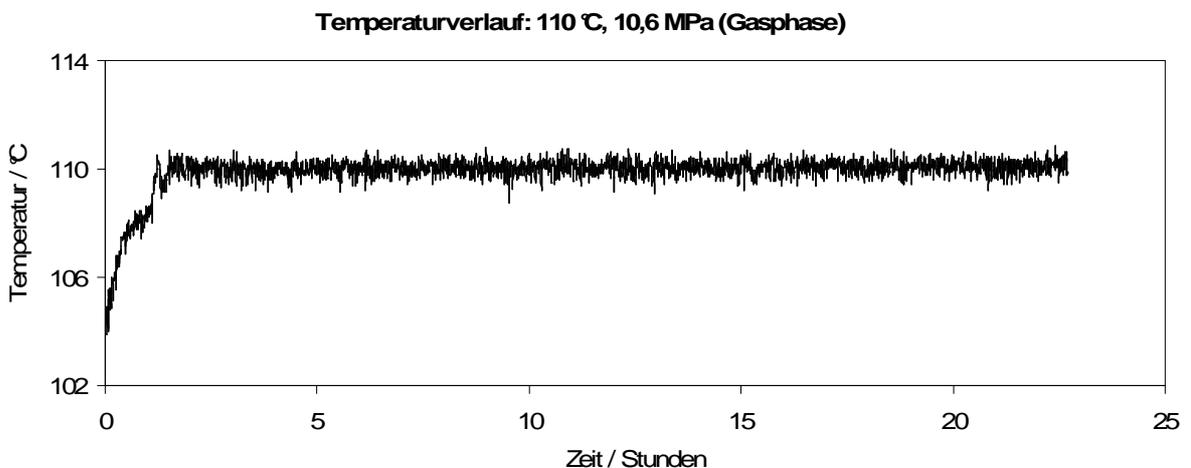


Abb. 8.2 Temperaturverlauf während der Einstellung des Phasengleichgewichtes im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$)

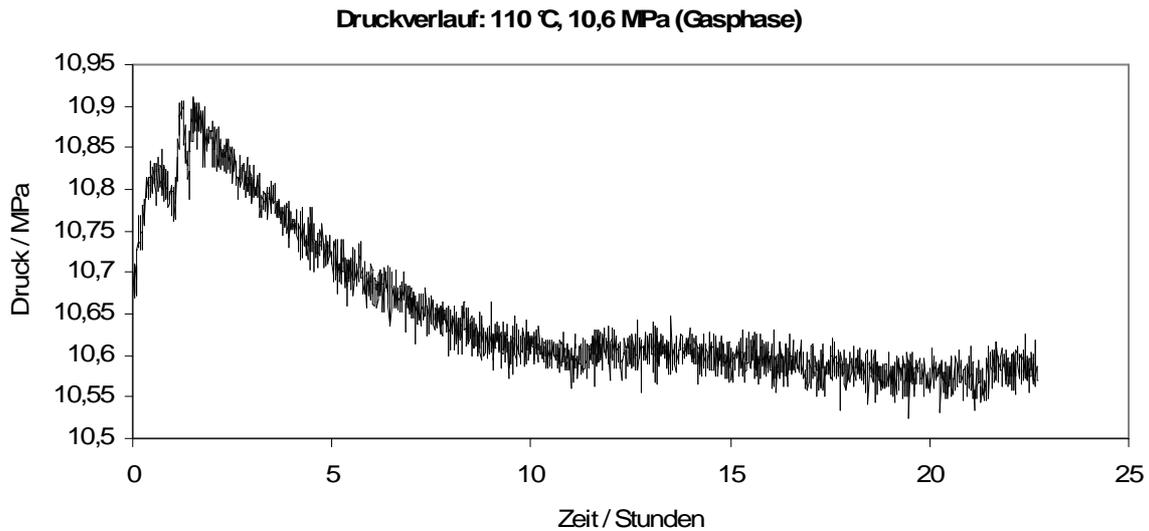


Abb. 8.3 Druckverlauf während der Einstellung des Phasengleichgewichtes im System (CO₂ + Hexanal)

8.2 Ermittlung der Phasenzusammensetzung im System (CO₂ + Hexanal) (+N₂)

Zur Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung beider Phasen wurden die Volumina der Komponenten basierend auf der Kalibrierung mit einem externen Standard aus den Peakflächen S_i gewonnen und daraus die Molenbrüche berechnet. Die Kalibrierung erfolgte jeweils für die Einzelkomponente. Zur Erstellung der Kalibrierkurven wurden die Peakflächen von CO₂, Hexanal, bzw. N₂ in Abhängigkeit vom eindosierten Volumen für jede Komponente aufgetragen. Die Steigung der auf diese Weise erhaltenen Geraden stellt einen Proportionalitätsfaktor zwischen dem Volumen und der entsprechenden Peakfläche der jeweiligen Komponente dar. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen konnten daher die Volumina herangezogen werden, die durch einfache Division der Peakflächen durch die Steigung der entsprechenden Kalibriergeraden ermittelt werden:

$$V_i = \frac{S_i}{a} \quad (8.1)$$

Anschließend konnten die Stoffmengen anhand der bekannten Volumina berechnet werden. Für CO₂ und N₂ erfolgte die Umrechnung der Volumina in die Stoffmengen über das Gesetz der idealen Gase. Bei Raumbedingungen, welche bei der Erstellung der Kalibriergeraden durch Eindosierung von verschiedenen Volumina aller Komponenten herrschten, konnten CO₂ und N₂ als ideale Gase angesehen werden und die Kompressibilitätsfaktoren bei Berechnung der Stoffmengen unberücksichtigt bleiben:

$$pV = nRT \quad (8.2)$$

Mit der Kenntnis des vom idealen Gas bei der Temperatur von 273,15 K und dem Druck von 0,1 MPa angenommenen Volumens von 22,4 dm³ konnte die tatsächliche Menge des CO₂ bzw. N₂ in jeder Phase ermittelt werden:

$$TV_0 = T_0V \quad (8.3)$$

Hierbei steht T für die Temperatur, bei der die Kalibrierung durchgeführt wurde (20 °C), V ist das aus der Kalibrierung resultierende Volumen des CO₂ bzw. N₂ bei der Kalibriertemperatur, V_0 das Volumen des idealen Gases bei der Temperatur $T_0 = 273,15$ K.

Das Volumen des Hexanals wurde über seine Dichte ρ bei Raumtemperatur in die Masse m und anschließend in die Stoffmenge n umgerechnet:

$$m = \rho V \quad (8.4)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (8.5)$$

Die entsprechenden Stoffmengenanteile ergaben sich durch das Dividieren der Stoffmenge der Komponente durch die Summe aller Stoffmengen:

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{Hexanal} + n_{N_2}} \quad (8.6)$$

8.3 Ermittlung der Zusammensetzung des Systems (CO₂ + Hexanal + N₂)

Zusätzlich wurde neben der Gleichgewichtszusammensetzung der Phasen im ternären System die allgemeine Zusammensetzung des Stoffsystems bestimmt. Die Gasanteile wurden im Allgemeinen aus der Gasgleichung:

$$pV = ZnRT \quad (8.7)$$

berechnet, wobei p für den Druckwert steht, welcher von der Gasmischung (CO₂ + N₂) nach dem Befüllen des Autoklaven bei 50 °C angenommen wurde und betrug in der Regel 4 MPa. So hohe Drücke entsprachen den Mengen beider Gase, die erforderlich waren, um gut integrierbare Peakflächen zu erhalten. Andererseits kann bei hohen Drücken nicht mehr vom Idealgasverhalten ausgegangen werden. Das Gasgemisch wurde daher als ideale Mischung realer Gase betrachtet: das bekannte Volumenverhältnis beider Gase lässt eine direkte Ermittlung der Partialdrücke zu, wobei für N₂ das ideale Gasgesetz (8.2) gilt. Für CO₂ muss der Kompressibilitätsfaktor Z einbezogen werden. Dieser konnte für die verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen tabellierten Daten [81] entnommen werden.

9 Fehlerbetrachtung

Die Temperatur der Phasengleichgewichtsmessungen wird mit der Genauigkeit von $\pm 0,1$ K gemessen, die Temperaturkonstanz während der Versuche betrug etwa $\pm 0,8$ K. Damit kann die Temperatur mit der Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0,9$ K angegeben werden. Die Genauigkeit der Druckmessung betrug $0,1$ MPa.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen ist mit einem Fehler behaftet, der aus zweierlei Quellen zustande kommt.

Einerseits wurden zur Berechnung der Volumina der Komponenten in beiden Phasen Kalibrierfaktoren eingesetzt, deren Wert zur Berechnung der Stoffmengen herangezogen wurde. Die Ungenauigkeiten der Kalibrierfaktoren resultieren aus der Streuung der zur Erstellung der Kalibriergeraden herangezogenen Punkte. Andererseits ist aus der Streuung der Messpunkte innerhalb der Messreihe resultierender statistischer Fehler zu berücksichtigen, welcher sich in Abweichungen der Flächenverhältnisse der Komponenten in den Chromatogrammen widerspiegelt. In diesem Zusammenhang wurden bei der Betrachtung der Unsicherheiten bei der Ermittlung der Molenbrüche folgende Punkte behandelt.

Mittelwertbildung der Stoffmengen jeder Komponente in einer Messreihe

$$\bar{n} = \frac{1}{n} \sum n_i \quad (9.1)$$

Hierbei steht \bar{n} für den Mittelwert der innerhalb der Messreihe aus den Peakflächen der jeweiligen Komponente unter Verwendung der Kalibrierfaktoren ermittelten Stoffmengen. n kennzeichnet die Zahl der Messpunkte in der Messreihe; n_i steht für den jeweiligen Wert (Stoffmenge). Die Umrechnung der Signalfächen in die Stoffmengen geschieht über die Volumina der Komponenten und ihren direkten Zusammenhang mit der Stoffmenge für Gase (CO_2 und N_2), bzw. über die Dichte und Molmasse (Hexanal). Die Ungenauigkeit, die sich für die zur Kalibrierung eingesetzten Volumina aus der Ablesungenauigkeit ergibt, wurde vernachlässigt, da es angenommen werden kann, dass diese mit in die Abweichung der zur Erstellung der Kalibrierkurven genommenen Punkte eingeht.

Berechnung der Standardabweichung S der Kalibrierungskurve

Die Standardabweichung S wurde mittels Summation der negativen und der positiven Abweichungen bestimmt. Hierbei ist die relative Abweichung in beiden Richtungen für jede Komponente dem relativen Fehler gleich gesetzt, der bei Ermittlung der Kalibrierfaktoren für die analysierten Stoffe auftrat und der sich aus der Streuung der Punkte der aufgestellten Kalibrierkurven ergeben hat. Für die Kalibriergerade von CO_2 und N_2 betrug dieser Fehler $0,5$ - $0,75$ %, das ermittelte Hexanalvolumen war mit $3,2$ - $3,6$ % Fehler behaftet. Diese Fehler ergaben sich aus der Abweichung der einzelnen zum Erstellen von Kalibriergeraden herangezogenen Werte, welche das Verhältnis m_i der Peakfläche A_i zu dem eindosierten

Volumen V_i darstellen, zu dem mit der Methode der kleinsten Quadraten erhaltenen Kalibriergeraden resultierendem Wert \bar{m} .

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i \quad (9.2)$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2 \quad (9.3)$$

$$\% \text{ Fehler} = 100 \frac{s}{x} \quad (9.4)$$

Unter Berücksichtigung der maximalen und minimalen Werte der Stoffmengen Zahlen n_i^- und n_i^+ , welche bei der Umrechnung der Volumina in die Stoffmengen Zahlen aus dem relativen Fehler der Kalibriergerade resultieren, ergibt sich die Standardabweichung S der aus einzelnen Messreihen ermittelten mittleren Stoffmengen Zahlen der jeweiligen Komponenten:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (n_i^- - \bar{n}_i)^2} + \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (n_i^+ - \bar{n}_i)^2} \quad (9.5)$$

Bestimmung des Vertrauensbereiches des Mittelwertes

Der mittlere Fehler $\Delta \bar{x}$ des Mittelwertes \bar{x} wurde für die Stoffmengen n_{N_2} , n_{CO_2} und $n_{Hexanal}$ unter Einbeziehung der statistischen Sicherheit von Gauß und des dazugehörigen Faktors t berechnet, der zusätzlich von der Anzahl n der Messungen abhängig ist.

$$\Delta \bar{x} = \frac{t}{\sqrt{n}} s \quad (9.6)$$

Aus einer typischen Messreihe von $n = 15-25$ Messpunkten und der gaußschen Sicherheit $P = 63,8 \%$, welche bei physikalischen Messungen erfahrungsgemäß ausreichend und sinnvoll sind, wurde für t ein tabellarischer Wert von 1,03 gefunden [82].

Bestimmung des Messfehlereinflusses auf die Berechnung der Stoffmengenanteile

Anhand des Fehlerfortpflanzungsgesetzes:

$$\Delta \bar{F} = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x} \Delta x \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \Delta y \right)^2 + \dots} \quad (9.7)$$

wurden Ausdrücke für den mittleren Fehler des Funktionswertes der zu ermittelnden Molenbrüche erstellt. Zur Ermittlung der Fehler der Stoffmengenanteile wurde folgende Funktion gebildet:

$$\xi_i = \frac{n_i}{n_i + n_j + n_k} \Rightarrow \frac{u}{v} \quad (9.8)$$

$$\left(\frac{u}{v}\right)' = \frac{u'v - uv'}{v^2} \quad (9.9)$$

Hierbei steht ξ_i für den Stoffmengenanteil der Komponente i in der gasförmigen bzw. flüssigen Phase, n_i , n_j und n_k für die Stoffmengen der Stoffe im System: N_2 , CO_2 und Hexanal. Für das binäre System ($CO_2 + \text{Hexanal}$) vereinfacht sich die Berechnung durch die Gleichsetzung der auf N_2 bezogenen Größen auf Null.

Im Zähler der Funktion $F = \xi_i$ sind Ableitungen des Stoffmengenanteils nach der Stoffmenge der jeweiligen Komponente enthalten, die wegen

$$\frac{\partial n_i}{\partial n_i} = 1 \quad (9.10)$$

und

$$\frac{\partial n_i}{\partial n_j} = \frac{\partial n_i}{\partial n_k} = 0 \quad (9.11)$$

folgende Formen annehmen:

$$\frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial n_{N_2}} = \frac{n_{CO_2} + n_{Hexanal}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.12)$$

$$\frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial n_{CO_2}} = \frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial \xi_{Hexanal}} = -\frac{n_{N_2}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.13)$$

$$\frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial n_{CO_2}} = \frac{n_{N_2} + n_{Hexanal}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.14)$$

$$\frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial n_{N_2}} = \frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial \xi_{Hexanal}} = -\frac{n_{CO_2}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.15)$$

$$\frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial n_{Hexanal}} = \frac{n_{N_2} + n_{CO_2}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.16)$$

$$\frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial n_{N_2}} = \frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial \xi_{CO_2}} = -\frac{n_{Hexanal}}{(n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{Hexanal})^2} \quad (9.17)$$

Damit ergeben sich für die Stoffmengenanteile ξ_{N_2} , ξ_{CO_2} und $\xi_{Hexanal}$ Fehler, die als Funktionen der Stoffmengen aller im System vorhandenen Komponenten auftreten:

$$\Delta \bar{\xi}_{N_2} = \sqrt{\left(\frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial n_{N_2}} \Delta \bar{n}_{N_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial n_{CO_2}} \Delta \bar{n}_{CO_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{N_2}}{\partial n_{Hexanal}} \Delta \bar{n}_{Hexanal}\right)^2} \quad (9.18)$$

$$\Delta \bar{\xi}_{CO_2} = \sqrt{\left(\frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial n_{CO_2}} \Delta \bar{n}_{CO_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial n_{N_2}} \Delta \bar{n}_{N_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{CO_2}}{\partial n_{Hexanal}} \Delta \bar{n}_{Hexanal}\right)^2} \quad (9.19)$$

$$\Delta \bar{\xi}_{Hexanal} = \sqrt{\left(\frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial n_{Hexanal}} \Delta \bar{n}_{Hexanal}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial n_{N_2}} \Delta \bar{n}_{N_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial \xi_{Hexanal}}{\partial n_{CO_2}} \Delta \bar{n}_{CO_2}\right)^2} \quad (9.20)$$

III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

10 Experimentelle Ergebnisse und Modellierung

10.1 Experimentelle Ergebnisse des binären Systems (CO_2 + Hexanal)

In Abb. 10.1 sind die Phasengleichgewichte in einem P,x-Diagramm dargestellt. Das Phasenverhalten ist hier in der Form von Löslichkeitsisothermen bei den Temperaturen 50, 80 und 110 °C und Drücken zwischen 2,6 und 15,2 MPa gezeigt. Die einzelnen Messwerte sind im Anhang zusammen gestellt. Die experimentellen Daten wurden im weiteren Teil der Arbeit mit einer Zustandsgleichung korreliert.

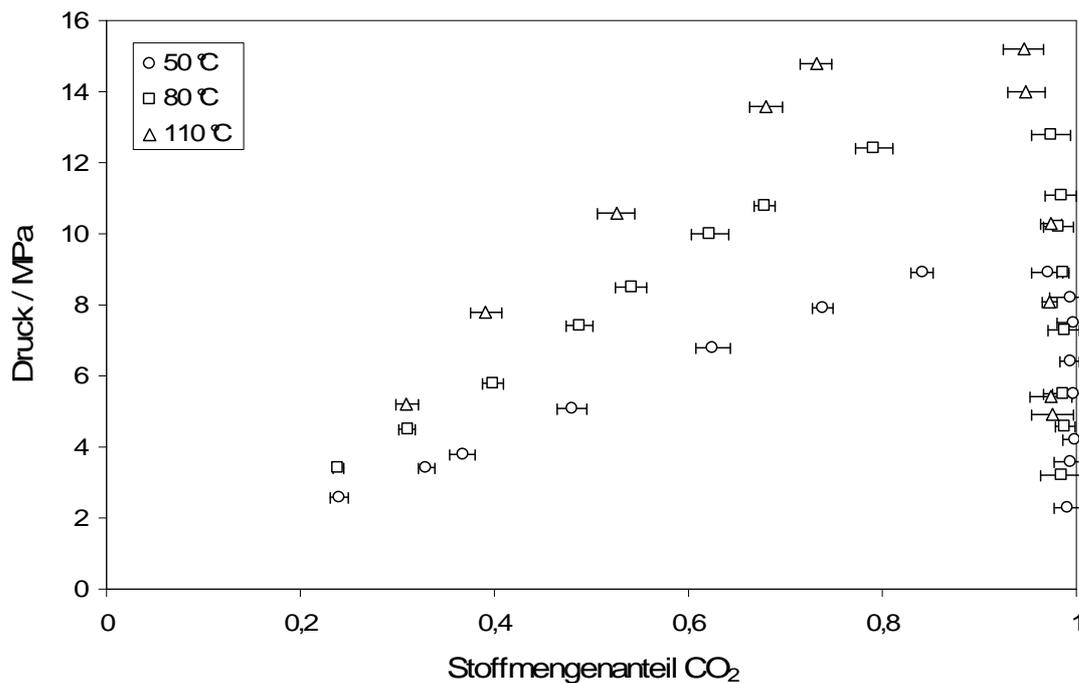


Abb. 10.1 Experimentelle Isothermen der Phasengleichgewichte im System CO_2 + Hexanal

Zur besseren Übersicht ist die rechte Seite des Phasediagramms, die der CO_2 -reichen, gasförmigen Phase entspricht vergrößert in Abb. 10.2 dargestellt.

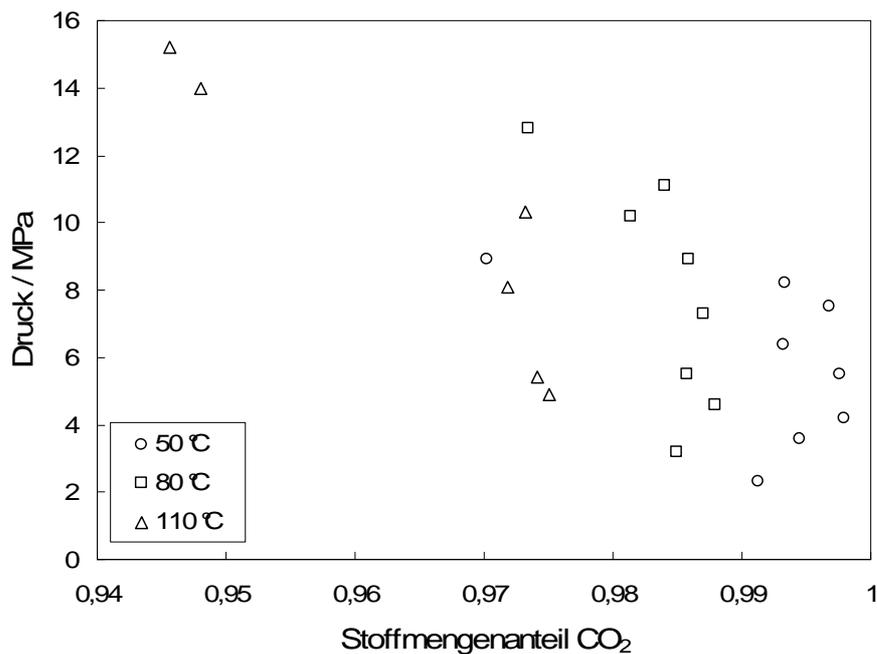


Abb. 10.2 Experimentelle Isothermen der Phasengleichgewichte im System (CO₂ + Hexanal) (Gasphase)

Beginnend mit den niedrigen Stoffmengenanteilen an CO₂ auf der linken Seite des p,x-Diagramms in Abb.10.1, erstrecken sich die gemessenen Flüssigphasenisothermen bis zu einem CO₂-Stoffmengenanteil von knapp 0,9. Sie stellen die Zusammensetzungen der gasgesättigten flüssigen Phasen dar. Die aus CO₂ und Hexanal bestehenden binären Stoffsysteme, deren Zusammensetzungen links von dieser Kurve liegen, stellen homogene Mischungen dar. Eine isobare Änderung der Zusammensetzung, die einer Verschiebung nach rechts entspricht, resultiert in einem Übergang zum heterogenen Bereich: eine Dampf-Flüssigkeits-Entmischung erstreckt sich bis zu der Kurve auf der rechten Seite des p,x-Diagramms. Sie stellt die Zusammensetzung der mit Hexanal gesättigten dampfförmigen Phase, die überwiegend aus CO₂ und nur kleinen Mengen Hexanal besteht, dar. Die CO₂ + Hexanal-Gemische, deren Anteil an CO₂ bei den betreffenden Druckwerten rechts von diesen Punkten liegt, bilden wiederum nur eine Phase.

Unter isothermen Bedingungen zeigt der Verlauf der Phasengrenzlinien eine Zunahme des Hexanalgehaltes in der CO₂-reichen dampfförmigen Phase mit steigendem Druck mit gleichzeitiger Zunahme des CO₂- Anteils in der flüssigen hexanalreichen Phase. Für 110 °C steigt beispielsweise der Hexanalanteil in der CO₂-reichen Phase von 2,75 mol% (97,25 mol% CO₂) bei 4,9 MPa auf 5,2 mol% (94,8 mol% CO₂) bei 14 MPa. Die Erhöhung des Druckes hat eine Annäherung der Zusammensetzung beider Phasen zur Folge. Am kritischen Punkt der Mischung kommt es zur Angleichung der Dichte und Zusammensetzungen beider Phasen; es

kann nicht mehr zwischen Dampf und Flüssigkeit unterschieden werden- es existiert eine überkritische Phase.

Unter isobaren Bedingungen steigt die Löslichkeit des Hexanals im CO_2 mit steigender Temperatur an. Der absolute Wert der Hexanalmenge in der dampfförmigen Phase bleibt dabei sehr klein. Gleichzeitig verschlechtert sich die Löslichkeit des CO_2 im Hexanal, so dass eine Verschiebung in Richtung kleinerer CO_2 -Anteile in beiden Phasen mit zunehmender Temperatur zur Verbreiterung der Mischungslücke führt.

Die Löslichkeit von Hexanal in überkritischem CO_2 wurde von Xu bei 50, 70 und 90 °C untersucht [83]. In Abb. 10.3 sind die eigenen Daten der gasförmigen Phase mit den Löslichkeitsisothermen von Xu zusammen gestellt.

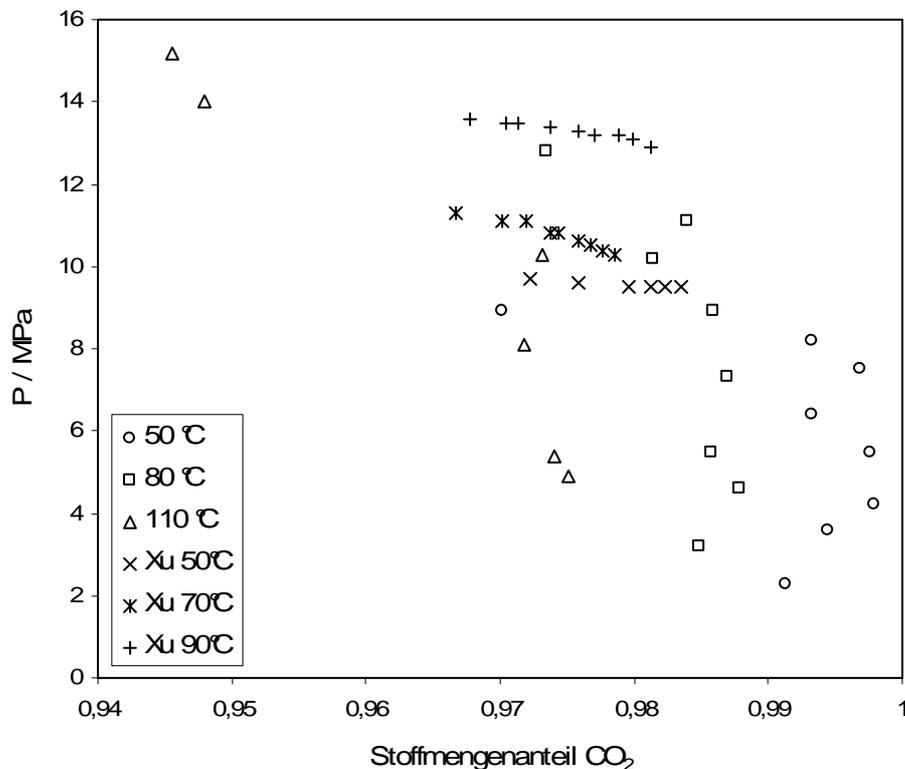


Abb. 10.3 Löslichkeitsisothermen von Hexanals im CO_2 als Stoffmengenanteil des CO_2 in der Gasphase. Vergleich der eigenen Messergebnisse mit den Daten von Xu [83]

Die Messungen von Xu wurden mit einer synthetischen Methode durchgeführt und zeigen im Vergleich mit den eigenen Daten nur eine geringe Druckabhängigkeit. Die 50 °C-Isotherme zeigt eine gute Übereinstimmung mit den eigenen Daten. Die Lage der 70 °C- Isotherme von Xu kann bei Berücksichtigung der Streuung der eigenen Daten bei 80 °C bei höheren Drücken und trotz fehlender Möglichkeit eines direkten Vergleichs als durchaus übereinstimmend mit den eigenen Daten angesehen werden. Der Trend der 90 °C-Isothermen von Xu passt im

nahkritischen Bereich gut zu den eigenen Messungen, der nahezu druckunabhängige Verlauf zu höheren CO_2 -Gehalten weicht dagegen stark von den eigenen Werten ab. Die Daten von Xu deuten auf eine Verringerung der Hexanallöslichkeit mit steigender Temperatur hin, insbesondere wenn man den Verlauf der 70- und 90 °C-Isothermen betrachtet. Dies steht im Gegensatz zu den eigenen Messdaten und ist auch wegen des kleinen Messbereiches nicht wirklich einschätzbar. Der Messbereich der Daten von Xu beschränkt sich auf die Nähe des kritischen Punktes, was einen direkten Rückschluss auf das Verhalten des Systems bei niedrigen Drücken ausschließt.

