

**KfK 5399**  
**November 1994**

# **Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser**

**A. Kruse**  
**Institut für Technische Chemie**  
**Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Technische Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

KfK 5399

Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser<sup>1</sup>.

A. Kruse

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

<sup>1</sup> von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg genehmigte  
Dissertation

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

# Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser

## Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß von überkritischem Wasser auf die Kinetik und den Mechanismus einer Pyrolyse-Reaktion am Beispiel des tert.-Butylbenzols zu untersuchen. Wasser ist im überkritischen Bereich (oberhalb einer Temperatur von 374,2°C und einem Druck von 22,13 MPa) über einen weiten Druck- und Temperaturbereich vollständig mit Kohlenwasserstoffen mischbar. Aufgrund dieser Mischbarkeit ist überkritisches Wasser sowohl zur Schadstoffvernichtung durch überkritische Naßoxidation als auch als Extraktionsmittel für Kohle von Interesse. Trotz vielfältiger Untersuchungen der Oxidation bzw. Hydrolyse in überkritischem Wasser blieben viele Fragen zur Pyrolyse von unpolaren Verbindungen unbeantwortet. Für die Versuche wurden ein 6 m langer, in einem Wirbelschicht-Sandbad beheizter Rohrreaktor verbessert. In diesen Rohrreaktor können drei Flüsse (tert.-Butylbenzol, Wasser und Stickstoff) eindosiert werden. Die Eindosierung von Stickstoff war vorgesehen, um neben überkritischem Wasser noch ein anderes Reaktionsmedium zur Verfügung zu haben. Die Probenahme wurde am Ende des Rohrreaktors, nach Abkühlung und Expansion auf Normaldruck, vorgenommen. Das Produktgemisch bestand aus einer organischen, einer wäßrigen und einer Gasphase, für die jeweils geeignete Analyseverfahren gefunden werden mußten.

Als Reaktionsprodukte wurden in der Gasphase kurzkettige Alkane und Alkene (bis iso-Butan bzw. iso-Buten) sowie Wasserstoff identifiziert. Flüssige Produkte waren z.B. Benzol, Toluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Dibenzyl und viele andere, überwiegend aromatische Verbindung. Alle diese Produkte weisen auf einen radikalischen Reaktionsverlauf hin.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden Pyrolysen von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser durchgeführt, wobei entweder die Verweilzeit (11 bis 25 Sekunden), die Temperatur (505 bis 540 °C), das tert.-Butylbenzol / Wasser-Verhältnis oder der Druck (5 bis 25 MPa) variiert wurde. Außerdem wurde in einem Experiment schweres Wasser benutzt. Bei letztgenanntem Versuch zeigte sich, daß die Reaktion mit Wasser nur etwa einen Anteil von 15% an der Gesamtreaktion hat. Bei Reaktionen von tert.-Butylbenzol in Stickstoff und zwei Stickstoff-Wasser-Gemischen (Verhältnis Wasser : Stickstoff: 32 : 1 ( Gemisch I ) und 1,8 : 1 ( Gemisch II)) wurden keine signifikanten Unterschiede zu den Reaktionsergebnissen nach einer Reaktion in überkritischem Wasser gefunden. Offenbar beeinflußt die Beteiligung von Wasser weder die Produktzusammensetzung noch die Reaktionskinetik.

Neben der experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik bestand die zweite Hauptaufgabe in der Entwicklung eines Modells basierend auf Elementarreaktionen für geringe Umsätze. Aufgrund der Produkte wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, das unter Berücksichtigung u.a. der Stöchiometrie zu einem System von 121 Elementarreaktionen führte. Das Modell hat die Struktur einer Radikal-Kettenreaktion, ähnlich der einer Gasphasenpyrolyse. Die Zuordnung von Geschwindigkeitskoeffizienten zu den einzelnen Elementarreaktionen erwies sich als schwierig, da die anhand der Literatur zugänglichen Werte sämtlich bei niedrigen Drücken ermittelt wurden und für eine Hochdruck-Reaktion nicht direkt verwendet werden konnten. Das Modell ist für eine komplexe Reaktion relativ klein, beschreibt aber dennoch die Bildung der Hauptprodukte recht gut. Wie der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigt, wird die

Bildung der Nebenprodukte, wie für ein "Minimal-Modell" zu erwarten war, nur unzureichend wiedergeben. Mit Hilfe von Fluß- und Sensitivitätsanalysen konnten aus dem Modell die Reaktionspfade der Hauptprodukte extrahiert werden. Eine Elementarreaktion, die radikalische 1,2-Wanderung der Phenylgruppe, erwies sich als für die Kinetik besonders wichtig. Mit Hilfe der Reaktionspfade konnten die experimentell bestimmten Druck- und Temperaturabhängigkeiten der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse erklärt und damit ein besseres Verständnis der Reaktion erreicht werden.

## The Pyrolysis of tert.-Butylbenzene in Supercritical Water.

### Abstract

The intention of this work was to study the influence of supercritical water on the kinetic and mechanism during the pyrolysis of tert.-butylbenzene. Water in the supercritical region (exceeding 374.2 °C and 22.13 MPa) shows a complete miscibility with hydrocarbons over a wide range of temperature and pressure. For that reason supercritical water is of great interest for the destruction of hazardous wastes and for coal extraction. Studies have been made on the oxidation or hydrolysis in supercritical water, but there are still a lot of questions concerning the pyrolysis of non-polar compounds, especially about the influence of water on the mechanism.

The experiments were performed in a tube reactor of 6 m length, heated by a fluidized sand bath. Up to three separate flows (tert.-butylbenzene, water, and nitrogen) were mixed before entering the reaction tube. Nitrogen was used as an alternative reaction medium to water. After cooling the flow and expansion to atmospheric pressure, samples were collected at the end of the tube reactor. A sample consists of three phases: an organic, an aqueous, and a gaseous phase. For every phase a method for analysis had to be worked out.

Alkanes and alkenes of lower molecular weight (up to methylpropane and methylpropene) and hydrogen have been identified as gaseous products. Liquid products were benzene, toluene,  $\alpha$ -methylstyrene, 1,2-diphenylethane, and other aromatic compounds. All these products point to a free radical reaction mechanism.

In order to study the reaction kinetics, pyrolysis was carried out under variation of the reaction time (11-25 seconds), temperature (505-540°C), tert.-butylbenzene/water ratio or pressure (5-25 MPa). One experiment was performed in heavy water, which showed that 15% of the formed free radicals react with water. The reaction of tert.-butylbenzene in nitrogen and nitrogen-water mixtures (ratio water : nitrogen = 32:1 in mixture I or 1.8:1 in mixture II) did not lead to significant differences in the experimental results. Obviously the water takes part in the reaction but it does not influence the product composition or reaction kinetics significantly.

Beyond the experimental studies a reaction model was developed. A system of 121 elementary reactions was created basing on the reaction products. The model has a similar structure to a free radical chain reaction in gas phase pyrolysis. It was difficult to allocate rate coefficients of the elementary reactions, because literature data usually pertain to experiments at low pressure and should not be used for high pressure experiments without further adjustments. The proposed model is able to describe the formation of the main products although it is relative small in regard of the complexity of the reaction. Comparison with the experimental results indicates, that the model is not able to reflect the formation of most of the by-products in a satisfactory way. Supported by flow and sensitivity analysis, the main reaction paths of the products could be extracted from the model. One reaction step, the radical 1,2-shift of the phenyl group was found to be very important. The experimentally observed pressure and temperature dependencies of the pyrolysis were discussed by the reaction paths and a better understanding of the reaction could be achieved.

# Inhalt

<b>2 Einführung.....</b>	<b>3</b>
<b>3 Zusammenfassung.....</b>	<b>4</b>
<b>4 Grundlagen.....</b>	<b>7</b>
4.1 Thermodynamische Betrachtungen	7
4.2 Die Eigenschaften von reinem überkritischem Wasser	9
4.2.1 Statische Dielektrizitätszahl	9
4.2.2 Löslichkeiten	10
4.2.3 Viskosität	11
4.2.4 Eigendissoziation des Wassers	11
4.2.5 Thermische Leitfähigkeit	12
4.2.6 Diffusion	13
4.2.7 Wasserstoffbrücken	13
4.3 Mischungsverhalten bei hohem Druck	14
4.3.1 Wäßrige Mischungen	14
4.4 Zustandsgleichungen	17
4.4.1 Zustandsgleichungen von Einstoffsystemen	17
4.4.2 Zustandsgleichungen von Mischungen	17
4.5 Kinetische Grundlagen	18
4.5.1 Einfluß des Druckes auf die Reaktionskinetik	18
4.5.2 Das Aktivierungsvolumen	18
4.5.3 Elementarreaktionen	20
4.6 Modellierung	21
4.7 Bisherige Arbeiten zur Reaktionskinetik in überkritischem Wasser	23
<b>5 Aufgabenstellung.....</b>	<b>25</b>
<b>6 Experimenteller Teil.....</b>	<b>27</b>
6.1 Apparaturbeschreibung	27
6.1.1 Korrosion	32
6.2 Versuchsbeschreibung	33
6.2.1 Probenahme	34
6.2.2 Analyse der Gasphase	35
6.2.3 Analyse der flüssigen Phase	37
6.2.4 Identifizierung der Produkte	38

<b>7 Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser, in Wasser-</b>	
<b>Stickstoff-Gemischen und Stickstoff.....</b>	<b>40</b>
7.1 Bestimmung der Grunddaten	40
7.2 Produktzusammensetzung	45
7.3 Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse	47
7.3.1 Umsätze	47
7.3.2 Bestimmung der Reaktionsordnung	49
7.3.3 Bildung der Produkte	51
7.3.4 Ist überkritisches Wasser nur ein Lösungsmittel?	68
7.4 Modellierung	71
7.4.1 Modellbildung	71
7.4.2 Simulationsrechnung	84
7.4.3 Ausblick	93
7.5 Temperatur-und Druckabhängigkeit	94
<b>8 Pyrolyse von Ethylbenzol in überkritischem Wasser.....</b>	<b>104</b>
8.1 Produktzusammensetzung	104
8.2 Versuchsergebnisse und Diskussion	104
<b>9 Erste Versuche zur Reaktion von 2-Phenylpropanol in überkritischem Wasser</b>	
<b>.....</b>	<b>108</b>
<b>10 Anhänge.....</b>	<b>109</b>
10.1 Bestandteile der Apparatur KOHOTE	109
10.2 Verwendete Chemikalien	110
10.3 Berechnung des Anteils der gasförmigen Produkte	111
10.4 Meßergebnisse	112
10.5 Sensitivitätsmatix zur Modellierung der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse	117
<b>11 Literatur.....</b>	<b>121</b>

## 2 Einführung

In der letzten Zeit ist das Interesse an der Verwendung überkritischer Fluide immer mehr gewachsen. Die Ursache für dieses Interesse liegt in der kontinuierlichen Variierbarkeit der Lösungs- und anderer Eigenschaften im überkritischen Bereich. So ist die Abhängigkeit der Lösungseigenschaften von der Dichte die Grundlage der überkritischen Chromatographie, die heute ein unverzichtbarer Bestandteil der modernen Analytik geworden ist.

Aufgrund des gestiegenen Umweltbewußtseins finden vor allem Kohlendioxid und Wasser, die im überkritischen Zustand Lösungsmittel für organische Substanzen sind, immer mehr Beachtung als Extraktions- oder Reaktionsmedium.

Während beim Kohlendioxid die Nahrungsmittlextraktion im Vordergrund steht, ist überkritisches Wasser als Lösungs- und Reaktionsmedium zur Schadstoffvernichtung und Kohleaufbereitung ins wissenschaftliche und technische Blickfeld geraten. So berichtet z.B. MODELL von der Möglichkeit eine Schadstofflösung durch Oxidation in überkritischem Wasser bis zu 99,9999% [1] zu zerstören; dies ist eine weit höherer Umsatz, als mit herkömmlichen Methoden erzielt wird. Die Kohleextraktion mit überkritischem Wasser wurde z.B. von HEDDEN [2] untersucht. Die erste Anwendung im halbertechnischen Maßstab fand überkritisches Wasser bei der Hydrolyse von Anilin durch PATAT [3].

Dem starken Interesse steht jedoch ein erheblicher Mangel an Erkenntnissen über Reaktionen in überkritischem Wasser gegenüber, die zur Auslegung und Optimierung technischer Anlagen unablässig sind.

Die vorliegende Arbeit soll basierend auf grundlegenden thermodynamischen Studien von FRANK ET AL (vergl. Abschnitt 4.2) und zusammen mit anderen Arbeiten zur Hydrolyse und Oxidation (vergl. Abschnitt 4.7) einen Beitrag zum Verständnis der Reaktionen in überkritischem Wasser leisten. Da die homolytische Spaltung organischer Substanzen in überkritischen Fluiden noch nicht systematisch untersucht wurde, ist sie in den Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit gestellt worden. Hierbei ist besonders der Einfluß des Reaktionsmediums, überkritischen Wassers von Interesse.

Als Modellsubstanzen zur Untersuchung der Pyrolyse in überkritischem Wasser wurden tert.-Butylbenzol und Ethylbenzol gewählt, da beide Substanzen einen vielfältigen aber dennoch übersichtlichen Reaktionsmechanismus erwarten lassen. Außerdem wurden erste Versuche mit 2-Phenylpropanol durchgeführt.

### 3 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß von überkritischem Wasser auf die Kinetik und den Mechanismus einer Pyrolyse-Reaktion am Beispiel des tert.-Butylbenzols zu untersuchen. Wasser ist im überkritischen Bereich (oberhalb einer Temperatur von 374,2°C und einem Druck von 22,13 MPa) über einen weiten Druck- und Temperaturbereich vollständig mit Kohlenwasserstoffen mischbar. Vor Beginn dieser Arbeit waren schon diverse Reaktionen von polaren Verbindungen in diesem Reaktionsmedium studiert worden, aber homolytische Reaktionen von unpolaren Verbindungen waren noch nicht untersucht worden. Im besonderen sollte geklärt werden, ob Wasser bei diesen Bedingungen in die Reaktion eingreift und gegebenenfalls durch Modellbetrachtungen die Elementarschritte herausgefunden werden, die in dieser Beziehung relevant sind.

Als erstes mußte ein Hochdruckreaktor beschafft werden, in den bis zu drei Flüsse (tert.-Butylbenzol, Wasser und Stickstoff) eindosiert und gemischt werden können und bei dem eine repräsentative Probenahme möglich ist. Die Eindosierung von Stickstoff war vorgesehen, um neben überkritischem Wasser noch ein anderes Reaktionsmedium zur Verfügung zu haben. Zunächst wurden einige Versuche in einem Batch-Reaktor (der Firma SITEC, bis 700°C und 100 MPa, aus einer Nickel-Legierung) durchgeführt. Dieser Reaktor erwies sich aufgrund von Schwierigkeiten bei der Probenahme, die durch eine Phasentrennung bei Expansion auf Normaldruck auftraten, für kinetische Untersuchungen als ungeeignet. Es wurde daher auf einen bereits vorhandenen Rohrreaktor zurückgegriffen, der aber den Erfordernissen der Problemstellung erst angepaßt werden mußte. Allerdings waren nach dem erforderlichen Umbau die reaktionsrelevanten Parameter Druck, Temperatur, Verweilzeit und Konzentration nur wenig variierbar. Der bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse erreichte maximale Umsatz von 7% war experimentell vorgegeben, er erwies sich aber für die Auswertung als geeignet.

Als Modellsubstanz für die Pyrolyse eines Kohlenwasserstoffs in überkritischem Wasser wurde tert.-Butylbenzol gewählt, da es leicht zu dosieren ist und einen komplexen, aber noch überschaubaren Reaktionsmechanismus erwarten ließ. Letzteres ist auf die Symmetrie der Seitengruppe sowie auf die hohe Stabilität des Benzolringes zurückzuführen.

Die Probenahme wurde am Ende des Rohrreaktors, nach Abkühlung und Expansion auf Normaldruck vorgenommen. Das Produktgemisch bestand aus einer organischen, einer wäßrigen und einer Gasphase, für die jeweils geeignete Analysenverfahren gefunden werden mußten.

Die Gasphase, bestehend u.a. aus den Reaktionsprodukten Wasserstoff und den flüchtigen Kohlenwasserstoffen Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, iso-Butan sowie iso-Buten, wurde gaschromatographisch analysiert. Das Gemisch der beiden flüssigen Phasen wurden mit Pentan extrahiert. Die verbleibende wäßrige Phase wurde gaschromatographisch untersucht. Dabei zeigten sich nur Spuren organischer Substanzen, die nicht weiter identifiziert werden konnten. Der Pentan-Extrakt wurde ebenfalls gaschromatographisch aufgetrennt und die Reaktionsprodukte, soweit möglich, massenspektrometrisch sowie mit Hilfe von Standards identifiziert. Als flüssige Hauptprodukte wurden Benzol, Toluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, zwei isomere Phenylbutene und in geringeren Mengen Dibenzyl und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan bestimmt. Zu den Nebenprodukten gehörten unter anderem isomere Di-tert.-Butylbenzole.

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wurden insgesamt 28 Pyrolysen von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser durchgeführt, wobei entweder die Verweilzeit (11 bis 25 Sekunden), die Temperatur (505 bis 540 °C), das tert.-Butylbenzol / Wasser-Verhältnis oder der Druck (5 bis 25 MPa) variiert wurde. Ein Versuch fand bei einer Temperatur von 540°C und bei einem Druck von 25 MPa in schwerem, überkritischem Wasser statt, um aus dem Deuterierungsgrad der Produkte auf den Anteil der Reaktion mit Wasser zu schließen. Es zeigte sich, daß je nach Reaktivität 10 bis 20% aller Radikale mit Wasser unter Bildung von Hydroxy-Radikalen reagieren. Die so gebildeten Radikale reagieren dann z.B. mit tert.-Butylbenzol und führen so die Reaktionskette fort. Um festzustellen, ob sich daraus ein signifikanter Einfluß auf die Produktbildung ergibt, wurde die Pyrolyse auch in Stickstoff und zwei Stickstoff-Wasser-Gemischen durchgeführt, deren Zusammensetzung sich aus den experimentellen Gegebenheiten ergab. Das Wasser / Stickstoff-Molverhältnis betrug 32 : 1 in Gemisch I und 1,8 : 1 in Gemisch II. Es wurden jeweils in Stickstoff und den beiden Gemischen sieben Experimente bei fünf verschiedenen Verweilzeiten und drei verschiedenen Temperaturen bei einem Druck von 25 MPa durchgeführt. Dabei ergaben sich im Vergleich zu den Experimenten in reinem Wasser keine signifikanten Unterschiede in der Bildung der Haupt- und Nebenprodukte.

Aufgrund der Vielzahl der Daten wurden die wichtigsten Ergebnisse in Form von Diagrammen dargestellt. Im Anhang sind zudem alle Meßdaten in Tabellenform enthalten.