Das Konzept der integrierten Abtrennung der während der Reaktion entstehenden Hexansäure bedarf der Kenntnis ihrer Löslichkeit bei dem während der Reaktion herrschenden Druck, der Temperatur, sowie des Phasenverhaltens. Ein Vergleich der gegenseitigen Löslichkeiten in den Systemen ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) und ($\text{CO}_2 + \text{Hexansäure}$) (Byun [76], Xu [83], Bharath [84]) ist in Abb. 10.4 gezeigt. Abb. 10.5 stellt einen vergrößerten Ausschnitt von Abb. 10.4 dar, in der die Löslichkeit von Hexanal und Hexansäure in CO_2 als Stoffmengenanteil von CO_2 dargestellt ist.

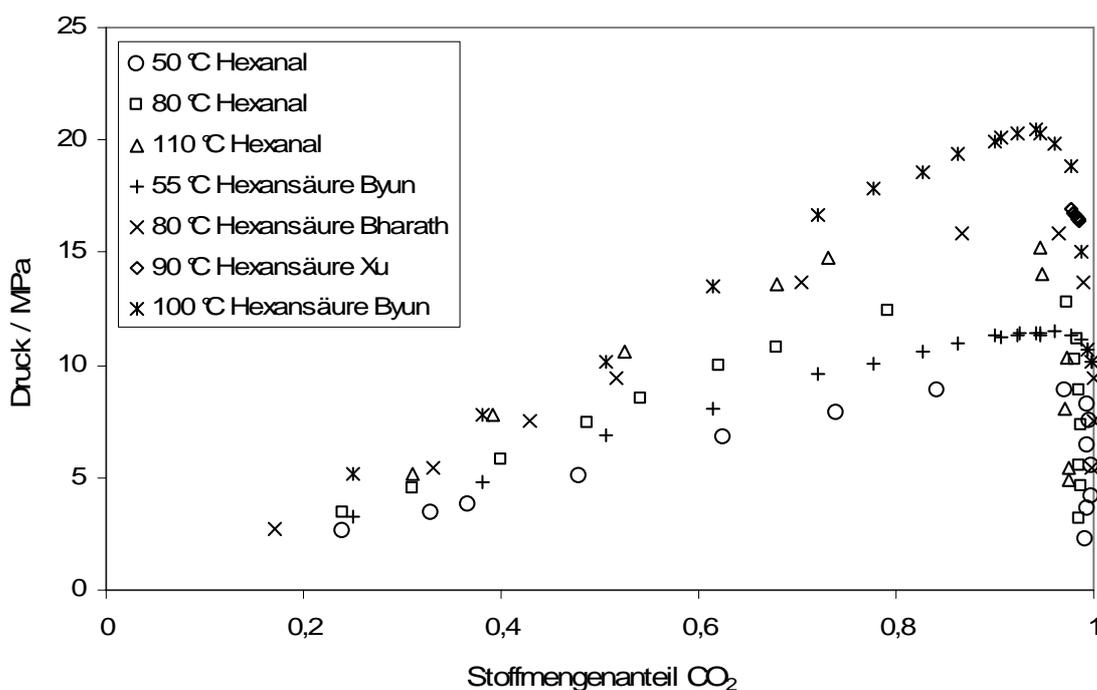


Abb. 10.4 Phasenverhalten der Systeme $\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$ (eigene Daten) und $\text{CO}_2 + \text{Hexansäure}$ (Literaturdaten: Byun [76], Xu [83] Bharath [84])

Obwohl für beide Systeme nur die 80 °C- Isotherme einen direkten Vergleich des Löslichkeitsverhaltens erlaubt, liegen die Isothermen 50 und 55 °C, sowie 100 und 110 °C jeweils so nah beieinander, dass auch hier das Phasenverhalten von Hexanal und Hexansäure verglichen werden kann. Aus den Phasendiagrammen beider Gemische ist ersichtlich, dass der Zweiphasenbereich für Hexansäure größer ist als für Hexanal. Die im CO_2 gelöste Menge

an Hexanal ist bei vergleichbaren Temperaturen größer als die entsprechende Menge an Hexansäure. Diese erwartete höhere Mischbarkeit des Hexanals lässt sich mit niedrigerem Molekulargewicht sowie mit geringerer Polarität des Aldehyds erklären. Neben dem stärker polaren Charakter der Carbonsäure kann die Tendenz zur Dimerisierung der Carbonsäuremoleküle, die insbesondere bei kürzeren C-Ketten eine große Rolle spielt [85], zusätzlich zur Herabsetzung der Mischbarkeit der Hexansäure mit CO_2 beitragen. Dies macht sich in einem mit Hexanal verglichen niedrigeren Anteil der Hexansäure in der Gasphase bemerkbar.

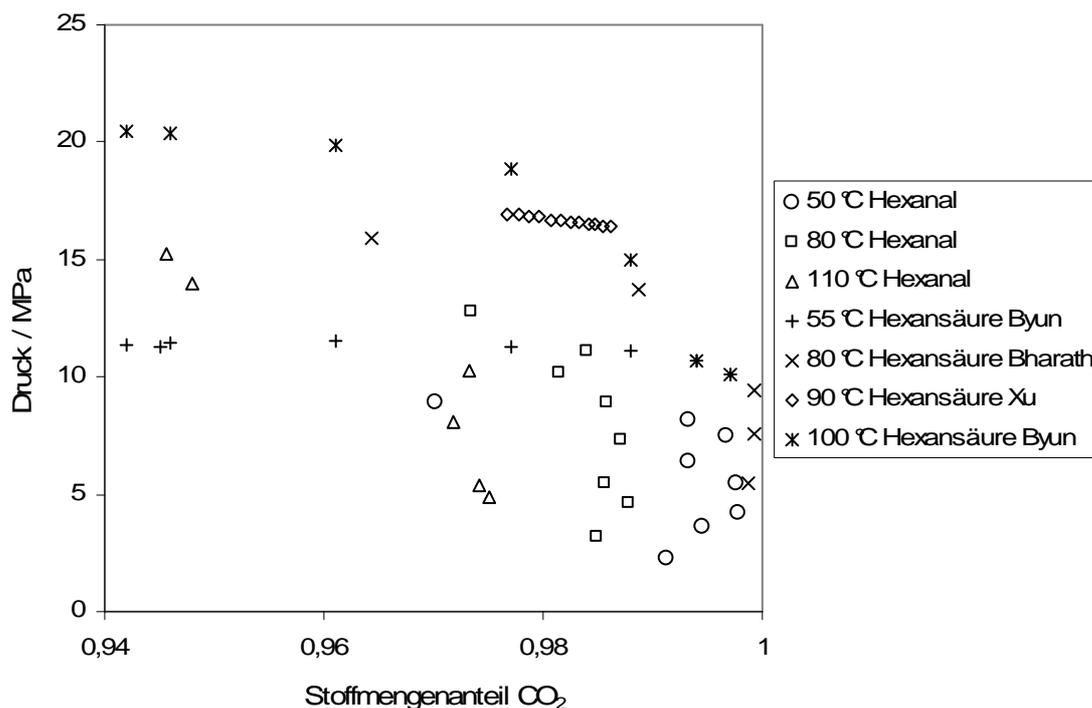


Abb. 10.5 Löslichkeit in Systemen CO_2 + Hexanal (eigene Daten) und CO_2 + Hexansäure (Literaturdaten: Byun [76], Xu [83], Bharath[84]) als Stoffmengenanteil CO_2 in der Gasphase

Die Löslichkeit von CO_2 in der flüssigen hexanal- bzw. hexansäurereichen Phase wird in ähnlicher Weise durch die Polaritätsunterschiede der jeweiligen Systemkomponenten beeinflusst. Dementsprechend löst sich bei festgelegten Druck und Temperatur in Hexanal mehr CO_2 als in Hexansäure. Einen direkten Vergleich der Löslichkeiten liefern die 80 °C-Isothermen. Außer bei niedrigen Drücken bis zu 5 MPa liegen die Entmischungsdrücke von (CO_2 + Hexansäure) links von denen des (CO_2 + Hexanal)-Systems. Konsequenterweise liegt der kritische Druck des Systems mit Hexanal bei niedrigeren Drücken.

Die niedrigere Löslichkeit des CO_2 in Hexansäure im Vergleich zum Hexanal kann der relativen Lage der entsprechenden Isothermen bei 100 und 110 °C entnommen werden. Die Tatsache, dass der flüssigkeitsseitige Teil der Isotherme des Systems mit der Carbonsäure links von dem des Systems mit Aldehyd liegt bedeutet, dass der Unterschied in der

Löslichkeit des CO_2 in beiden Komponenten größer ist, als die durch die um $10\text{ }^\circ\text{C}$ höhere Temperatur verbesserte Löslichkeit des CO_2 in Hexanal.

Bezüglich der für diese Arbeit im Vordergrund stehenden Oxidationsreaktion liefert das Phasendiagramm des Systems (CO_2 + Hexanal) Aussagen über Druck- und Temperaturbereiche, bei denen die für Verbesserung des Stofftransports erforderliche Homogenität erreicht wird. Die Löslichkeit des Hexanals im CO_2 ist in der Nähe des kritischen Druckes des Gemisches am höchsten. Die maximalen Konzentrationen des Aldehydes, die für eine in der Gasphase verlaufende homogene Oxidation angestrebt werden, können durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Das Temperaturverhalten ist nicht extrapolierbar, da die binäre kritische Kurve in derartigen Systemen häufig über ein Druckmaximum läuft. Dahinter nimmt mit steigender Temperatur die gegenseitige Mischbarkeit wieder zu bzw. werden die kritischen Drücke wieder kleiner.

Dem Verhalten des Systems (CO_2 + Hexansäure) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ kann man entnehmen, dass die Gasphase auch bei höheren Temperaturen nahezu ausschließlich aus CO_2 besteht. Der entsprechende Anteil des CO_2 in der flüssigen Phase steigt bei dem Übergang zu höheren Temperaturen. Für die Abtrennung des Produktes aus dem Reaktionsmedium könnte eine Temperatur von $50\text{ }^\circ\text{C}$ und ein Druck von 6 MPa ausreichend sein, um den überwiegenden Teil des CO_2 mit der Gasphase dem Prozess zu entziehen, sowie eine an Hexansäure angereicherte Flüssigphase zu erhalten, die durch einen weiteren Abscheidungsprozess von dem restlichen CO_2 getrennt werden könnte.

10.2 Modellierungsergebnisse des Systems (CO_2 + Hexanal)

Die Phasengrenzlinien, die die Löslichkeit vom CO_2 und Hexanal in Abhängigkeit von Druck und Temperatur beschreiben, wurden durch die Korrelierung der experimentellen Daten mit einer Zustandsgleichung erhalten.

Zur Korrelation der experimentellen Daten wurde das Programmpaket PE (Phase Equilibria [86]) mit einer Vielzahl der zur Verfügung stehenden Zustandsgleichungen verwendet. Die Korrelation wurde mit der Peng-Robinson (PR)-Gleichung ausgeführt, die in der ingenieurtechnischen Anwendung, neben den Redlich-Kwong (RK)- und Redlich-Kwong-Soave (SRK)-Zustandsgleichungen wegen ihrer Einfachheit und guten Anwendbarkeit über große Temperatur- und Druckbereiche am häufigsten zur Beschreibung von Phasengleichgewichte in Gemischen angewendet wird. Die PR-EOS mit den klassischen quadratischen Mischungsregeln lieferte eine gute Wiedergabe der Phasengrenzlinien. Zum Vergleich wurden die Messdaten auch mit den beiden anderen Gleichungen, der Redlich-Kwong- und der Redlich-Kwong-Soave-Gleichung korreliert. Die Korrelation mittels der RK-Gleichung erwies sich als unzureichend für die Wiedergabe der experimentellen Daten und wird im Weiteren nicht dargestellt. Im Gegensatz dazu ist die Korrelation mittels der SRK-

Gleichung zufrieden stellend und vergleichbar mit den Ergebnissen, die mittels der PR-Gleichung erhalten wurden.

Durch Anpassung an die experimentellen Daten wurden für jede Gleichung zwei temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter, k_{ij} und l_{ij} ermittelt, die in beiden Gleichungen in identischer Größenordnung lagen. Die Parameter k_{ij} und l_{ij} treten, wie im Unterkapitel 2.3.7 beschrieben, in den Anziehungs- und Kovolumentermen der kubischen Zustandsgleichung auf:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (10.1)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (10.2)$$

Die Berechnung der Phasengrenzlينien durch PE erforderte die Angabe der kritischen Daten der reinen Komponenten, T_c , p_c , sowie des azentrischen Faktors ω . Für CO₂ sind alle erforderlichen Größen aus der Literatur erhältlich [87], für Hexanal wurden die kritische Temperatur und der kritische Druck ebenso Literaturdaten entnommen [88]. Der azentrische Faktor des Hexanals wurde vom Programm nach der Lee-Kessler- Methode berechnet [89].

Die vom PE verwendeten Werte sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tab. 10.1 Kritische Werte der Temperatur T_c , des Druckes p_c und des azentrischen Faktors ω für CO₂ und Hexanal

| Komponente | $T_c / ^\circ\text{C}$ | p_c / MPa | ω |
|-----------------|------------------------|--------------------|----------|
| CO ₂ | 30,95 | 7,374 | 0,225 |
| Hexanal | 319,65 | 3,46 | 0,3778 |

Die binären Wechselwirkungsparameter wurden durch Minimierung folgender Funktion erhalten:

$$OF = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\xi_i^{exp} - \xi_i^{calc}}{\xi_i^{exp}} \right)^2} \quad (10.3)$$

wobei ξ_i^{exp} und ξ_i^{calc} entsprechend für den experimentell ermittelten und berechneten CO₂-Stoffmengenanteil in jeder Phase stehen. Die minimierte Funktion OF stellt eine mittlere quadratische Abweichung, RRMSD (Relative Root Mean Square Deviation), dar.

Die Werte der RRMSD-Funktion sowie die Wechselwirkungsparameter für die gemessenen Isothermen, die für die PR- und die RKS-Gleichungen erhalten wurden, sind in der Tabelle 10.2 zusammen gestellt.

Tab. 10.2 Werte der temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter und der Fehlerfunktion RRMSD für das System CO₂ + Hexanal

| $T / ^\circ\text{C}$ | Peng-Robinson | | | Redlich-Kwong-Soave | | |
|----------------------|---------------|----------|----------------------|---------------------|----------|----------------------|
| | k_{ij} | l_{ij} | RRMSD | k_{ij} | l_{ij} | RRMSD |
| 50 | 0,0740 | -0,0060 | $2,7 \times 10^{-1}$ | 0,0768 | -0,0120 | $2,7 \times 10^{-1}$ |
| 80 | 0,0715 | -0,0049 | $1,3 \times 10^{-1}$ | 0,0725 | -0,0062 | $1,2 \times 10^{-1}$ |
| 110 | 0,066 | -0,0026 | $1,2 \times 10^{-1}$ | 0,0680 | -0,0260 | $1,2 \times 10^{-1}$ |

Die Ergebnisse der Datenkorrelation sind in Abb.10.6 dargestellt. Für beide verwendeten Zustandsgleichungen wird eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten gefunden. Auch der nahkritische Bereich wird vernünftig wieder gegeben. In vergleichbaren Systemen neigen kubische Zustandsgleichungen oft zu einer starken Überzeichnung der Isothermen am kritischen Punkt der Mischung. Dies zeichnet sich bei den Berechnungen hier praktisch nur bei 110 °C ab. Auch die Verwendung von anderen Mischungsregeln, wie der Stryjek-Vera- und Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregeln, liefert in Verbindung mit der Peng-Robinson Gleichung keine Änderungen im Verlauf der Phasengrenzlinien. Die Einführung eines dritten anpassbaren Parameters in den Mathias-Klotz-Prausnitz-Mischungsregeln führt zu einem Fehler, da durch das Programm keine Konvergenz erreicht wird. Dies geschah unabhängig von den Startwerten, die im Programm als Null voreingestellt wurden und verändert werden konnten.

Für die Korrelation der Daten mittels der PR- und der SRK-Gleichungen wurden als Startwerte für die Wechselwirkungsparameter die voreingestellten Werte: $k_{ij}=0$ und $l_{ij}=0$ gesetzt. Mithilfe der Zustandsgleichung können nun die Bereiche homogener Mischungen des Systems sowie der überkritische Bereich, der eine vollständige Mischbarkeit über den gesamten Molenbruchbereich zulässt, innerhalb des experimentell abgedeckten Bereiches zuverlässig interpoliert werden.

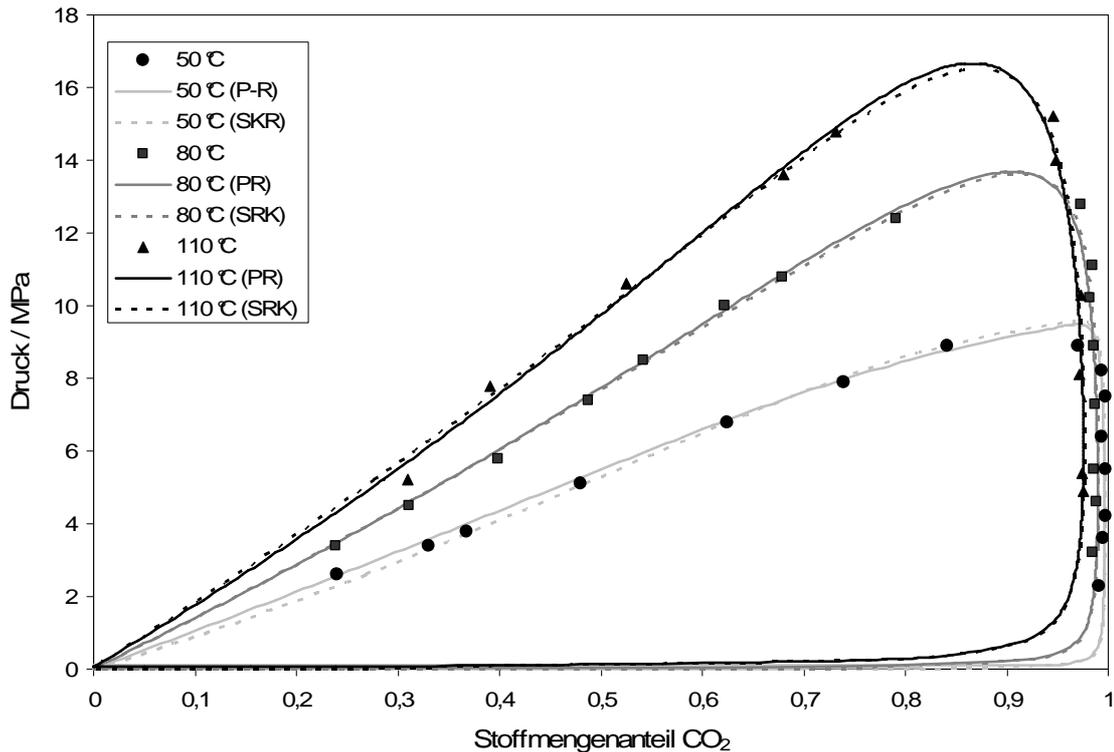


Abb. 10.6 Experimentelle Isothermen der Phasengleichgewichte im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) korreliert mit der Peng-Robinson (PR)-und Redlich-Kwong-Soave (SRK)-Zustandsgleichung

10.3 Experimentelle Ergebnisse des ternären Systems ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$)

Die Zugabe von Stickstoff in das vorher untersuchte binäre Stoffsystem ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) soll vor dem Hintergrund der in dieser Arbeit betrachteten Partialoxidation die Anwesenheit von Sauerstoff ersetzen und die Untersuchung von dessen Einfluss auf die Löslichkeit der organischen Komponente ermöglichen. Auch wenn für die Reaktion der Partialoxidation bezüglich des Hexanals nur leicht überstöchiometrische Gemische mit Sauerstoff (hier Stickstoffgehalten) sinnvoll sind [57], wurde zum Verständnis des gesamten Phasendiagramms ein größerer Bereich der Zusammensetzung ermittelt:

- CO_2 (43 mol%) + Hexanal (46 mol%) + N_2 (11 mol%)
- CO_2 (40 mol%) + Hexanal (20 mol%) + N_2 (40 mol%)
- CO_2 (33 mol%) + Hexanal (40 mol%) + N_2 (27 mol%)
- CO_2 (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N_2 (47 mol%)

Die Messungen wurden für den Druckbereich von 4 bis 20 MPa bei einer Temperatur von 50 °C und von 5 bis 20 MPa bei 80 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 10.7 bis 10.14 als x-p-Diagramm dargestellt.

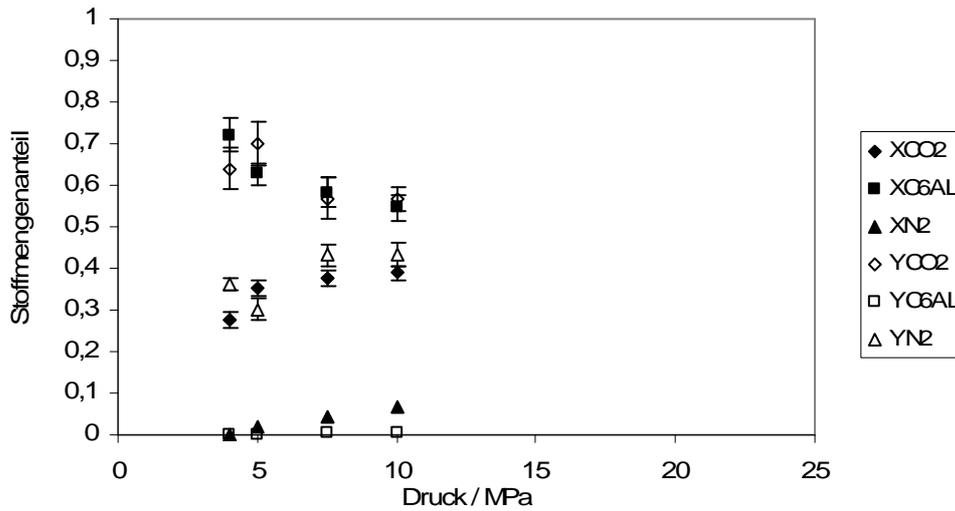


Abb. 10.7 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (43 mol%) + Hexanal (46 mol%) + N_2 (11 mol%)] bei $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

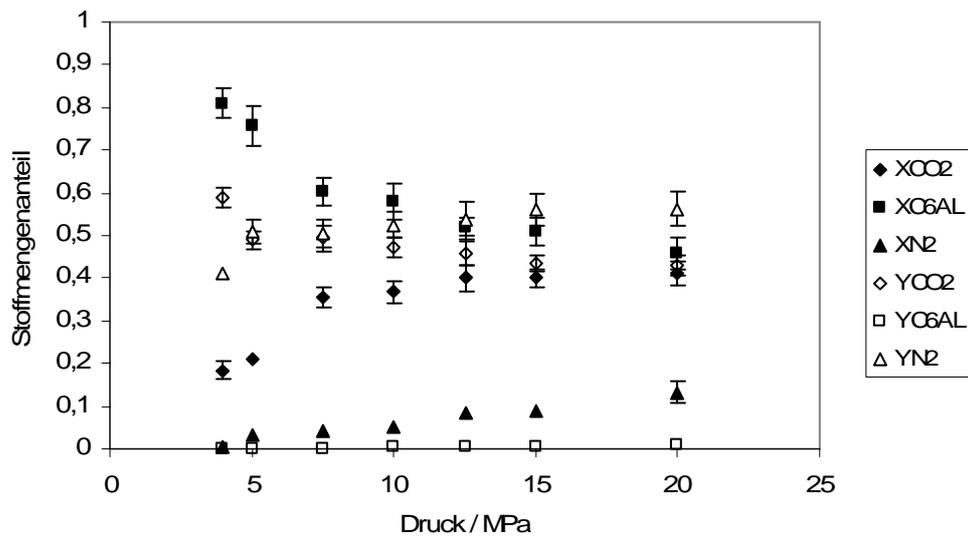


Abb. 10.8 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (40 mol%) + Hexanal (20 mol%) + N_2 (40 mol%)] bei $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

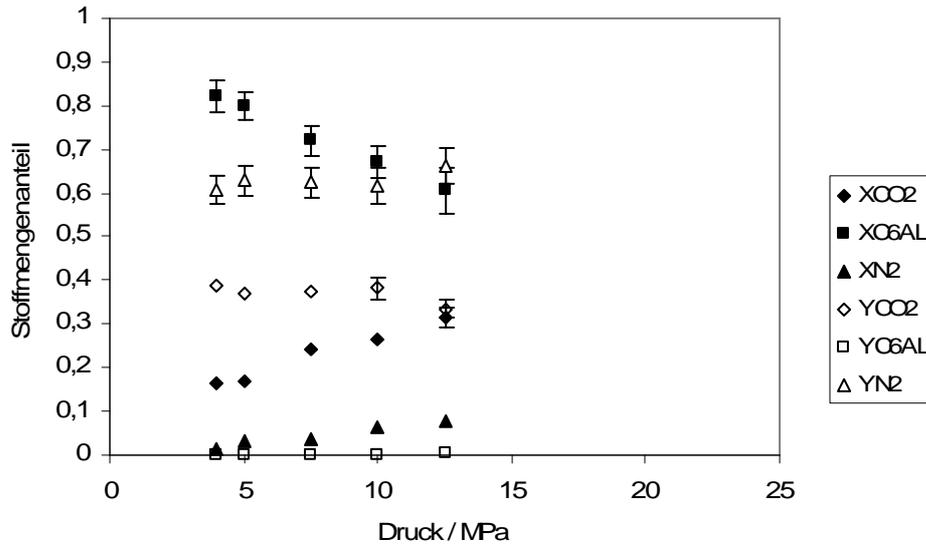


Abb. 10.9 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (33 mol%) + Hexanal (40 mol%) + N_2 (27 mol%)] bei $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