Neben der experimentellen Untersuchung der Reaktionskinetik bestand die zweite Hauptaufgabe in der Entwicklung eines Modells basierend auf Elementarreaktionen für geringe Umsätze. Aufgrund der Produkte wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, das unter Berücksichtigung u.a. der Stöchiometrie zu einem System von 121 Elementarre-

aktionen führte. Die Zuordnung von Geschwindigkeitskoeffizienten zu den einzelnen Elementarreaktionen erwies sich als schwierig, da die anhand der Literatur zugänglichen Werte sämtlich bei niedrigen Drücken ermittelt wurden und für eine Hochdruckreaktion nicht direkt verwendet werden konnten. Das Modell ist für eine komplexe Reaktion relativ klein, beschreibt aber dennoch die Bildung der Hauptprodukte recht gut. Wie der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigt, wird die Bildung der Nebenprodukte, wie für ein "Minimal-Modell" zu erwarten war, nur unzureichend wiedergeben. Mit Hilfe von Fluß- und Sensitivitätsanalysen konnten aus dem Modell die Reaktionspfade der Hauptprodukte "herausgeschält" werden. Eine Elementarreaktion, die radikalische 1,2-Wanderung der Phenylgruppe, erwies sich als für die Kinetik besonders wichtig. Mit Hilfe der Reaktionspfade konnten die experimentell bestimmten Druck- und Temperaturabhängigkeiten der tert-Butylbenzolpyrolyse erklärt und damit ein besseres Verständnis der Reaktion erreicht werden.

Zum Vergleich wurden einige Versuche zur Pyrolyse von Ethylbenzol durchgeführt und die Ergebnisse mit Hilfe eines bereits bestehenden Modells diskutiert.

# 4 Grundlagen

## 4.1 Thermodynamische Betrachtungen

Als *kritischen Punkt* einer Substanz bezeichnet man den Endpunkt der Dampfdruckkurve. Oberhalb des kritischen Punktes gibt es nur eine fluide Phase.

Definitionsgemäß wird ein System oberhalb seiner kritischen Temperatur und oberhalb seines kritischen Druckes als *überkritisch* bezeichnet [4].

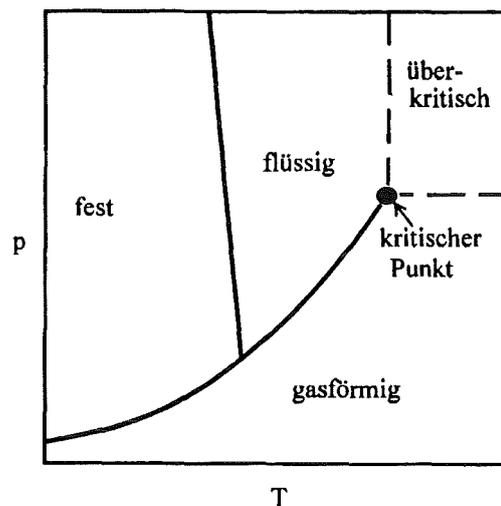


Abb. 1: Schematisches Phasendiagramm des Wassers.

Für die HELMHOLTZ-Energie  $A$  lassen sich folgende Bedingungen für den kritischen Punkt einer reinen Substanz aus der klassischen Thermodynamik herleiten [4] [5]:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T < 0 \quad (\text{Gl. 1})$$

$$\left( \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\left( \frac{\partial^3 A}{\partial V^3} \right)_T = 0 \quad (\text{Gl. 3})$$

Die erste nicht Null-werdende Ableitung ist gerader Ordnung [4]:

$$\left( \frac{\partial^{2n} A}{\partial V^{2n}} \right)_T \neq 0 \quad (n=2,3\dots) \quad (\text{Gl. 4})$$

Als Folge der genannten Bedingungen streben einige thermodynamische Größen z.B. die Wärmekapazität (siehe Abb. 2) am kritischen Punkt gegen Unendlich oder gegen Null [6].

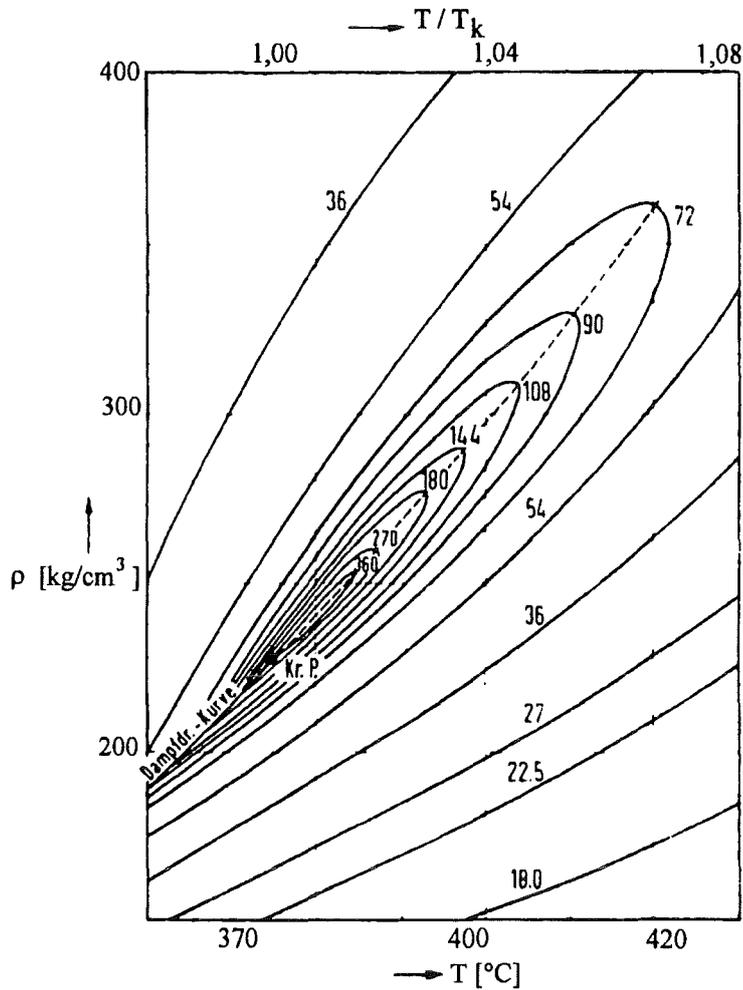


Abb. 2: Verhalten der Wärmekapazität  $c_p$  von Wasser in der Nähe des kritischen Punktes [7]. Die in der Abbildung angegebenen Zahlenwerte sind die Molwärmern angegeben in  $\text{cal} / (\text{K mol})$ .

Aufgrund des oben geschilderten Verhaltens einiger Eigenschaften in der Nähe des kritischen Punktes (vgl. Abb. 2) sind kinetische Untersuchungen in unmittelbarer Umgebung des kritischen Punktes nicht sinnvoll, denn die kleinste Veränderung der Versuchsparameter Druck und Temperatur würde zu starken Eigenschaftsveränderungen führen.

## 4.2 Die Eigenschaften von reinem überkritischem Wasser

Der kritische Punkt des Wassers liegt bei 374.2°C und 221.3 bar (22,13 MPa). Die kritische Dichte beträgt 0.32 g/cm<sup>3</sup>.

Die Eigenschaften des überkritischen Wassers ändern sich stetig als Funktion von Druck und Temperatur. Zur Beschreibung der Eigenschaften eignet sich insbesondere die Darstellung der betrachteten Größe als Funktion der Dichte.

### 4.2.1 Statische Dielektrizitätszahl

Das Löseverhalten eines Solvents hängt von dessen Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  ab. Die Dielektrizitätszahl von überkritischem Wasser steigt mit steigender Dichte  $\rho$  und fallender Temperatur  $T$ . Bei überkritischen Temperaturen und mittleren Dichten sind die Werte der statischen Dielektrizitätszahl ähnlich denen von polaren organischen Lösungsmitteln (siehe Abbildung 3).

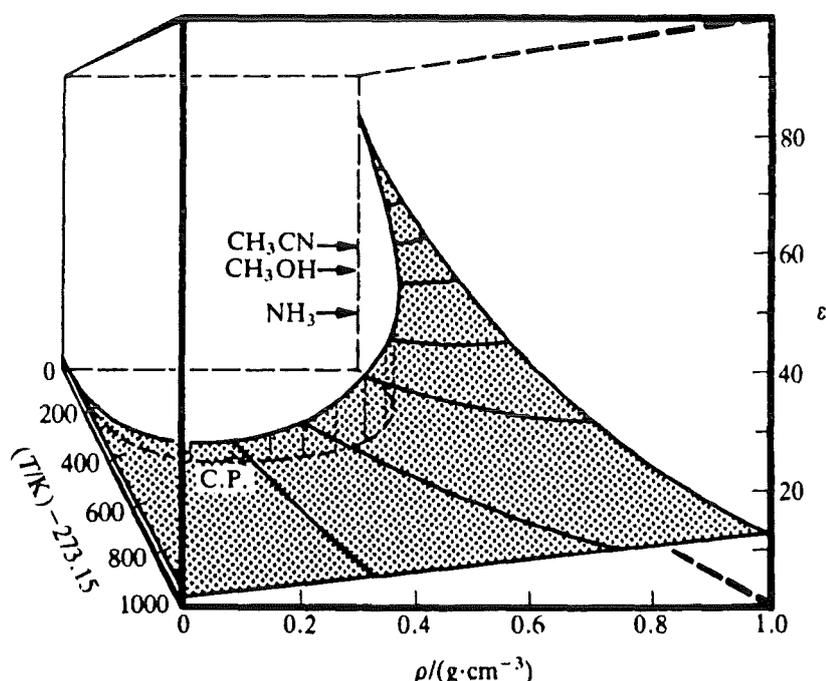


Abb.3: Die statische Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  von Wasser als Funktion von Dichte und Temperatur (nach [8]).

## 4.2.2 Löslichkeiten

Beim Übergang von flüssigem zu überkritischem Wasser nimmt die Löslichkeit von organischen Substanzen bis zur vollständigen Mischbarkeit sprunghaft zu. Die Löslichkeit von Salzen nimmt dagegen stark ab. Dieses Verhalten wird durch die Dichte- veränderung beim Eintritt in den überkritischen Bereich bedingt (vergl. Abbildung 4).

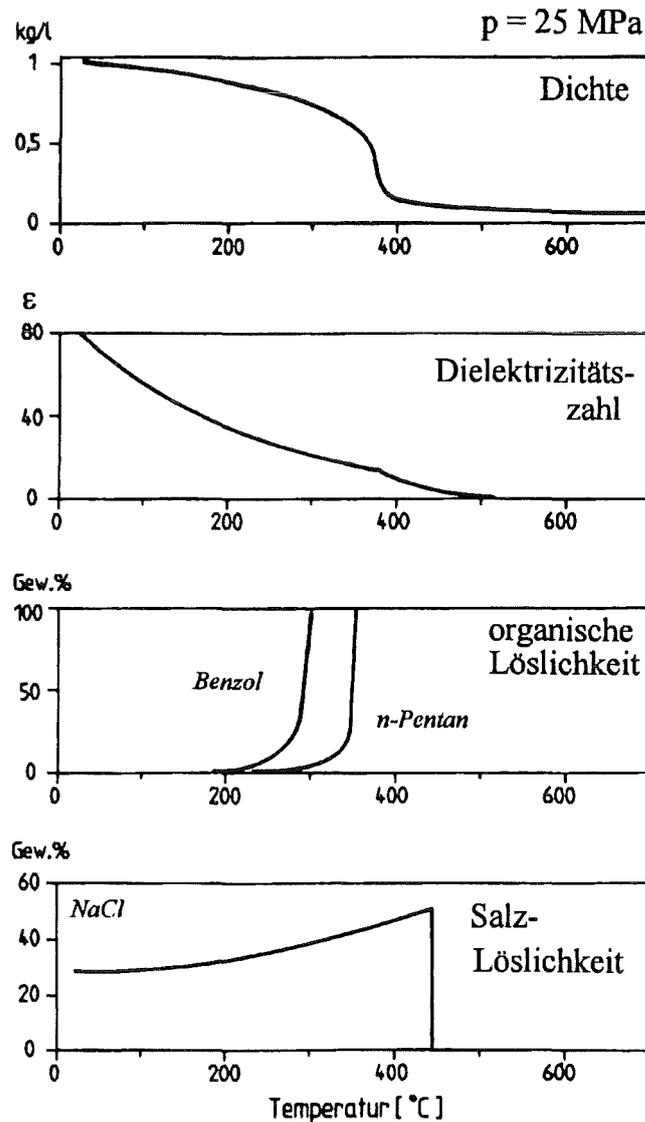


Abb. 4: Schematisierte Darstellung der Dichte, der Dielektrizitätszahl, der organischen Löslichkeit und der Salzlöslichkeit als Funktion der Temperatur bei 25 MPa (nach [9]).

### 4.2.3 Viskosität

Ähnlich wie die Dielektrizitätszahl verhält sich die dynamische Viskosität  $\eta$ : Je größer die Dichte und je niedriger die Temperatur desto größer ist ihr Wert (vergl. Abb. 5).

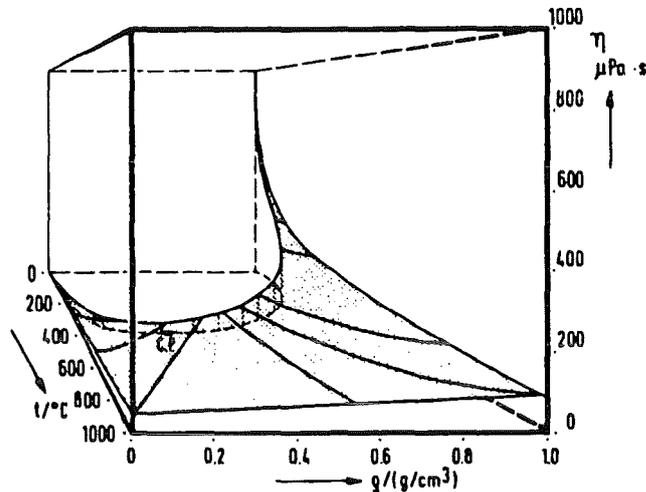


Abb.5: Die dynamische Viskosität  $\eta$  von Wasser als Funktion der Temperatur und Dichte (nach [10]).

### 4.2.4 Eigendissoziation des Wassers

Die Eigendissoziation des Wassers wird mit steigender Dichte größer, da durch Ionenbildung eine "dichtere Packung" des Wassers möglich ist. Mit steigender Temperatur nimmt die Eigendissoziation aufgrund der endothermen Wärmetönung der Wasser-Dissoziation (vergl. Abb. 6) zu.

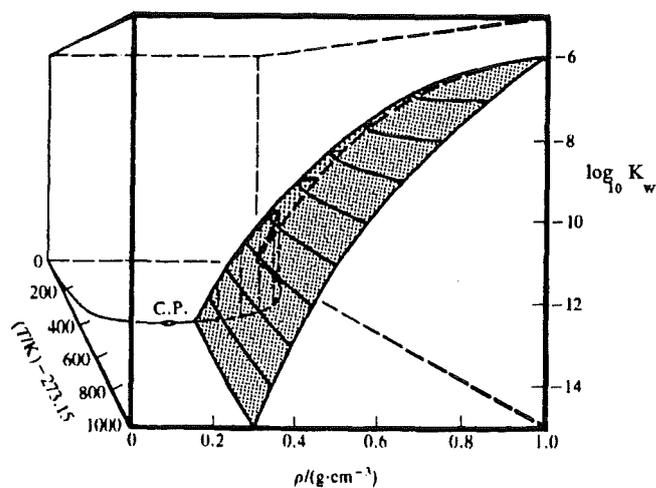


Abb.6: Der dekadische Logarithmus des Ionenproduktes  $K_w$  des Wassers als Funktion der Dichte  $\rho$  und der Temperatur  $T$  (nach [8]). (Das Ionenprodukt ist in  $\text{mol}^2/\text{kg}^2$  angegeben)

Im Gegensatz dazu nimmt bei in Wasser gelösten Substanzen die Dissoziation mit steigender Temperatur ab. Als Folge dieses entgegengesetzten Temperaturverhaltens und aufgrund der relativ großen Eigendissoziation des Wassers bei höheren Temperaturen werden Hydrolysereaktionen in diesem Bereich sehr stark begünstigt.

### 4.2.5 Thermische Leitfähigkeit

Bei den meisten Flüssigkeiten steigt die thermische Leitfähigkeit bei konstantem Druck mit der Temperatur an. Wasser ist eine Ausnahme: Die thermische Leitfähigkeit  $\lambda$  zeigt unter isobaren Bedingungen ein Maximum und ein Minimum. Letzteres liegt im Bereich des unterkühlten Wasser und verschwindet mit zunehmender Dichte (vergl. Abbildung 7).

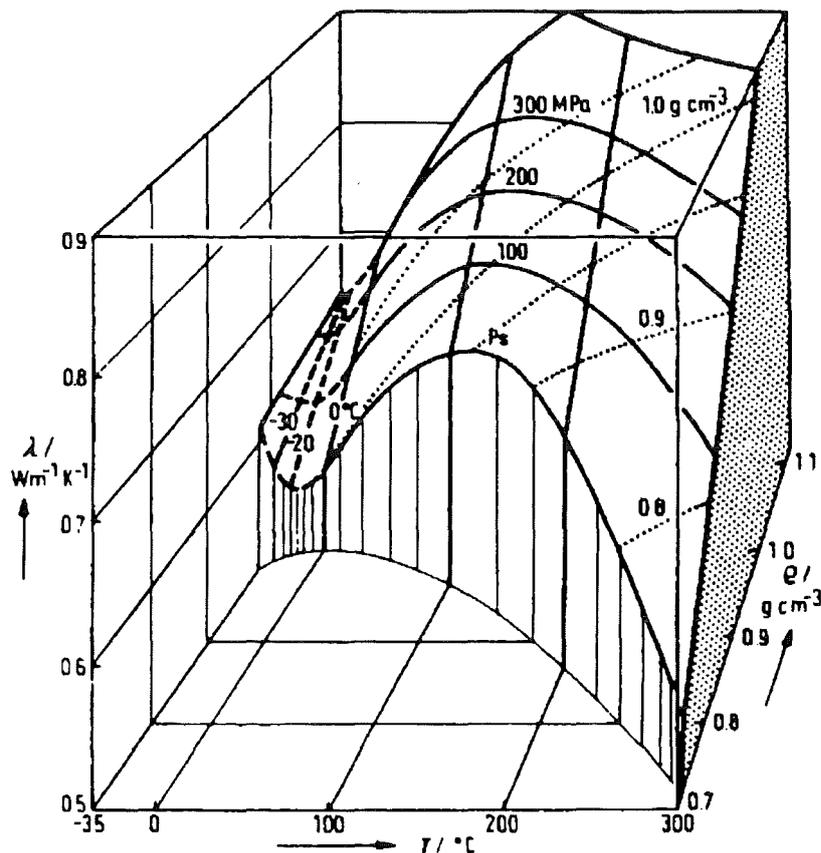


Abb.7: Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  des Wassers als Funktion der Dichte und Temperatur [11].