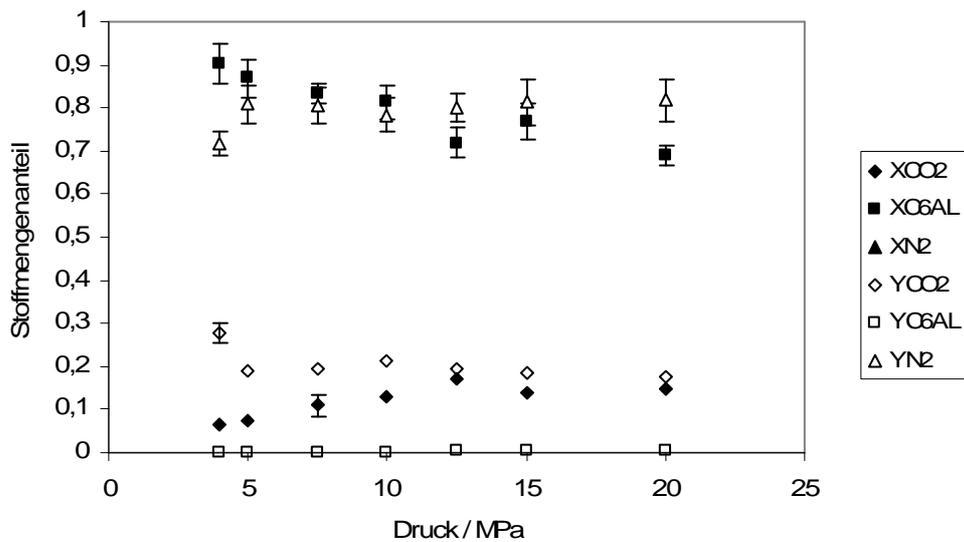


Abb. 10.10 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N_2 (47 mol%)] bei $T=50\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

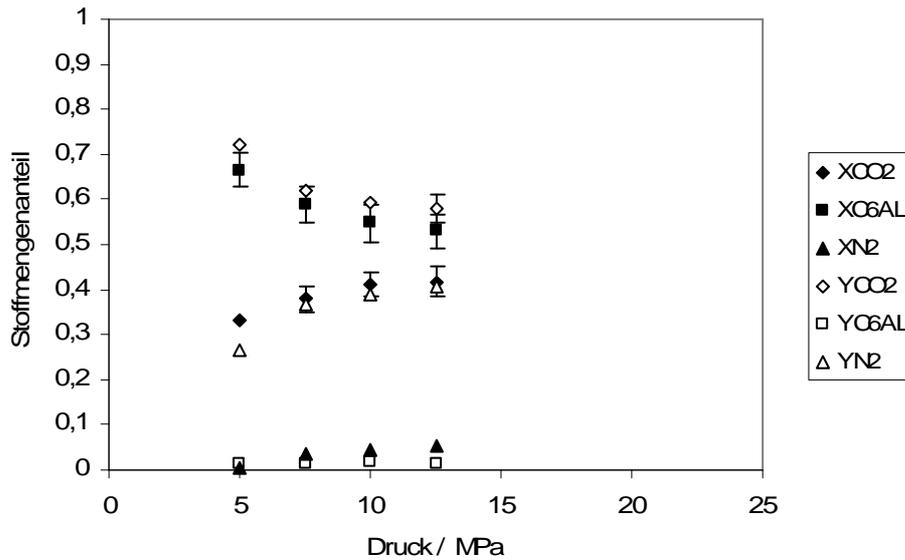


Abb. 10.11 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (43 mol%) + Hexanal (46 mol%) + N_2 (11 mol%)] bei $T=80$ °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

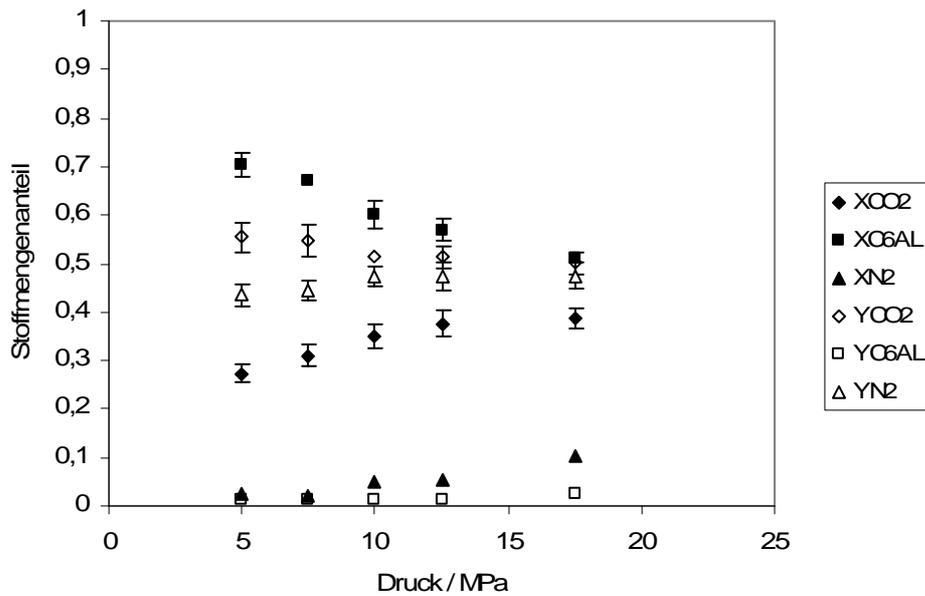


Abb. 10.12 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (40 mol%) + Hexanal (20 mol%) + N_2 (40 mol%)] bei $T=80$ °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

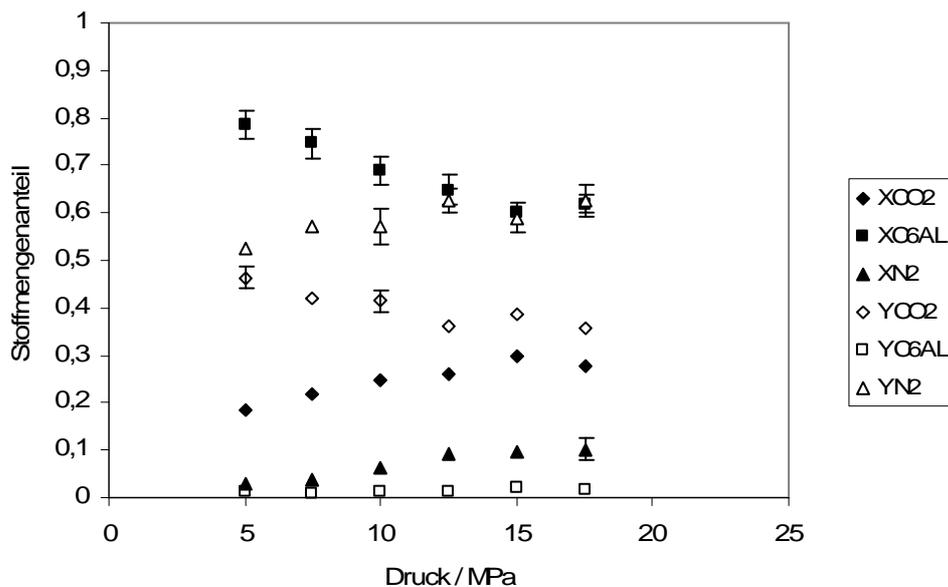


Abb. 10.13 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (33 mol%) + Hexanal (40 mol%) + N_2 (27 mol%)] bei $T=80$ °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

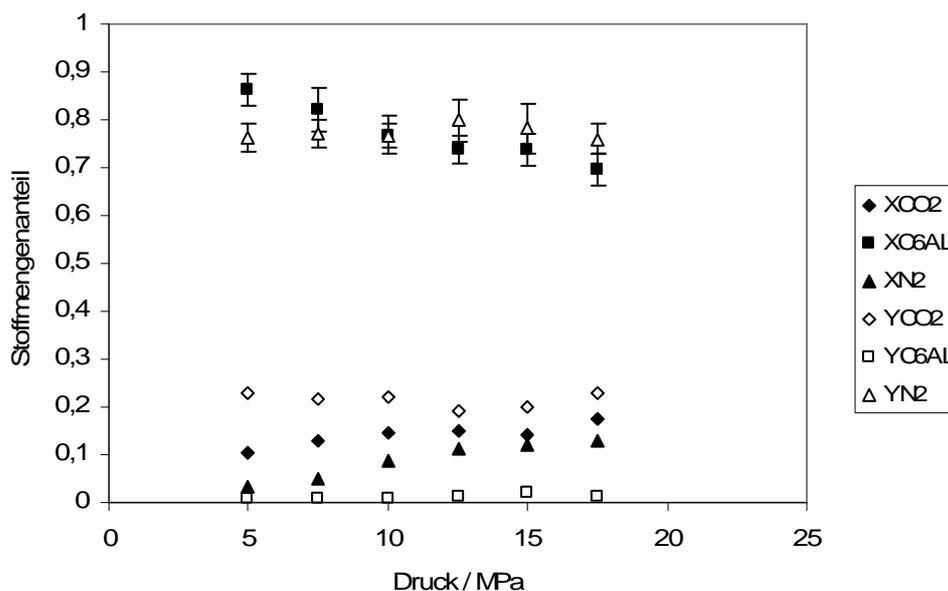


Abb. 10.14 Phasengleichgewichte (VLE) im ternären System [CO_2 (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N_2 (47 mol%)] bei $T=80$ °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

Analog zum binären System ohne Stickstoff steigt der CO_2 -Anteil in der flüssigen Phase mit zunehmendem Druck an. Auch die Löslichkeit von Stickstoff steigt mit dem Druck an; allerdings ist sie deutlich geringer als die Löslichkeit des CO_2 in der flüssigen Phase, was an dem Verhalten der entsprechenden Stoffmengenanteile bei gleichen Anteilen von CO_2 und N_2 in der Gesamtmischung, wie bei dem Stoffmengenanteilverhältnis im System (40 mol% CO_2 ,

20 mol% Hexanal, 40 mol% N₂) zu erkennen ist. Die im Vergleich mit CO₂ niedrigere Verringerung der Löslichkeit des Stickstoffs im Hexanal lässt sich auf die größeren Unterschiede in Masse und Molekülgröße zwischen N₂ und Hexanal zurückführen. In jedem Fall nimmt die Löslichkeit von Hexanal mit zunehmendem Druck und zunehmendem Stickstoffanteil in der Mischung ab.

In Abb. 10.15-10.18 ist die Abhängigkeit der N₂- und CO₂-Stoffmengenanteile in der hexanalreichen flüssigen Phase vom Druck für die verschiedenen Mischungen bei jeweils 50 und 80 °C dargestellt. Die zu erwartende Verringerung der Gaslöslichkeit in der Flüssigphase mit der Temperatur ist im Rahmen der Messfehler nicht zu erkennen. Lediglich in dem Gemisch [CO₂ (40 mol%) + Hexanal (20 mol%) + N₂ (40 mol%)] ist dies als Trend zu erkennen.

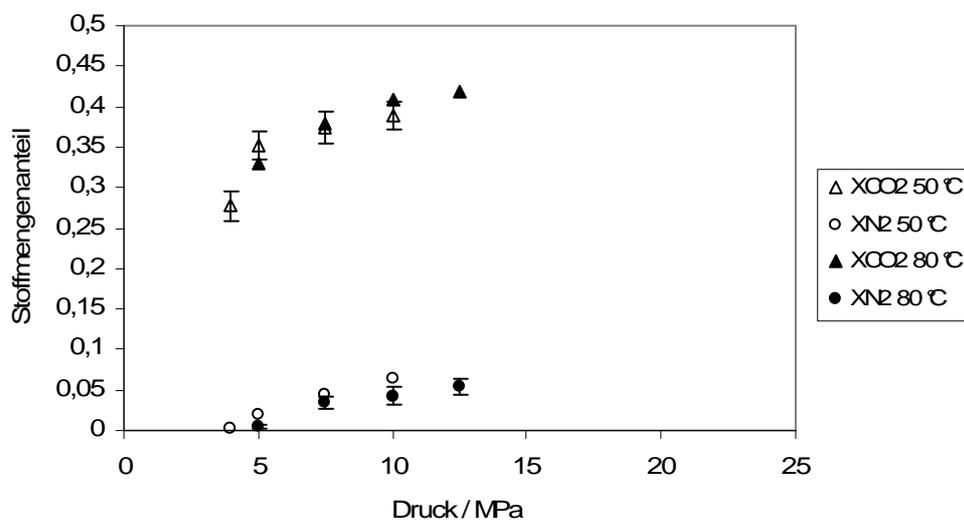


Abb. 10.15 Vergleich der Löslichkeit von CO₂ und N₂ als Stoffmengenanteil in der Flüssigphase des ternären Stoffsystems: [CO₂ (43 mol%) + Hexanal (46 mol%) + N₂ (11 mol%)] bei T=50 und 80 °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

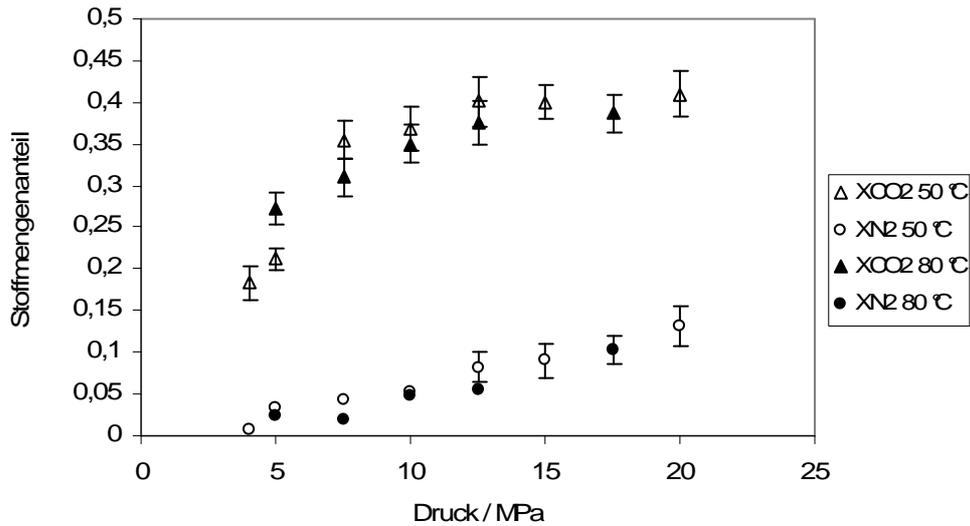


Abb. 10.16 Vergleich der Löslichkeit von CO₂ und N₂ als Stoffmengenanteil in der Flüssigphase des ternären Stoffsystems [CO₂ (40 mol%) + Hexanal (20 mol%) + N₂ (40 mol%)] bei T=50 und 80 °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

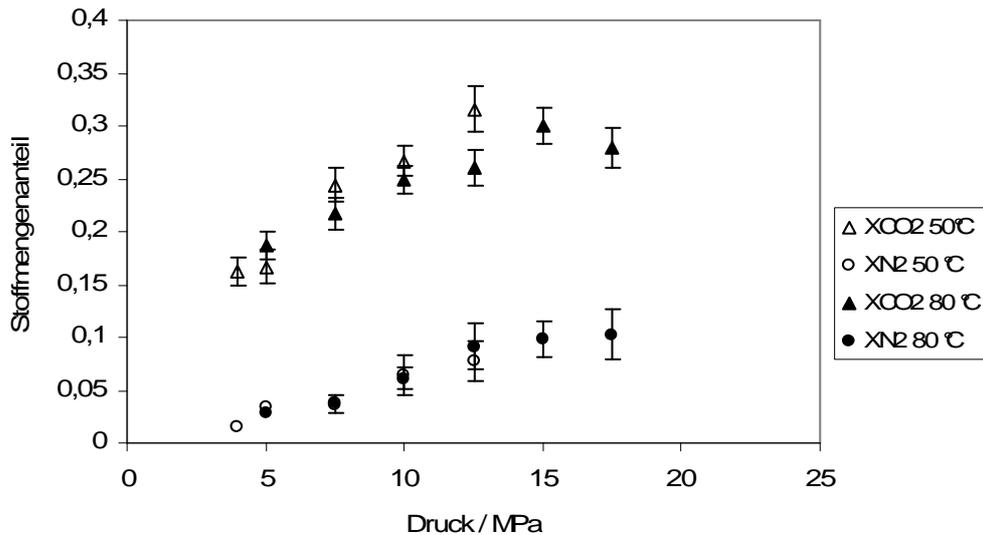


Abb. 10.17 Vergleich der Löslichkeit von CO₂ und N₂ als Stoffmengenanteil in der Flüssigphase des ternären Stoffsystems [CO₂ (33 mol%) + Hexanal (40 mol%) + N₂ (27 mol%)] bei T=50 und 80 °C. Bei Symbolen mit nicht eingezeichneten Fehlerbalken entspricht der Fehler der Größe der Symbole.

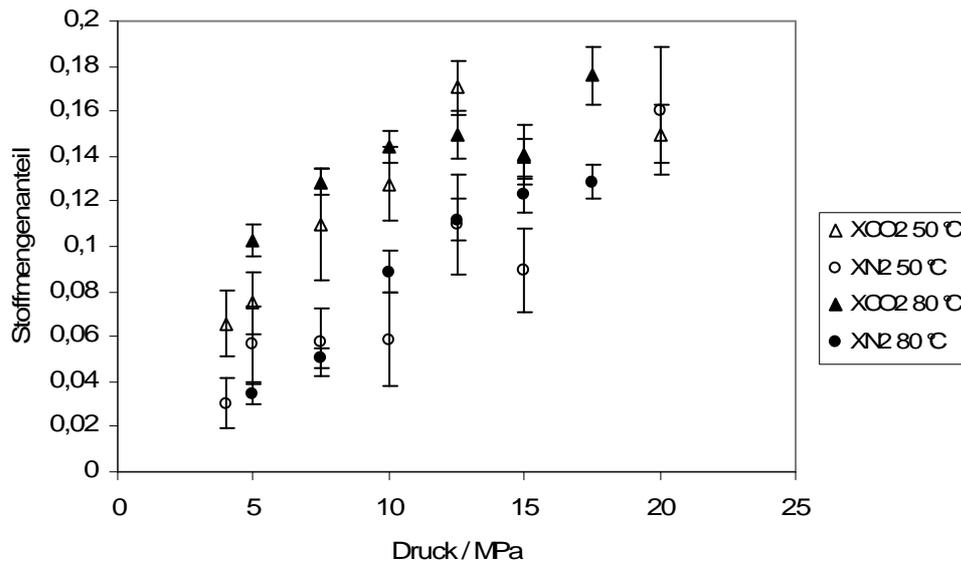


Abb. 10.18 Vergleich der Löslichkeit von CO₂ und N₂ als Stoffmengenanteil in der Flüssigphase des ternären Stoffsystems [CO₂ (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N₂ (47 mol%)] bei T=50 und 80 °C

In den Abbildungen 10.7 bis 10.14 ist eine signifikante Druckabhängigkeit der drei Mischungskomponenten im Rahmen der Meßunsicherheit nur schwer auszumachen. Im Trend nehmen der Stickstoff- und Hexanalgehalt der Gleichgewichtszusammensetzungen leicht zu, der Stoffanteil an Kohlendioxid entsprechend ab. Die Temperaturabhängigkeit ist hier stärker ausgeprägt. Dies lässt sich durch den Vergleich der Mischungen bei zwei Temperaturen feststellen. Bei 80 °C ist der Hexanalanteil in der Gasphase deutlich höher als der bei 50 °C für die gleichen Einsatzgemische. Die durch Temperatursteigerung erhöhte Löslichkeit des Hexanals in der Gasphase kann beispielhaft der Abbildung 10.19 für eine Einsatzmischung bestehend aus 17 mol% CO₂, 36 mol% Hexanal und 47 mol% N₂ entnommen werden.

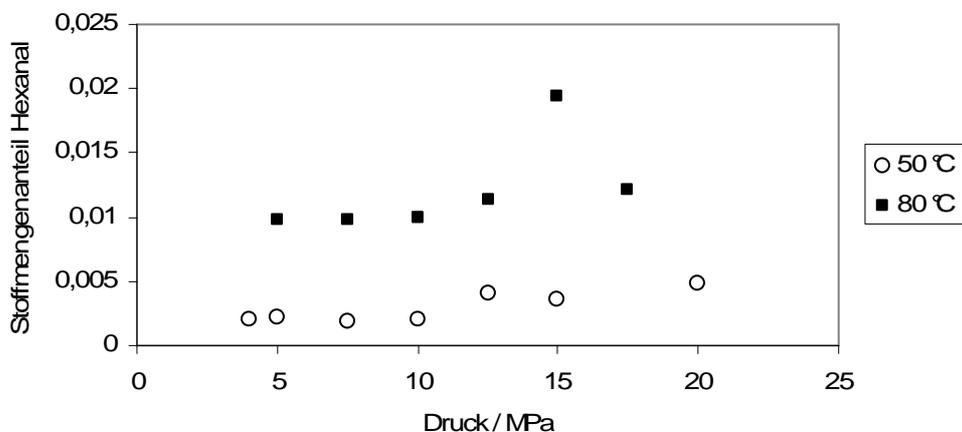


Abb. 10.19 Vergleich der Löslichkeit von Hexanal als Stoffmengenanteil in der Gasphase des ternären Stoffsystems [CO₂ (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N₂ (47 mol%)] bei T=50 und 80 °C

Der Zusammenhang zwischen der Stickstoffmenge im System und dem Ausmaß der Herabsetzung des Hexanalmengenanteils in der Gasphase lässt sich nur indirekt feststellen, weil das Verhältnis der Stoffmengenanteile von CO_2 und Hexanal aus technischen Gründen bei der verwendeten Versuchsanordnung nicht konstant gehalten werden konnte. So entspricht bei den untersuchten Gemischen der hohe Stoffmengenanteil des Stickstoffs von 47 mol% einem niedrigeren Stoffmengenanteil an Hexanal in der Gasphase im Vergleich zu der Einsatzmischung mit 11 mol% N_2 (Abb. 10.20-10.21). Gleichzeitig ist der Stoffmengenanteil des Hexanals im Gesamtsystem im letzten Fall höher als im ersten. Der Unterschied zwischen den N_2 -Mengen in beiden Gemischen ist jedoch deutlich höher als der des Hexanals (vgl. Abb. 10.15 und 10.18), wodurch der geringe Einfluss der Stickstoffmenge auf das Ausmaß der Herabsetzung der Hexanallöslichkeit in der Gasphase erkannt werden kann. Die auf diese Weise erhaltenen Unterschiede in Hexanalmengen in der Gasphase in Abhängigkeit von dem Stickstoffanteil bleiben jedoch sowohl für 50 als auch für 80 °C eher gering. Zusätzlich wird dieser Vergleich durch die beschränkte Anzahl der Messpunkte und starke Streuung der Messwerte erschwert.

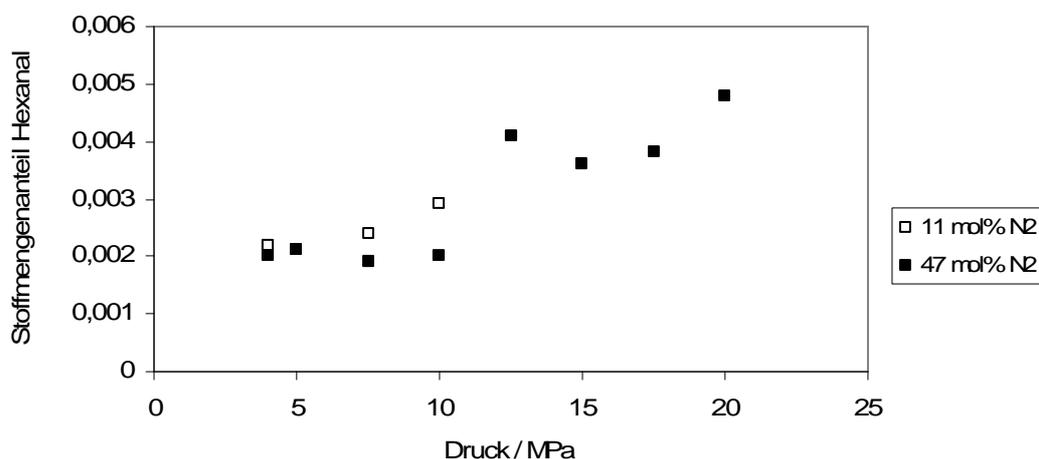


Abb. 10.20 Stoffmengenanteil des Hexanals in der Gasphase der ternären Stoffsysteme [CO_2 (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N_2 (47 mol%)], sowie [CO_2 (42 mol%) + Hexanal (45 mol%) + N_2 (11 mol%)] bei $T=50$ °C

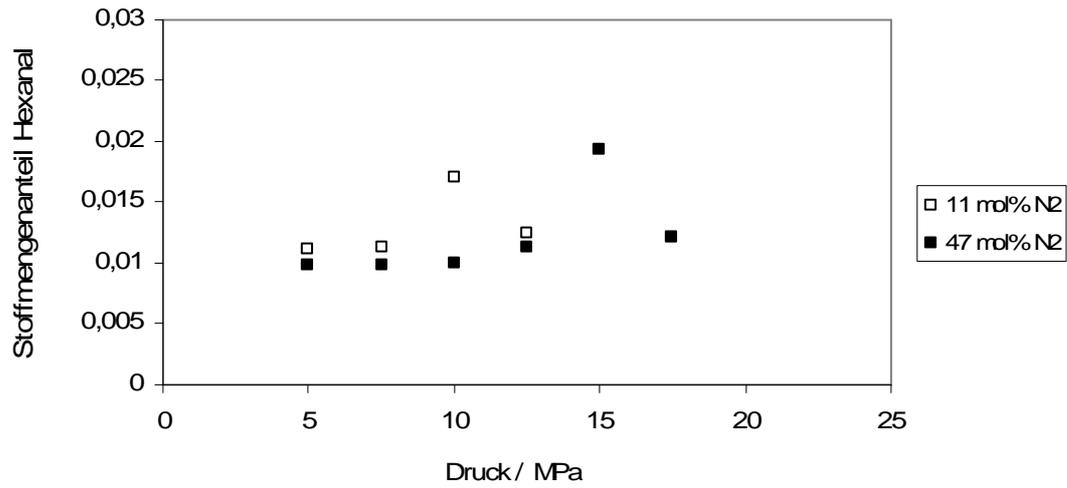


Abb. 10.21 Stoffmengenanteil des Hexanals in der Gasphase der ternären Stoffsysteme [CO₂ (17 mol%) + Hexanal (36 mol%) + N₂ (47 mol%)], sowie [CO₂ (43 mol%) + Hexanal (46 mol%) + N₂ (11 mol%)] bei T=80 °C

10.4 Modellierungsergebnisse des Systems (CO₂ + Hexanal + N₂)

Die Korrelierung des ternären Stoffsystems mit einer Zustandsgleichung erfordert bei den hier verwendeten quadratischen Mischungsregeln im Allgemeinen die Ermittlung eines Satzes der binären Parameterwerte für jede binäre Komponentenkombination, die für deren zwischenmolekulare Kräfte stehen. Diese Parameterwerte werden durch Anpassung an die experimentellen Daten erhalten. Im ersten Schritt berechnet das Programm PE EOS durch Minimierung der Fehlerfunktion OF, in diesem Fall des RRMSD, die Parameter, die die experimentellen Daten optimal wiedergeben. Im zweiten Schritt werden die gefundenen, bzw. vorgegebenen Parameter zur Berechnung der Phasengrenzlinien mit der Zustandsgleichung eingesetzt. Im ternären Stoffsystem (CO₂ + Hexanal + N₂) wurden die Daten nur mit der Peng-Robinson-Gleichung korreliert.

Die Anpassung der Parameter für einzelne Komponentenpaare kann durch das Programm direkt im Mehrkomponentensystem aus den Daten ternärer Stoffmischungen durchgeführt werden. Da jedoch die Wechselwirkung zwischen bestimmten Arten von Molekülen als unabhängig von der Anwesenheit weiterer Molekülararten angenommen wird, ist der Einsatz der für binäre Stoffsysteme ermittelten Wechselwirkungsparameter bei der Berechnung von Dreistoffsystemen gerechtfertigt. Bei der Korrelation der Phasengleichgewichte im ternären System (CO₂ + Hexanal + N₂) wurden daher die Parameterwerte von k_{ij} und l_{ij} übernommen, die für das binäre Randsystem (CO₂ + Hexanal) durch Anpassung an die zuvor gewonnenen Messdaten des binären Systems erhalten wurden.

Der Parametersatz k_{ij} und l_{ij} für das Paar (N₂ + Hexanal) wurde aufgrund fehlender experimenteller Daten für eine Anpassung an die experimentellen Daten des binären Subsystems dem zuvor vermessenen ternären System (CO₂ + Hexanal + N₂), entnommen.

Die Werte von k_{ij} und l_{ij} , welche in der Tab. 10.3 dargestellt sind, wurden nur im Falle des Paares (CO₂ + Hexanal) aus den binären Messdaten übernommen. Im Falle des Randsystems (Hexanal + N₂) erfolgte die Optimierung der Werte durch Minimierung der RRMSD-Funktion.

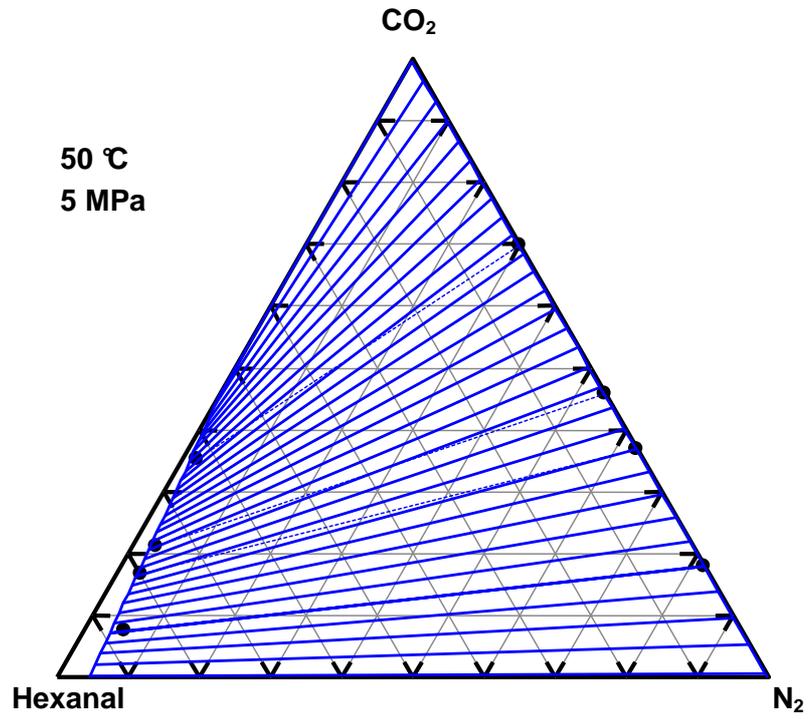
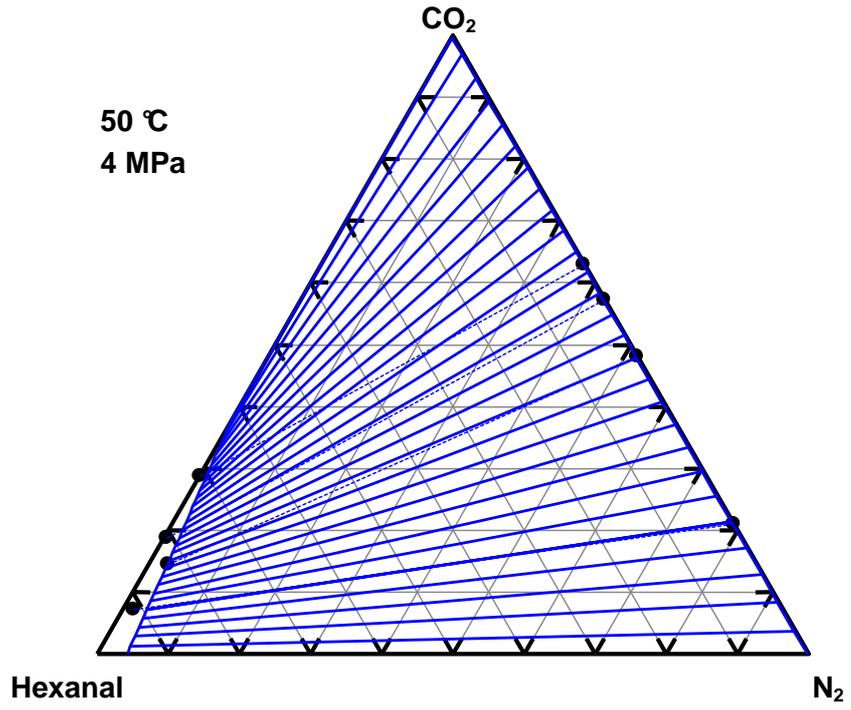
Tab. 10.3 Binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} und l_{ij} im System (CO₂ + Hexanal + N₂)

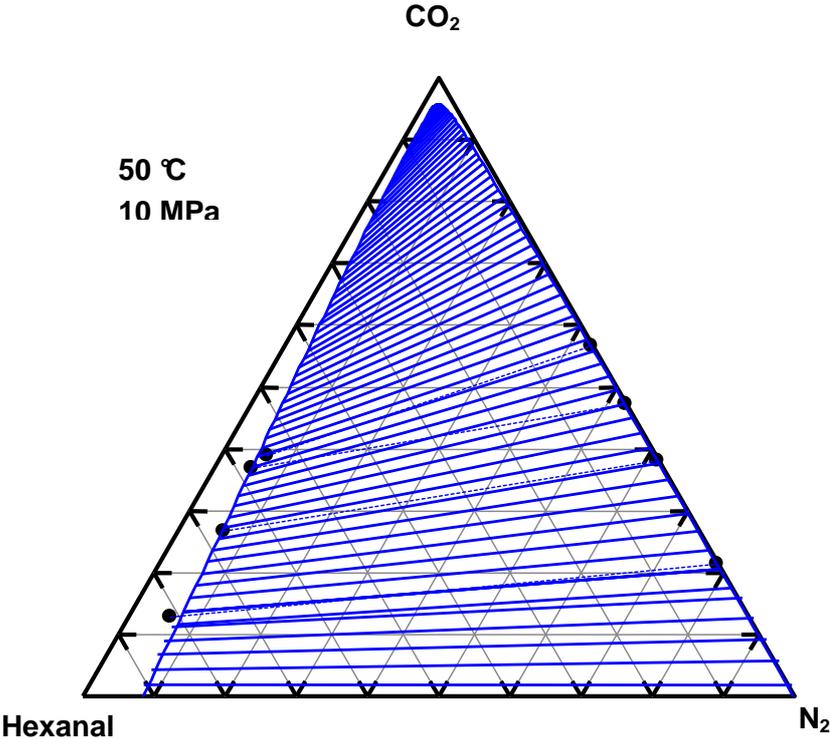
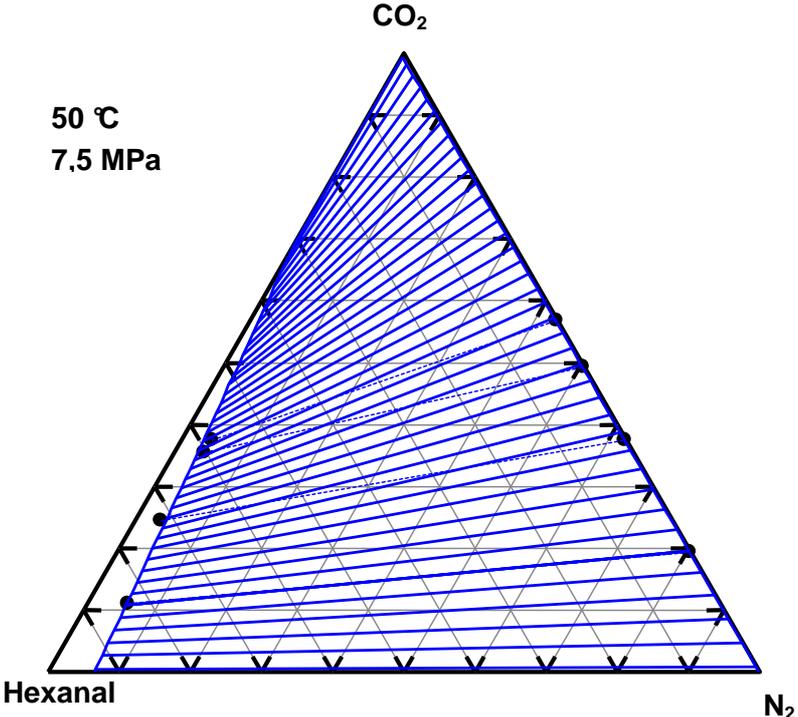
| | Temperatur / °C | k_{ij} | l_{ij} |
|----------------------------------|-----------------|----------|----------|
| CO ₂ - Hexanal | 50 | 0,0740 | -0,0060 |
| | 80 | 0,0715 | -0,0049 |
| CO ₂ - N ₂ | 50 | 0 | 0 |
| | 80 | 0 | 0 |
| N ₂ - Hexanal | 50 | 0,073 | -0,0051 |
| | 80 | 0,0710 | -0,0046 |

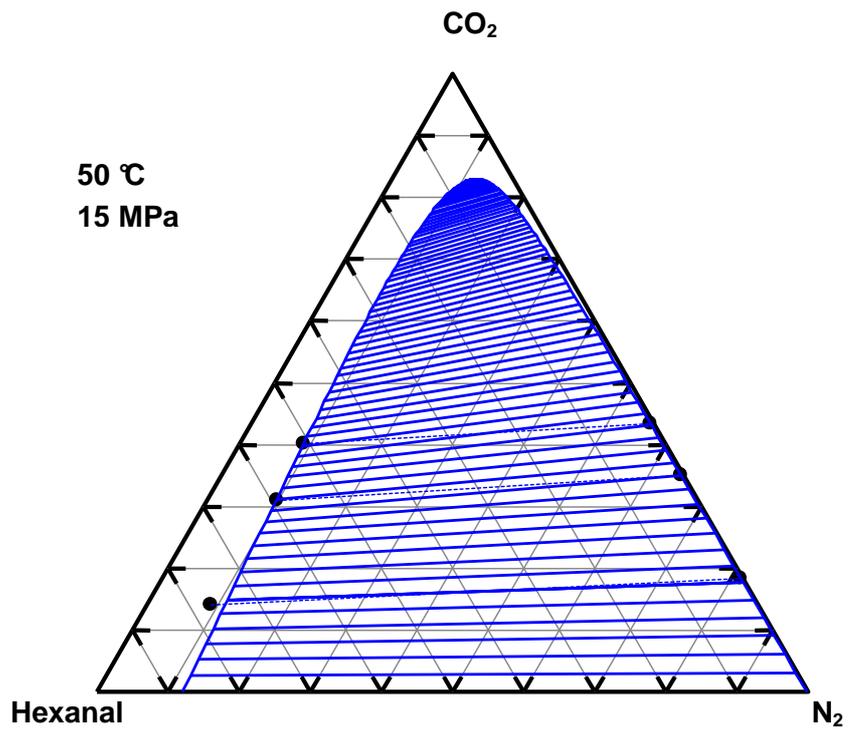
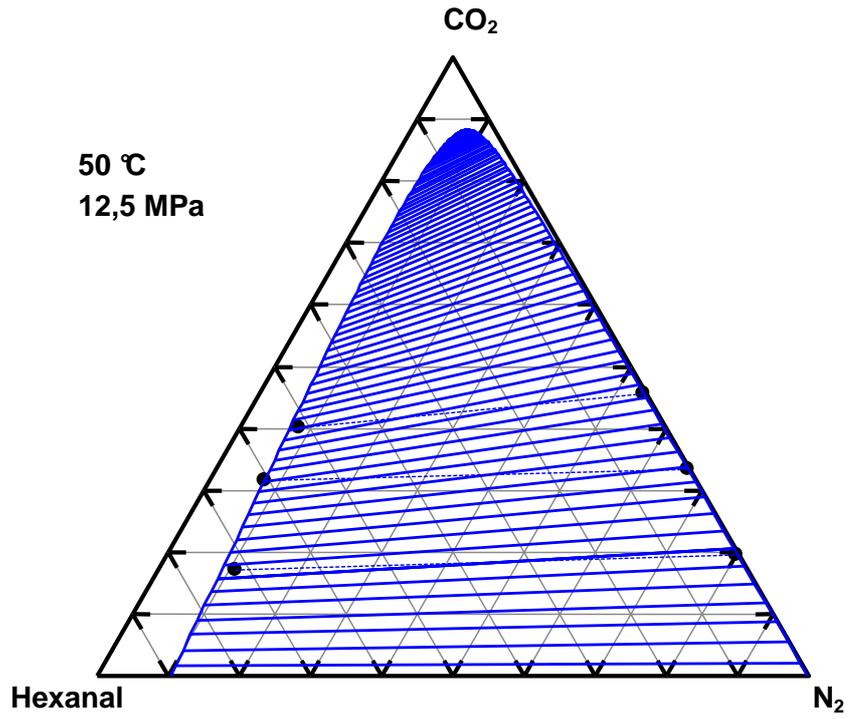
Die Wechselwirkungsparameter für das Komponentenpaar ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) wurden zu Null gesetzt. Diese Annäherung war auch wegen der im Nachfolgenden beschriebenen Notwendigkeit, einen für verschiedenen Drücke optimalen Parametersatz zu erhalten, erforderlich. Die Werte von k_{ij} und l_{ij} für das Paar ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$) konnten durch Nullsetzung auch in anderen Dreistoffsystemen, ($\text{CO}_2 + n\text{-Butan} + \text{N}_2$) [90] und ($\text{CO}_2 + \text{Cyclohexan} + \text{N}_2$) [91] die experimentellen Daten gut wiedergeben und werden in [92] wegen einer davon nur geringen Abweichung der Wechselwirkungsparameter in dem gegebenen Stoffsystem gerechtfertigt.

Die Abweichungen der aus dem Berechnungsprogramm resultierenden Werte von den experimentellen Daten wurden im ternären System nicht angegeben, da eine Optimierung der Parameter k_{ij} und l_{ij} , die in diesem Fall nur für das Randsystem ($\text{N}_2 + \text{Hexanal}$) durchgeführt wurde, in einem ternären System mit dem verwendeten Programm nur für einen festgelegten Druckwert erfolgen kann. Aus diesem Grund war die Ermittlung eines optimalen Parametersatzes, der die Korrelierung der Messdaten bei festgelegter Temperatur im ganzen untersuchten Druckbereich berücksichtigt, nicht möglich. Bei der beschränkten Menge an Daten, die jeweils für einen konstanten Druck vorliegen, ist der Wert von RRMSD im ternären System ziemlich groß und liegt für einzelne Isothermen in der Größenordnung von 10^{-1} . Zur Korrelation der Messdaten wurden die Parameter k_{ij} und l_{ij} herangezogen, die für beide Temperaturen, 50 und 80 °C, durch Minimierung der Funktion RRMSD bei 5 MPa ermittelt wurden. Bei diesem Druck war die auf diese Weise erhaltene Abweichung am geringsten; dieselben Werte wurden auch bei den anderen Drücken eingesetzt, wobei die experimentellen Daten gut wieder gegeben werden konnten. Die Werte von k_{ij} und l_{ij} konnten für die Berechnung bei anderen Drücken, direkt in das Programm übergeben werden. In diesem Fall erfolgte die Berechnung der Phasengrenzlinien ohne weitere, vorherige Anpassung der Wechselwirkungsparameter.

In Abb. 10.22 und 10.23 sind die Phasendiagramme des System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) bei Temperaturen von 50 und 80 °C und Drücken bis zu 20 MPa in Form eines Gibbschen Phasendreiecks dargestellt. Dabei geben die Seiten der Dreiecke die binären Randsysteme wieder. Der heterogene Bereich ist durch die Phasengrenzlinie (Binodale) begrenzt. Die Binodalkurve gibt die Gleichgewichtszusammensetzungen wieder und wird durch die Korrelierung der Messwerte (in den Abbildungen als Punkte eingezeichnet) mit der PR-Zustandsgleichung erhalten. Die im Gleichgewicht stehenden Phasen weisen bei isobar-isothermen Bedingungen verschiedene Zusammensetzungen auf, die von dem Stoffmengenverhältnis der eingesetzten Einsatzmischungen abhängig sind. Die Punkte auf der Binodalkurve, die die Zusammensetzungen der im Gleichgewicht stehenden Phasen kennzeichnen, sind durch Konoden verbunden.







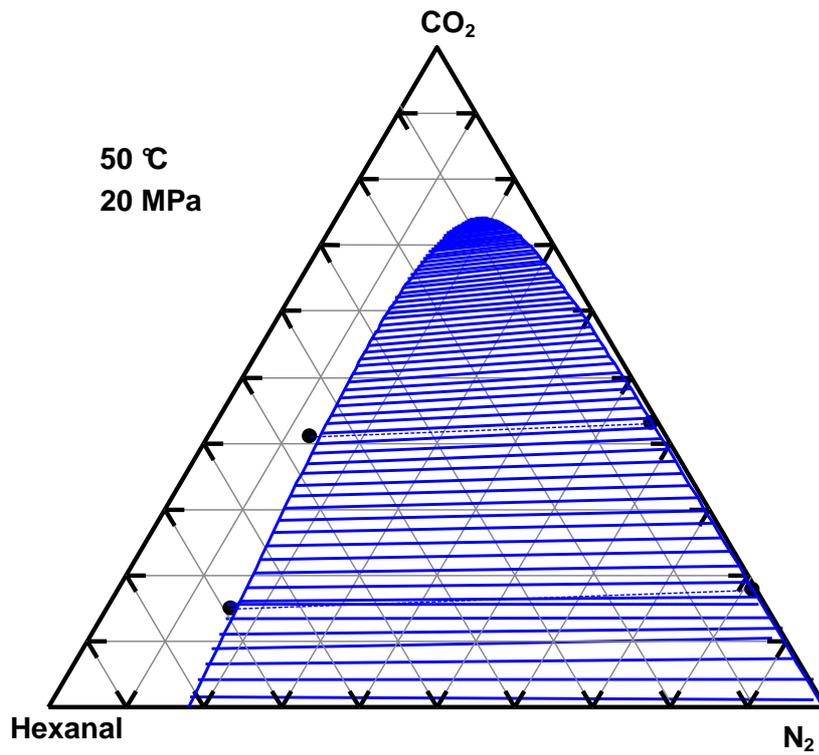
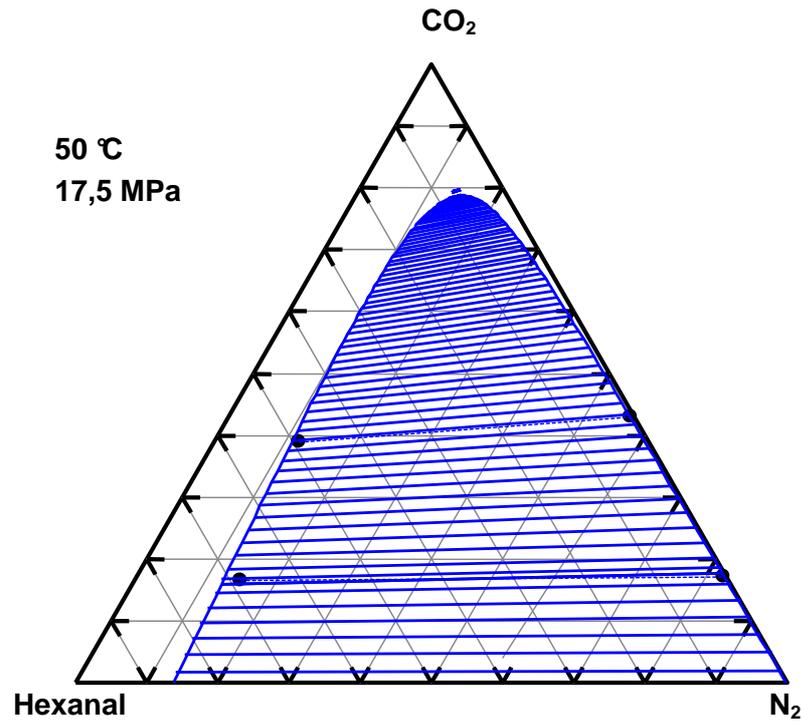
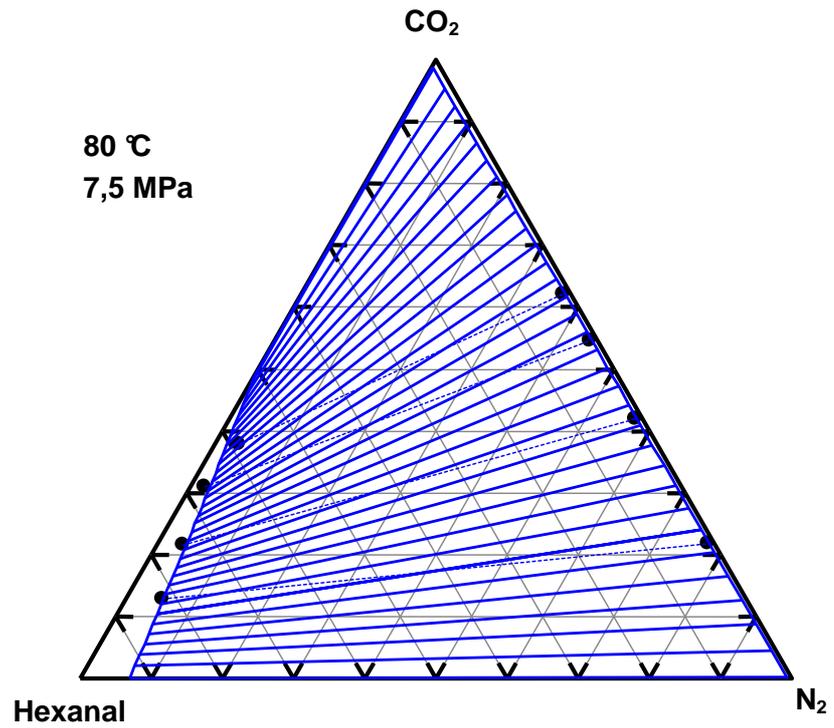
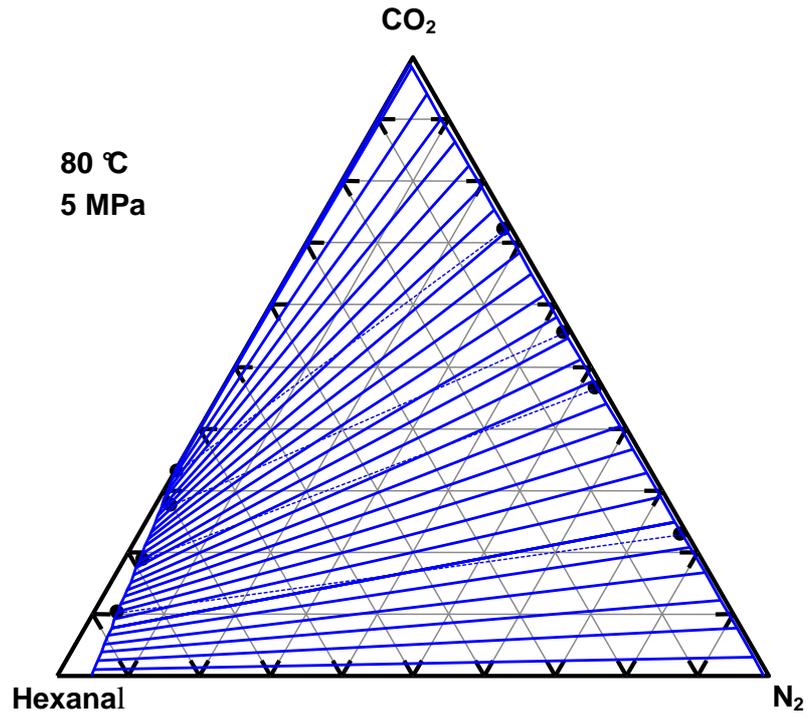
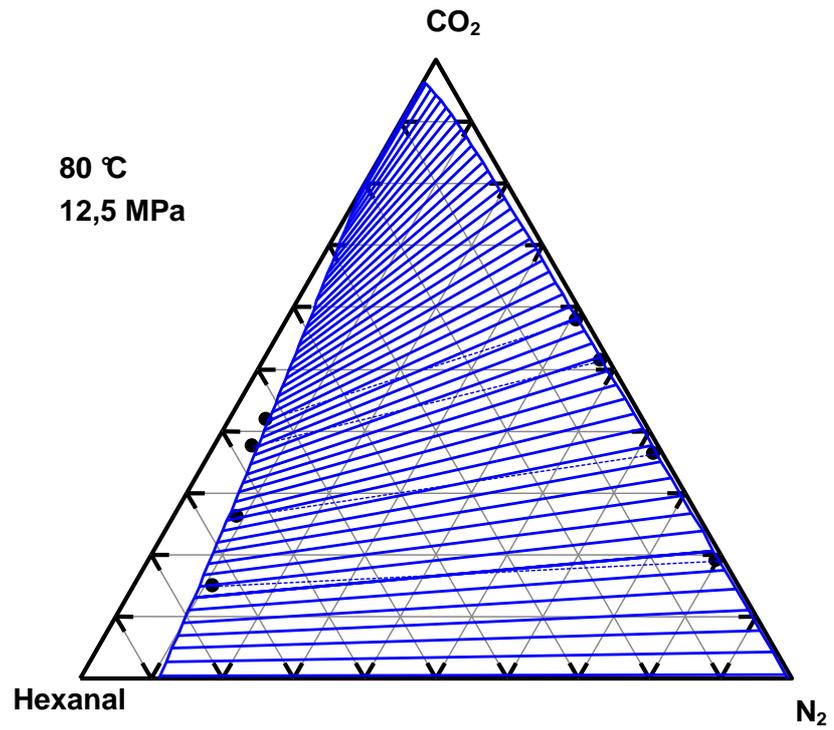
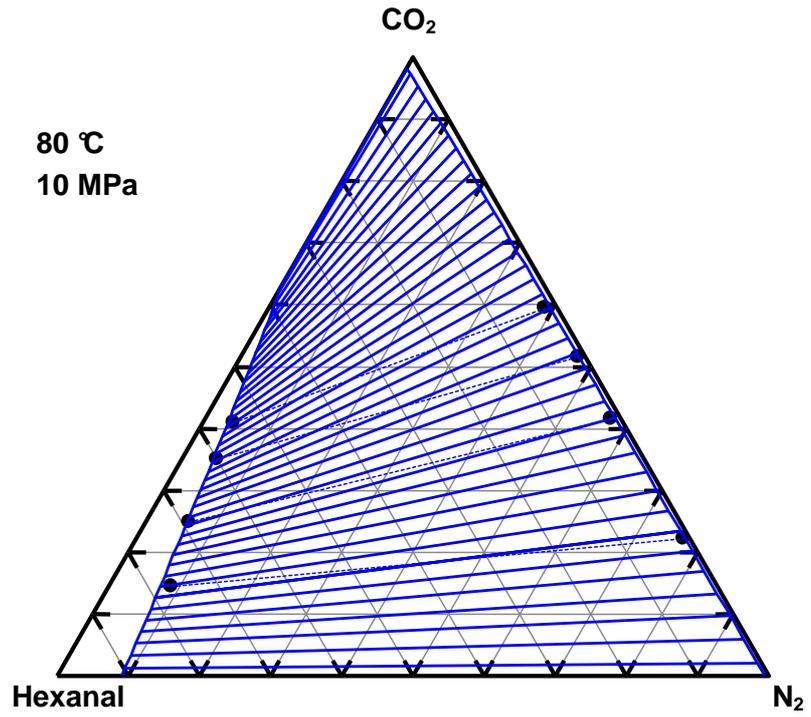
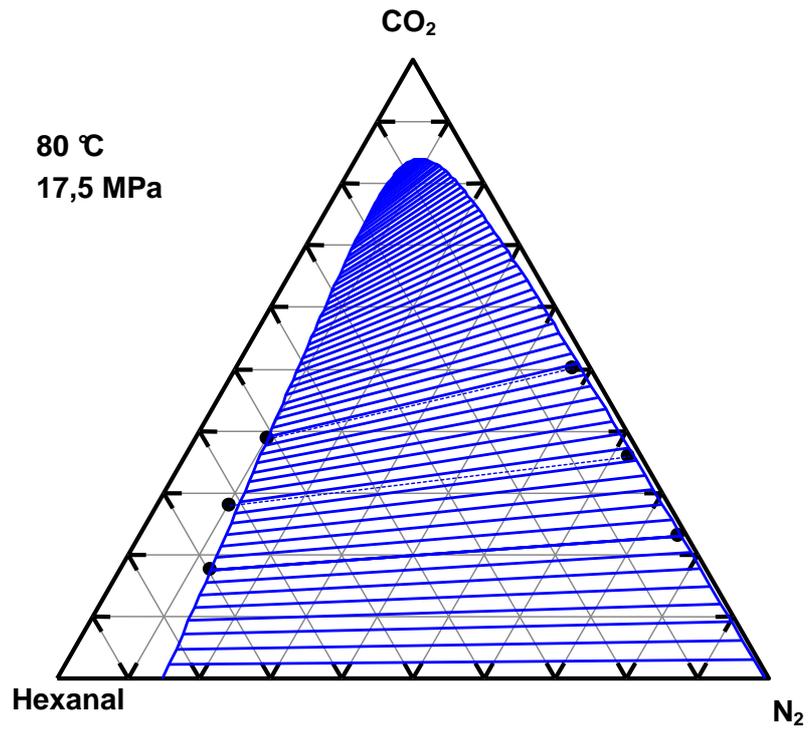
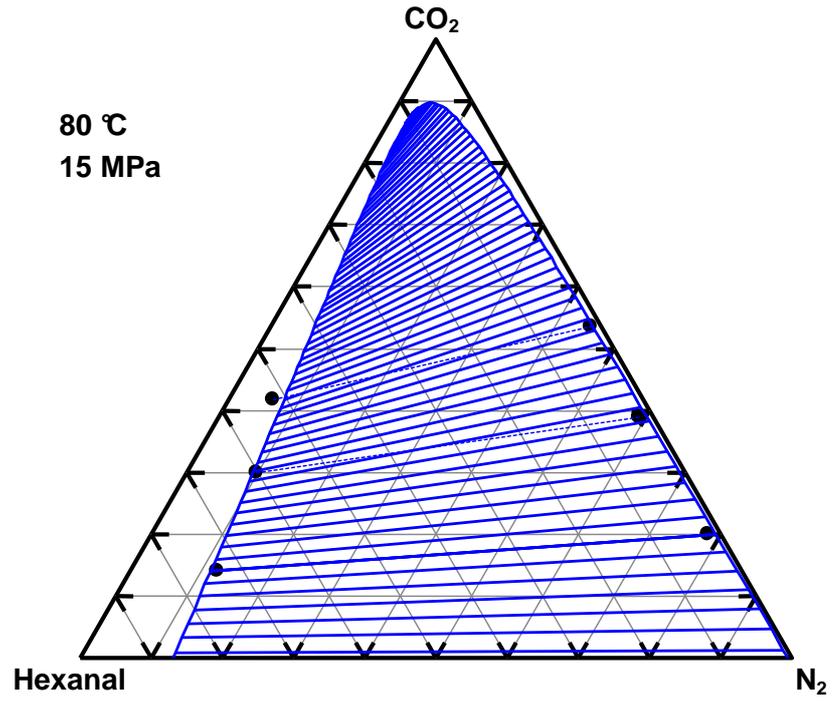