## 4.2.6 Diffusion

Die Selbstdiffusion von sub- und überkritischem Wasser fällt mit steigender Dichte und fallender Temperatur. Bei Messungen mit der Spin-Echo-Technik [12] ergab sich im Bereich von 400-700°C folgender empirischer Zusammenhang zwischen Dichte  $\rho$  (in  $\text{g/cm}^3$ ), Temperatur  $T$  (in K) und Diffusionskoeffizientem  $D$  (in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ):

$$\rho * D = 2,24 \cdot 10^{-6} * T^{0,763} \quad (\text{Gl.5})$$

## 4.2.7 Wasserstoffbrücken

Die Bildung von Wasserstoffbrücken ist sehr stark von der Dichte und der Temperatur abhängig. Die Abbildung 8 zeigt den Monomerenanteil in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes bei unterschiedlichen Temperaturen [13]. Dieser Monomerenanteil ist mit Hilfe des "Wasserstoffbrücken-Gitterfluid-Modells" ("Hydrogen Bonding Lattice Fluid"; LFHB) berechnet worden. Aussagen über das vorhandene Ausmaß von Wasserstoffbrückenbindungen sind auch mit Hilfe der Raman-Spektroskopie möglich [14].

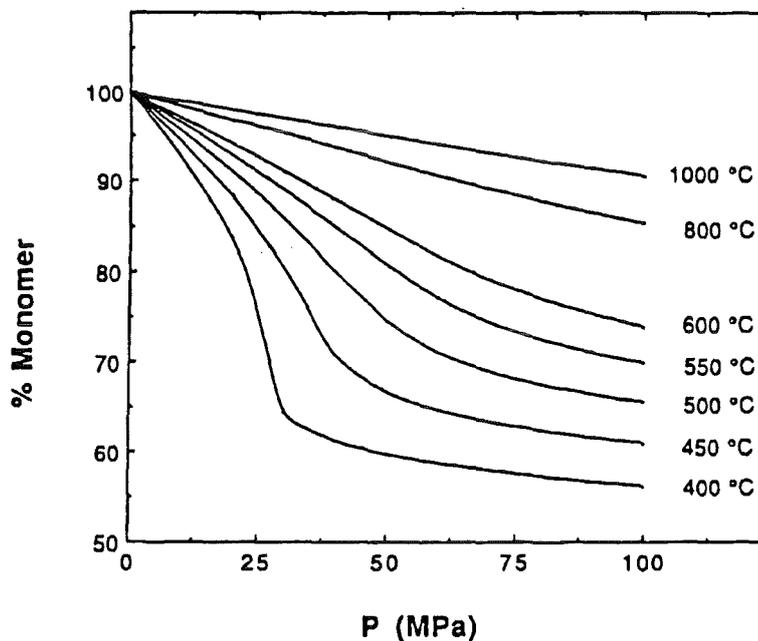


Abb. 8: Berechneter Monomerenanteil in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes bei verschiedenen Temperaturen [13].

## 4.3 Mischungsverhalten bei hohem Druck

Bei Mischungen zweier Flüssigkeiten und einer Gasphase (Abb. 9a) können zwei Arten von kritischen Punkten unterschieden werden [4]: Erstens der flüssig-flüssig-kritische Punkt, bei dem die Phasengrenze zwischen den beiden Flüssigkeiten verschwindet (Abb. 9c) und aus zwei flüssigen und der Gasphase ein zweiphasiges Gemisch mit nur einer flüssigen Phase entsteht. Zweitens kann die Grenzfläche zwischen einer flüssigen Phase und der Gasphase verschwinden (Abb. 9b). Bei diesem gas-flüssig-kritischen Punkt entsteht ebenfalls eine flüssige und die Gasphase (Vergl. Abb. 9.). Die thermodynamischen Betrachtungen von Abschnitt 4.1 gelten für beide Arten von kritischen Punkten.

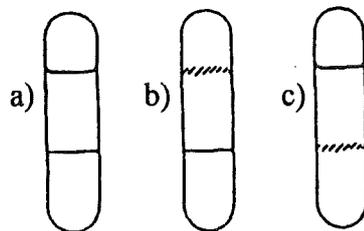


Abb. 9: Die Abbildung zeigt das Auftreten eines gas-flüssig-kritischen Punktes (b) und des flüssig-flüssig-kritischen Punktes (c) bei binären zweiphasigen Mischungen (a). (Nach: [4])

Der kritische Druck  $p_c$  und die kritische Temperatur  $T_c$  einer Mischung hängen von deren Zusammensetzung, d.h. vom Molenbruch  $x$  ab. Die kritischen Punkte einer binären Mischung ergeben daher in einem  $(p, T, x)$ -Diagramm eine Kurve, die charakteristisch für das Mischungsverhalten ist. Üblicherweise wird das Phasenverhalten mit Hilfe der  $(p, T)$ -Projektionen der kritischen Kurven klassifiziert (siehe [4]).

### 4.3.1 Wäßrige Mischungen

Binäre wäßrige Mischungen zeigen je nach Mischungspartner ein sehr unterschiedliches Mischungsverhalten. In Abbildung 10 sind die  $(p, T)$ -Projektionen verschiedener kritischer Kurven zu sehen.

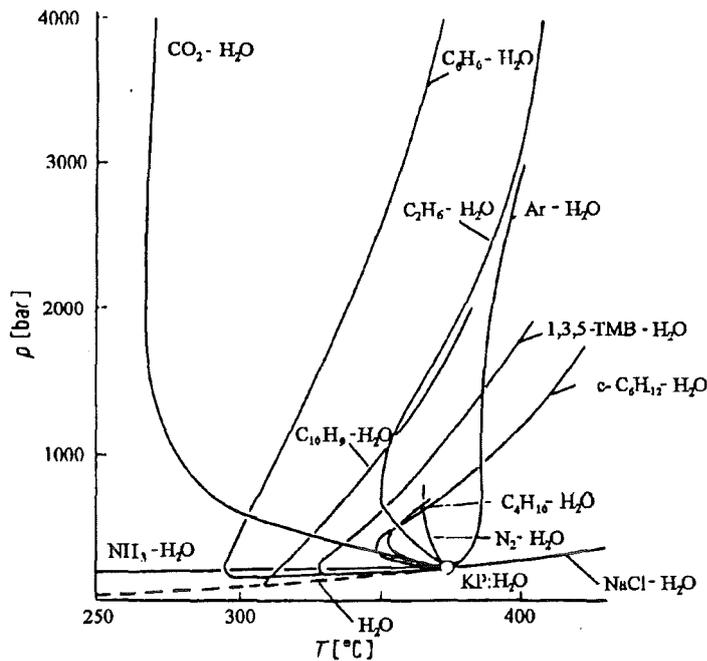


Abb. 10: Kritische Kurven verschiedener wässriger Mischungen. (Nach [15]) Die durchgezogenen Linien sind die kritischen Kurven der Mischungen von Ammoniak, Kohlendioxid, Benzol, Ethan, Naphthalin, Argon, 1,3,5-Trimethylbenzol, Cyclohexan, Stickstoff, Butan, Kochsalz mit Wasser. Die gestrichelte Kurve ist die Dampfdruckkurve des Wasser, die am kritischen Punkt des Wassers (KP: H<sub>2</sub>O) endet.

Bei Ammoniak-Wasser-Mischungen verbindet die kritische Kurve die kritischen Punkte des Ammoniaks und des Wassers. Dieses Phasenverhalten wird nach der Klassifizierung von SCOTT und VAN KONYNENBURG [4] als Typ I bezeichnet. Die meisten anderen wässrigen Mischungen zeigen ein sogenanntes Typ III -Phasenverhalten: Ausgehend vom kritischen Punkt des Wasser steigt der kritische Druck ab einem bestimmten Molenbruch der anderen Komponente stark an.

Das System tert.-Butylbenzol-Wasser ist bisher nicht vermessen worden. Allerdings sind einige Daten von ähnlichen Systemen bekannt. Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, verhalten sich die wässrigen Mischungen der substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich. Es lassen sich daher einige Voraussagen über das System Wasser-tert.-Butylbenzol machen: Zum einen handelt es sich höchst wahrscheinlich um ein Phasenverhalten des Typs III. Zum anderen kann davon ausgegangen werden, daß bei geringen Konzentrationen die Mischung oberhalb des kritischen Punktes des reinen Wassers *homogen* (und *überkritisch*) ist. Für die vorliegende Arbeit trifft dies zu, da der Molenbruch des tert.-Butylbenzols zwischen 0,01 und 0,006 liegt.

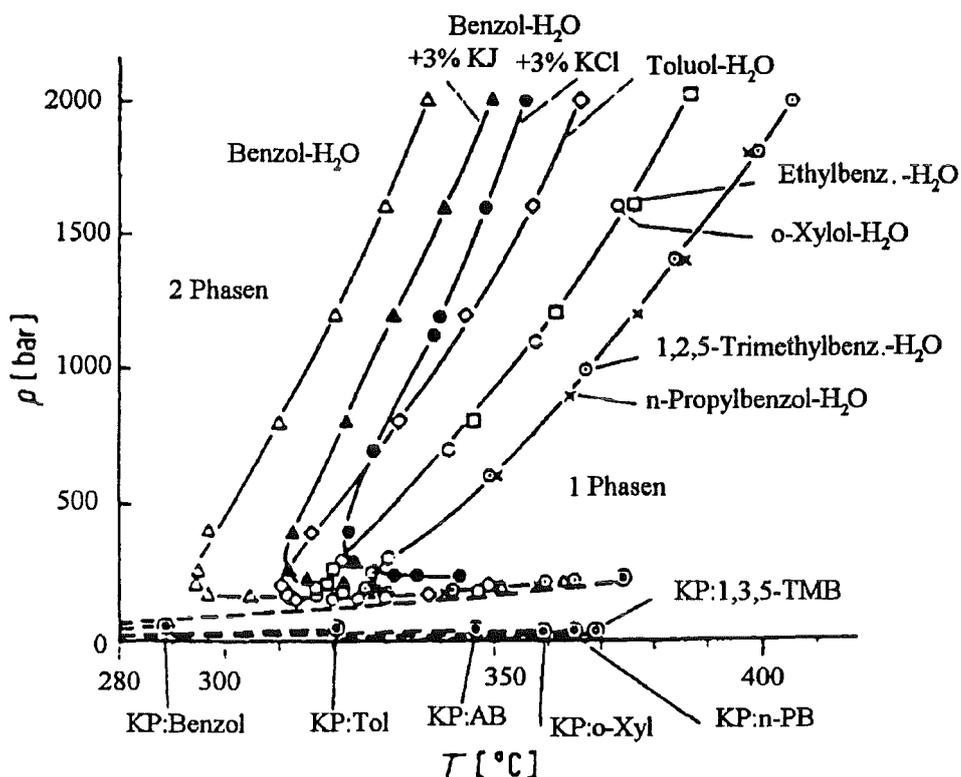


Abb. 11:  $p(T)$ -Phasengrenzkurven für  $x = \text{const.}$  für wäßrige Lösungen von aromatischen Kohlenwasserstoffen (K.P. = kritischer Punkt der reinen Substanzen; Dampfdruckkurven der reinen Komponenten gestrichelt; Konz. für Kurven mit Salzzusatz 25 Gew.% Benzol in wäßriger Salzlösung (3 Gew.% KCl bzw. KJ), Konz. für alle übrigen Kurven etwa 40 Gew.% Kohlenwasserstoff.) [16]

Das System Wasser-Stickstoff ist sehr gut untersucht [16,17]. Es handelt sich um ein Typ III Phasenverhalten (vergl. Abb. 10, kurzes Kurvenstück). Im Folgenden werden Mischungen von Stickstoff und Wasser als Reaktionsmedium betrachtet (vergl. Abschnitt 7). Der Molenbruch des Stickstoffes in diesen Gemischen beträgt 0,03 (Gemisch I) und 0,35 (Gemisch II). Die kritischen Punkte dieser beiden Mischungen liegen bei etwa 360°C und 30 MPa (Gemisch II) bzw. bei etwa 382°C und 20 MPa (Gemisch I) [17]. Mischungen von Wasser und Stickstoff sind oberhalb 500°C (wie bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Experimenten) *homogen*.

Auch das ternäre System Wasser-Stickstoff-tert.-Butylbenzol ist bisher nicht untersucht worden. Da in dieser Arbeit der Molenbruch des tert.-Butylbenzols stets relativ klein ist (0,007-0,004) wird das Phasenverhalten des Wasser-Stickstoff-Systems durch die Anwesenheit der dritten Komponente nicht stark verändert. Ein solches Verhalten eines ternären Systems ist beispielsweise bei Untersuchungen des Systems Wasser-Stickstoff-Hexan [19] gefunden worden.

Aufgrund der obigen Betrachtungen handelt es sich bei allen in Abschnitt 7 beschriebenen Versuchen um Reaktionen in *homogenen Mischungen*.

## 4.4 Zustandsgleichungen

### 4.4.1 Zustandgleichungen von Einstoffsystemen

Neben der Zustandsgleichung idealer Gase und der VAN-DER-WAALS-Gleichung gibt es eine Vielzahl anderer Zustandsgleichungen [20]. Im Bereich hoher Drücke ist die REDLICH-KWONG-Gleichung gut geeignet, um z.B. den Druck als Funktion des Volumens und der Temperatur zu berechnen. Sie ist relativ einfach aufgebaut, zeigt aber dennoch bei hohen Temperaturen und entfernt vom kritischem Punkt eine gute Übereinstimmung mit Meßwerten. Die REDLICH-KWONG-Gleichung (Gl. 6) ist eine empirische kubische Gleichung, die sich von der VAN-DER-WAALS-Gleichung im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit [21] unterscheidet:

$$\left[ p + \frac{a}{V(V+b)\sqrt{T}} \right] (V-b) = RT \quad (\text{Gl.6})$$

$a, b$ : substanzspezifische Konstanten  
 $p$ : Druck  
 $V$ : Molvolumen

Gleichung 6 wird im Folgenden zur Berechnung des Stickstoff-Molvolumens benutzt (siehe Abschnitt 7.1). Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programmpaketes MATHEMATICA<sup>®</sup> [22] durchgeführt, da das Volumen gemäß der REDLICH-KWONG-Gleichung eine komplizierte Abhängigkeit von Druck und Temperatur zeigt.

### 4.4.2 Zustandgleichungen von Mischungen

Die Zustandgleichungen von Mischungen haben im Prinzip dieselbe Grundstruktur wie die von Einstoffsystemen. Allerdings sind die Molbruchteile der Mischungskomponenten sowie die Wechselwirkungsparameter in den Zustandsgleichungen zu berücksichtigen. Die Wechselwirkungsparameter müssen experimentell bestimmt werden. Die Koeffizienten der mehrkomponentigen Zustandsgleichungen werden üblicherweise mit Hilfe sogenannter Mischungsregeln aus den binären Koeffizienten entwickelt (vergl. z.B. [23]).

## 4.5 Kinetische Grundlagen

### 4.5.1 Einfluß des Druckes auf die Reaktionskinetik

Es gibt drei Arten des Druckeinflusses auf die Kinetik einer Reaktion: Erstens den direkter Druckeinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion (Intrinsischer Anteil des Aktivierungsvolumens  $\neq 0$ ; siehe Abschnitt 4.5.2), zweitens die Veränderung des Solvatationsvermögens des Lösungsmittels aufgrund der Dichteänderung (Solvationsterm des Aktivierungsvolumens  $\neq 0$ ; siehe Abschnitt 4.5.4) und drittens die Veränderung der Konzentration der Reaktionspartner. Eine druckbedingte Konzentrationsänderung führt bei starker Verdünnung der Reaktanden nicht unbedingt zu einer Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit. Auch bei einer Reaktionsordnung ungleich eins kann die Konzentrationsänderung ohne Auswirkung bleiben, wenn die Stoßzahl der Reaktanden gleich bleibt [24].

### 4.5.2 Das Aktivierungsvolumen

Der Geschwindigkeitskoeffizient  $k$  einer Reaktion setzt sich aus der Bildungskonstante des aktivierten Komplexes  $K^*$  und der Übergangswahrscheinlichkeit zum Produkt zusammen.

$$k = \frac{k T}{h} K^* \quad (\text{Gl. 7})$$

$k$  : Boltzmann-Konstante

$h$  : Planck-Konstante

Für die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten ergibt sich [24]:

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial P} \right) = - \frac{\partial}{\partial P} * \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} = - \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (\text{Gl. 8})$$

$\Delta G^\ddagger$  bezeichnet die freie Aktivierungsenthalpie; sie ist durch die Differenz der freien Enthalpie des aktivierten Komplexes und des Ausgangszustandes gegeben.  $\Delta V^\ddagger$  ist der Unterschied der Partialvolumina zwischen den Edukten und dem Übergangszustand, das sogenannte Aktivierungsvolumen.

Problematisch für die Bestimmung des Aktivierungsvolumens ist, daß die Partialvolumina des Eduktes und des Übergangskomplexes druckabhängig sind [24]. Es kann auch nicht von gleicher Kompressibilität von Edukten und Übergangskomplexen ausgegangen werden. (Im Allgemeinen wird das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  mit steigendem Druck kleiner.) Um dennoch gemessene Aktivierungsvolumina verschiedener Reaktionen untereinander vergleichen zu können, wird die Steigung von  $\ln k$  als Funktion der Druckes  $p$  bei  $p = 0$  betrachtet.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V_0^\ddagger}{RT} \quad (\text{Gl. 9})$$

Das partielle Molvolumen eines stabilen Moleküls kann als aus zwei Termen bestehend angesehen werden: Erstens dem VAN-DER-WAALS- (oder intrinsische) Volumen und zweitens einem "Solvatationsvolumen". Letzteres ist mit der Volumenänderung des Lösungsmittels durch das Gelöste verknüpft. Dieselbe Aufspaltung ist beim Aktivierungsvolumen möglich [24].

Der intrinsische Term: Dieser Anteil des Aktivierungsvolumens wird häufig als Volumenänderung bei Bildung des aktivierten Komplexes veranschaulicht. So ist ein Bindungsbruch durch die Verlängerung der Bindung im aktivierten Komplex mit einem positiven intrinsischen Anteil und eine Bindungsbildung durch Verkürzung des Atomabstandes im aktivierten Komplex mit einem negativen intrinsischen Anteil des Aktivierungsvolumens verbunden.

Der Solvatationsterm: Besonders bei Reaktionen, bei denen sich die Polarität beim Übergang in den aktivierten Komplex ändert, ist der Solvatationsterm dominierend. So kann ein polares Lösungsmittel einen relativ zum Edukt polarerer aktivierten Komplex stärker stabilisieren, als ein unpolares Lösungsmittel.

Ein wesentliches Charakteristikum überkritischer Fluide ist die Variabilität des Lösungsvermögens mit der Dichte (vgl. Einleitung und Abschnitt 4.2). Dies bedeutet auch eine starke Druckabhängigkeit des Lösungsverhaltens. Dennoch wird üblicherweise bei Reaktionen in überkritischen Fluiden ein "Aktivierungsvolumen" nach obiger Formel (Gl. 8) berechnet. Als Folge der Druckabhängigkeit des Lösungsverhaltens dominiert bei Reaktionen in überkritischen Fluiden in der Regel der Solvatationsterm gegenüber dem intrinsischen Term. Der intrinsische Anteil ist typischerweise etwa zwei Größenordnungen kleiner als der Solvatationsanteil und daher für die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigbar [24].

Das "Aktivierungsvolumen" von Reaktionen in überkritischen Medien hat nichts mehr mit dem Aktivierungsvolumen aus der Theorie des aktivierten Komplexes gemeinsam; es ist nur noch Ausdruck der Druckabhängigkeit des zugeordneten Geschwindigkeitskoeffizienten.

### 4.5.3 Elementarreaktionen

Jede chemische Reaktion läßt sich aus Elementarreaktionen zusammensetzen. Unter einer Elementarreaktion wird eine chemische Umwandlung verstanden, die nicht weiter, z.B. in eine Folge von Reaktionen, zerlegt werden kann. Eine Elementarreaktion kann mono- oder bimolekular sein. Trimolekulare Reaktionen sind wesentlich unwahrscheinlicher als mono- oder bimolekulare, können aber z.B. in Form von "Wandreaktionen" eine wesentliche Rolle spielen. Ein Dreierstoß läßt sich als Kombination mehrerer bimolekularer Reaktionen formulieren [27] und ist damit nach obiger Definition keine Elementarreaktion.

Die Beschreibung einer Reaktion durch Elementarreaktionen ist vorteilhaft, da Elementarreaktionen und deren Geschwindigkeitskonstanten universell, d.h. in verschiedenen Reaktionssystemen anwendbar sind. Dadurch können numerische Angaben der kinetischen Parameter aus der Literatur direkt entnommen und angewendet werden. Die Wiedergabe der Kinetik einer Reaktion mit Hilfe von Elementarreaktionen wird in dieser Arbeit zur Modellierung verwendet.

## 4.6 Modellierung

Die Modellbildung und Simulation sind wesentliche Hilfsmittel zum Verständnis einer chemischen Reaktion (Vergl. [28, 29, 30]).

Aufgrund der bei einer Reaktion gebildeten Produkte lassen sich Reaktionswege der Ausgangssubstanz oder Ausgangssubstanzen entsprechend ihrer chemischen Eigenschaften formulieren. Diese Reaktionswege werden in Elementarreaktionen zerlegt. Die Kombination aller benötigten Elementarreaktionen ergibt das Modell der Reaktion, das bestimmte Kriterien (Massenwirkungsgesetz, Stöchiometrie, Produktverteilung, kinet. Koeffizienten) erfüllen muß. Zur Simulation wird die Konzentrationsänderung jeder beteiligten chemischen Spezies  $i$  als gewöhnliche Differentialgleichung formuliert. Jede dieser Differentialgleichungen enthält die Konzentrationen der  $n$  Spezies, von denen die Reaktionsgeschwindigkeit der Spezies  $i$  abhängig ist, und die Geschwindigkeitskonstanten der  $p$  Elementarreaktionen in denen die Spezies  $i$  enthalten ist.

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, \dots, c_n, k_1(T), \dots, k_p(T), t) \quad (\text{Gl. 9})$$

$c$ : Konzentration der Spezies

$n$ : Anzahl der Spezies

$p$ : Anzahl der Elementarreaktionen

$k(T)$ : Geschwindigkeitskoeffizienten der Elementarreaktionen

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Elementarreaktionen sind von der Gesamtreaktion unabhängig und häufig an Hand der Literatur zugänglich. Da nur Elementarreaktionen verwendet werden (s.o.) sind die rechten Seiten der Differentialgleichungen Polynome ersten oder zweiten Grades. Größere Systeme von Differentialgleichungen werden mit Hilfe eines Computerprogramms, eines sogenannten "chemischen Compilers" aus Elementarreaktionen generiert.

Bei vielen chemischen komplexen Reaktionssystemen unterscheiden sich die Geschwindigkeitskoeffizienten der verschiedenen Elementarreaktionen um mehrere Größenordnungen. Beispielsweise sind die Reaktionen von Radikalen mit Molekülen um mehrere Größenordnungen schneller als Molekülzerfälle oder Radikalkombinationen. Das daraus resultierenden System von Differentialgleichungen wird dann als "steif" bezeichnet. Herkömmliche explizite Algorithmen zum Lösen von Differentialgleichungssystemen z.B. nach EULER oder RUNGE-KUTTA sind für Systeme von steifen Differentialgleichungen ungeeignet (vergl. [31]). Sogenannte "steife Integratoren" zur Lösung dieser Differentialgleichungssysteme arbeiten mit impliziten statt expliziten Iterationsschritten. Dies erfordert in jedem Iterationsschritt die Berechnung der im-

pliziten Funktion, wobei z.B. die TAYLOR-Entwicklung (Abbruch nach der ersten Ableitung) verwendet werden kann. Das erste Korrekturglied beinhaltet die sogenannte Jakobimatrix, die als Elemente  $J_{ij}$ , die partiellen Ableitungen der rechten Seiten  $f_i$  der Differentialgleichungen ( Gl. 10) nach den Konzentrationen  $c_j$ , enthält:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial c_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial c_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial c_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial c_n} \end{vmatrix}$$

Aus chemischer Sicht ist die Jakobimatrix von Bedeutung, da Elemente ungleich Null auf eine Wechselwirkung (z.B. Reaktivität) zwischen den zwei Spezies hindeuten.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Computersimulationen wurden ausschließlich mit dem Programmpaket LARKIN durchgeführt, das von der Arbeitsgruppe DEUFLHARD [32,33,34] in Zusammenarbeit mit EDERER [27] innerhalb des SFB 123 der Universität Heidelberg entwickelt wurde. Dieses Programmpaket enthält einen chemischen Compiler, der die rechten Seiten der Differentialgleichungen aus den eingegebenen Elementarreaktionen erzeugt. Zuvor werden diese Elementarreaktionen auf ihre Stöchiometrie überprüft. Das entstandene System von Differentialgleichungen wird durch eine andere Programmeinheit gelöst. Sie ist in der Lage auch Systeme steifer Differentialgleichungen mit minimiertem Zeit- und Speicheraufwand zu lösen.

Innerhalb eines Modells wird die Kinetik der Gesamtreaktion häufig nur durch wenige Elementarreaktionen bestimmt. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der anderen Elementarreaktionen haben nur eine geringe Wirkung auf das zeitliche Reaktionsgeschehen. Mit Hilfe eines Unterprogramms von Larkin lassen sich sogenannte Sensitivitäten, d.h. der Einfluß der Elementarreaktionen auf die Bildung der Produkte, berechnen, wodurch die für die Kinetik dominierenden Elementarreaktionen auf einfache Weise erkannt werden können.

## 4.7 Bisherige Arbeiten zur Reaktionskinetik in überkritischem Wasser

Es wurden eine Reihe von Oxidationen von Abfall- und Schadstoffen in überkritischem Wasser durchgeführt, allerdings ohne die Kinetik der Reaktionen näher zu untersuchen. Beispiele hierfür sind die Vernichtung pharmazeutischer [35] und biopharmazeutischer Abfälle [35] sowie von Dioxinen und DDT [36].

Kinetische Untersuchungen der Oxidation in überkritischem Wasser wurden für einige einfache Verbindungen wie Kohlenmonoxid [37,38], Methan [39], Methanol [40], Ammoniak [41], Wasserstoff [42], Phenol [26] und Essigsäure [36] in Rohrreaktoren sowie von 1,4-Dichlorbenzol [43] im Batch-Reaktor durchgeführt.

Die Oxidation von Kohlenmonoxid (bei 400-540°C und 24,6 MPa) erfolgt sowohl durch Sauerstoff als auch durch Wasser. Die Untersuchung der Kinetik war mit erheblichen experimentellen Problemen behaftet, da die Oxidation teilweise schon in den Vorheizern mit Wasser ablief, d.h. bevor Sauerstoff eindosiert wurde [38]. Die Oxidation von Kohlenmonoxid mit Wasser hat eine geringere Aktivierungsenergie als die Oxidation mit Sauerstoff (etwa 95 kJ/mol gegenüber 134 kJ/mol). Die geringe Aktivierungsenergie der Oxidation mit Wasser wurde durch quantenchemischen Berechnungen auf die Bildung wasserhaltiger Übergangskomplexe zurückgeführt [45].

Die Methan-Oxidation wurde im Bereich 560-650°C bei 24,6 MPa untersucht. Die Oxidationsgeschwindigkeit wurde als erste Ordnung bezüglich Methan und etwa 2/3-Ordnung bezüglich Sauerstoff bestimmt [39]. Die Reaktion ließ sich durch einen Radikalmechanismus beschreiben [39].

Im Gegensatz zu Methan ist die Oxidationsgeschwindigkeit von Methanol [40] und Wasserstoff [42] nullter Ordnung bezüglich Sauerstoff. Methanol hat eine höhere Aktivierungsenergie der Oxidation als Methan, was die selektive katalytische Oxidation von Methan zu Methanol ermöglicht [46].

Essigsäure ist relativ schwer zu oxidieren und ist gerade deshalb in Hinblick auf technische Anwendungen von besonderem Interesse. So wurde die Oxidation von Essigsäure (im Batch-Reaktor; 400-460 °C; 27,5-35 MPa; [47]) mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln und Katalysatoren durchgeführt. Kaliumpermanganat erwies sich als ein besonders geeignetes Oxidationsmittel.

In den meisten Untersuchungen zur Oxidation in überkritischem Wasser blieb der Einfluß des Wassers auf den Reaktionsmechanismus ungeklärt.

Die Hydrolyse bzw. Pyrolyse von verschiedenen Modellverbindungen in überkritischem Wasser wurde in Hinblick auf die Verwendung dieses Mediums als Kohle-Ex-

traktionsmittel untersucht [2,48]. Da eine Hydrolyse in überkritischem Wasser in der Regel von einer Pyrolyse begleitet wird (daher auch die Bezeichnung *Hydrothermolysel* [49]) sollen hier beide Reaktionen gemeinsam betrachtet werden.

Die Hydrolysen/Pyrolysen einer Reihe polarer Verbindungen z.B. Estern [44], Isochinolin [50], Chinolin [50,51], Benzonitril [50], Anilin [50], Benzylphenylamin [52], Methanol [53] und Fluorchlorkohlenwasserstoffen [53], sowie unpolarer Verbindungen wie Methan [53,49] und Ethan [53,49] wurden experimentell untersucht. Die Hydrolysereaktionen der heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffe wurden studiert, wobei diese von einigen Autoren als nukleophile Substitution ( $S_{N2}$ ; z.B. [54,55]) und von anderen Autoren als Ionenreaktionen interpretiert wurden [44,56]. Beide Mechanismen sind mit einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Salzzusatz, die in den betrachteten Reaktionen beobachtet wurden, vereinbar. Bei der Hydrolyse von Monochlordifluormethan wurden Carbene als Zwischenprodukte postuliert [53]. Die Hydrothermolysen von Methan (bei 600 °C und 60 MPa) sowie Ethan (bei 500-600°C und 70 MPa) in überkritischem Wasser ergaben sowohl Hydro-Oxidations- als auch Pyrolyseprodukte. Außerdem wurden bei der Reaktion in Stickstoff höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden als in überkritischem Wasser [53,49].

Die Möglichkeiten der Synthese in überkritischem Wasser sind weitgehend unerforscht. Ein interessanter Ansatz ist die katalytische Cyclotrimerisierung von Alkinen in überkritischem Wasser bei 374°C [57]. Bei der Wahl eines geeigneten Katalysators ((Cyclopentadienyl)  $Co^I(CO)_2$ ) war die Synthese der entsprechenden Aromaten erfolgreich, sofern keine heteroatomhaltigen Edukte benutzt wurden. Letztere wurden zum erheblichen Teil hydrolysiert.

## 5 Aufgabenstellung

Die Untersuchung der Kinetik von Reaktionen in überkritischem Wasser sind in Hinblick auf den Druckeinfluß und den Einfluß des Wassers auf den Reaktionsmechanismus interessant. Es wurden bereits eine Reihe von Reaktionen in überkritischem Wasser untersucht, die Mechanismen dieser Reaktionen sind teilweise noch ungeklärt oder umstritten. Bei Arbeiten zur Pyrolyse und Hydrolyse von polaren Verbindungen z.B. Estern, Fluorkohlenwasserstoffen und anderen (siehe Abschnitt 4.7) entstanden Diskussionen über den Anteil ionischer Reaktionen am Gesamtmechanismus, die noch nicht beendet sind. Die Kombination von Hydrolyse und Pyrolyse ergeben sich bei diesen Reaktionen zwangsläufig aus den hohen Reaktionstemperaturen. Die Oxidation (siehe Abschnitt 4.7) kleiner Moleküle z.B. Methan, Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden als Radikal-Kettenreaktionen formuliert, was sich aber bei Teilaspekten als problematisch erwies. So war die gemessene Wasserstoffbildung bei der Kohlenmonoxid-Oxidation höher als sie durch die Simulation mittels eines radikalischen Mechanismus zunächst berechnet werden konnte [58]. Die Reaktion von Methan und Ethan mit überkritischem Wasser erwies sich als Kombination von Hydrolyse und Pyrolyse, ohne daß Vorschläge zum mikroskopischen Ablauf der Reaktion gemacht wurden.

Die Pyrolyse von Alkylaromaten in überkritischem Wasser war zu Beginn dieser Arbeit noch nicht eingehend untersucht worden, obwohl der Einfluß des überkritischen Wassers auf die verschiedenen Reaktionswege einer solchen Pyrolyse von Interesse ist, um ein umfassendes Bild von den Reaktionsmechanismen in diesem Reaktionsmedium zu bekommen. Dieser Reaktionstypus ist bei niedrigeren Drücken bereits detailliert studiert worden. Es handelt sich dabei um Radikal-Kettenreaktionen die durch die Spaltung einer Seitenkettenbindung initiiert werden. Abbildung 12 zeigt die möglichen Bindungsbrüche am Beispiel des tert.-Butylbenzols. Da drei der vier Bindungen identisch sind, gibt es beim tert.-Butylbenzol wie beim Ethylbenzol und Cumol nur zwei mögliche Startreaktionen der Kettenreaktion. Die Alkylaromaten zeigen bei der Gasphasenpyrolyse aufgrund des Auftretens nur weniger Initiierungsreaktionen einen einfach strukturierten Abbaumechanismus der Seitenkette, der sich, wie die Erfahrungen mit Ethylbenzol [27, 29, 59, 60] zeigen, sehr gut mit Hilfe eines Modells beschreiben läßt. Bei der thermischen Zersetzung von Ethylbenzol bei niedrigen Drücken waren Substitutionsreaktionen am Aromaten als Nebenreaktionen bedeutungslos. Bei hohem Druck ist dieser Reaktionstypus wahrscheinlicher. Speziell wenn nicht Ethylbenzol sondern tert.-Butylbenzol als Ausgangsubstanzen benutzt wird, ist eine Substitution der tert.-Butylgruppe, die leichter abgespalten werden kann als die Ethylgruppe, zu erwarten. Da sowohl ionische als auch radikalische Substitutionsreaktionen bekannt sind, stellt sich die Frage, welcher Reaktionsweg in überkritischem Wasser

bevorzugt wird. Im Gegensatz zum Ethylbenzol können beim tert.-Butylbenzol Umlagerungen zu von der Ausgangssubstanz unterscheidbaren Produkten auftreten, was letztere Verbindung zum interessanteren Untersuchungsobjekt macht. Aus den genannten Gründen werden in dieser Arbeit überwiegend Experimente mit tert.-Butylbenzol neben wenigen Versuchen mit Ethylbenzol und 2-Phenylpropanol durchgeführt. Bei den Experimenten mit 2-Phenylpropanol handelt es sich um Vorversuche zur Untersuchung der Reaktionskinetik, die aber einen Eindruck von den ablaufenden Reaktionen geben können. Da 2-Phenylpropanol ein Heteroatom enthält, treten Reaktionswege ein, die die Alkyларomaten nicht zeigen.

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus ist es notwendig, die Pyrolyse nicht nur in überkritischem Wasser, sondern auch in anderen Reaktionsmedien z.B. Stickstoff bei gleichem Druck durchzuführen. Daher wurde die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in den Medien Wasser, Stickstoff und Gemischen aus beiden bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht. Die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse soll dann mit Hilfe eines Modells beschrieben werden, das anhand der identifizierten Produkte entwickelt wurde. Durch die Simulation soll ein intensiveres Verständnis des Reaktionsmechanismus erhalten, und das Modell verifiziert werden.

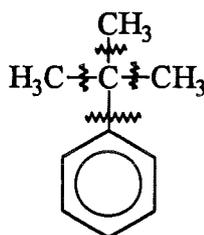


Abb. 12: Darstellung der Bindungsbrüche beim tert.-Butylbenzol.

Für die Experimente mußte eine geeignete Versuchsanlage zum Betrieb mit überkritischem Wasser, d.h. mit einer Temperaturbeständigkeit bis 600°C bei gleichzeitiger Druckbelastung von 30 MPa, zur Verfügung stehen. Wie Vorversuche in einem Batch- und einem Rohrreaktor zeigten, war letzterer der geeignetere Reaktortyp für die geplanten Experimente. Bei einem Rohrreaktor ist das Temperieren und die Druckkonstanthaltung einfacher zu gewährleisten. Zudem kann bei einem Rohrreaktor das Probevolumen wesentlich größer gewählt werden als beim Batch-Reaktor und so Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung des austretenden Flusses (vergl. Abschnitt 6.1) besser ausgeglichen werden. Mit einem Rohrreaktor lassen sich zudem auch relativ kurze Reaktionszeiten realisieren, was die Auswertung des Produktspektrums erleichtert. Bei langen Reaktionszeiten dominieren die Folgeprodukte so stark, daß die Zuordnung bestimmter Produkte zu Reaktionswegen schwierig ist. Dadurch wird bei Experimenten mit langen Reaktionszeiten das Verständnis des Reaktionsmechanismus erschwert. Ein geeigneter Versuchsaufbau war mit der Hochdruckanlage KOHOTE (Kontinuierliche Hochdruck Testanlage) vorhanden, die aber den Erfordernissen der Experimente angepaßt werden mußte (vergl. Abschnitt 6.1).

# 6 Experimenteller Teil

## 6.1 Apparaturbeschreibung

Zur Untersuchung der Pyrolyse von tert.-Butylbenzol bei hohen Drücken diente die Rohrreaktor-Anlage KOHOTE (KOntinuierliche Hochdruck TEstanlage), die im Institut für Heiße Chemie entwickelt und aufgebaut wurde. Sie war bis zu einer Temperatur von 600 °C und einem Druck von 30 MPa ausgelegt und bestand aus handelsüblichen Edelstahl-Hochdruckrohren. Es konnten bis zu drei verschiedene Fluide eingespeist (und gemischt) werden. Die Stoffströme wurden unter Druck zunächst durch elektrische Vorheizer geführt, dann gemischt und innerhalb eines Wirbelschichtheizbades auf die Reaktionstemperatur erhitzt (Vergl. schematisches Fließbild Abb. 13). Die Abkühlung des Reaktionsgemisches erfolgte mit Hilfe eines Wasserbades, durch das das Reaktorrohr als Wendel geführt wurde, mit anschließender Expansion auf Normaldruck. Die gesamte Hochdruckanlage war mit verschiebbaren Metallwänden umgeben, um den Personenschutz zu gewährleisten. Die Bauelemente der Apparatur sind im Anhang, Abschnitt 10.1, aufgeführt.