Abb. 10.22 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) bei $50\text{ }^\circ\text{C}$, korreliert mit der Peng-Robinson Gleichung mit quadratischen Mischungsregeln







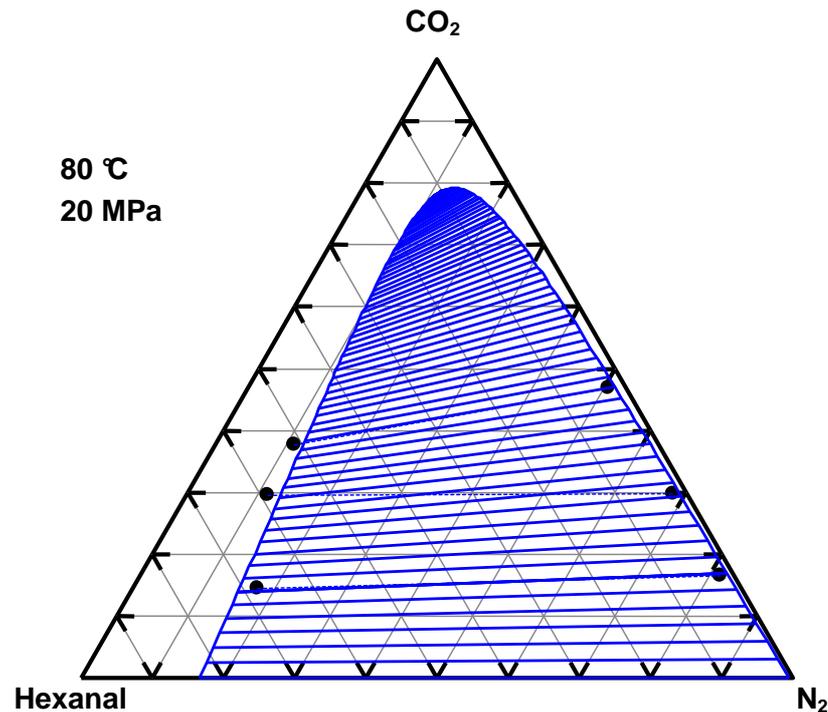


Abb. 10.23 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) bei 80 °C , korreliert mit der Peng-Robinson Gleichung mit quadratischen Mischungsregeln

Die experimentell ermittelten Stoffmengenanteile weisen teilweise große Abweichungen von den durch die Zustandsgleichung errechneten Werten auf, insbesondere bei geringen Anteilen bestimmter Komponenten, wie im Falle des Hexanals in der Gasphase oder des Stickstoffs in der Flüssigphase bei niedrigeren Drücken. Im ersten Falle beträgt die relative Abweichung bis zu 38 %. Die maximale Abweichung des gemessenen Stoffmengenanteils des Hexanals in der Gasphase vom berechneten Wert bei 80 °C und $17,5\text{ MPa}$ beläuft sich jedoch auf nahezu 95 %. Auch die maximale relative Abweichung des gemessenen Stickstoffanteils in der Flüssigphase erreicht bei 50 °C und 4 MPa einen extrem hohen Wert von 97 %, in der Regel überschreitet er jedoch 34 % nicht. Ein Maß für die Übereinstimmung der Messdaten mit dem Modell stellt neben der Abweichung von den Phasengrenzlinien auch die gegenseitige Konsistenz der vom Programm berechneten Konoden mit den experimentellen Konoden dar, die durch Verbindung der experimentell ermittelten Daten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck in beiden Phasen erstellt wurden. Es ist zu erkennen, dass die Steigung aller Konoden in einem Diagramm für hohe Drücke kaum variiert, während sie für niedrige Drücke sehr unterschiedlich ist.

Die anhand der gemessenen Stoffmengenanteile erstellten Konoden weisen im Allgemeinen einen flacheren Verlauf auf als die berechneten. Dies macht sich besonders bei steil verlaufenden Konoden bei niedrigen Drücken bemerkbar. Das System weist im ganzen gemessenen Druckbereich eine große Mischungslücke auf, deren Ausdehnung mit steigendem Druck kleiner wird. Bei niedrigeren Drücken weisen die Konoden eine starke Neigung auf,

die mit steigendem Druck weniger ausgeprägt wird. Bei 20 MPa wird der Konodenverlauf annähernd parallel im ganzen Zusammensetzungsbereich. Die gegenseitige Ausrichtung der Konoden gibt die zwischen den Komponenten herrschenden Wechselwirkungen wieder. Die sehr begrenzte Mischbarkeit des Hexanals mit dem Stickstoff spiegelt sich in der Länge der Konode wieder, die an der Hexanal- N_2 - Seite des Dreiecks liegt. Eine Zunahme im CO_2 - Anteil entspricht der Bewegung von dieser Seite weg in die Richtung der CO_2 - Ecke, die reinem CO_2 entspricht, wobei die Konoden immer steiler werden. Die Steigung der Konode bezüglich der Hexanal- N_2 Seite des Gibbschen Dreiecks ist ein Maß für den Verteilungskoeffizienten des CO_2 zwischen beiden Phasen. Eine große positive Steigung bedeutet in diesem Fall, dass sich CO_2 vorwiegend in der Gasphase anreichert. Dies ist der Wechselwirkung zwischen CO_2 und Hexanal zuzuschreiben, welche bei Gleichhaltung des Hexanal-Stickstoff-Stoffmengenverhältnisses bei gleichzeitiger Erhöhung der CO_2 - Menge verstärkt zum Ausdruck kommt.

Das aus den Gasen bestehende Randsystem ($N_2 + CO_2$) ist völlig mischbar und bleibt beim Auflösen sehr kleiner Mengen an Hexanal bei 5 MPa (ca. 0,2 mol% bei 50 °C und ca. 1 mol% bei 80 °C) homogen. Mit steigendem Druck wird das Lösungsvermögen des ($N_2 + CO_2$)- Gemisches größer; bei 50 °C und 20 MPa löst sich in der gasförmigen Phase 4- bis 10-mal mehr Hexanal. Bei 80 °C führt eine Druckerhöhung bis auf 20 MPa zur Zunahme der Löslichkeit bis auf 4 mol%. Es ist ersichtlich, dass die höchsten Löslichkeiten jeweils bei sehr geringen N_2 -Anteilen auftreten, wo das Gemisch näherungsweise als binäres System betrachtet werden kann. Diese hohen Löslichkeiten entsprechen in diesem Fall dem nahekritischen Bereich des binären Systems ($CO_2 + Hexanal$). Eine durchgehende Homogenität stickstoffarmer Mischungen ($< 2,5$ mol% N_2) tritt beispielsweise bei 50 °C und ca. 10 MPa auf, was beinahe dem binären System ($CO_2 + Hexanal$) entspricht, dessen kritischer Druck bei über 9 MPa liegt. Für höhere Drücke erhält man dementsprechend homogene Bereiche mit höheren Stickstoffanteilen. Analog liegt bei 80 °C der Bereich des größten Löslichkeitsvermögens des Gasgemisches bei verschwindendem Anteil des Stickstoffs, wo das praktisch binäre System ($CO_2 + Hexanal$) nahekritisch wird und die beiden Phasen in eine überkritische Phase übergehen. Dieser Übergang wird bei ca. 15 MPa erreicht.

Bei der Betrachtung der Löslichkeit des Hexanals in der Gasphase bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und festgelegtem Verhältnis der beiden Gase CO_2 und N_2 fällt auf, dass der Hexanalanteil dann in der Gasphase abnimmt, wenn er in der Gesamtmischung ansteigt. Dies liegt daran, dass der Hexanalanteil mit dem Stickstoffanteil zusammen hängt und ein Austausch von CO_2 durch Stickstoff die Löslichkeit des Hexanals in der Gasphase verringert.

Das Lösungsverhalten des CO_2 in der hexanalreichen flüssigen Phase kann aus der CO_2 - Hexanal-Seite des Dreiecks beobachtet werden. Bei 50 °C und 5 MPa z.B. ist dieses Randsystem bei einem CO_2 -Anteil von 45 mol% gesättigt, bei 80 °C erreicht man mit 33 mol% einen deutlich niedrigeren CO_2 -Gehalt. Diese Tendenz bleibt für die beiden Isothermen

auch bei hohen Drücken erhalten, solange die kritischen Werte der Mischung nicht überschritten werden. Dieses Verhalten entspricht den Isothermen des binären Stoffsystems, welchem sich beide ternären Systeme bei verschwindendem N_2 -Anteil in der Gesamtmischung annähern. Die 80 °C-Flüssigkeitsisotherme ist gegenüber der 50 °C-Isotherme nach links zu niedrigeren CO_2 -Stoffmengenanteilen hin verschoben. Noch vor Erreichen des Druckes von 10 MPa wird CO_2 im Hexanal bei 50 °C völlig mischbar und der Flüssigkeitsast der Binodalkurve löst sich von der entsprechenden Seite des Dreiecks – bei dem Zweikomponentensystem (CO_2 + Hexanal) liegt bei diesem Druck der kritische Zustand vor. Die durch Temperaturerhöhung verursachte Erniedrigung des CO_2 -Gehaltes im Hexanal ist geringfügig und geht mit minimal höherer Löslichkeit des Stickstoffs bei Temperaturerhöhung einher. Dies zeigt das Randsystem (N_2 + Hexanal) mit einem N_2 -Gehalt von 10 mol% bei 50 °C und 12,5 MPa, während die Löslichkeit des Stickstoffs bei 80 °C bei dem gleichem Druck 10,13 mol% beträgt. Die höhere Löslichkeit des Stickstoffs im Hexanal bei 80 °C tritt im ganzen Druckbereich auf.

10.5 Einfluss des Stickstoffs auf die binäre Löslichkeit CO_2 / Hexanal

Abbildung 10.24 zeigt die 50 °C- Isotherme des Systems (CO_2 + Hexanal), sowie die Isothermen des Dreistoffsystems (CO_2 + Hexanal + N_2), bei deren Erstellung der Stickstoffanteil unberücksichtigt geblieben ist. Dies wurde durch die Normierung der Summe der Stoffmengeanteile von CO_2 und Hexanal auf Eins erzielt. Beim Vergleich der Flüssigkeitsisothermen im linken Teil des Diagramms fällt auf, dass die Anwesenheit von Stickstoff in großem Maße das Löslichkeitsvermögen des Hexanals für CO_2 herabsetzt. Je größer dabei der Stickstoffanteil ist, desto weniger CO_2 ist in der Gleichgewichtsmischung enthalten.

Die Mischungslücke wird durch die Zugabe von Stickstoff zu dem CO_2 + Hexanal-Gemisch deutlich größer und schließt sich im untersuchten Druckbereich nicht. Die Isothermen nehmen im Vergleich zu den Isothermen, die in System ohne Stickstoff erhalten wurden, einen sehr steilen Verlauf an; mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit von CO_2 im Hexanal bei Anwesenheit von Stickstoff nur geringfügig zu. Ein analoges Verhalten wird auch bei den entsprechenden Isothermen bei 80 °C beobachtet (Abb.10.26)

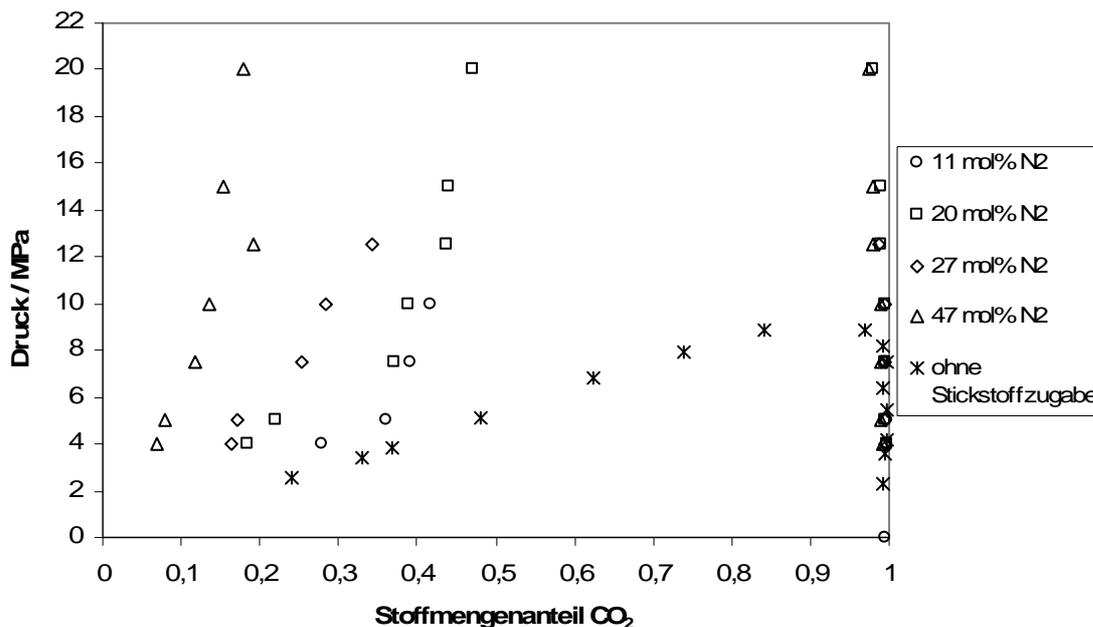


Abb. 10.24 Gegenseitige Löslichkeit von CO_2 und Hexanal des ternären Systems ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) bei 50 °C im Vergleich mit dem binären System ohne Stickstoffzugabe. Die Isothermen des ternären Systems wurden durch Normierung der Summe der Stoffmengeanteile von CO_2 und Hexanal auf Eins erhalten.

Den Abbildungen 10.25 und 10.27 kann die Löslichkeit vom Hexanal im CO_2 in der Gasphase entnommen werden, welche im System mit Stickstoff bei 50 und 80 °C auftritt. Aus der 80 °C -Isotherme ist ersichtlich, dass bei Anwesenheit von Stickstoff die auf CO_2 bezogene Menge an Hexanal größer ist als im binären System. Die Aussage über den Einfluss von Stickstoff auf die binäre Löslichkeit vom Hexanal bei 50 °C ist wegen der Streuung der binären Daten nur beschränkt möglich; es lässt sich jedoch auch hier feststellen, dass ein Stickstoffanteil von 47 mol\% im Gesamtsystem zu einer höheren Löslichkeit von Hexanal in CO_2 führt, als im System ohne Stickstoff erreicht werden kann. Die für 80 °C erhaltenen Isothermen zeigen deutlich, dass die Löslichkeit von Hexanal im CO_2 mit steigendem Stickstoffanteil des Gesamtsystems erhöht wird.

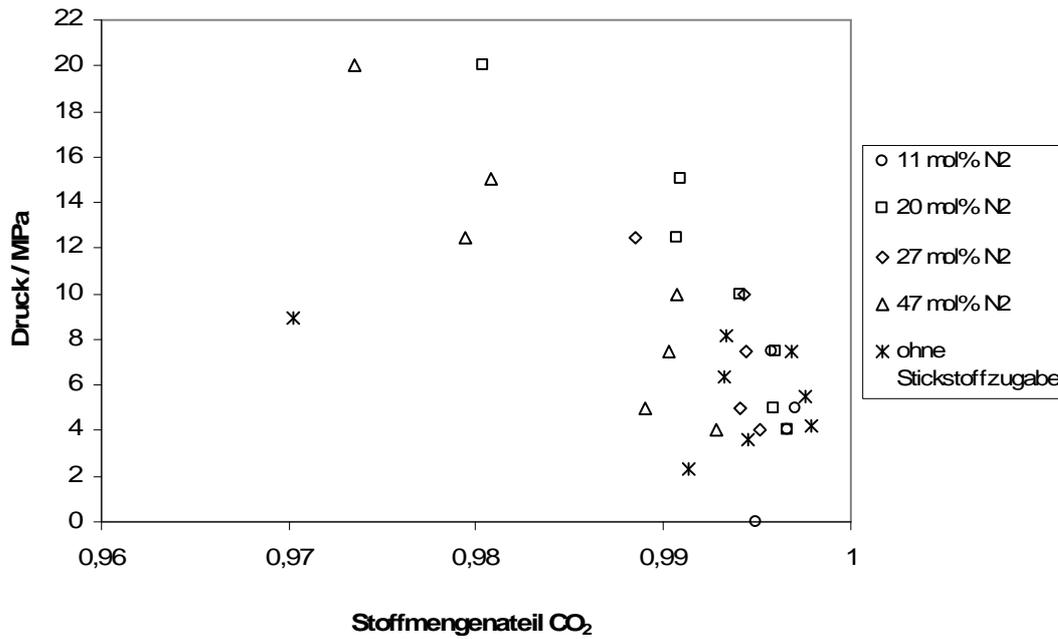


Abb. 10.25 Gegenseitige Löslichkeit von CO₂ und Hexanal in der Gasphase des Systems (CO₂ + Hexanal+ N₂) bei 50 °C im Vergleich mit dem binären System (ohne Stickstoffzugabe). Die Isothermen des ternären Systems wurden durch Normierung der Summe der Stoffmengeanteile von CO₂ und Hexanal auf Eins erhalten.

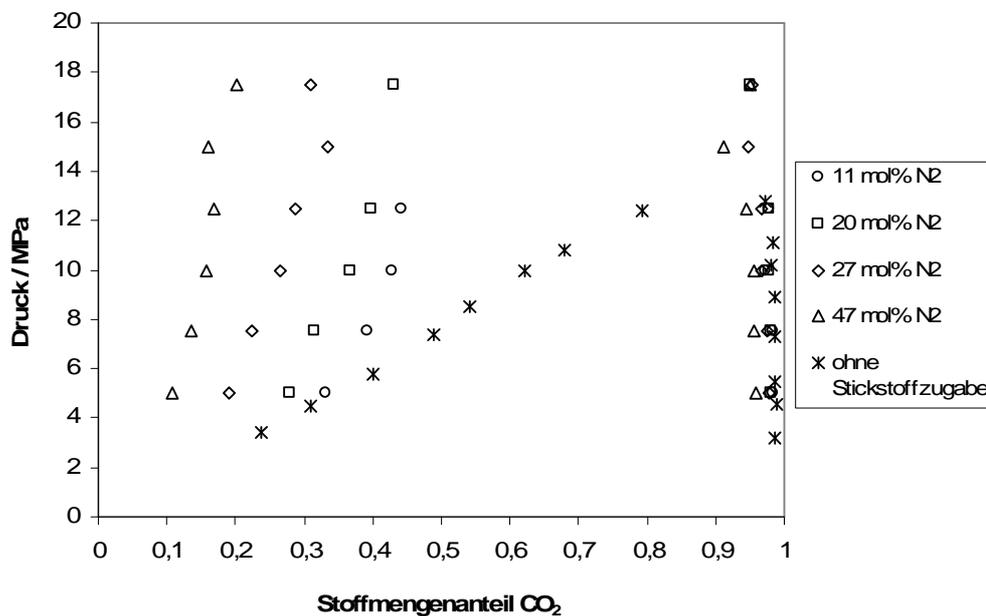


Abb. 10.26 Gegenseitige Löslichkeit von CO₂ und Hexanal des ternären Systems (CO₂ + Hexanal + N₂) bei 80 °C im Vergleich mit dem binären System (ohne Stickstoffzugabe). Die Isothermen des ternären Systems wurden durch Normierung der Summe der Stoffmengeanteile von CO₂ und Hexanal auf Eins erhalten.

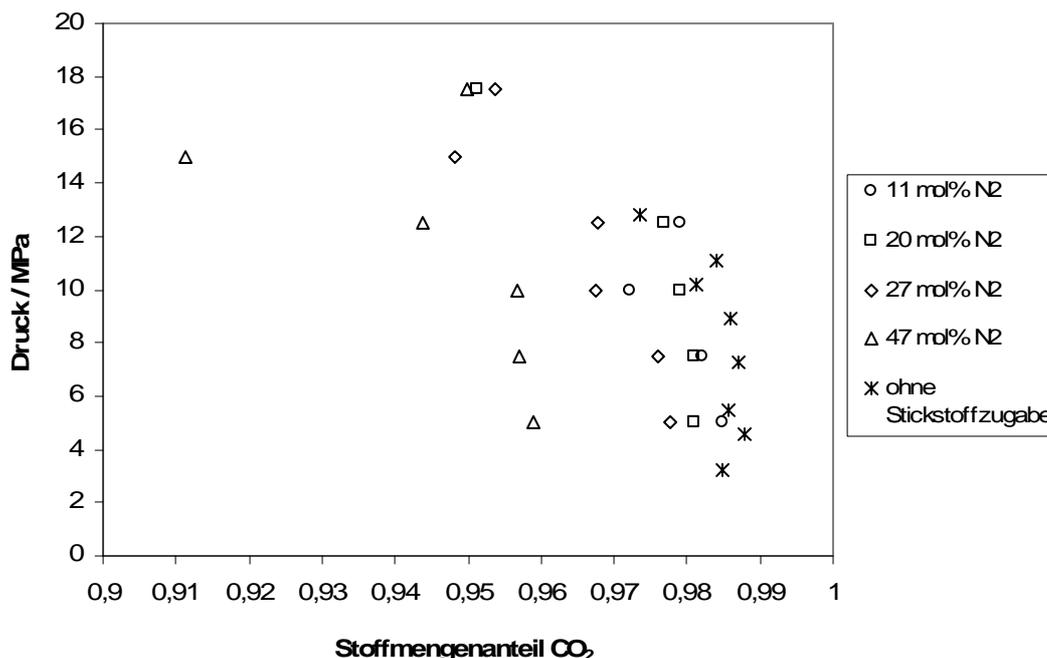


Abb. 10.27 Gegenseitige Löslichkeit von CO₂ und Hexanal in der Gasphase des Systems (CO₂ + Hexanal+ N₂) bei 80 °C im Vergleich mit dem binären System (ohne Stickstoffzugabe). Die Isothermen des ternären Systems wurden durch Normierung der Summe der Stoffmengeanteile von CO₂ und Hexanal auf Eins erhalten.