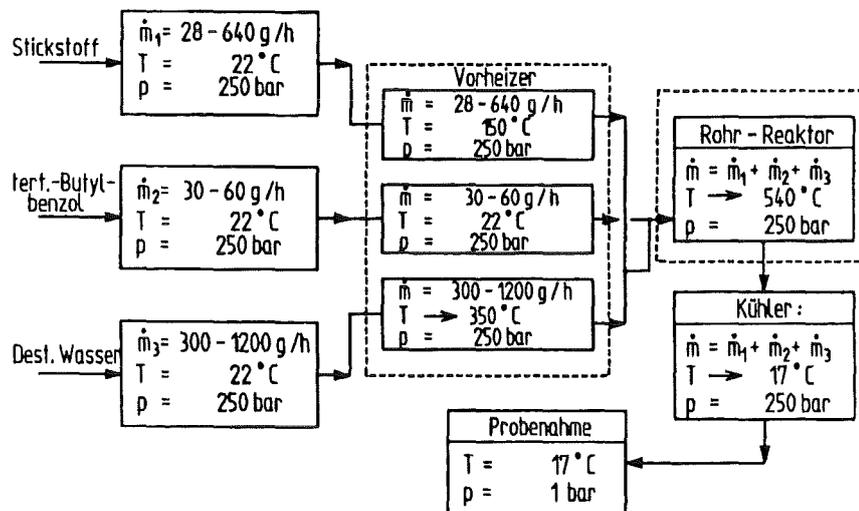


Abb. 13: Erweitertes schematisches Fließbild der Rohrreaktor-Anlage KOHOTE

Im Folgenden wird die Funktionsweise der Testanlage KOHOTE näher erläutert. Der Aufbau der Apparatur ist im Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild Abbildung 14 zu sehen.

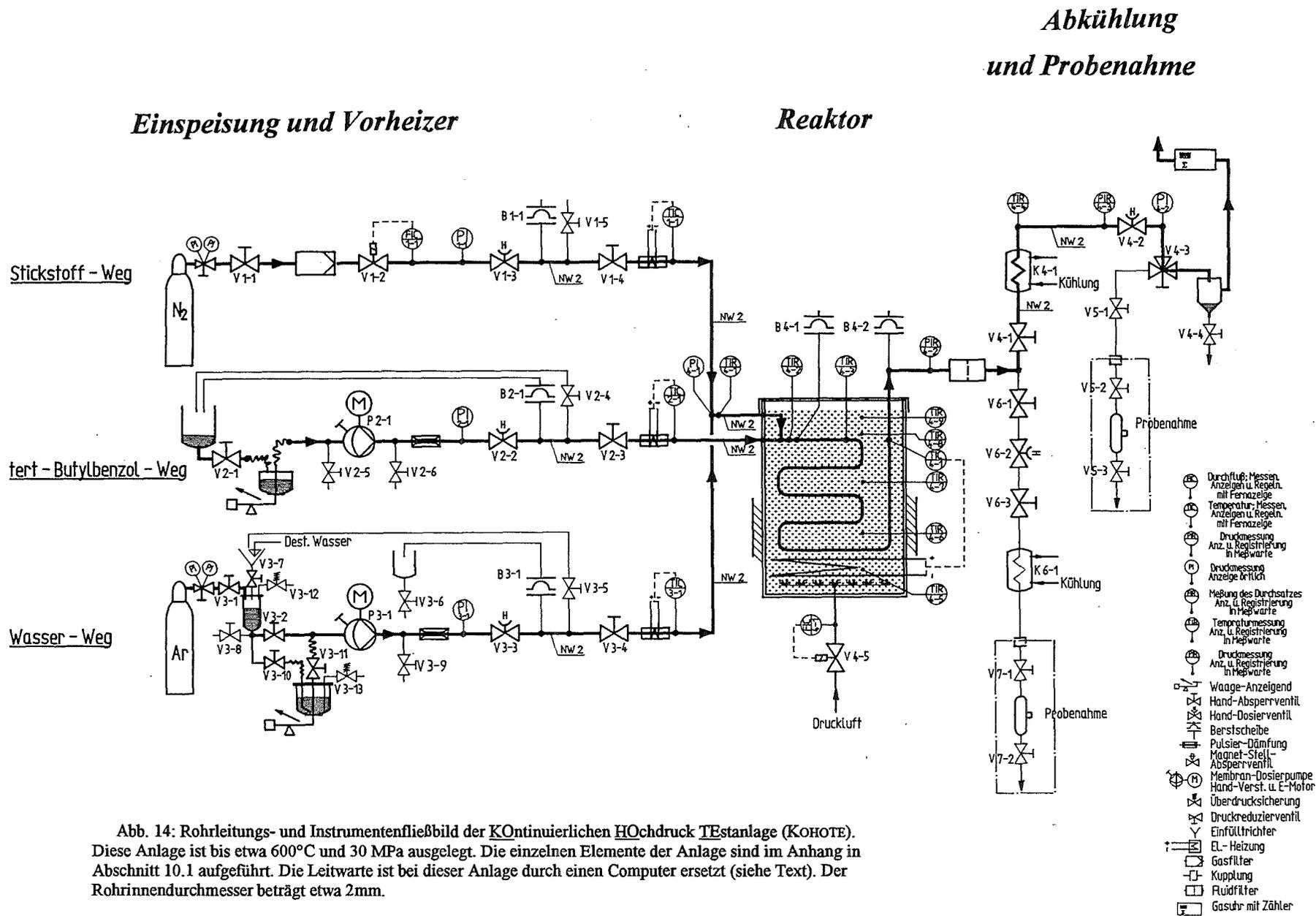


Abb. 14: Rohrleitungs- und Instrumentenfließbild der Kontinuierlichen Hochdruck Testanlage (KOHOTE). Diese Anlage ist bis etwa 600°C und 30 MPa ausgelegt. Die einzelnen Elemente der Anlage sind im Anhang in Abschnitt 10.1 aufgeführt. Die Leitwarte ist bei dieser Anlage durch einen Computer ersetzt (siehe Text). Der Rohriinnendurchmesser beträgt etwa 2mm.

Bei den dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimenten handelte es sich um die Reaktion einer organischen Substanz, in den meisten Fällen tert.-Butylbenzol, in überkritischem Wasser, in Stickstoff oder in Wasser-Stickstoffgemischen bei Temperaturen von bis zu 540°C und Drücken bis 25 MPa. Bei dem tert.-Butylbenzol, Ethylbenzol, 2-Phenylpropanol und beim Stickstoff handelte es sich um handelsübliche Substanzen (vergl. Abschnitt 11.2). Das Wasser wurde vor Gebrauch deionisiert und mit Argon gespült, um den gelösten Sauerstoff auszutreiben. Der Sauerstoffgehalt des Wassers wurde ständig mit Hilfe des analytischen Fertigtestes "Aquamerck® Sauerstoff" (Merck Art. 11 107) überprüft und betrug 0,30-0,45 mg Sauerstoff pro ml Wasser. Entsprechend der gewünschten Zusammensetzung der Reaktionsmischung mußten neben dem organischen Fluß, das Wasser und der Stickstoff auf den nötigen Druck und die gewünschte Temperatur gebracht und gemischt werden. Dazu wurden die beiden Flüssigkeitsströme mit Hilfe von Pumpen komprimiert, während der Stickstoff auf den gleichen Druck expandiert wurde. Als Vorratsgefäß für das Gas diente eine spezielle Hochdruckgasflasche mit einem Fülldruck von bis zu 30 MPa, statt der handelsüblichen 25 MPa. Auf diese Weise konnte auf einen Kompressor verzichtet werden. Die Dosierung des Gasstromes von 28 bis 640 g / h erfolgte über einen Flußregler. Die Flüssigkeitsströme wurden durch Wägung der Vorratsgefäße bestimmt und die Pumpenleistung entsprechend korrigiert, bis der vorgegebene Fluß erreicht war. Der Massenfluß der organischen Ausgangssubstanz war im Bereich von 30 bis 60 g/h und der des Wassers im Bereich von 300 bis 1200 g/h variierbar. Stickstoff und Wasser wurden mit Hilfe elektrischer Vorheizern auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann mit dem organischen Fluß zusammengeführt. Die Reaktion erfolgte in einem 606 mm langen, gewendelten Hochdruckrohr aus Edelstahl (Standard Nr. 1.4301), das mit Hilfe eines Wirbelschichtheizbades beheizt wurde. Zur Überwachung des Temperaturverlaufes dienten mehrere Thermolemente in der Wirbelschicht. Bei den ersten Versuchen wurden alle drei Flüsse außerhalb des Heizbades und direkt nach den Vorheizern in einem Mischkopf gemischt. Dabei zeigten sich Temperaturschwankungen von  $\pm 20$  °C am Mischkopf, die auf Inhomogenitäten zurückgeführt wurden. Bei den folgenden Versuchen wurden daher erst der Wasser- und der Stickstoffstrom zusammengeführt, und dann, innerhalb der Wirbelschicht der organische Fluß dazugemischt. Bei dieser Verfahrensweise gab es keine Hinweise auf Inhomogenitäten. (Auf die Versuchsergebnisse hatte diese Veränderung keinen Einfluß.) Entlang des Rohrreaktors befanden sich mehrere Temperaturmeßstellen zur Bestimmung des Temperaturprofils. Es handelte sich hierbei um vier geeichte Ni-CrNi-Thermolemente mit einem Edelstahlmantel, von denen drei direkt in den Fluß ragten und eines an der Oberfläche des Rohres angebracht war. Die Thermolemente reagierten sehr empfindlich auf Veränderungen des Flußes. Aus dem gemessenen Temperaturprofil läßt sich abschätzen, daß die gewünschte Reaktionstemperatur nach einem Zehntel der Rohrstrecke erreicht war.

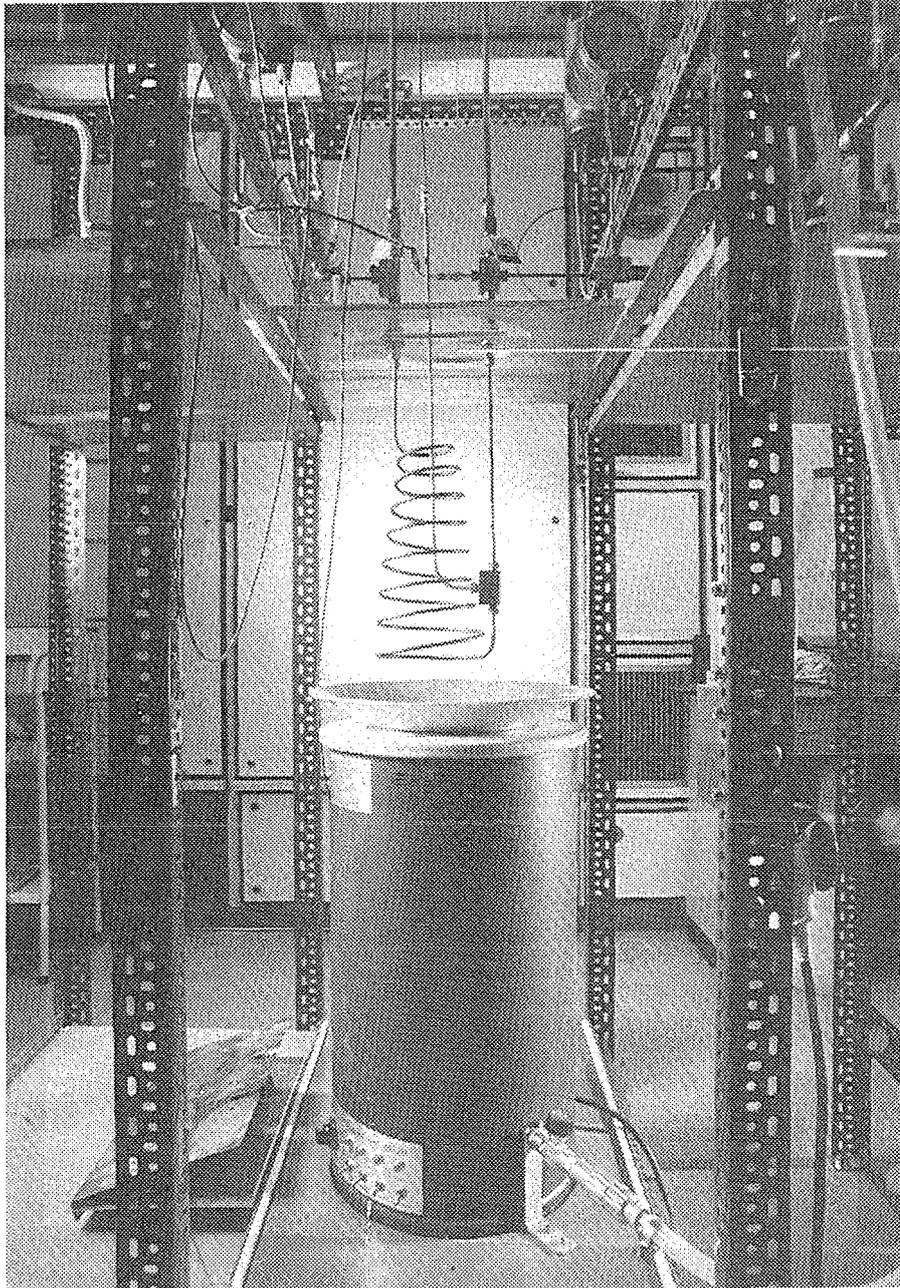


Abb. 15: Rohrreaktor der Apparatur KOHOTE mit Wirbelschichtsandbad vor Montage der Schutzbleche. Das Wirbelschicht-Sandbad läßt sich mit Hilfe eines Hebewagens soweit nach oben bewegen, daß der Reaktor vollständig in die Wirbelschicht hineintaucht.

Alle Temperaturen ließen sich auf 1°C reproduzieren, mit Ausnahme der des Mischkopfes, die zwar innerhalb eines Versuches konstant war aber je nach Mengenverhältnis der Flüsse bis zu 7°C variierte. Nach Verlassen der Reaktionszone durchströmte das Fluid einen Filter, damit feste Verunreinigungen abgefangen werden. Die Abkühlung des Flusses erfolgte in einer zweiten Rohrwendel, die sich in einem auf 17°C temperierten Wasserbad befand.

Zur Druckkonstanthaltung diente ein Rückstoßdruck-Regler (siehe Geräteliste, Abschnitt 10.1) am Ende des Reaktorrohres. Der Druck konnte mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  MPa eingestellt werden. Der mit mehreren Druckaufnehmern entlang des Reaktorrohres gemessene Druckabfall betrug bis zum eingebauten Filter weniger als 0,1 MPa und am Filter 0,2 bis 0,3 MPa. Nach Expansion am Druckregler konnte das austretende dreiphasige Gemisch entweder zur Probenahme in eine Gasmaus oder in ein größeres Sammelgefäß geleitet werden. An dem Sammelgefäß war eine Gasuhr zur Messung des Gesamtvolumens angeschlossen.

Die Auftrennung des Flusses in mehrere Phasen erfolgte schon beim Abkühlen und vor der Expansion. Es traten eine organische Phase, eine wäßrige Emulsion und die Gasphase weitgehend getrennt aus dem Rohrreaktor in die Gasmaus. Dadurch kam es bei kleinen Probemengen zu unterschiedlichen Mengenverhältnissen der Phasen innerhalb einer Meßreihe. Bei einer Probemenge von etwa 11 g variierte der organische Anteil an den flüssigen Phasen zwischen 2 und 12 % bei einem erwarteten Anteil von 6%. Die Zusammensetzung der flüssigen Phasen wurde dadurch nicht signifikant beeinflusst. Dennoch wurden bei Versuchen mit zwei flüssigen Phasen aufgrund der beschriebenen Phasenseparation Gasmäuse mit einem Innenvolumen von 100 oder 200 ml benutzt und die bestimmte chemische Zusammensetzung der Proben mit der im Sammelgefäß verglichen. Die Phasenauftrennung war von dem experimentellen Aufbau zum Mischen der Flüsse unabhängig und damit eindeutig eine Folge des Abkühlvorganges. Es wurde daher bei Probeversuchen eine "heiße" Probenahme durchgeführt, indem die Kühlwendel und der Rückstoßdruck-Regler umgangen wurde. Die so gewonnenen Proben zeigten keine signifikant andere Zusammensetzung, so daß auf das oben beschriebene Probenahmeverfahren zurückgegriffen wurde.

## 6.1.1 Korrosion

Bei früheren Arbeiten in überkritischem Wasser, speziell bei Experimenten mit Chlorkohlenwasserstoffen, zeigten sich erhebliche Korrosionserscheinungen [61]. Während der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche trat nur geringfügige Korrosion auf. In einem Fall kam es allerdings aufgrund eines Lokalelementes zur Korrosion einer Hochdruckverschraubung bis zur Undichtigkeit. Bei den anderen Verschraubungen wurde die Funktionsfähigkeit durch leichten, aber erkennbaren Rostansatz nicht beeinträchtigt.

Zur Kontrolle des Abtrags im Inneren des Rohres wurde der Rohrreaktor vor Beginn und nach Beendigung aller Versuche gewogen. Es wurde kein Gewichtsverlust festgestellt. Zusätzlich wurde die ausströmende wäßrige Phase nach jedem Versuch auf ihren Gehalt an Metallionen untersucht. Das Reaktorrohr bestand aus einem Edelstahl mit einem Chromgehalt von 17 bis 19 % und einem Nickelgehalt von 8,5 bis 10,5 %. Einige andere Bauteile, wie z.B. Ventile enthielten bei ähnlicher Zusammensetzung zusätzlich einen geringen Molybdänanteil. Die Molybdän-, Chrom-, Eisen- und Nickelkonzentration in der wäßrigen Phase wurden mit Hilfe der Atomemissions- bzw. Atomabsorptionsspektrometrie<sup>1</sup> bestimmt. Die Eisenkonzentration wurde durch Herauslösen von Ionen aus der Wandung um bis zu 898 ppb erhöht. Mit steigender Anzahl der Versuche in der Versuchsanlage KOHOTE wurde eine stetige Abnahme der Eisenkonzentration festgestellt, vorausgesetzt es wurden keine Bauteile ausgetauscht. Anscheinend fand eine Passivierung der Oberfläche im Rohrinernen statt. Erste Mikrosondenuntersuchungen<sup>2</sup> machen eine dünne Kohlenstoffschicht im Reaktorrohr wahrscheinlich. Die Nickelkonzentration nach einer Reaktion betrug zwischen 20 und 117 ppb und die Molybdänkonzentration war unterhalb der Erfassungsgrenze von 2 ppb. Die gemessenen Ionenkonzentrationen liegen in der gleichen Größenordnung wie die von THORNTON und SAVAGE bei der Oxidation von Phenol in überkritischem Wasser (300 - 420°C, 18,8 - 27,8 MPa) gemessenen [62]. Bei dieser Reaktion wurde ein Rohrreaktor aus Hastelloy-C 276, einer Nickelbasis-Legierung verwendet.

---

<sup>1</sup>Die Analysen wurden von der Abteilung für anorganische Analytik des Institutes für heiße Chemie mit ICP-Atomemissionsspektrometrie (Jobin Yvon JY 70-Spektrometer) und Graphitrohrföfen-Atomabsorptionsspektrometrie (SpectrAA-400 Spektrometer von Varian Techtron) durchgeführt.

<sup>2</sup>Die Mikrosondenuntersuchungen sind von Dr. J. Römer und seinen Mitarbeitern am Institut für nukleare Entsorgung des Kernforschungszentrums durchgeführt worden. Für die Messungen wurde eine Apparatur des Typs C35 der Firma JOEL benutzt.

## 6.2 Versuchsbeschreibung

Die Versuche zur tert.-Butylbenzol-Pyrolyse wurden, wie bereits erwähnt in Wasser, in Stickstoff und in Wasser-Stickstoff-Gemischen durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse konnten innerhalb der apparativen Gegebenheiten variiert werden. Entsprechend der Pumpleistung betrug bei der Reaktion in Wasser der organische Fluß 30 bis 60 g/h und der wäßrige Fluß 300 bis 1200 g/h. Der Stickstofffluß konnte im Bereich von 28 bis 640 g/h eingeregelt werden, das entspricht bei Normalbedingungen einem Volumenstrom von 22 bis 500 l/h. Die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in Stickstoff wurde mit Stickstoffflüssen von 320 bis 640 g/h durchgeführt, damit die Konzentration des tert.-Butylbenzols im Stickstoff vergleichbar der in überkritischem Wasser bei den entsprechenden Versuchen war.

**Tabelle 1: Versuchreihen**

Anzahl der Versuche	Reaktionsmedium	Druck MPa	Temperatur °C	N <sub>2</sub> -Fluß g/h	Wasser-Fluß g/h	organ. Fluß g/h
<b>tert.-Butylbenzol-Pyrolyse</b>						
28	Wasser	5-25	500-540	-	600-1200	30-60
7	Gemisch I	25	500-540	28-40	600-900	30-60
7	Gemisch II	25	500-540	320-640	600-770	30-60
7	Stickstoff	25	500-540	320-640	-	30-60
1	D <sub>2</sub> O	25	535	-	600	30
<b>Ethylbenzol-Pyrolyse</b>						
9	Wasser	5-25	505-540	-	300-500	30-60
<b>2-Phenylpropanol-Pyrolyse</b>						
3	Wasser	25	510-540	-	600	60

Versuche mit Stickstoff-Wasser-Gemischen wurden aus zwei Gründen durchgeführt: zum einen sollte dadurch der Einfluß des Reaktionsmediums auf die Reaktion näher untersucht werden, zum anderen waren diese Versuche als Test für das Probe-

nahmeverfahren vorgesehen. Die Expansion auf Normaldruck führte bei den Versuchen mit Stickstoff als Reaktionsmedium zu einer größeren Volumenerhöhung als bei denen mit überkritischem Wasser, was zu einer unterschiedlichen Verteilung von Kohlenwasserstoffen auf flüssige und Gasphase führen könnte. Es wurden zwei Stickstoff-Wasser-Gemische mit unterschiedlichem Wasser / Stickstoff-Verhältnis und damit unterschiedlicher Volumenvergrößerung bei der Expansion ausgewählt, um Beeinflussungen der Produktzusammensetzung bei der Probenahme zu erkennen. Die Variationsmöglichkeiten des Mengenverhältnisses von Stickstoff und Wasser waren experimentell festgelegt. Bei Gemisch I wurde so wenig und bei Gemisch II so viel Stickstoff eingespeist, wie mit Hilfe des Flußreglers eindosierbar war. Die wäßrigen Flüsse wurden, soweit apparativ möglich, entsprechend zum Stickstoffzusatz herabgesetzt. In beiden Gemischen überwiegt mengenmäßig Wasser gegenüber Stickstoff. Die Experimente mit Ethylbenzol und 2-Phenylpropanol wurden aufgrund der Ergebnisse der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse ausschließlich in überkritischem Wasser durchgeführt. Die Versuchsreihen sind in Tabelle 1, die Zusammensetzung der Reaktionsgemische in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 2: Zusammensetzung der Reaktionsgemische**

Reaktions- medien	Ausgangs- substanz	Molenbrüche		
		Stickstoff	Wasser	Edukt
Wasser	tert.-Butylbenzol	-	0,99	$7-14 \cdot 10^{-3}$
Gemisch I	tert.-Butylbenzol	0,03	0,97	$6-12 \cdot 10^{-3}$
Gemisch II	tert.-Butylbenzol	0,35	0,64	$4-8 \cdot 10^{-3}$
Stickstoff	tert.-Butylbenzol	0,98-0,99	-	0,01-0,02
Wasser	Ethylbenzol	-	0,99	$9-18 \cdot 10^{-3}$
Wasser	2-Phenylpropanol	-	0,99	$7 \cdot 10^{-3}$

### 6.2.1 Probenahme

Nach Inbetriebnahme der Apparatur wurde 45 min. nachdem Temperatur, Druck und die Flüsse ihre Sollwerte erreicht hatten mit der Probenahme begonnen. Dazu wurden Gasmäuse am Ende des Rohrreaktors angeschlossen, evakuiert und anschlie-

ßend mit dem ausströmenden Gemisch befüllt. Das Volumen der Gasmäuse lag je nach ausströmendem Gasvolumen zwischen 100 und 1000 ml. Die Gasphase wurde gaschromatographisch analysiert und die flüssigen Proben mit Pentan ausgeschüttelt. Nach vollständiger Trennung der organischen und der wäßrigen Phase wurden die Phasen gaschromatographisch untersucht.

Zwischen den Probenahmen wurde das ausströmende Gemisch in einem Sammelgefäß aufgefangen und parallel zu den Proben untersucht.

### 6.2.3 Analyse der Gasphase

Gasförmige Proben aus den Gasmäusen wurden mit zwei verschiedenen Gaschromatographen analysiert. Der eine Chromatograph war für die Analyse von Permanentgasen wie z.B. Wasserstoff, Stickstoff und Argon, der andere für die Analyse von flüchtigen Kohlenwasserstoffen von Methan bis Pentan ausgerüstet.

Zur Analyse der Permanentgase wurde ein Gaschromatograph der Firma Perkin Elmer Typ F22 mit einem Integrator des Typs Shimadzu C-R3A und einer Chromatographiesäule Poropak Q (Porung 100-120 mesh, 6 m lang) benutzt. Der Gaschromatograph ist mit flüssigem Stickstoff kühlbar und mit oben genannter Chromatographiesäule besonders für Permanentgastrennungen geeignet. Als Detektor diente ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor und als Trägergas Helium. Der Chromatograph wurde mit flüssigen Stickstoff auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt und heizte während der Analyse mit einer Rate von  $5^{\circ}\text{C}$  pro Minute auf  $80^{\circ}\text{C}$  hoch.

Wie in Abbildung 16 erkennbar, konnten die Permanentgase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Methan gut getrennt und detektiert werden. Die höheren Kohlenwasserstoffe (s.u.) können unter den oben genannten Bedingungen nicht analysiert werden, da sie von der Säule adsorbiert werden. Bei einigen Proben konnten Spuren von Kohlenmonoxid und -dioxid nachgewiesen werden, die aber nicht quantitativ bestimmt werden konnten.

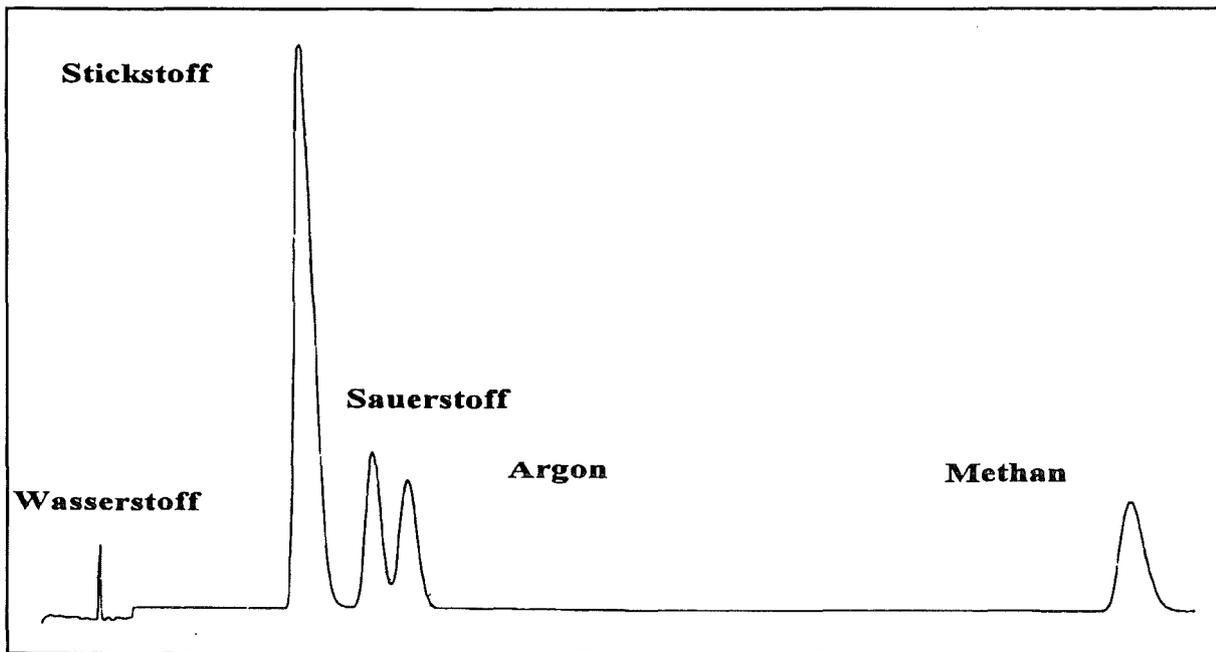


Abb. 16: Chromatogramm der Permanentgase nach einer Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser (bei 540°C und 25 MPa, 22s Verweilzeit). Gaschromatograph: Perkin Elmer F22, Detektor: WLD, Trägergas: Helium; Säule: Poropak Q (100-120, 6 m); T: -50° C→80°C

Zur quantitativen Bestimmung wurde zunächst der Gehalt der gebildeten flüchtigen Substanzen relativ zum Argon- bzw. dem Stickstoffgehalt der Gasprobe bestimmt. Da sowohl der Argon- bzw. Stickstoffgehalt als auch der Eduktgehalt der Reaktionsmischung bekannt war, konnte so das Verhältnis der flüchtigen Kohlenwasserstoffe zum Anteil der Ausgangssubstanz berechnet werden (vergl. Abschnitt 7.1). Bei dieser Berechnungsmethode war eine Volumenbestimmung der Produktgase unnötig, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse innerhalb einer Versuchsreihe erhöhte. Das Argon stammte aus der Argonbegasung im Vorratsbehälter (Abb. 14) und eignete sich als Bezugssubstanz der gasförmigen Komponenten bei den Versuchen mit überkritischem Wasser als Reaktionsmedium. Bei den Versuchen mit Stickstoff oder Wasser-Stickstoff-Gemischen wurde der Stickstoff als Bezugssubstanz (interner Standard) benutzt. Bei diesen Versuchen ist zwar ebenfalls Argon vorhanden, aber aufgrund der großen Verdünnung mit Stickstoff nicht mehr zuverlässig analysierbar. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch Luftstickstoff bei Leckagen ist am Sauerstoffgehalt erkennbar und war fast immer vernachlässigbar.

Die Analyse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurde mit einem Gaschromatographen HP 5880A isotherm bei 90°C durchgeführt. Benutzt wurde eine Poropak QS - Chromatographiesäule (Porung: 100-120 mesh, Länge: 3,7 m) mit einem Flammenionisationsdetektor und Helium als Trägergas. Unter diesen Bedingungen können

leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe (bis Pentan) analysiert werden. Ein Beispiel für eine solche Analyse ist in Abbildung 17 zu sehen.

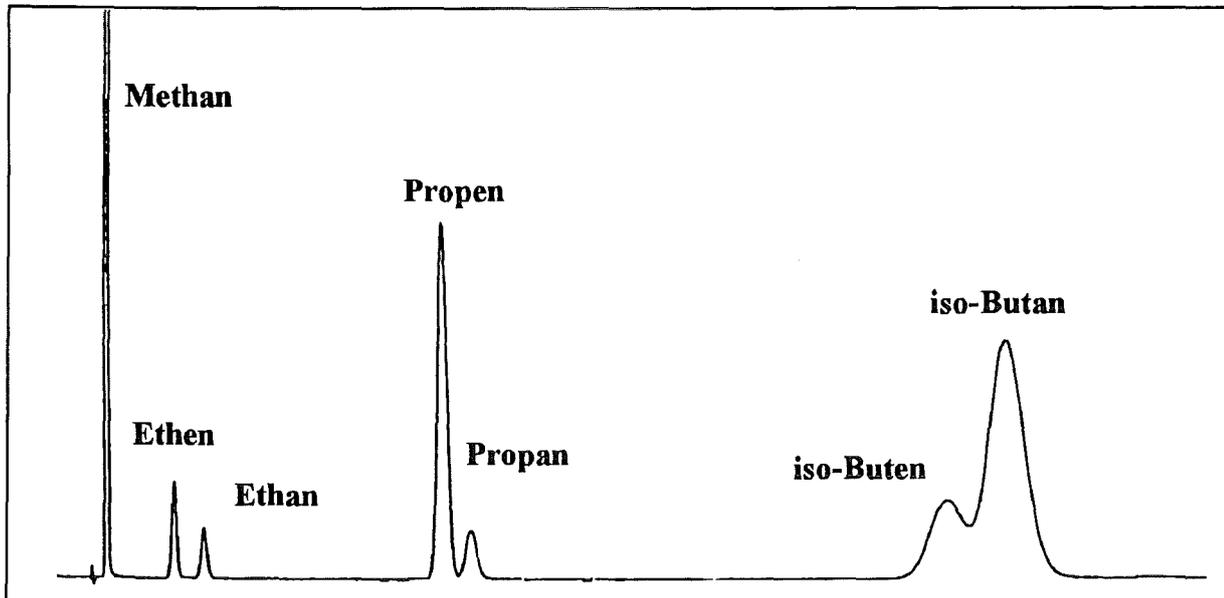


Abb. 17: Chromatogramm der flüchtigen Kohlenwasserstoffe nach einer Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser (bei 540°C und 25 MPa, 22s Verweilzeit). Gaschromatograph: HP 5880 A; Detektor: FID, Trägergas: Helium; Säule: Poropak QS (100-120; 3,7 m); T: 90°C

Da bei beiden Analysemethoden (Analyse der Permanentgase und Analyse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe) Methan detektiert werden konnte, können die Kohlenwasserstoffmengen mit den als interne Standards bestimmten Argon- oder Stickstoffmengen in Beziehung gesetzt werden. Auf diese Weise konnten die Anteile der gasförmigen Produkte quantitativ bestimmt werden (vergl. Abschnitt 7.1).

#### 6.2.4 Analyse der flüssigen Phase

Die Pentanlösung aus der Extraktion der Probenflüssigkeit wurde mit einem Gaschromatographen HP 5890 mit automatischen Probengeber analysiert, der mit einer unpolaren Säule (HP 5 (Crosslinked 5% PhMe Silicon, 25m \* 0,2 mm \* 0,33 µm Filmdicke)) ausgestattet war.

Die Proben wurden mit Hilfe des Probengebers im Split-Modus (Split: 50 ml/min bei einem Säulenfluß von 0,5 ml/min Helium) eingespritzt (Injektortemperatur: 280°C). Das Temperaturprogramm begann bei 50°C, die zehn Minuten gehalten wurden. Dann wurde die Temperatur mit einer Rate von 5°C/min auf 180°C erhöht. Diese Endtempe-

ratur blieb eine halbe Stunde bestehen, dann war die Analyse beendet. Die Detektion der einzelnen Substanzen erfolgte mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors. Abbildung 18 zeigt ein typisches Chromatogramm aus dem die erreichte Trennleistung ersichtlich ist.

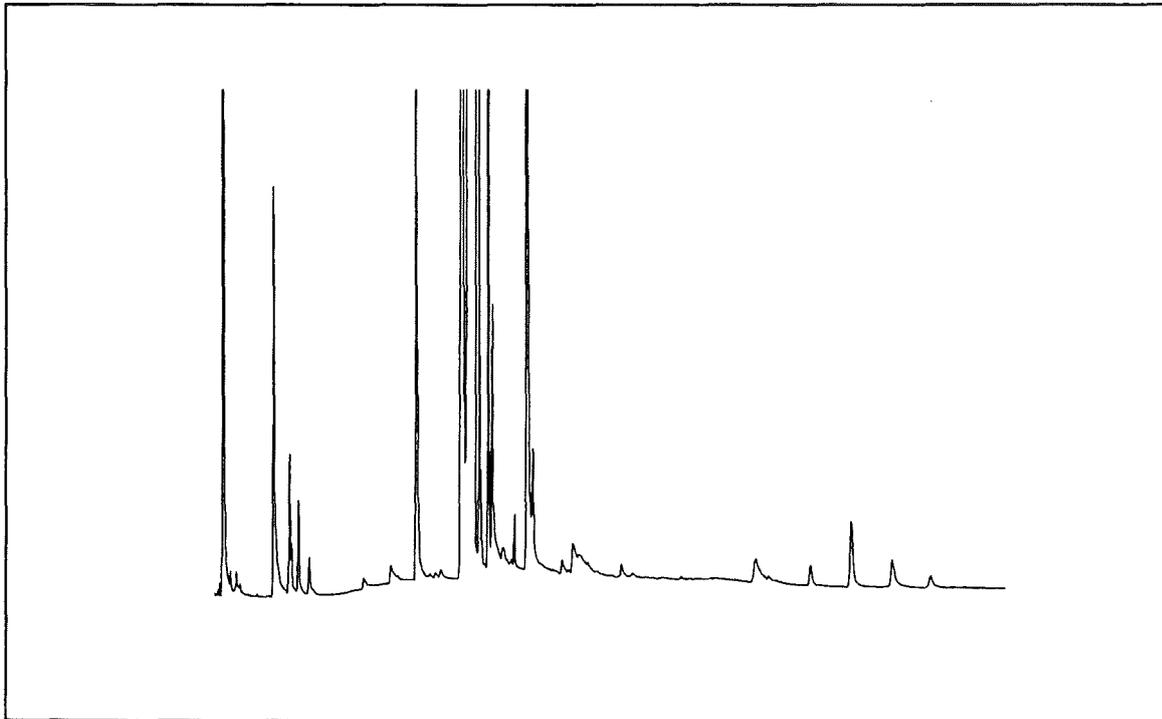


Abb. 18: Typisches Chromatogramm einer Probenlösung nach einer Reaktion in überkritischem Wasser, ( $T=540^{\circ}\text{C}$ ,  $p=25\text{ MPa}$ ; Verweilzeit: 22s). Gaschromatograph: HP 5890 II; Detektor: FID; Säule: HP 5 (5% PhMe/Silicon, 25m \* 0,2 mm \* 0,33  $\mu\text{m}$ ), Temperaturprogramm (10 min)  $50^{\circ}\text{C}\rightarrow 180^{\circ}\text{C}$ (30 min),  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Trägergas: Helium

Die gaschromatografische Untersuchung der wäßrigen Phase mit einer mittelpolaren Säule der Firma Resteck (RTX 200, 30 m lang, 0,25 ID) zeigte Hinweise auf Spuren von organischen Verbindungen, deren Konzentration aber für eine Analyse zu gering waren.