Für den Oxidationsprozess zur Umwandlung von Hexanal mit Sauerstoff zu Hexansäure in einer homogenen, einphasigen CO₂-Umgebung hat das bisher betrachtete Phasenverhalten folgende Konsequenzen. Der nach der Messung des binären Systems (CO₂ + Hexanal) groß erscheinende Bereich homogener bzw. überkritischer Mischungen wird durch Zugabe von Stickstoff als Modellsubstanz für Sauerstoff drastisch verkleinert. Die technisch sinnvollen Stoffmengenanteile von Hexanal sind wegen der sicherzustellenden Abfuhr der Reaktionswärme auf unter 20 Gew.% (10 mol%) zu begrenzen, dies konnte im binären System bereits bei niedrigen Drücken über 8 MPa bei 80 °C bzw. 6 MPa bei 50 °C erreicht werden. Aus der Betrachtung des ternären Phasenverhaltens resultiert nun, dass zumindest in der Anfangsmischung bei angemessenen Drücken nur Phasen vorliegen, in denen der Hexanalgehalt entweder zu hoch (Flüssigphase) oder für einen sinnvollen Prozess zu niedrig ist. Diese Beschränkung durch das Phasenverhalten kann allerdings technisch vergleichsweise einfach durch mehrmalige (Batch) bzw. mehrfache Aufgabe entlang eines Reaktors im kontinuierlichen Verfahren überwunden werden.

11 Prozesssimulation

Im Anschluss an die Phasengleichgewichtsmessungen und -berechnungen sollte ein Verfahrenskonzept zur Synthese von Hexansäure vorgeschlagen und betrachtet werden. Für die in diesem Rahmen vorgenommene Prozesssimulation wurde das ASPEN University Lifecycle Package verwendet. Als Programmiersprache wurde die „PRMHV2 Property Method“ gewählt, die auf dem Peng-Robinson-MHV2-Zustandsgleichungsmodell basiert, das eine Erweiterung der Peng-Robinson Gleichung darstellt. Der Entscheidung für diese Methode liegt die Tatsache zugrunde, dass die Peng-Robinson Gleichung bereits vorher zur Beschreibung der binären und ternären Stoffsysteme erfolgreich angewendet wurde. Darüber hinaus ist die PRMHV2 Property Method für Mischungen von polaren mit unpolaren Komponenten geeignet.

Das Anlagendesign, das zur Simulation des Prozesses angewendet wurde, zeigt Abb. 11.1. Die Kernkomponente stellt der kontinuierlich betriebene Reaktor mit den Betriebsbedingungen 100 °C und 20 MPa dar. Die Einsatzstoffe Kohlendioxid, Hexanal und Sauerstoff werden getrennt gefördert, vorgewärmt und im Reaktor vereinigt. Dahinter erfolgen eine Kühlung, eine Druckminderung und eine zweistufige Phasentrennung zur Produktgewinnung bzw. zur Rückführung des Kohlendioxids.

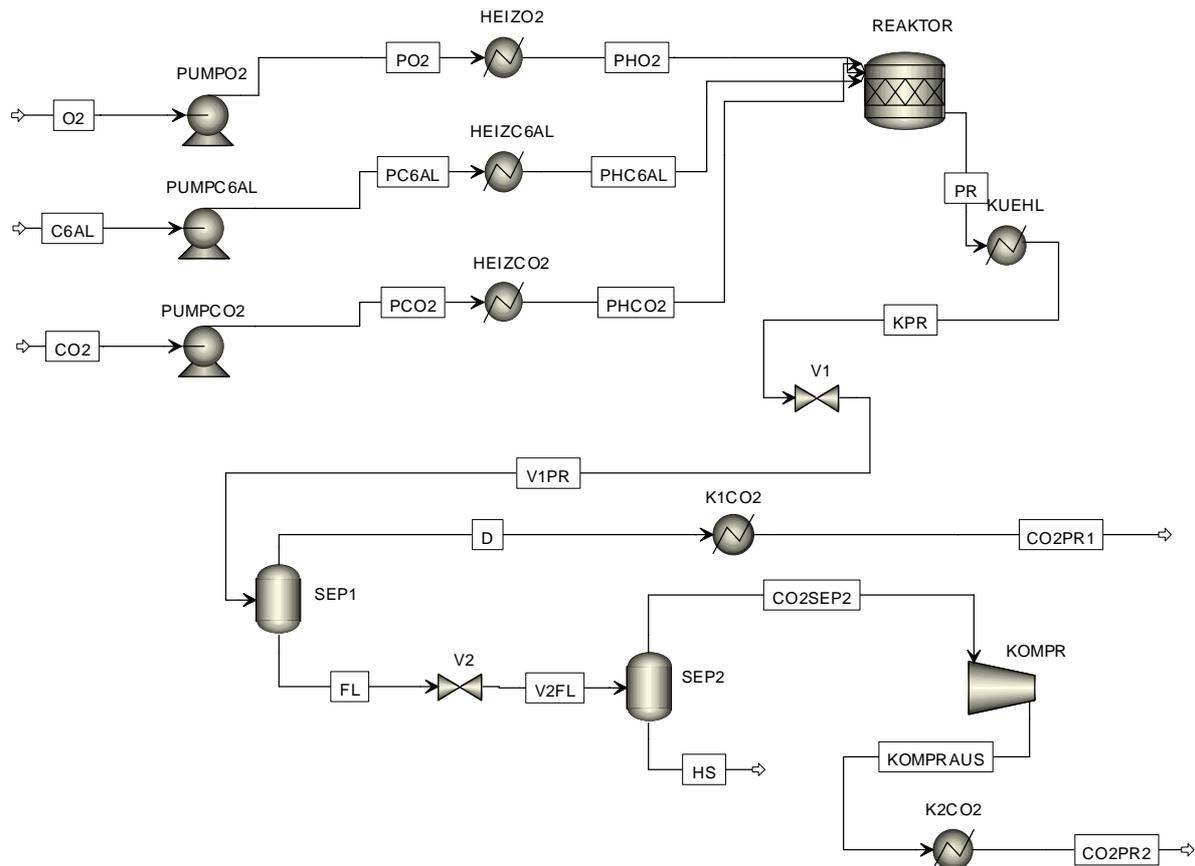


Abb. 11.1 Prozessschema zur Simulation

11.1 PRMHV2 Property Method

Die ausgewählte Methode zur Simulation des Prozesses, PRMHV2, basiert auf der Peng-Robinson-Gleichung mit den modifizierten Huron-Vidal-Mischungsregeln. Diese Methode ist besonders für hohe Drücke und Temperaturen geeignet und auch für Gemische in der Nähe des kritischen Punktes anwendbar. Sie gehört zu den sogenannten „Flexible and Predictive Equation-of-State Property Methods“ von ASPEN. Diese sind besonders gut dazu geeignet, Mischungen von polaren und unpolaren Komponenten sowie leichten Gasen wie CO₂ zu behandeln.

Die modifizierten Huron-Vidal-Mischungsregeln werden hierbei mit der UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode zur Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten kombiniert. Sie basieren auf der Voraussetzung, dass bei flüssigkeitsähnlicher Dichte der Mischung die Zustandsgleichung den Aktivitätskoeffizientenmodellen entspricht. Die mit der UNIFAC-Gleichung ermittelten Aktivitätskoeffizienten, welche die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Gemisches wiedergeben, werden hierbei auf die Wechselwirkungen der Strukturgruppen zurückgeführt. Die vom UNIFAC-Modell bei niedrigen Drücken vorhergesagten Wechselwirkungen können dadurch für die Berechnung der

Wechselwirkungen bei beliebigen höheren Drücken mittels der MHV2-Regeln herangezogen werden.

Die Gibbsche Exzess-Energie G_m^E ist bei allen Druck- und Temperaturwerten über folgende Beziehung mit dem Fugazitätskoeffizienten ϕ verbunden:

$$G_m^E = RT \ln \phi - \sum x_i RT \ln \phi_i^* \quad (11.1)$$

Hierbei steht ϕ_i^* für den Fugazitätskoeffizienten der reinen Komponente i bei den Systemtemperaturen und Dampfdrücken, wie sie mit der Zustandsgleichung berechnet wurden.

Bei beliebig großem Druck wird das Gemisch gemäß diesem Modell flüssigkeitsähnlich. Das Totalvolumen des Gemisches kann in diesem Fall dem Volumenparameter b des Gemisches gleich gestellt werden:

$$V(p = \infty) = b \quad (11.2)$$

Das Exzessvolumen kann folglich Null gesetzt werden:

$$V^E(p = \infty) = 0 \quad (11.3)$$

Die Gl. (11.1) nimmt damit folgende Form an:

$$\frac{a}{b} = \sum x_i \frac{a_i}{b_i} \frac{1}{\Lambda} G_m^E(p = \infty) \quad (11.4)$$

mit

$$\Lambda = \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln \frac{1 + \lambda_1}{1 + \lambda_2} \quad (11.5)$$

Mit den Parametern λ_1 und λ_2 kann die Zustandsgleichung im Allgemeinen wie folgend geschrieben werden:

$$p = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{(V + \lambda_1 b)(V_m + \lambda_2 b)} \quad (11.6)$$

Im Falle der Peng-Robinson-Gleichung betragen die Parameter λ_1 und λ_2 entsprechend $1 - \sqrt{2}$ bzw. $1 + \sqrt{2}$.

Für leichte Gase liefert das UNIFAC-Modell keine Wechselwirkungen. Die Wahl der beschriebenen Simulationsmethode ist jedoch aufgrund ihrer Eignung für Reaktionssysteme, die Stoffe unterschiedlicher Polarität enthalten, gerechtfertigt und stellt somit eine Kompromisslösung dar.

11.2 Lösung der Zustandsgleichung durch Flash-Berechnungen

Innerhalb eines bestimmten Druckbereiches können bei einem typischen Verlauf der Isotherme $V_m(p)$ unterhalb der kritischen Temperatur drei Lösungen der kubischen Zustandsgleichung vorliegen, wovon die mittlere mechanisch instabil ist [93, 94]. Die beiden anderen Lösungen entsprechen dem Molvolumen der flüssigen und der gasförmigen Phase.

Gewöhnlich werden in Simulationsprogrammen zu Berechnungen von Phasengleichgewichten K -Verteilungsfaktoren benutzt, die auf einfache Weise mit Fugazitätskoeffizienten in Verbindung stehen:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (11.7)$$

Bei einem Zustand mit festgelegten p und T werden die Volumina V^L und V^V , die neben der Zusammensetzung x und y der flüssigen und der gasförmigen Phase zum Finden von φ_i^L und φ_i^V benötigt werden, durch das Lösen einer p - V - T - Beziehung erhalten:

$$p = p(T, V^v, y) = p(T, V^L, x) \quad (11.8)$$

In der Regel sind die zwei letzten Gleichungen zusammen mit der Bedingung der Fugazitätengleichheit ausreichend, um alle K -Faktoren in einem Mehrkomponentensystem bestehend aus zwei oder mehr Phasen zu finden [95].

Die am meisten bei der Projektierung von Anlagen und Simulationen verwendete Methode ist die Lösung einer Flash-Gleichung. In diesem Fall werden bei gegebenen T , p und den Verteilungsfaktoren K_i als Ergebnis die Phasenanteile z der vorhandenen Phasen vom Programm geliefert. Mit der Einhaltung der Stoffbilanz erfolgt anschließend eine Trennung in Fraktionen α der dampfförmigen Phase und $(1 - \alpha)$ der Flüssigkeit.

$$z^\alpha = \frac{n^\alpha}{n} \quad (11.9)$$

Die Phasenzusammensetzungen ergeben sich aus den Bilanzgleichungen der Stoffe in den jeweiligen Phasen und den Phasenanteilen. Dabei wird K_i solange geschätzt und die Flash-Gleichung neu berechnet bis die Gleichheit der Fugazitäten der jeweiligen Komponente in allen Phasen erfüllt wird und damit die Ergebnisse der Iteration der Zusammensetzung im Gleichgewicht entsprechen.

11.3 Festlegung der Reaktionsbedingungen

Die Hauptkomponente des Anlagenschemas zur Prozesssimulation stellt ein stöchiometrischer Reaktor RStoic dar, mit dem sich die Reaktion auf stöchiometrischer Basis mit vorgegebenem Umsatzgrad simulieren lässt.

Die Bestimmung der Massenströme erfolgte anhand der Stöchiometrie der Hexanaloxidation:
 $2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

Ausschlaggebend für die Festlegung der Druck- und Temperaturwerte in den Simulationsblöcken ist die Anzahl von Phasen, die der jeweilige Operationsschritt bevorzugt. Hierbei wurden für die Oxidation von Hexanal die experimentellen Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen im System ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) herangezogen. Um die gewünschte Homogenität des Ausgangsgemisches sicherzustellen, wurde der Druck auf der Basis der Korrelationsergebnisse der Phasengleichgewichte im Reaktor auf 20 MPa gesetzt. Die auf 100 °C festgelegte Temperatur ist höher als die Temperaturwerte der beiden vermessenen Isothermen des Dreistoffsystems. Für Temperaturen unter 100 °C wurde von ASPEN bei den vorgegebenen stöchiometrischen Stoffmengen der Eingangsstoffe unabhängig von dem Druckwert keine Konvergenz erreicht und eine weitere Berechnung der Massen- und Energieströme erfolgte nur unter Ausschluss bestimmter Blöcke.

Bei so festgelegten Werten von T und p liegt das binäre System ($\text{CO}_2 + \text{Hexansäure}$) in Abhängigkeit der Zusammensetzung einphasig vor. Bei Berücksichtigung des maximalen Gewichtanteils des Hexanals von 20 Gew.% kann davon ausgegangen werden, dass ausreichend kleine Mengen an Hexansäure entstehen, so dass ein homogener Zustand während der gesamten Reaktion und auch im Produktsystem ($\text{Hexansäure} + \text{CO}_2$) vorliegt. Die Simulationsergebnisse weisen in dieser Hinsicht eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten auf [76], die für die Reaktionsbedingungen, 100 °C und 20 MPa, der direkten Nähe des kritischen Punktes der binären Mischung ($\text{CO}_2 + \text{Hexansäure}$) entsprechen. Für ausreichend kleine Anteile der Hexansäure, die einen Stoffmengenanteil von 0,1 nicht überschreiten, liegt ein homogenes Gemisch vor.

Eine zusätzliche Simulation wurde für den Druck von 25 MPa und die Temperatur von 110 °C bei Erhaltung der Stöchiometrie der Reaktion, sowie einem maximalen eingesetzten Anteil des Hexanals von 20 Gew.% durchgeführt. Diese Bedingungen wurden für die Hexanaloxidation von Kruse et al. [57] als aus kinetischer Sicht im Bezug auf hohe Umsatzgrade als vorteilhaft ermittelt, wobei jedoch der hohe Druck zur Sicherung der Homogenität ausgewählt wurde. Der Unterschied zu den bei 20 MPa und 100 °C erreichten Ergebnissen macht sich bei Einhaltung des für Hexanal vorgegebenen Umsatzes von 99 % vor allem im Phasenverhalten des Reaktionsgemisches bemerkbar. Bei dem Druck von 25 MPa liefert die Simulation sowohl mit der Peng-Robinson-Gleichung als auch mit anderen von ASPEN zur Verfügung gestellten Zustandsgleichungen zwei Phasen, dabei ist der Anteil der Dampfphase im Reaktor nach der Reaktion von 0,89 deutlich niedriger, als der fast 100%ige Dampfphasenanteil, der für bei 100 °C und 20 MPa erhalten wurde.

Nach der Reaktion werden die Ausgangströme auf eine Temperatur von 40 °C und einen Druck von 6 MPa gebracht. Bei diesen Bedingungen liegt die Mischung, welche den Reaktor verlässt und hauptsächlich aus Hexansäure und CO₂ besteht, in zwei Phasen vor. Eine größere Reduzierung des Druckes an dieser Stelle würde im weiteren Verlauf des Prozesses die Kompressionsenergie zwecks Rückführung des CO₂ zu stark erhöhen, daher soll in einem zweiten Schritt eine weitere Separation vorgenommen werden, nach dem nur noch eine kleine Menge an CO₂ höher komprimiert werden muss. Dadurch kann außerdem sichergestellt werden, dass die in der flüssigen Phase enthaltene Hexansäure einen möglichst hohen Anteil erreicht.

11.4 Übersicht über die verwendeten Bedingungen

Drei Eingangströme wurden spezifiziert, die die Massenflüsse der beiden Edukte, des Sauerstoffs und des Hexanals, sowie des Reaktionsmediums CO₂ repräsentieren. Sie werden im Schema entsprechend als O₂, C₆AL und CO₂ dargestellt. Bei Einhaltung der Reaktionsstöchiometrie und des hinsichtlich der Exothermie begrenzten Hexanalanteils von 20 Gew.% ergeben sich die Massenströme durch entsprechende Umrechnung der Stoffmengen mithilfe der Molekulargewichte. Mit einem Faktor skaliert ergeben sie einen gesamten Massenstrom von ca. 500 kg/h, der für eine Reaktion dieser Art eine typische Größe ist. Die einzelnen Massenströme des Sauerstoffs, des Hexanals, sowie des CO₂ betragen entsprechend: 16, 100 und 385 kg/h.

Druck- und Temperaturerhöhung der Eingangströme

Das Verdichten der Reaktanden, des Sauerstoffs und des Hexanals, sowie des Reaktionsmediums CO₂ auf den festgelegten Reaktionsdruck von 20 MPa, wird mittels des von ASPEN zur Verfügung gestellten Modells „Pump“ vorgenommen. Der mechanische Wirkungsgrad der Pumpen wurde auf 0,6 festgelegt. Es wird angenommen, dass die Verdichtung adiabat verläuft, was für große Volumenströme und dadurch kleine reibungsbedingte Wärmeverluste annähernd zutreffend ist. Bei Vorgabe des Ausgangsdruckes wird in den Blöcken PUMPO₂, PUMPC₆AL und PUMPCO₂ die erforderliche Leistung berechnet. Die Parameter der Simulation zeigt Tab. 11.1.

Tab. 11.1 Eingangsströme und vorgegebene Werte für die Pumpen

| | PUMPO2 | PUMPC6AL | PUMPCO2 |
|------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| Massenstrom m [kg/h] | 16 | 100 | 385 |
| Vorgegebene Parameter | | | |
| Eingangsdruck [MPa] | 0,1 | 0,1 | 6,0 |
| Ausgangsdruck [MPa] | 20 | 20 | 20 |
| Eingangstemperatur [°C] | -200 | 20 | 20 |
| Mechanischer Wirkungsgrad | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Isentroper Wirkungsgrad | 1 | 1 | 1 |

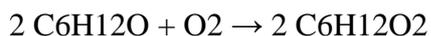
Anschließend werden die Ströme auf die Reaktionstemperatur von 100 °C gebracht, was in dem Simulationsschema durch die Heizblöcke HEIZO2, HEIZC6AL und HEIZCO2 symbolisiert ist. Der in vorigem Schritt eingestellte Druck wird dabei konstant gehalten (Tab. 11.2).

Tab. 11.2 Eingangsstrom und vorgegebene Werte für die Heizung der Eingangsströme

| | HEIZO2 | HEIZC6AL | HEIZCO2 |
|------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| Massenstrom m [kg/h] | 16 | 100 | 385 |
| Vorgegebene Parameter | | | |
| Druck [MPa] | 20 | 20 | 20 |
| Temperatur [°C] | 100 | 100 | 100 |

Reaktor

Aus den in ASPEN vordefinierten Reaktormodellen wurde RStoic gewählt, welches in Fällen von Reaktionen unbekannter Kinetik angewendet wird, sowie in Fällen, in denen die Kinetik eine untergeordnete Rolle spielt. Diese Option erfordert nur die Angabe der Stöchiometrie der Reaktion. In der Simulation wurden die Koeffizienten der einfachen Oxidationsgleichung eingesetzt:



Ein stöchiometrischer Betrieb des Reaktors entspricht dem vollständigen Umsatz. Dieser wurde im Modell RStoic mit dem Faktor 0,99 korrigiert. Ähnlich hohe Umsatzgrade können anhand der kinetischen Untersuchungen von Kruse [57] bei Temperaturen von 110-150 °C bei langer Reaktionszeit angenommen werden. Mit Temperaturerniedrigung wurden in dem untersuchten Temperatur-bereich von 110 – 150 °C höhere Selektivitäten erreicht.

Zusätzlich kann von ASPEN die Reaktionswärme unter Referenzbedingungen berechnet werden. Dies erfolgte gemäß der Defaulteinstellung bei 25 °C und 1,01325 bar. Die Eingabedaten des Blocks REAKTOR sind in Tabelle 11.3 angegeben.

Tab. 11.3 Eingangsstrom und vorgegebene Werte des Reaktors

| | |
|------------------------------|------|
| Massenstrom m [kg/h] | 501 |
| Vorgegebene Parameter | |
| Umsatz | 0,99 |
| Druck [MPa] | 20 |
| Temperatur [°C] | 100 |

Kühlung des Reaktionsausgangstromes und Auftrennung der Produkte

Nach der Reaktion wird der Reaktorinhalt in KUEHL auf 40 °C gekühlt und über das Drosselventil V1 auf den niedrigeren Druck von 6 MPa gebracht. In diesem Zustand treten sie in einen Abscheider SEP1 ein, in dem eine Trennung des Gemisches in die dampfförmige und die flüssige Phase erfolgen soll. Mit diesem Schritt soll der große CO₂-Anteil, der sich in der Dampfphase angereichert hat, über den Kühler K1CO2 in den Prozess zurückgeführt werden (Tab 11.4).

Tab. 11.4 Ausgangströme und vorgegebene Werte zur Kühlung und Auftrennung des Gemisches nach dem Austritt aus dem Reaktor

| | KUEHL | V1 | SEP1 | K1CO2 |
|------------------------------|-------|-----|------|-------|
| Massenstrom m [kg/h] | 501 | 501 | 501 | 231 |
| Vorgegebene Parameter | | | | |
| Temperatur [°C] | 40 | - | 40 | 20 |
| Druck [MPa] | 20 | 6 | 6 | 6 |

Das hier verwendete Separatormodell basiert auf einer Flashberechnung, mit der anhand der vorgegebenen Parameter die Anzahl der Phasen und deren Zusammensetzung, sowie die Wärmeeffekte ermittelt werden. Neben den hier angewendeten isotherm-isobaren Bedingungen (Tp-flash), sind die Berechnungen mit Kombinationen von T oder p mit der Wärmeleistung oder dem Dampfphasenanteil möglich. Aus der Flashberechnung Flash2, welche hier angewendet wurde, resultiert eine Auftrennung in eine Gas- und eine Flüssigphase. Die obere, dampfförmige Phase des Phasentrenners SEP1, die praktisch ausschließlich CO₂ enthält, wird mittels des Kühlers K1CO2 auf die niedrigere Temperatur gebracht und kann dem Prozess zurückgeführt werden. Für den Kompressor KOMPR wird der adiabate Wirkungsgrad gleich Eins gesetzt, was eine reibungsfreie Strömung fordert. Dies

setzt voraus, dass der Volumenstrom bezogen auf die Kontaktfläche der Wände groß gehalten werden muss.

Die untere, flüssige Phase wird mittels eines zweiten Drosselventils V2 auf den Druck 0,1 MPa gebracht, bevor die weitere Abscheidung des Produktes im Separator SEP2 erfolgt. Das restliche CO₂ aus der oberen Phase des SEP2 wird mithilfe des Kompressors KOMPR auf 6 MPa verdichtet und erreicht somit den dem Eingangsgangdruck entsprechenden Wert (Tab. 11.5).

Tab. 11.5 Vorgegebene Werte für den zweiten Auftrennungsschritt

| | V2 | SEP2 | KOMPR | K2CO2 |
|------------------------------|-----|------|-------|-------|
| Massenstrom m [kg/h] | 270 | 270 | 147 | 147 |
| Vorgegebene Parameter | | | | |
| Druck [MPa] | 1 | 0,1 | 6 | 6 |
| Temperatur [°C] | - | 20 | - | 20 |
| Mech. Wirkungsgrad | - | - | 0,6 | - |
| Isentroper Wirkungsgrad | - | - | 1 | - |

11.5 Simulationsergebnisse

Unter Einbeziehung der für die Reaktions- und Prozessführung festgelegten Bedingungen wurden mit ASPEN PLUS anhand von Stoff- und Energiebilanzgleichungen die benötigte bzw. gewonnene Wärmeleistung der einzelnen Blöcke berechnet. Darüber hinaus wurden die mit der auf der Peng-Robinson-Zustandsgleichung mit modifizierten Huron-Vidal-Mischungsregeln basierenden Methode die Phasenzusammensetzungen in den Prozessblöcken ermittelt. Im Folgenden sind die aus der Simulation resultierenden Daten dargestellt.

Druck- und Temperaturerhöhung der Eingangströme

Für die Pumpen zur Verdichtung der Ausgangsströme wurde neben der benötigten Leistung auch die so genannte Haltedruckhöhe (NPSH_{vorh}) berechnet. Dieser Parameter fasst alle Einzeldaten der gewählten Pumpe, die auf den Druck am Saugstutzen der Pumpe Einfluss nehmen können, wie Dichte, Temperatur und Dampfdruck des Fördermediums, Druckverluste in der Saugleitung, Druck im Ansaugbehälter und Saug- bzw. Zulaufhöhe für einen bestimmten Förderstrom in einem einzigen Wert zusammen (Tab.11.6).

Der höchste Energiebedarf entfällt auf CO₂, was sich auf die hohe Fördermenge dieser Komponente zurückführen lässt. Eine Verringerung der CO₂-Menge ist jedoch wegen der vorgegebenen, durch die hohe Reaktionswärme bedingten Verdünnung des Eduktgemisches nicht zweckmäßig bzw. erfordert weitere reaktionstechnische Untersuchungen.