### 6.2.5 Identifizierung der Produkte

Die flüssigen Produkte wurden mit einer Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Kopplung (GC-MS) identifiziert. Die Unterscheidung der Isomere, sofern sie im Folgenden gemacht wird, ist aufgrund bestimmter Hinweise in den Massenspektren getroffen worden. Dieses Vorgehen ist nicht zuverlässig genug um als eindeutige Strukturidentifizierung zu gelten.

Eine Strukturaufklärung mit Hilfe einer Gaschromatographie-FTIR-Kopplung (FTIR: Fourier-Transform-Infra-Rot) war nicht möglich, da die nach der gaschromatographischen Trennung anfallenden Substanzmengen für eine FTIR-Untersuchung zu gering waren. Außerdem sind die IR-Spektren der in Frage kommenden Substanzen so ähnlich, daß eine eindeutige Identifizierung durch eine FTIR-Untersuchung nicht möglich wäre. Besonders da das zur Verfügung stehende FTIR-Gerät nur den Wellenzahlbereich bis 800 erfaßt und der "Fingerprint"-Bereich, der zur Identifizierung von stellungs-isomeren aromatischen Verbindungen notwendig ist, nicht zugänglich war, hätten FTIR-Untersuchungen nicht zur eindeutigen Isomerenidentifizierung beitragen können.

Substanzen wie Cumol, Benzol, Toluol,  $\alpha$ -Methylstyrol (2-Phenylpropen), Styrol, Ethylbenzol und Bibenzyl konnten anhand von Standards eindeutig identifiziert werden. Die Standards wurden der Probe zugesetzt und diese mit zwei verschiedenen Säulen (HP5 und Resteck RTX 200, vgl. Abschnitt 6.2.4) chromatographisch untersucht. War der Standard als Reaktionsprodukt in der Probe vorhanden, kam es mit beiden Säulen zu einer Peaküberlagerung.

# 7 Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser, in Wasser-Stickstoff-Gemischen und Stickstoff

## 7.1 Bestimmung der Grunddaten

Bei einer Reaktion in einem Rohrreaktor ist die Verweilzeit der Reaktanden in der Reaktionszone des Rohres gleich der Reaktionszeit. Bei laminaren Strömungsverhalten ist die Fließgeschwindigkeit im Inneren eines geraden Rohres größer als an der Wandung. Dadurch gibt es keine definierte Verweilzeit aller Teilchen im Rohr sondern eine Verweilzeitverteilung. Wird die Fließgeschwindigkeit über einen kritischen Wert hinaus erhöht, kann es zu zeitweiliger Wirbelbildung kommen. In diesem Zwischenbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung ist die Vermischung des Mediums senkrecht zur Fließrichtung erhöht, so daß eine definierte Verweilzeit für alle Teilchen angenommen werden kann. Bei hohen Diffusionkoeffizienten und kleinen Rohrdurchmessern ist auch im laminaren Strömungsbereich in geraden Röhren eine relativ gute Vermischung gegeben, weswegen auch in diesen Fällen in guter Näherung von nur einer Verweilzeit ausgegangen werden kann.

Das Strömungsverhalten in einem Rohr gegebener Dimension wird durch die REYNOLDS-Zahl  $Re$  beschrieben [63]:

$$Re = \frac{c * d * \rho}{\eta} \quad (\text{Gl. 11})$$

$c$ : Geschwindigkeit

$d$ : charakteristische Länge = Rohrrinnendurchmesser

$\eta$ : dynamische Viskosität

$\rho$ : Dichte

In der bereits beschriebenen Versuchsanordnung (vergl. Abschnitt 6.1) liegt bei den Versuchen mit überkritischem Wasser als Reaktionsmedium (vergl. Abschnitte 7-9) die REYNOLDS-Zahl bei etwa 3200. Bei den Versuchen mit Stickstoff als Reaktionsmedium hat die REYNOLDS-Zahl etwa den gleichen Wert. Die REYNOLDS-Zahl der Wasser-Stickstoff-Ströme ist etwas größer. Die kritische REYNOLDS-Zahl, die den Übergang von der laminaren Strömung zum laminar-turbulenten-Zwischenbereich charakterisiert, läßt sich nach SCHMIDT [64] für ein *gewundenes* Rohr nach folgender Gleichung berechnen (Vergl. [65]):

$$Re_{krit.} = 2300 \left[ 1 + 8,6 \left( \frac{d}{D} \right)^{0,45} \right] \quad (\text{Gl. 12})$$

$D$ : Wendeldurchmesser

Bei einem mittleren Wendeldurchmesser von 8 cm ergibt sich bei dem verwendeten Rohrreaktor (vergl. Abschnitt 6.1) eine kritische REYNOLDS-Zahl von 6382. Bei den dieser Arbeit zugrundeliegenden Versuchen ist diese kritische REYNOLDS-Zahl unterschritten (s.o.) und die Strömung im gewendelten Rohr laminar. Der Grund dafür, daß der Beginn des Übergangsbereiches zur turbulenten Strömung in gekrümmten Rohren erst bei höheren REYNOLDS-Zahlen beobachtet wird, ist auf die Bildung einer Sekundärströmung zurückzuführen, die durch die Zentrifugalkraft induziert wird [66]. Die Sekundärströmung verhindert das für den laminar-turbulenten-Übergangsbereich typische Auftreten von spontaner, kurzzeitiger Turbulenz und sie erhöht gleichzeitig die Vermischung senkrecht zur Strömungsrichtung. In gewendelten Rohren kann demnach auch bei laminaren Strömungsverhalten, d.h. bei REYNOLDS-Zahlen unterhalb der kritischen REYNOLDS-Zahl von einer definierten Verweilzeit ausgegangen werden. Im Folgenden wird daher bei den Experimenten mit überkritischem Wasser und anderen Reaktionsmedien in einer beheizten Rohrwendel *eine* Verweilzeit für alle Moleküle vorausgesetzt, die der mittleren Verweilzeit entspricht.

Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  ist bei bekanntem Innenvolumen des Rohrreaktors und bekannten eingespeisten Flüssen durch die Dichten bzw. Molvolumina des Mediums gegeben.

Die Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur ist in dem Computerprogramm "NBS-Standard Reference Database 10 - Steam Tables" [67] enthalten, das auf Meßdaten basiert. Die Stickstoff-Molvolumina wurden aus der REDLICH-KWONG-Gleichung (siehe Abschnitt 4.4.1) mit Hilfe des Computerprogramms "MATHEMATICA®" berechnet. Für alle Berechnungen der Verweilzeit wurde der Einfluß des Eduktes, in der Regel tert.-Butylbenzol und der Pyrolyseprodukte, vernachlässigt. Die Konzentrationen dieser Substanzen ist sehr gering, so daß diese Näherung gerechtfertigt ist (Siehe Zusammensetzung der Reaktionsgemische Tabelle 2, Abschnitt 6.2). Bei der Verweilzeitberechnung für die Experimente mit Wasser-Stickstoff-Gemischen als Reaktionsmedien wurde das Molvolumen der Mischung gleich der Summe der Molvolumina des Stickstoffs und des Wassers gesetzt. Die Excess-Volumina von Wasser-Stickstoff-Mischungen sind über weite Temperatur- und Druckbereiche bekannt [17] und im vorliegenden Fall vernachlässigbar.

Entsprechend der in Tabelle 1 angegebenen Flüsse sind die Verweilzeiten bei den einzelnen Versuchsreihen verschieden. Die Verweilzeit bei den Experimenten mit

niedrigeren Drücken ( 5 - 15 MPa) ist mit 4 bis 12 Sekunden wesentlich kleiner als bei den Versuchen mit überkritischem Wasser und den beiden Stickstoff-Wasser-Gemischen bei 25 MPa, bei denen sie 10 bis 26 Sekunden beträgt. Die Experimente in Stickstoff als Reaktionsmedium hatten Verweilzeiten von 32 bis 60 Sekunden. Durch die unterschiedlichen Verweilzeiten der Meßreihen sind bei Produkten, deren Bildungsgeschwindigkeit von der Reaktionszeit abhängen, nur bedingt quantitative Vergleiche zwischen verschiedenen Meßreihen möglich (Vergl. Abschnitt 7.5).

Die Anteile der identifizierten Substanzen an der Summe aller Kohlenwasserstoffe wird im Folgenden als "Konzentrationsangabe" für die kinetischen Betrachtungen benutzt. Dabei wird die Teilchenzahl der betrachteten Substanzen durch die Anzahl aller Kohlenwasserstoffmoleküle dividiert. Der Anteil einer Substanz nach dieser Definition ist demnach ihr Molenbruch in der organischen Produktmischung. Die Benutzung eines solchen Molenbruchs ist zweckmäßig, da er im Gegensatz zur Molarität nicht vom Druck und im Gegensatz zur Molalität nicht von den Molmassen der Substanzen abhängt. Dadurch sind die Ergebnisse verschiedener Versuche, z.B. bei verschiedenen Drücken oder in verschieden zusammengesetzten Reaktionsmedien direkt, d.h. ohne Umrechnungen vergleichbar. Zur Berechnung eines Produktanteils dienen die Peakflächen der Gaschromatogramme. Da die gaschromatografische Analyse mit einem Flammenionisationsdetektor durchgeführt wurde, ist die Empfindlichkeit des Detektors in etwa proportional der Anzahl der Kohlenstoffatome der detektierten Substanz. Der Molenbruch einer Substanz im organischen Produktgemisch läßt sich näherungsweise nach folgender Beziehung direkt aus den im Chromatogramm (mit FID Detektor, siehe Abschnitt 6.2.4) ersichtlichen Peakflächen ermitteln:

$$A_j = \frac{z_{\text{Edukt}} * F_j}{z_j * \sum_i F_i} \quad (\text{Gl. 13})$$

$A_j$ : Anteil der Substanz j

$z_j$ : Anzahl der Kohlenstoffatome der Substanz j

$F_j$ : Peakfläche der Substanz j

$z_{\text{Edukt}}$ : Anzahl der Kohlenstoffatome des Eduktes

In dieser Formel wird das Verhältnis der Fläche  $F_j$  der betrachteten Substanz j zu der Summe aller Flächen gebildet, wobei die Fläche  $F_j$  mit dem Kehrwert der Anzahl der Kohlenstoffatome, die in der Substanz j enthalten sind, multipliziert wird. Gleichung 13 ist eine Näherungsformel für kleine Umsätze, da die mittlere Kohlenstoffanzahl gleich der Anzahl der Kohlenstoffatome der pyrolysierten Ausgangssubstanz gesetzt wird. Bei einem Umsatz von maximal 7%, wie er in den Experimenten zur tert.-Butylbenzol-Pyrolyse erreicht wurde, ergibt sich durch Benutzung dieser Näherungsformel ein Fehler der Produkt-Molanteile von etwa 1 %.

Die Bestimmung des Molenbruches der flüchtigen Kohlenwasserstoffe wurde mit Hilfe des Argon- bzw. des Stickstoffgehaltes der Gasphase durchgeführt: Aus der Analyse der Permanentgase (Abschnitt 6.2.3) ergibt sich das Verhältnis des Methans zu Argon bzw. Stickstoff. Bei den Versuchen mit Stickstoff und Stickstoff-Wasser-Gemischen sind die eingespeisten Stickstoff- und tert.-Butylbenzol-Flüsse bekannt. Aus dem Methan zu Stickstoffverhältnis sowie aus den bekannten Flüssen läßt sich das Verhältnis von Methan zum eingespeisten tert.-Butylbenzol berechnen. Dieses Verhältnis entspricht in guter Näherung obiger Berechnung des Molenbruchs der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Bei den Versuchen ohne Stickstoff wurde Argon als Bezugs-substanz benutzt. Das Verhältnis von Argon zu organischer Ausgangssubstanz ( in den meisten Fällen tert.-Butylbenzol) ergab sich aus der Löslichkeit von Argon in Wasser und den bekannten wäßrigen und organischen Flüssen. Aus dem gaschromtographisch bestimmten Verhältnis von Methan und Argon läßt sich das Verhältnis des Methans zur eingespeisten Menge der Ausgangssubstanz ausrechnen, das ebenfalls dem in Gleichung 19 berechneten Molanteil der flüssigen Kohlenwasserstoffe entspricht. Aus der Analyse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (Abschnitt 6.2.3) lassen sich die Molenbrüche von Ethan, Ethen, Propan, Propen, iso-Butan und iso-Buten mit Hilfe des Methangehaltes bestimmen, wobei die unterschiedliche Empfindlichkeit des Flammenionisationsdetektors berücksichtigt wurde. Bei diesen Berechnungen wurde die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der organischen und der wäßrigen Phase eingebracht. Die genaue Berechnung der Molenbrüche der flüchtigen Kohlenwasserstoffe ist im Anhang, in Abschnitt 10.5 dargestellt.

### Fehlerquellen

Die Meßgenauigkeit bei der Bestimmung des Druckes betrug etwa  $\pm 0,5$  MPa, die Temperatur konnte am Reaktorauslaß besser als  $\pm 1$  K und am Reaktoreinlaß auf etwa  $\pm 5$  K konstant gehalten werden. In den Proben einer Versuchreihe traten bei den verschiedenen Produkten unterschiedlich große Standardabweichungen auf, die nicht auf die oben genannten Ungenauigkeiten bei der Einstellung von Druck und Temperatur zurückzuführen sind. Diese Standardabweichungen sind als Fehlerbalken in den Diagrammen der folgenden Kapitel eingetragen. Im Vergleich zu diesen Standardabweichungen sind die Fehler durch die oben genannten Druck- und Temperatureinstellungen vernachlässigbar. Ursache für die Abweichungen der Meßwerte ist wahrscheinlich die Phasentrennung bei der Probenahme. Je nach Eigenschaften (z.B. Dampfdruck, Löslichkeiten) verhalten sich die Produkte bei der Phasentrennung verschieden, und zeigen daher auch verschieden große Standardabweichungen. Bei der Berechnung der Aktivierungsenergien in Abschnitt 7.5 ist das Vertrauensintervall

(95% Vertrauensniveau) der linearen Regression, bedingt durch die Streuung und Anzahl der Meßpunkte, als Fehlerbereich angegeben. Diese Streuung hat ihre Ursache in den unterschiedlichen Verweilzeiten und Temperaturen, bei denen die zugehörigen Experimente durchgeführt wurden. Bei einem Rohrreaktor wird bei Veränderung dieser Parameter auch das Fließverhalten, der Wärmeübergang etc. verändert, wodurch eine gewisse Streuung der Meßwerte verursacht wird. Bei der Untersuchung der Druckabhängigkeit (Kapitel 7.5) der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich durch linearer Regression ein Vertrauensbereich des Aktivierungsvolumens. Außerdem muß bei der Fehlerbetrachtung die Veränderung der Eigenschaften des Wasser z.B. des Wärmeübergangs bei Druckänderungen berücksichtigt werden, deren Auswirkungen auf die Messungen nur schwer zu berechnen sind und daher nur geschätzte Angaben für diesen systematischen Fehler möglich sind. Die Größe des Fehlers des "Aktivierungsvolumens" wurde auf  $\pm 20 \%$  geschätzt.

## 7.2 Produktzusammensetzung

Ein wichtiges Kriterium bei der Entwicklung eines Reaktionsmechanismus sind die gebildeten Produkte. Wie bereits in den Abschnitten 6.2.3 und 6.2.4 beschrieben, wurden die nicht flüchtigen Kohlenwasserstoffe gaschromatographisch analysiert und massenspektrometrisch identifiziert. Die Abbildung 19 gibt einen Überblick der gebildeten flüssigen Produkte bei der Pyrolyse in überkritischem Wasser. Die in ein typisches Chromatogramm eingetragenen Strukturformeln wurden basierend auf den massenspektroskopischen Untersuchungen entwickelt\*. Bei den Reaktionen in Stickstoff und Stickstoff-Wasser-Mischungen entstehen die selben Produkte. Die Produkte Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Styrol, Cumol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Dibenzyl konnten mit Hilfe von Standards eindeutig identifiziert werden. Als leichtflüchtige Produkte entstehen Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, iso-Butan (Methylpropan) und iso-Buten (Methylpropen) (siehe Abb. 17 Abschnitt 6.2.2).

Die Bildung der Produkte aus der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse lassen sich gut mit einem Radikal-Mechanismus erklären. Die Radikalbildung erfolgt bei Alkylaromaten ausschließlich durch Bindungsbruch in der Seitenkette (siehe Abschnitt 5). Typische Folgeprodukte der Initiierungsreaktion von tert.-Butylbenzol sind Benzol, Cumol, Methan und Isobuten, die auch identifiziert wurden. Die Verbindungen mit zwei Phenylgruppen sind durch Radikalkombination entstanden. Radikale können mit tert.-Butylbenzol in Form einer radikalischen Substitution reagieren; auf diese Weise werden die Di-tert.-Butylbenzole gebildet. Wie in den folgenden Abschnitten ausgeführt, lassen sich auch die übrigen Reaktionsprodukte auf Radikalreaktionen zurückführen.

Eine tabellarische Darstellung aller Meßdaten ist im Abschnitt 10.4 angegeben. Diese Meßdaten sind wie in Abschnitt 7.1 beschrieben aus den Analyseergebnissen gewonnen worden.

---

\* Diese Strukturen sind für die niedermolekularen Produkte mit denen ebenfalls durch Gaschromatographie-Massenspektroskopie entwickelten von V. ŠVOB ET AL [68] (Pyrolyse von tert.-Butylbenzol im Helium-Gasstrom und 595°C bei annähernd Normaldruck) identisch. Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Interpretation der Massenspektren treten bei den höhermolekularen Verbindungen auf.



## 7.3 Versuchsergebnisse und Diskussion

### 7.3.1 Umsätze

Der Molanteil des Eduktes an der Produktmischung wird aus den Gaschromatogrammen, wie in Abschnitt 7.1 beschrieben berechnet. Innerhalb einer Versuchsreihe treten bei der Bestimmung des Umsatzes Standardabweichungen von unter 1% auf.