Tab. 11.6 Simulationsergebnisse für die Pumpen

| | PUMPO2 | PUMPC6AL | PUMPCO2 |
|-----------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| Nettoenergiebedarf [W] | 106,955 | 1149,24 | 3460,54 |
| Volumenstrom [m ³ / h] | 0,011609 | 0,12474 | 0,53391 |
| NPSH _{vorh.} [J / kg] | 64,7195 | 123,420 | 388,017 |

Die berechneten Werte der Wärmeleistung, die für Temperaturerhöhung der drei Förderströme benötigt wird, sind in der Tabelle 11.7 gezeigt.

Auch bei der Aufwärmung der Komponenten auf die Reaktionstemperatur von 100 °C entfällt die höchste Leistungsaufnahme auf CO₂. Hierbei könnte die hohe Reaktionswärme der Oxidation von Hexanal zur Erwärmung der Ströme vor der Reaktion genutzt werden.

Tab. 11.7 Simulationsergebnisse für die Heizung der Eingangsströme

| | HEIZO2 | HEIZC6AL | HEIZCO2 |
|------------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| Wärmeleistung [W] | 2000,5 | 4504,8 | 13248,0 |
| Ausgangsdruck [MPa] | 20 | 20 | 20 |
| Ausgangstemperatur [°C] | 100 | 100 | 100 |
| Dampfphasenanteil am Ausgang | 1 | 0 | 1 |

Reaktor

Die Simulationsergebnisse von REAKTOR sind in den Tabellen 11.8 und 11.9 gezeigt. Die infolge der Oxidation entstehende Wärme ist sehr hoch, daher ist ihre Nutzung im Prozess z.B. zur Aufheizung der Eingangströme nahe liegend.

Für die vorgegebenen Mischungsanteile der Einsatzstoffe bei den gegebenen Temperatur- und Druckbedingungen liegt nach der Reaktion ein praktisch homogenes Gemisch vor. Die gleichmäßige Verteilung der Komponenten zwischen beiden Phasen entspricht den Bedingungen am kritischen Punkt des Gemisches, an dem die Angleichung der Zusammensetzungen der Phasen erreicht wird.

Tab. 11.8 Simulationsergebnisse des Reaktors

| | |
|------------------------------|--------------|
| Reaktionswärme [J/ kmol] | -0.26408E+09 |
| Produktionsleistung [kmol/h] | 0,49421 |
| Wärmeleistung [W] | -88455 |
| Anteil Dampfphase | 0,9999 |

Tab. 11.9 Zusammensetzung im Reaktor

| Gleichgewichtszusammensetzung | | |
|-------------------------------|-------------|-------------|
| Komponente I | X (I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,89699 | 0,89703 |
| O ₂ | 0,59594E-03 | 0,59605E-03 |
| Hexansäure | 0,10135 | 0,10135 |
| Hexanal | 0,10238E-02 | 0,10238E-02 |

Der aus dem Reaktor austretende Produktstrom enthält neben dem CO₂ vorwiegend die infolge der Oxidationsreaktion entstehende Hexansäure (Tab.11.10). Der auf 99 % festgelegte Hexanalumsatz ergibt bezogen auf den Eingangstrom von 100 kg/h einen Massenstrom an nicht umgesetztem Hexanal von 1 kg/h. Die nicht abreagierte Menge an Sauerstoff ist über das stöchiometrische Verhältnis des Oxidationsmittels zur Hexanalmenge in dem Eingangstrom bestimmt.

Tab. 11.10 Massenströme der Komponenten des aus dem Reaktor austretenden Gemisches [kg/h]

| | |
|-----------------|----------|
| CO ₂ | 385,000 |
| O ₂ | 0,1860 |
| Hexansäure | 114,8140 |
| Hexanal | 1,000 |

Auftrennung der Produkte

Infolge der Kühlung des aus dem Reaktor austretenden Gemisches von 100 auf 40 °C geht dieses vom dampfförmigen in den flüssigen Zustand über. Durch die anschließende Dekompression im Drosselventil V1 auf 6 MPa wird die Auftrennung in zwei Phasen initiiert. Der dem Gleichgewichtszustand, welcher im Separator SEP1 erreicht wird, entsprechende Anteil der Gasphase, beträgt über 50 Gew.%. Die mit diesen beiden Prozessschritten sowie mit der anschließenden Kühlung der dampfförmigen CO₂-reichen Dampfphase verbundenen Wärmeeffekte sind zusammen mit entsprechenden Phasenanteilen in der Tabelle 11.11 gezeigt.

Tab. 11.11 Simulationsergebnisse der Prozessblöcke zur Phasentrennung des Gemisches nach dem Austritt aus dem Reaktor und zur Kühlung der Dampfphase

| | KUEHL | V1 | SEP1 | K1CO2 |
|-------------------|--------------|-----------|-------------|--------------|
| Wärmeleistung [W] | -20354 | - | 13214 | -11731 |
| Anteil Dampfphase | 0 | - | 0,54 | 0 |
| Druckabfall [MPa] | - | 14 | - | - |

Die Komponentenanteile der entsprechenden Phasen sind in Tabelle 11.12 dargestellt.

Tab. 11.12 Zusammensetzung in den Prozessblöcken zur Phasentrennung des Gemisches nach dem Austritt aus dem Reaktor und zur Kühlung der Dampfphase

| KUEHL | | |
|---------------------|--------------|--------------|
| Komponente I | X (I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,77795 | 0,99901 |
| O ₂ | 0,17072E-03 | 0,96033E-03 |
| Hexansäure | 0,21967 | 0,13886E-04 |
| Hexanal | 0,22063E-02 | 0,10954E-04 |
| SEP1 | | |
| Komponente I | X (I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,77795 | 0,99901 |
| O ₂ | 0,17072E-03 | 0,96033E-03 |
| Hexansäure | 0,21967 | 0,13886E-04 |
| Hexanal | 0,22063E-02 | 0,10954E-04 |
| K1CO2 | | |
| Komponente I | X(I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,99901 | 0,99743 |
| O ₂ | 0,96033E-03 | 0,25700E-02 |
| Hexansäure | 0,13886E-04 | 0,10671E-07 |
| Hexanal | 0,10954E-04 | 0,13816E-06 |

In der Tabelle 11.13 sind die Massenflüsse der Komponenten nach der Phasentrennung im Separator SEP1 aufgelistet. Weitere Simulationsergebnisse für diesen Operationschritt befinden sich in der Tabelle 11.14.

Tab. 11.13 Massenströme der Komponenten des aus dem Separator SEP1 austretenden Gemisches [kg/h]

| | SEP1- Flüssigphase | SEP1- Dampfphase |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------------|
| CO ₂ | 154,038 | 230,932 |
| O ₂ | 0,0248 | 0,00504 |
| Hexansäure | 114,806 | 0,0085 |
| Hexanal | 0,994 | 0,00576 |

Bei der Auftrennung im Separator SEP1 geht die Hexansäure praktisch vollständig in die flüssige Phase über, die neben dem unter 1 % liegenden Anteil des Hexanals noch beachtliche Mengen an CO₂ enthält. Die Erhöhung des Hexansäureanteils in der aus dem SEP1 austretenden Flüssigkeit wird durch Entspannung des Gemisches über das Drosselventil V2 sowie den zweiten Phasentrenner SEP2 realisiert. Die vorgegebenen Bedingungen von $p = 0,1$ MPa und $T = 20$ °C bedingen hierbei den hohen Dampfphasenanteil von 0,74. Die Stoffmengenanteile der einzelnen Komponenten in den beiden Phasen im Gleichgewichtszustand können der Tabelle 11.15 entnommen werden. Die Kompression des in der Dampfphase enthaltenen CO₂, welche für die Rückführung dieses Mediums in den Prozess notwendig ist, hat einen hohen Temperaturanstieg von über 300 °C zur Folge. Die Nutzung der Kompressionswärme könnte auch hier zur Aufheizung der Eingangströme der Edukte und des CO₂ genutzt werden und damit zur Eliminierung der Kühlung des komprimierten CO₂-Stromes führen. Das aus den beiden Dampfphasen der Separatoren stammende CO₂ unter den Eingangsbedingungen des Pumpenblocks kann nun in den Prozess zurückgeführt werden.

Tab. 11.14 Simulationsergebnisse für den zweiten Auftrennungsschritt

| | V2 | SEP2 | KOMPR | K2CO2 |
|-------------------------|-----------|-------------|--------------|--------------|
| Ausgangstemperatur [°C] | - | - | 352 | - |
| Wärmeleistung [W] | - | 12421 | - | -24063 |
| Nettoenergiebedarf [W] | - | - | 14421 | - |
| Anteil Dampfphase | - | 0,74 | 1 | 0 |
| Druckabfall [MPa] | 5,9 | - | - | - |

Tab. 11.15 Phasenzusammensetzung der Prozesseinheiten des zweiten Auftrennungsschrittes

| SEP2 | | |
|-----------------|-------------|--------------|
| Komponente I | X(I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,13178 | 0,99966 |
| O ₂ | 0,50009E-05 | 0,22759E-03 |
| Hexansäure | 0,85984 | 0,23566E-04 |
| Hexanal | 0,83727E-02 | 0,90517E-04 |
| K2CO2 | | |
| Komponente I | X(I) | Y (I) |
| CO ₂ | 0,99966 | 0,99939 |
| O ₂ | 0,22759E-03 | 0,60979E-03 |
| Hexansäure | 0,23566E-04 | 0,18272E-07 |
| Hexanal | 0,90517E-04 | 0,11518E-05 |

Der Unterschied zwischen dem Ausgangsstrom des CO₂ aus dem Reaktor und der Summe der beiden CO₂-Massenströme aus der Dampfphase von SEP1 und SEP2 ergibt den Verlust an CO₂, der sich auf 7 kg beläuft (Tab. 11.16). Dies macht bei der eingesetzten CO₂-Menge einen Anteil von 1,8 % aus.

Tab. 11.16 Massenströme der Komponenten des aus dem Separator SEP2 austretenden Gemisches in kg/h

| | SEP2-Flüssigphase | SEP2-Dampfphase |
|-----------------|--------------------------|------------------------|
| CO ₂ | 6,666 | 147,3724 |
| O ₂ | 0,0001839 | 0,0244 |
| Hexansäure | 114,7964 | 0,0092 |
| Hexanal | 0,9639 | 0,0003 |

12 Zusammenfassung und Ausblick

Die Kenntnis des Phasenverhaltens der Stoffsysteme ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) und ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) stellt eine wichtige Grundlage für die Bewertung der Durchführbarkeit und die Auslegung der partiellen Hexanaloxidation in überkritischem CO_2 dar. Der Ersatz des Sauerstoffs durch Stickstoff als Modellsubstanz erlaubte unter Vermeidung der eigentlichen Reaktion die Bestimmung der für die Reaktionsführung erforderlichen homogenen Zustandsbereiche.

Die auf experimentellem Wege untersuchten und mit einer Zustandsgleichung korrelierten Flüssig-Dampf-Gleichgewichte im binären Stoffsystem bei den Temperaturen von 50, 80 und 110 °C erlauben, die nahekritischen Bereiche des Gemisches sowie die maximale Löslichkeit des Eduktes im hochkomprimierten Medium zu bestimmen. Darüber hinaus wurde durch die Messungen die Bildung einer zweiten flüssigen Phase, welche für Gemische von CO_2 und Alkoholen in der Literatur berichtet wurde, im System $\text{CO}_2/\text{Hexanal}$ ausgeschlossen. Die Löslichkeit des Hexanals in CO_2 steigt bei konstant gehaltenem Druck mit der Temperatur.

Im ternären Gemisch ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal} + \text{N}_2$) schlägt sich der Verlauf der Phasengrenzlinien des binären Systems ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) im Verhalten des entsprechenden Randsystems nieder. Zur Korrelation der Phasengleichgewichte konnten hierfür die an die binären Daten angepassten temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter herangezogen werden.

In Anwesenheit von Stickstoff ist die Menge des gelösten Hexanals in der Gasphase kleiner im Vergleich zur binären Mischung ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$). Die stickstofffrei berechnete Löslichkeit des Hexanals in CO_2 wurde jedoch durch die Zugabe von Stickstoff gesteigert, da sich N_2 vornehmlich in der Gasphase anreichert und CO_2 in die flüssige Phase ausweicht. Wegen der Herabsetzung der Hexanallöslichkeit in der Gasphase steigt jedoch seine Menge in der Flüssigphase bei der Zugabe von Stickstoff. Infolge dessen ist der Anteil an Hexanal in der Flüssigphase bezogen auf das gelöste CO_2 größer als im binären System und die Mischungslücke für das Komponentenpaar ($\text{CO}_2 + \text{Hexanal}$) vergrößert sich beträchtlich.

Die Modellierungsergebnisse der Phasengleichgewichte lassen es zu, die für die Reaktionsführung erwünschten homogenen Bedingungen den vorliegenden Phasengrenzlinien in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung der Einsatzmischung zu entnehmen. Diese liegen für stöchiometrische Stoffmengenverhältnisse zwischen Hexanal und N_2 unter Berücksichtigung des in Bezug auf die Exothermie der Reaktion maximal zugelassenen Gewichtsanteils an Hexanal von 20 %, für 50 °C bei 15 MPa und für 80 °C bei 17,5 MPa vor. Eine homogene Mischung liegt jedoch unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Verhältnisse der Reaktanden bereits vor, bevor das Plateau erreicht wird, an dem der überkritische Zustand im Dreiecksdiagramm erkannt werden kann. Beispielsweise wird

der kritische Zustand der Mischung für die 50 °C-Isotherme bei 12,5 MPa nur für einen Stoffmengenanteil des Hexanals unter 0,05 erreicht. Beim selben Druck jedoch ist die Mischung auch bei einem Wert des Stoffmengenanteils von 0,1 homogen, wenn sie die stöchiometrische Menge an Stickstoff bzw. Sauerstoff von 0,05 enthält.

Die auch in der anschließenden Prozesssimulation angewendete Zustandsgleichung von Peng und Robinson liefert beim Einsatz der Huron-Vidal-Mischungsregeln eine Bestätigung der Homogenität des Reaktionsgemisches unter den oben genannten Bedingungen. Die Abscheidung des Produktes vom Reaktionsmedium kann durch die Kühlung des Produktgemisches und einer zweistufigen Phasentrennung unter Druckreduktion realisiert werden. Eine Rückführung des aus der jeweiligen Dampfphase abgezogenen CO₂ erfordert eine Kompression sowie eine Kühlung unter die kritische Temperatur. Die Verluste an CO₂, die infolge einer unvollständigen Auftrennung in der Flüssigphase verbleiben, belaufen sich auf 1,8 %.

Ausblick

Die Führung der Aldehydoxidation in überkritischen Medien ist wegen der hohen Kompressionskosten für das CO₂ nur bei Gewinnung eines zusätzlichen Nutzens als rentabel zu betrachten. Aufgrund der besonderen Eigenschaften bietet sich hier eine Kopplung der Reaktion mit der Trennung des Produktes durch die Änderung der Druck- und Temperaturbedingungen an. Hierbei ist die Kenntnis des Phasenverhaltens des reaktiven Systems sowie die aus der Literatur teilweise bekannte Kinetik das ausschlaggebende Kriterium, dem eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit, die Konzentrationen der entstehenden Nebenprodukte, den Umsatz sowie die Selektivitäten zu entnehmen sind. Im Bezug auf die hohe Selektivität zur Hexansäure bei 110 °C, sowie das Vorliegen des überkritischen Zustandes, welcher für dieses Stoffsystem schon bei 100 °C knapp über einem Druck von 20 MPa erreicht wird, wäre die zusätzliche Untersuchung der Kinetik der Hexanaloxidation bei diesen Bedingungen zweckmäßig. Ein eventueller Einfluss der Druckerniedrigung bezogen auf die in der Literatur verwendeten Daten bei 25 MPa und 110 °C bei einem verhältnismäßig geringfügigen Temperaturunterschied von 10 °C, könnte hierdurch bestätigt bzw. ausgeschlossen werden. Andererseits ist aufgrund der bei der zusätzlichen Simulation erhaltenen Ergebnisse der heterogene Charakter der Reaktionsmischung bei 25 MPa und 110 °C zu berücksichtigen bzw. durch weitere Messungen des Phasenverhaltens in einem quarternären Stoffsystem (CO₂ + Hexanal + Hexansäure + N₂) zu untersuchen.

Das Vorliegen einer homogenen Reaktionsmischung bei unvollständigem Umsatz des Hexanals, in der sowohl das Edukt Hexanal, wie auch das Produkt Hexansäure vorhanden sind, kann durch Messung der Phasengleichgewichte des entsprechenden quarternären Stoffsystems bei verschiedenen Zusammensetzungen der Einsatzmischung bzw. durch Ermittlung des kritischen Punktes der Mischung, festgestellt werden. Das

Auftreten mehrerer Phasen in dem ursprünglich homogenen Reaktionsgemisch, welches den Stofftransport wesentlich beeinträchtigen kann, ist dadurch auszuschließen.

Als Konsequenz der schnellen Reaktion in überkritischem Kohlendioxid in einem integrierten Prozess bietet sich der Einsatz eines kontinuierlich arbeitenden Reaktors an. Die hohe Wärmeentwicklung der Reaktion könnte hier beispielsweise durch einen Rohrbündelreaktor auf sichere Weise abgeführt werden. Andererseits kann die Reaktions- und die Kompressionswärme des dampfförmigen CO_2 - Stromes für die Aufheizung der Ausgangströme von Sauerstoff, CO_2 und Hexanal effizient genutzt werden.

IV LITERATUR

- [1] Noeres, C.; Kenig, E. Y.; Górak, A., Modelling of reactive separation process: reactive absorption and reactive distillation, *Chemical Engineering and Processing*, 42 (2003), 157-178
- [2] Doherty, M. F.; Buzad, G., Ractive distillation by design, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70 (1992), 448-458
- [3] Ke, J.; Han, B.; George, M. W.; Yan, H.; Poliakoff, M., How does the critical point change during a chemical reaction in supercritical fluids? A study of the hydroformylation of propene in supercritical CO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001), 3661-3670
- [4] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 2002
- [5] Baiker, A., Supercritical fluids in heterogenous catalysis, *Chem. Rev.*, 99 (1999), 453-473
- [6] Jessop, P. G.; Leitner, W. L., *Chemical synthesis using supercritical fluids*, Wiley-VCH: Weinheim, 1999
- [7] Van Konynenburg, P. H.; Scott, R. L., Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A.*, 298 (1980), 495-540
- [8] Poettmann, F. H.; Katz, D. L., Phase behavior of binary carbon dioxide- paraffin systems, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945), 847-853
- [9] Gurdial, G. S.; Foster, N. R.; Yun, S. L. J.; Tilly, K. D., Phase behavior of supercritical fluid-entrainer systems. In: *Supercritical Fluid Engineering Science*; Kiran, E., Brennecke, J. F., ACS Symposium Series 514; American Chemical Society: Washington, DC, 1993, 34-45
- [10] Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L., *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London, 3rd Ed., 1982, Chap. 6
- [11] Romack, T. J.; DeSimone, J. M.; Treat, T. A., Synthesis of tetrafluoroethylene-based, nonaqueous fluoropolymers in supercritical carbon dioxide, *Macromolecules* 28 (1995) 8429-8431
- [12] Romack, T.J.; Kipp, B. E.; DeSimone, J. M., Polymerization of tetrafluoroethylene in a hybrid carbon dioxide/aqueous medium, *Macromolecules* 28 (1995) 8432-8434
- [13] DeSimone, J. M.; Guan, A.; Elsbernd, C. S., Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide, *Science* 257 (1992), 945-947
- [14] Jessop, P.G.; Hsiao, Y.; Ikariya, T.; R. Noyori, R., Homogeneous catalysis in supercritical fluids: hydrogenation of supercritical carbon dioxide to formic acid, alkyl formates, and formamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996), 344-355
- [15] Poliakoff, M.; Howdle, S., Supercritical chemistry: synthesis with a spanner, *Chem. Br.*, 31 (2) (1995), 118
- [16] Morgenstern, D.A.; Le Lacheur, R. M.; Morita, D.K.; Borkowsky, S. L.; Feng, S.; Brown, G.H.; Luan, L.M.; Gross, F.; Burk, M.J.; Tumas, W., Supercritical carbon dioxide as a substitute

- solvent for chemical synthesis and catalysis, in: P.T. Anastas, T.C. Williamson (Eds.), *Green Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, 132
- [17] Savage, P. E.; Gopalan, S.; Mizan, T.I.; Martino, C.J.; Brock, E.E., *Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals*, *AIChE J*, 41 (1995) 1723-1778
- [18] Chrastil, J., *Solubility of solids and liquids in supercritical gases*, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982), 3016-3021
- [19] Roggeman, E.; Scurto, A.; Brennecke, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001), 980-989
- [20] Hildebrand, J. H., *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950
- [21] Agnus, S.; Armstrong, B.; Reuck, K. M., (eds.): *IUPAC – Commission on Thermodynamics and Thermochemistry: Carbon dioxide. International Thermodynamic Tables of the Fluid State*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1976
- [22] Gonzalez-Nunez, M. E.; Mello, R.; Olmos, A.; Asensio, G.J., *Baeyer-Villiger oxidation in supercritical CO₂ with potassium peroxomonosulfate supported on acidic silica gel*, *Org. Chem.* 71(17) (2006), 6432-6436
- [23] Yazdi, A. V.; Beckman, E. J., *Design of highly CO₂-soluble chelating agents. 2. Effect of chelate structure and process parameters on extraction efficiency*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 2368-2374
- [24] Sarbu, T.; Styranec, T.; Beckman, E. J., *Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures*, *Nature*, 405 (2000), 165-168
- [25] Raveendran, P; Wallen, S. L., *Sugar acetates as novel, renewable CO₂ -philes.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 7274-7275
- [26] Raveendran, P; Wallen, S. L., *Exploring CO₂-philicity: Effects of stepwise fluorination*, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003), 1473-1477
- [27] Raveendran, P.; Ikushima, Y.; Wallen, S. L., *Polar attributes of supercritical carbon dioxide*, *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005), 478-485
- [28] Bell, P.W.; Thote, A. J.; Park, Y.; Gupta, R. B., Robert, C. B. *Strong Lewis acid-Lewis base interactions between supercritical carbon dioxide and carboxylic acids: effects on self-association*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42 (2003), 6280-6289
- [29] Kauffman, J. F., *Quadrupolar Solvent effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO₂*, *J. Phys. Chem. A.*, 105 (2001), 3433-3442
- [30] Raveendran, P.; Wallen, S. L. *Cooperative C-H...O hydrogen bonding in CO₂-Lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO₂*, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 12590-12599
- [31] Blatchford, M. A.; Raveendran, P.; Wallen, S. L. *Raman spectroscopic evidence for cooperative C-H...O interactions in the acetaldehyde-CO₂ complex*, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 14818-14819
- [32] Liu, J.; Han, B.; Li, G.; Liu, Z.; He, J.; Yang, G., *Solubility of the non-ionic surfactant tetraethylene glycol n-laurel ether in supercritical CO₂ with n-pentanol*, *Fluid Phase Equilib.*, 187-188 (2001), 247-254

- [33] Ghaziaskar, H.S.; Nikraves, M., Solubility of hexanoic acid and butyl acetate in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilib.* 206 (2003) 215–221
- [34] Jessop, P. J.; Ikariya, T.; Noyori, R., Homogeneous catalysis in supercritical fluids, *Chem. Rev.*, 99 (1999), 475-494
- [35] Kruse, A., Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser, *Nachrichten– Forschungszentrum Karlsruhe* 33 (2001), 59-70
- [36] Kruse, A.; Vogel, H., Heterogene Katalyse in überkritischen Medien -1. Kohlendioxid, *CIT*, 79 (2007), 707-720
- [37] Hyde, J., R.; Licence, P.; Carter, D.; Poliakov, M., Continuous catalytic reactions in supercritical fluids, *Appl. Catal. A: General*, 222 (2001), 119-131
- [38] Armbruster, U.; Martin, A.; Smejkal, Q.; Kosslick, H., Heterogeneously catalysed partial oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide, *Appl. Catal. A: General*, 265 (2004), 237- 246
- [39] Srinivas, P.; Mukhopadhyay, M., Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994), 3118-3124
- [40] Srinivas, P.; Mukhopadhyay, M.: Multicomponent solubilities of reactants and products of cyclohexane oxidation in supercritical carbon dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 4713-4717
- [41] Srinivas, P.; Mukhopadhyay, M., Influence of the thermodynamic state on cyclohexane oxidation kinetics in carbon dioxide medium, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997), 2066-2074
- [42] Jenzer, G.; Schneider, M. S.; Wandeler, R.; Mallat, T.; Baiker, A., Palladium-catalyzed oxidation of octyl-alcohols in “supercritical” carbon dioxide, *J. Catal.* 199 (2001), 141-148
- [43] Hou, Z.; Han, B.; Gao, L.; Liu, Z.; Yang, G., Selective oxidation of cyclohexane in compressed CO₂ and in liquid solvents over MnAPO-5 molecular sieve, *Green Chem.* 4 (2002), 426-430
- [44] Wei, M.; Musie, G. T.; Busch, D. H.; Subramaniam, B., J., CO₂-expanded solvents: unique and versatile media for performing homogeneous catalytic oxidations, *Am. Chem. Soc.*, 124 (11) (2002), 2513-2517.
- [45] Musie, G.; Wei, M.; Subramaniam, B.; Busch, D. H. Catalytic oxidations in carbon dioxide-based reaction media, including novel CO₂-expanded phases, *Coord. Chem. Rev.*, 219 (2001), 2789-820
- [46] Busch, D. H.; Wei, M., Musie, G. T.; Subramaniam, CO₂-expanded solvents: Unique and versatile media for performing homogeneous catalytic oxidations *B. J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002), 2513-2517
- [47] Wu, X.-W.; Oshima, Y.; Koda, Aerobic oxidation of cyclohexane catalyzed by Fe(III)(5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin)Cl in sub- and super-critical CO₂, *Chem. Lett.*, 10 (1997), 1045-1046
- [48] Beckman, E. J., Oxidation reactions in CO₂: Academic exercise or future green processes ?, *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003), 5289-5296
- [49] Beckman, E.; J., Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing, *J. Supercrit. Fluids*, 28 (2004), 121-191

- [50] Birnbaum, E. R.; Le Lacheur, R. M.; Horton, A.; Tumas, W. J., Metalloporphyrin-catalyzed homogeneous oxidation in supercritical carbon dioxide, *Mol. Cat. A: Chemical*, 189 (1999), 11-24
- [51] Loeker, F.; Leitner, W., Steel-promoted oxidation of olefines in supercritical carbon dioxide, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000), 2011-2015
- [52] Haas, G. R.; Kolis, J. W., Oxidation of alkenes in supercritical carbon dioxide catalyzed by molybdenum hexacarbonyl, *Organometallics*, 17 (1998), 4454-4460
- [53] Jenzer, G.; Mallat, T.; Maciejewski, M.; Eigenmann, F.; Baiker, A., Continuous epoxidation of propylene with oxygen and hydrogen on a Pd-Pt/TS-1 catalyst, *Appl. Catal. A: General*, 208 (2001), 125-133
- [54] Weissermel, K.; Arpe, H. L., *Industrial Organic Chemistry*, VCH, New York, 1993
- [55] Biella, S.; Prati, L.; Rossi, M., Gold catalysed oxidation of aldehydes in liquid phase, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 197 (2003), 207-212
- [56] Maslov, S. A.; Blyumberg, E. A., Liquid-phase oxidation of aldehydes, *Russ. Chem. Rev.*, 45 (1976), 155-167
- [57] Kruse, A.; Dahmen, N.; Dinjus, E.; Ederer, H. Oxidation of hexanal to hexanoic acid in supercritical carbon dioxide 1. Experiments in a tubular reactor and modelling, *J. Supercrit. Fluids*, 39 (2006), 211-219
- [58] Somait, F., A.; Kidnay, A., J., Liquid-vapor equilibria at 270.00 K for systems containing nitrogen, methane, and carbon dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 23 (1978), 301-305
- [59] Yucelen, B.; Kidnay, A., J., Vapor-liquid equilibria in the nitrogen + carbon dioxide + propane system from 240 to 330 K at pressures to 15 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999), 926-931
- [60] Nagarajan, N.; Gasem, K., A., M.; Robinson, R., L., Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + n-butane + n-decane, *J. Chem. Eng. Data*, 35 (1990), 228-231
- [61] Shibata, S. K.; Sandler, S. I., High-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and cyclohexane, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989), 419-424
- [62] Vázquez da Silva, M.; Barbosa, D., High-pressure phase equilibrium data for aromatic components of wine: carbon dioxide/n-butanol system, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000), 4427-4430
- [63] Vázquez da Silva, M.; Barbosa, D.; Ferreira, P. O., High-pressure vapour-liquid phase equilibrium data for the system carbon dioxide + decanal at 288.2, 303.2, and 313.2 K, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002), 1171-1172
- [64] Peters, C. J.; de Swaan Arons J. M.; Harvey, A. H., Levelt Sengers J. M. H., On the relationship between the carbon-number of n-paraffins and their solubility in supercritical solvents, *Fluid Phase Equilibria*, 52 (1989), 389-396
- [65] Gregorowicz, J.; Chyliński, K., On the solubility of alcohols in supercritical carbon dioxide, *Polish J. Chem.*, 72 (1998), 877-885

- [66] Schneider, G. M., High-pressure investigations of fluid mixtures - review and recent results, *J. Supercrit. Fluids*, 13 (1998), 5-14
- [67] Galindo, A.; Blas, F. J., Theoretical examination of the global fluid behavior and critical phenomena in carbon dioxide + n-alkane binary mixtures, *J. Phys. Chem. B.*, 106 (2002), 4503-4515
- [68] Im, U. K.; Kurata, F., Heterogeneous phase behavior of carbon dioxide in *n*-hexane and *n*-heptane at low temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 16 (1971), 412-415
- [69] Francis, A.W., Solvent selectivity for hydrocarbons measured by critical solution temperature, *Ind Eng.Chem.*, 36 (1944), 764-771
- [70] Dandge, D.K.; Heler, J. P.; Wilson, K. V.: Structure solubility correlations: organic compounds and dense carbon dioxide binary systems, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24 (1985), 162-166
- [71] Wagner, Z.; Wichterle, I., High-pressure vapor-liquid equilibrium in systems containing carbon dioxide, 1-hexene, and n-hexane, *Fluid Phase Equilibria*, 33 (1987), 109-123
- [72] Jennings, D. W.; Teja, A. S., Vapor-liquid equilibria in the carbon dioxide-1-hexene and carbon dioxide-1-hexyne systems, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989), 305-309
- [73] Kaminishi, G.-I.; Yokoyama, C.; Takahashi, S. Vapor pressures of binary mixtures of carbon dioxide with benzene, n-hexane and cyclohexane up to 7 MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 34 (1987), 83-99
- [74] Massoudi, R.; King, A. D. Solubility of alcohols in compressed gases. A comparison of vapor-phase interactions of alcohols and homomorphic Compounds with various gases. II. 1-Butanol, Diethyl Ether, and n-Pentane in compressed nitrogen, argon, methane, ethane, and carbon dioxide at 25 °C, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973), 2016-2018
- [75] Lam, D. H.; Jangkamolkulchai, A.; Luks, K. D, Liquid-liquid-vapor phase equilibrium behavior of certain binary carbon dioxide – n-alkanol mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 60 (1990), 131-141
- [76] Byun, H.-S.; Kim, K.; McHugh, M. A., Phase behavior and modeling of supercritical carbon dioxide-organic acid mixtures, *Ing. Eng. Chem. Res.*, 39 (2000), 4580-4587
- [77] Ghaziaskar, H. S.; Nikraves, M.: Solubility of hexanoic acid and butyl acetate in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 206 (2003), 215-221
- [78] Soave, G.: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972), 1197-1203
- [79] Peng, D. Y.; Robinson, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64
- [80] Christov, M.; Dohrn, R., High-pressure fluid phase equilibria. Experimental methods and systems investigated (1994-1999), 202 (2002), 153-218
- [81] Hougen, O.A.; Watson, K.M.; Ragatz, R.A., *Chemical process principles*, Ausgabe 2., New York, John Wiley & Son ,1959
- [82] Kuchling, H., *Taschenbuch der Physik*, 16. Auflage, Leipzig Fachbuchverlag, 1996
- [83] Xu, Q., unpublizierte Daten (2003)

- [84] Bharath, R.; Yamane, S.; Inomata, S.; Adschiri, T.; Arai, K., Phase equilibria of supercritical CO₂- fatty oil component binary systems, *Fluid Phase Equilibr.*, 83 (1993), 183-192
- [85] Vawdrey, A. C.; Oscarson, J. L.; Rowley, R. L.; Wilding, W. V.: Vapor-phase association of *n*-aliphatic carboxylic acids, *Fluid Phase Equilibria*, 222-223 (2004), 239-245
- [86] PE, <http://www.tu-harburg.de/vt2/>
- [87] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P.: *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGraw-Hill: New York, Section A.5
- [88] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [89] Lee, B. I.; Kesler, M. G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States. *AIChEJ.*, 21 (1975), 510-527
- [90] Shibata, S. K.; Sandler, S. I, High-pressure vapor-liquid equilibria involving mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and *n*-butane, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989), 291-298
- [91] Shibata, S. K.; Sandler, S. I, High-pressure vapor-liquid equilibria of mixtures of nitrogen, carbon dioxide, and cyclohexane. *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989), 419-424
- [92] Knapp, H.; Döring, R.; Oellrich, L.; Plöcker, U.; Prausnitz, J.M., *Vapor-Liquid Equilibria for mixtures of low boiling substances*, Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt/Main, 1981, Vol. VI
- [93] Michelsen, M. L., The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculations, *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982), 21-40
- [94] Heidemann, A. R, Computation of high-pressure phase equilibria, *Fluid Phase equilibria*, 14 (1983), 55-78
- [95] Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P., *The Properties of Gases and Liquids*, 5th ed.; McGraw-Hill: New York, S.8.121

V ANHANG

A. Phasengleichgewichtszusammensetzung im System (CO₂ + Hexanal)

T=50 °C

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | Druck [MPa] | YCO ₂ | YHexanal |
|-----------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|
| 2,6 ± 0,0091 | 0,2406 ± 0,0091 | 0,7594 ± 0,0085 | 2,3 | 0,9913 ± 0,0142 | 0,0087 ± 0,0003 |
| 3,4 ± 0,0087 | 0,3298 ± 0,0087 | 0,6702 ± 0,0084 | 3,6 | 0,9945 ± 0,0177 | 0,0055 ± 0,0002 |
| 3,8 ± 0,0129 | 0,3675 ± 0,0129 | 0,6325 ± 0,0140 | 4,2 | 0,9979 ± 0,0112 | 0,0021 ± 0,0001 |
| 5,1 ± 0,0148 | 0,4798 ± 0,0148 | 0,5202 ± 0,0081 | 5,5 | 0,9976 ± 0,0315 | 0,0024 ± 0,0001 |
| 6,8 ± 0,0173 | 0,6251 ± 0,0173 | 0,3749 ± 0,0084 | 6,4 | 0,9932 ± 0,0102 | 0,0068 ± 0,0002 |
| 7,9 ± 0,0107 | 0,7388 ± 0,0107 | 0,2612 ± 0,0053 | 7,5 | 0,9968 ± 0,0171 | 0,0032 ± 0,0001 |
| 8,9 ± 0,0110 | 0,8410 ± 0,0110 | 0,1590 ± 0,0032 | 8,2 | 0,9933 ± 0,0215 | 0,0067 ± 0,0002 |
| | | | 8,9 | 0,9702 ± 0,0161 | 0,0298 ± 0,0005 |

T=80 °C

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | Druck [MPa] | YCO ₂ | YHexanal |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| 3,4 | 0,2387 ±0,0056 | 0,7613 ±0,0049 | 3,2 | 0,9849 ±0,0213 | 0,0151 ±0,0005 |
| 4,5 | 0,3106 ±0,0083 | 0,6894 ±0,0062 | 4,6 | 0,9879 ±0,0100 | 0,0121 ±0,0003 |
| 5,8 | 0,3992 ±0,0107 | 0,6008 ±0,0035 | 5,5 | 0,9857 ±0,0097 | 0,0143 ±0,0003 |
| 7,4 | 0,488 ±0,0138 | 0,5120 ±0,0058 | 7,3 | 0,987 ±0,0168 | 0,0130 ±0,0003 |
| 8,5 | 0,5413 ±0,0163 | 0,4587 ±0,0036 | 8,9 | 0,9859 ±0,0058 | 0,0141 ±0,0003 |
| 10 | 0,6217 ±0,0192 | 0,3783 ±0,0067 | 10,2 | 0,9814 ±0,0160 | 0,0186 ±0,0005 |
| 10,8 | 0,6789 ±0,0105 | 0,3211 ±0,0039 | 11,1 | 0,984 ±0,0158 | 0,0160 ±0,0004 |
| 12,4 | 0,7915 ±0,0191 | 0,2085 ±0,0024 | 12,8 | 0,9735 ±0,0202 | 0,0265 ±0,0003 |

T=110 °C

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | Druck [MPa] | YCO ₂ | YHexanal |
|-------------|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------------|
| | | | 4,9 | 0,9751 ±0,0213 | 0,0249 ±0,0003 |
| 5,2 | 0,3098 ±0,0114 | 0,6902 ±0,0045 | 5,4 | 0,9741 ±0,0216 | 0,0259 ±0,0007 |
| 7,8 | 0,3912 ±0,0162 | 0,6088 ±0,0041 | 8,1 | 0,9718 ±0,0077 | 0,0282 ±0,0004 |
| 10,6 | 0,5258 ±0,0193 | 0,4742 ±0,0045 | 10,3 | 0,9732 ±0,0108 | 0,0268 ±0,0005 |
| 13,6 | 0,6798 ±0,0173 | 0,3202 ±0,0046 | 14 | 0,948 ±0,0193 | 0,0520 ±0,0015 |
| 14,8 | 0,7316 ±0,0165 | 0,2684 ±0,0038 | 15,2 | 0,9456 ±0,0203 | 0,0544 ±0,0011 |

B. Phasengleichgewichtszusammensetzung im System (CO₂ + Hexanal + N₂)

T=50 °C

Feed: 43mol% CO₂, 46 mol% Hexanal, 11 mol% N₂

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 4 | 0,2775 ± 0,01884 | 0,7205 ± 0,04143 | 0,002 ± 0,00014 | 0,6395 ± 0,0490 | 0,0022 ± 0,00034 | 0,3605 ± 0,0149 |
| 5 | 0,3523 ± 0,01811 | 0,6274 ± 0,02717 | 0,0203 ± 0,0011 | 0,6979 ± 0,0524 | 0,0021 ± 0,0002 | 0,3021 ± 0,0243 |
| 7,5 | 0,3758 ± 0,01962 | 0,5823 ± 0,03529 | 0,0419 ± 0,00214 | 0,5687 ± 0,0487 | 0,0024 ± 0,0003 | 0,4313 ± 0,0269 |
| 10 | 0,3897 ± 0,01734 | 0,5459 ± 0,03046 | 0,0644 ± 0,00402 | 0,5666 ± 0,0308 | 0,0029 ± 0,0003 | 0,4334 ± 0,027 |

T=50 °C

Feed: 40mol% CO₂, 20 mol% Hexanal, 40 mol% N₂

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 4 | 0,1832 ± 0,0204 | 0,8106 ± 0,0354 | 0,0062 ± 0,0009 | 0,5878 ± 0,0222 | 0,0020 ± 0,0005 | 0,4102 ± 0,0175 |
| 5 | 0,2120 ± 0,0131 | 0,7554 ± 0,0470 | 0,0326 ± 0,0074 | 0,4888 ± 0,0228 | 0,0020 ± 0,0005 | 0,5092 ± 0,0300 |
| 7,5 | 0,3552 ± 0,0222 | 0,6022 ± 0,0318 | 0,0426 ± 0,0059 | 0,4936 ± 0,0300 | 0,0020 ± 0,0006 | 0,5044 ± 0,0309 |
| 10 | 0,3677 ± 0,0266 | 0,5795 ± 0,0427 | 0,0528 ± 0,0076 | 0,4719 ± 0,0235 | 0,0028 ± 0,0006 | 0,5253 ± 0,0298 |
| 12,5 | 0,4008 ± 0,0303 | 0,5167 ± 0,0237 | 0,0825 ± 0,0168 | 0,4566 ± 0,0287 | 0,0043 ± 0,0011 | 0,5391 ± 0,0390 |
| 15 | 0,4003 ± 0,0208 | 0,5092 ± 0,0314 | 0,0905 ± 0,0203 | 0,4343 ± 0,0206 | 0,0040 ± 0,0010 | 0,5617 ± 0,0364 |
| 17,5 | 0,3896 ± 0,0199 | 0,4905 ± 0,0200 | 0,1199 ± 0,01532 | 0,4302 ± 0,0262 | 0,0038 ± 0,0007 | 0,5660 ± 0,0338 |
| 20 | 0,4095 ± 0,0278 | 0,4589 ± 0,0373 | 0,1316 ± 0,0251 | 0,4288 ± 0,0229 | 0,0086 ± 0,0022 | 0,5626 ± 0,0396 |

T=50 °C**Feed: 33mol% CO₂, 40 mol% Hexanal, 27 mol% N₂**

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 4 | 0,1625 ±0,01378 | 0,8227 ±0,03529 | 0,0148 ±0,00258 | 0,3895 ±0,0162 | 0,0019 ±0,00059 | 0,6086 ±0,0321 |
| 5 | 0,1667 ±0,01539 | 0,7995 ±0,03078 | 0,0338 ±0,0087 | 0,3696 ±0,0191 | 0,0022 ±0,00054 | 0,6282 ±0,0349 |
| 7,5 | 0,2439 ±0,01632 | 0,7201 ±0,03413 | 0,036 ±0,0086 | 0,3745 ±0,0187 | 0,0021 ±0,0006 | 0,6234 ±0,0355 |
| 10 | 0,2665 ±0,01383 | 0,6695 ±0,03629 | 0,064 ±0,01923 | 0,3817 ±0,0242 | 0,0022 ±0,00043 | 0,6161 ±0,0395 |
| 12,5 | 0,316 ±0,0225 | 0,6068 ±0,0523 | 0,0772 ±0,01861 | 0,3344 ±0,0242 | 0,0039 ±0,00045 | 0,6617 ±0,0396 |

T=50 °C**Feed: 17mol% CO₂, 36 mol% Hexanal, 47 mol% N₂**

| Druck [Mpa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 4 | 0,0659 ±0,0146 | 0,9036 ±0,0466 | 0,0305 ±0,01091 | 0,2783 ±0,0227 | 0,0020 ±0,00044 | 0,7197 ±0,0279 |
| 5 | 0,0749 ±0,01357 | 0,8689 ±0,0435 | 0,0562 ±0,01751 | 0,1887 ±0,0118 | 0,0021 ±0,0006 | 0,8092 ±0,0440 |
| 7,5 | 0,1097 ±0,02455 | 0,8328 ±0,0249 | 0,0575 ±0,01534 | 0,1933 ±0,0134 | 0,0019 ±0,0005 | 0,8048 ±0,0411 |
| 10 | 0,1278 ±0,01612 | 0,8136 ±0,0395 | 0,0586 ±0,02064 | 0,2138 ±0,0158 | 0,0020 ±0,0003 | 0,7842 ±0,0387 |
| 12,5 | 0,1705 ±0,01216 | 0,7199 ±0,0333 | 0,1096 ±0,0219 | 0,1954 ±0,0153 | 0,0041 ±0,0008 | 0,8005 ±0,0318 |
| 15 | 0,1407 ±0,01306 | 0,7698 ±0,0409 | 0,0895 ±0,01883 | 0,1836 ±0,0159 | 0,0036 ±0,0007 | 0,8128 ±0,0533 |
| 17,5 | 0,1648 ±0,0185 | 0,6358 ±0,0275 | 0,1994 ±0,0483 | 0,1722 ±0,0113 | 0,0038 ±0,0008 | 0,8240 ±0,0383 |
| 20 | 0,1498 ±0,01264 | 0,6903 ±0,0230 | 0,1599 ±0,0282 | 0,1765 ±0,0158 | 0,0048 ±0,0011 | 0,8187 ±0,0492 |

T=80 °C

Feed: 43mol% CO₂, 46 mol% Hexanal, 11 mol% N₂

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 5 | 0,3298 ±0,01537 | 0,6652 ±0,03692 | 0,005 ±0,00166 | 0,7216 ±0,0172 | 0,0112 ±0,00315 | 0,2672 ±0,0122 |
| 7,5 | 0,3784 ±0,02793 | 0,5877 ±0,04102 | 0,0339 ±0,00795 | 0,6211 ±0,0257 | 0,0113 ±0,00191 | 0,3676 ±0,0225 |
| 10 | 0,4095 ±0,02637 | 0,5476 ±0,04244 | 0,0429 ±0,01125 | 0,5943 ±0,0218 | 0,017 ±0,00513 | 0,3887 ±0,0152 |
| 12,5 | 0,4176 ±0,03332 | 0,5288 ±0,03823 | 0,0536 ±0,01045 | 0,5793 ±0,0298 | 0,0124 ±0,00422 | 0,4083 ±0,0276 |

T=80 °C

Feed: 40 mol% CO₂, 20 mol% Hexanal, 40 mol% N₂

| Druck [MPa] | XCO ₂ | XHexanal | XN ₂ | YCO ₂ | YHexanal | YN ₂ |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| 5 | 0,2725 ±0,01914 | 0,7029 ±0,02573 | 0,0246 ±0,00519 | 0,5546 ±0,0309 | 0,0108 ±0,00256 | 0,4346 ±0,0239 |
| 7,5 | 0,3101 ±0,02214 | 0,6706 ±0,01837 | 0,0193 ±0,00517 | 0,5464 ±0,0333 | 0,0106 ±0,00247 | 0,443 ±0,0206 |
| 10 | 0,3498 ±0,02291 | 0,6012 ±0,02784 | 0,049 ±0,01446 | 0,5155 ±0,0195 | 0,011 ±0,00293 | 0,4735 ±0,0215 |
| 12,5 | 0,3754 ±0,02587 | 0,5698 ±0,02348 | 0,0548 ±0,01052 | 0,5128 ±0,0237 | 0,0122 ±0,00236 | 0,475 ±0,0289 |
| 17,5 | 0,3866 ±0,02235 | 0,5103 ±0,02184 | 0,1031 ±0,01914 | 0,5004 ±0,0241 | 0,0257 ±0,0078 | 0,4739 ±0,0273 |
| 20 | 0,3778 ±0,0223 | 0,5107 ±0,0256 | 0,1115 ±0,0248 | 0,4687 ±0,0185 | 0,0244 ±0,0059 | 0,5069 ±0,0231 |

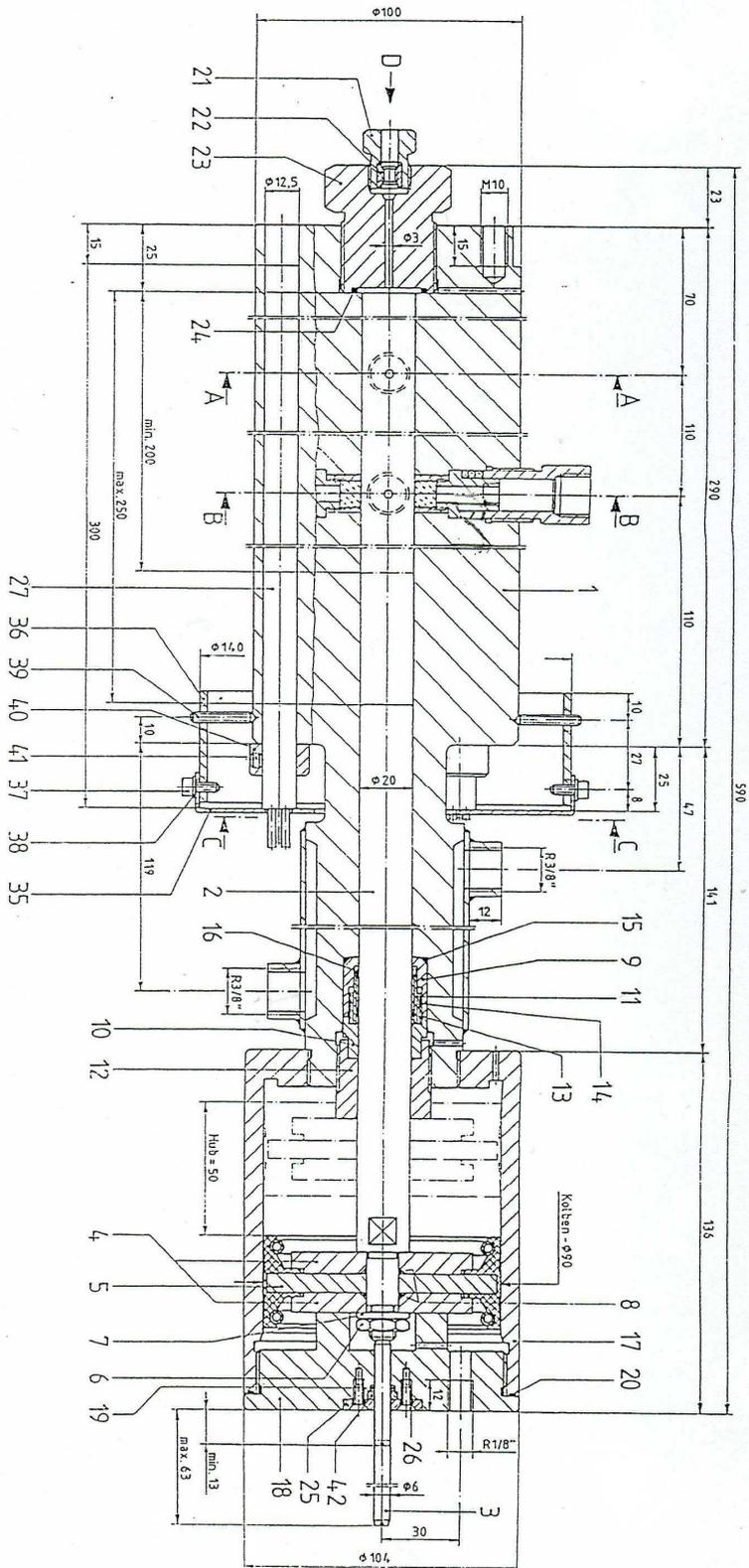
T=80 °C**Feed: 33 mol% CO₂, 40 mol% Hexanal, 27 mol% N₂**

| Druck [MPa] | XCO₂ | XHexanal | XN₂ | YCO₂ | YHexanal | YN₂ |
|--------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 5 | 0,1866 ±0,0134 | 0,7854 ±0,0311 | 0,028 ±0,00516 | 0,4639 ±0,0239 | 0,0106 ±0,00365 | 0,5255 ±0,0140 |
| 7,5 | 0,2165 ±0,01474 | 0,7467 ±0,03076 | 0,0368 ±0,00777 | 0,4195 ±0,0131 | 0,0103 ±0,00273 | 0,5702 ±0,0202 |
| 10 | 0,2493 ±0,01384 | 0,6894 ±0,03116 | 0,0613 ±0,01053 | 0,4154 ±0,0236 | 0,014 ±0,00294 | 0,5706 ±0,0366 |
| 12,5 | 0,2602 ±0,01663 | 0,6489 ±0,03257 | 0,0909 ±0,0214 | 0,3619 ±0,0168 | 0,0121 ±0,00244 | 0,626 ±0,027 |
| 15 | 0,3004 ±0,01751 | 0,6019 ±0,02486 | 0,0977 ±0,01746 | 0,3885 ±0,0193 | 0,0212 ±0,00517 | 0,5903 ±0,0300 |
| 17,5 | 0,2787 ±0,01859 | 0,6185 ±0,01954 | 0,1028 ±0,02381 | 0,3582 ±0,0198 | 0,0174 ±0,003 | 0,6244 ±0,0333 |
| 20 | 0,2963 ±0,0171 | 0,5895 ±0,0228 | 0,1142 ±0,0206 | 0,2977 ±0,0150 | 0,0199 ±0,0038 | 0,6824 ±0,0330 |

T=80 °C**Feed: 33 mol% CO₂, 40 mol% Hexanal, 27 mol% N₂**

| Druck [MPa] | XCO₂ | XHexanal | XN₂ | YCO₂ | YHexanal | YN₂ |
|--------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|
| 5 | 0,1027 ±0,00683 | 0,8624 ±0,03251 | 0,0349 ±0,00516 | 0,2286 ±0,0153 | 0,0098 ±0,00218 | 0,7616 ±0,0296 |
| 7,5 | 0,1287 ±0,00588 | 0,8206 ±0,04636 | 0,0507 ±0,00458 | 0,2184 ±0,0128 | 0,0098 ±0,00298 | 0,7718 ±0,0283 |
| 10 | 0,1442 ±0,00737 | 0,7669 ±0,02354 | 0,0889 ±0,00909 | 0,2216 ±0,0212 | 0,0100 ±0,00232 | 0,7684 ±0,0386 |
| 12,5 | 0,1497 ±0,01051 | 0,7385 ±0,03013 | 0,1118 ±0,0092 | 0,1899 ±0,0127 | 0,0113 ±0,00202 | 0,7988 ±0,0449 |
| 15 | 0,1397 ±0,00851 | 0,7377 ±0,0329 | 0,1226 ±0,00765 | 0,1993 ±0,0181 | 0,0194 ±0,00331 | 0,7813 ±0,0519 |
| 17,5 | 0,1758 ±0,01287 | 0,6955 ±0,03248 | 0,1287 ±0,00782 | 0,2293 ±0,0153 | 0,0121 ±0,00204 | 0,7586 ±0,0313 |

C. Hochdruckautoklav



D. Sichtzelle