Abbildung 20 zeigt den Umsatz (= 1 - Eduktanteil) in Prozent als Funktion der Verweilzeit. Dargestellt sind die Messungen in den Reaktionsmedien überkritisches Wasser, Stickstoff und den beiden Wasser-Stickstoff-Mischungen (vergl. Abschnitt 7.1). Die Regressionsgerade (Ursprungsgerade) bezieht sich auf alle Meßdaten.

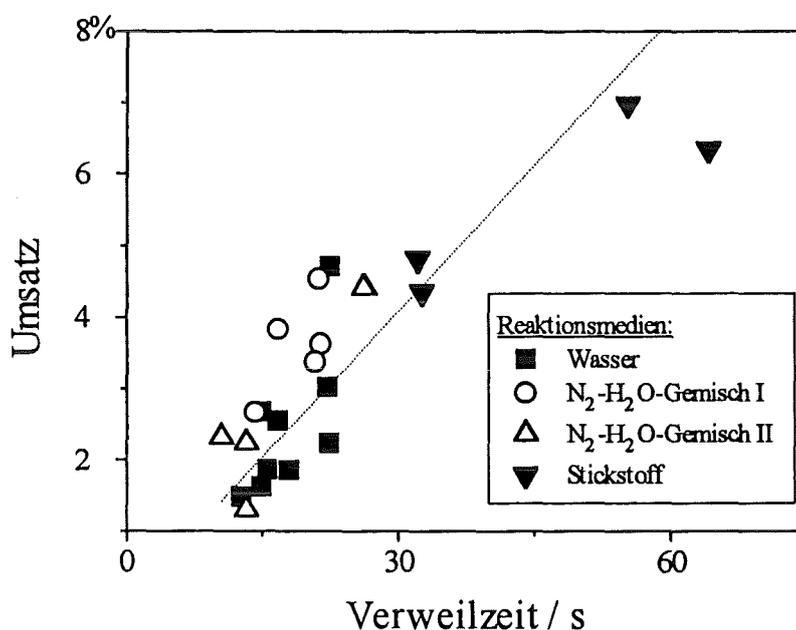
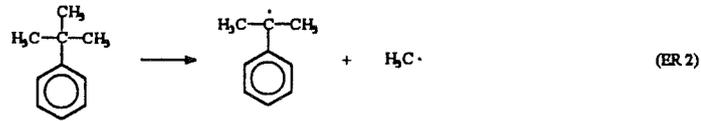
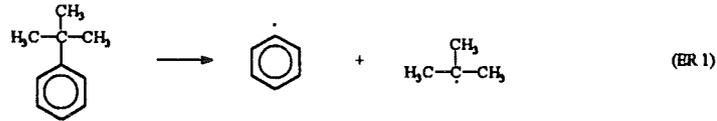


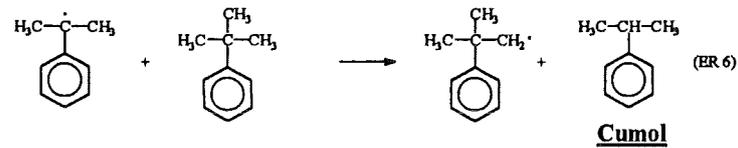
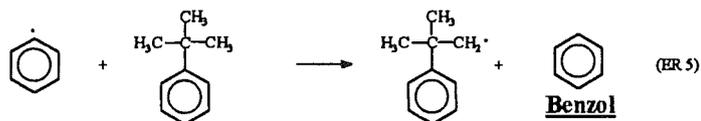
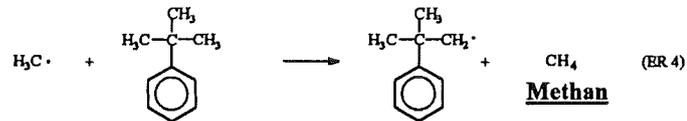
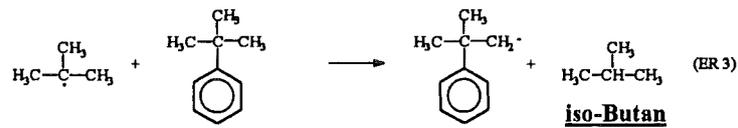
Abb. 20: Umsatz in Prozent als Funktion der Verweilzeit nach der Reaktion in überkritischem Wasser, Wasser-Stickstoff-Mischungen, und Stickstoff (vergl. Legende) bei 25 MPa und 535°C.

Innerhalb des Streubereiches dieser Meßwerte ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktionen in überkritischem Wasser, in Stickstoff und in den Stickstoff-Wasser-Gemischen erkennbar. Diese Beobachtung unterstützt zusammen mit den in Abschnitt 7.2 diskutierten Hinweisen aus dem Produktspektrum die Vermutung eines Radikalmechanismus, ähnlich des der Gasphasenpyrolyse [69,70]. Im Gegensatz zur Pyrolyse bei niedrigen Drücken sind Bindungsbrüche erschwert und Radikalkombinationen bei höheren Drücken gemäß des LE-CHATELIER'schen Prinzips bevorzugt.

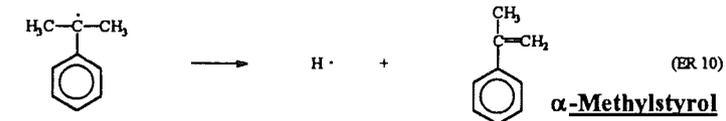
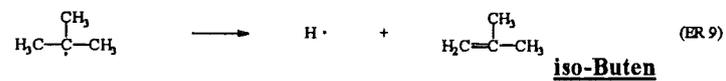
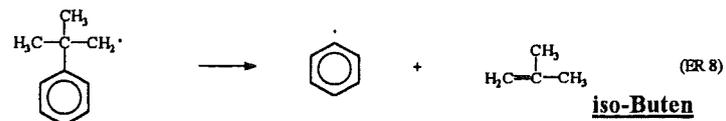
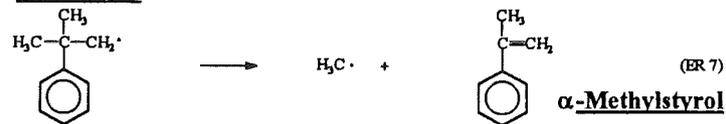
**Initiierung:**



**Radikal-Molekül-Reaktion:**



**Radikal-Zerfall:**



**Radikal-Recombination:**



Abb. 21: Einfacher Radikalmechanismus der Pyrolyse von tert.-Butylbenzol (2-Methyl-2-phenyl-propan).

Als Basis zur Modellierung der im Folgenden vorgeschlagenen Bildungspfade der einzelnen Produkte dient der in Abbildung 21 vorgestellte Radikalkettenmechanismus. Dieser möglichst einfache "Mechanismus" beinhaltet die beiden Initiierungsreaktionen durch Bindungsbruch einer der beiden Seitenkettenbindungen, der sich daraus ergebenden Kettenfortpflanzungsreaktionen sowie die erforderlichen Radikalkombinationsreaktionen. Andere Reaktionen werden in dem folgenden hinzugefügt, sofern sie zur Beschreibung der Produktbildung notwendig sind.

Bei Radikal-Kettenreaktionen ist die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit nicht konstant, sondern hängt davon ab, wie weit die Reaktion fortgeschritten ist. Besonders zu Beginn der Reaktion, d.h. bei sehr kleinen Umsätzen ist eine andere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten, als bei größeren Umsätzen. So nimmt z.B. die Bedeutung der Initiierung für die Reaktionskinetik mit Fortschreiten der Reaktion ab. In Abbildung 20 sind außer den gemessenen Umsätzen als Funktion der Verweilzeit zwei Regressionsgeraden dargestellt. Beide Geraden geben den Verlauf der Meßwerte nicht über den ganzen Verweilzeitbereich gut wieder. Es ist offen, ob die Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit über den gemessenen Bereich konstant ist. Die Simulation ergibt eine annähernd konstante Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 7.4.2).

### **7.3.2 Bestimmung der Reaktionsordnung**

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung bezüglich des Eduktes wird der Logarithmus der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit über den Logarithmus der Eduktkonzentration aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgeraden ist gleich der Reaktionsordnung bezüglich des Eduktes. Anfangsgeschwindigkeit bedeutet hier, daß während der Reaktion die Anfangskonzentrationen nahezu unverändert bleiben.

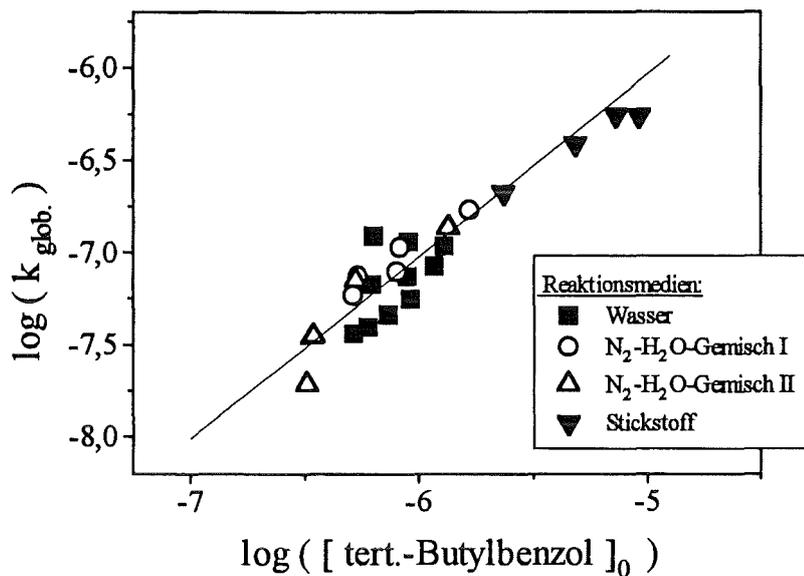


Abb. 22: Auftragung des Logarithmus der Brutto-Geschwindigkeitskonstante ( $\approx$  Anfangsgeschwindigkeitskonstante) über der Anfangskonzentration des tert.-Butylbenzols.

Bei den Versuchen dieser Arbeit waren die Umsätze der Reaktionen mit Wasser und Wasser-Stickstoff-Mischungen so gering (vergl. Abb. 20), daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten als Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten angesehen werden können. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit verweilzeitabhängig, wie in Abschnitt 7.3.1 für die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse diskutiert, wird auch die Reaktionsordnung verweilzeitabhängig. Im Verweilzeitbereich von 10 bis 40 Sekunden, in dem die meisten Meßwerte ermittelt wurden, ergibt sich eine Reaktionsordnung von  $1 \pm 0,15$  (Abb. 22). Werden die Umsätze bei einer Verweilzeit von unter 10 Sekunden zur Berechnung der Anfangsgeschwindigkeiten mitberücksichtigt, ergibt sich im Verweilzeitbereich von 0 bis 40 Sekunden eine Reaktionsordnung von  $1,3 \pm 0,22$  bezüglich tert.-Butylbenzol. Die hier angegebenen Werte beziehen sich auf Molenbrüche des tert.-Butylbenzols von 0,004 bis 0,014.

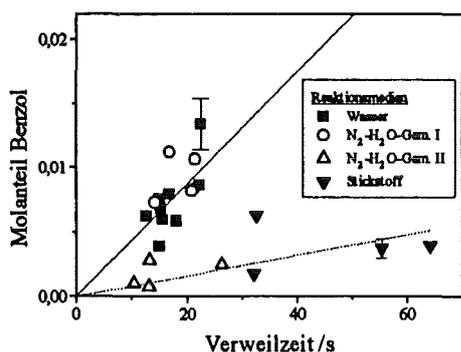
Bei der Berechnung der Reaktionsordnung mit Hilfe des Modells (Abschnitt 7.4) ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Reaktionsordnung sowohl von der Anfangskonzentration wie auch vom Umsatz. Wird die Anfangskonzentration und der Umsatz wie bei den Experimenten gewählt und wird das oben beschriebene Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten zur Berechnung benutzt, ergibt sich eine errechnete Reaktionsordnung von etwa 1,5 in Übereinstimmung mit der experimentell bestimmten von  $1,3 \pm 0,22$ . Es ist wahrscheinlich, daß die bei der Modellrechnung beobachtete starke Abhängigkeit der Reaktionsordnung von Anfangskonzentration und Umsatz auch experimentell bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse zu beobachten ist.

### 7.3.3 Bildung der Produkte

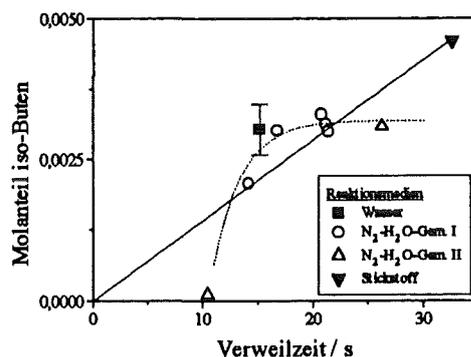
Die in Abbildung 21 enthaltenen Elementarreaktionen führen zur Bildung der Produkte Benzol, iso-Buten, iso-Butan, Cumol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methan. Da jedoch 28 verschiedene Produkte nach der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse identifiziert worden sind, müssen weitere Elementarreaktionen dem Reaktionsmodell zugefügt werden, um deren Bildung zu modellieren. Der experimentell ermittelte zeitliche Ablauf der Produktbildung liefert wesentliche Informationen zur Diskussion, welche neuen Elementarreaktionen dem Modell hinzugefügt werden sollten. Dabei werden die Ergebnisse aus den Versuchsreihen in den vier verschiedenen Reaktionsmedien ( überkritisches Wasser, Stickstoff und zwei unterschiedlich zusammengesetzte Wasser-Stickstoff-Gemische ) bei 25 MPa und 535°C verglichen. Dadurch kann meist entschieden werden, ob das Reaktionsmedium einen Einfluß auf die Reaktionskinetik hat und damit, ob z.B. die Reaktion eines Radikals mit Wasser in das zu entwickelnde Modell aufgenommen werden muß.

Die Abbildung 23 zeigt die Molanteile von Benzol, iso-Buten, iso-Butan, Cumol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methan bezogen auf die Summe der Kohlenwasserstoffe als Funktion der Verweilzeit im Reaktor. Die Verweilzeit kann, wie früher diskutiert, (Abschnitt 7.1 ) mit der Reaktionszeit gleichgesetzt werden. Für diese Produkte sind in Abbildung 21 Bildungsreaktionen enthalten. Bei der Benzol-Bildung zeigen sich deutliche Unterschiede in den Analysenergebnissen nach einer tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in überkritischem Wasser und dem Stickstoff-Wasser-Gemisch I auf der einen und in dem Stickstoff-Wasser-Gemisch II und Stickstoff auf der anderen Seite. Das Wasser / Stickstoffverhältnis beträgt in Gemisch I 1:0,03 und in Gemisch II 1:0,55 (siehe Tabelle 2, Abschnitt 6.2). Die durchgezogene Regressionsgerade in Abbildung 23a) bezieht sich auf die Versuche in überkritischem Wasser und Gemisch I, die gestrichelte Linie auf die im Wasser-Stickstoffgemisch II und in Stickstoff. Ähnliches, wenn auch in geringerem Ausmaß, gilt für die Bildung von Toluol. Bei den anderen Produkten zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Versuchsergebnissen der Reaktionen in den verschiedenen Reaktionsmedien. Würde der Stickstoffzusatz zu einer Veränderung des Reaktionsmechanismus führen, wäre auch bei den anderen Produkten der Reaktionen von Abbildung 21 Einflüsse zu erwarten, die aber nicht beobachtet wurden. Andererseits sind Toluol und Benzol die Substanzen in der flüssigen Produktmischung mit dem niedrigsten Siedepunkt, die damit auch am leichtesten durch Stickstoff ausgetrieben werden. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß sich die Unterschiede zwischen den Meßreihen erst bei der Expansion auf Normaldruck also bei der Probenahme ergeben und bei höherem Stickstoffgehalt des Reaktionsmediums kein veränderter Reaktionsverlauf vorliegt.

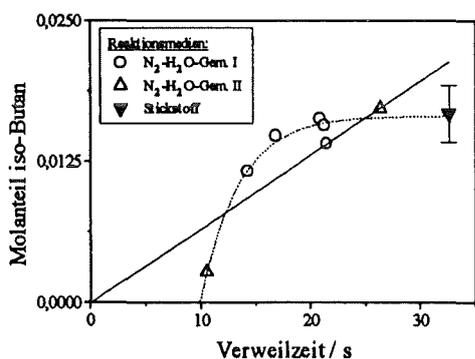
a) Benzol



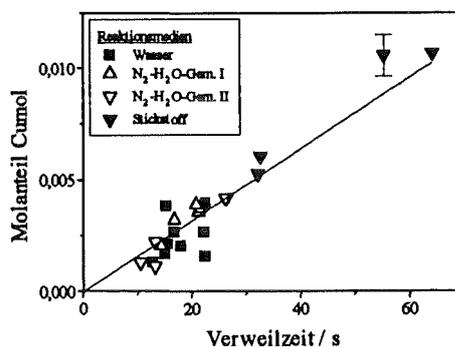
b) iso-Buten (2-Methylpropen)



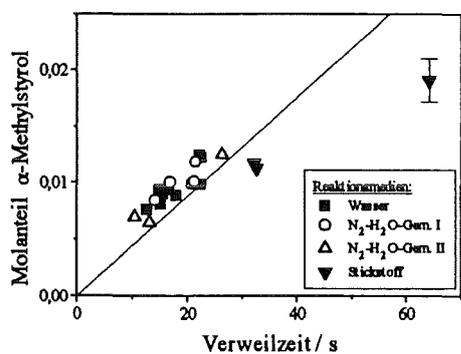
c) iso-Butan (2-Methylpropan)



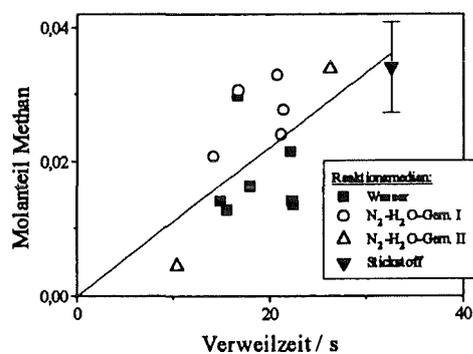
d) Cumol (2-Phenylpropan)



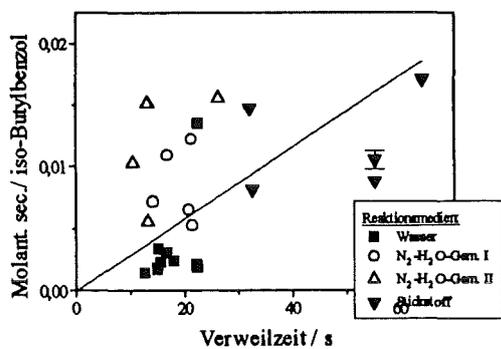
e)  $\alpha$ -Methylstyrol (2-Phenylpropen)



f) Methan



g) sec./iso-Butylbenzol



h) Toluol

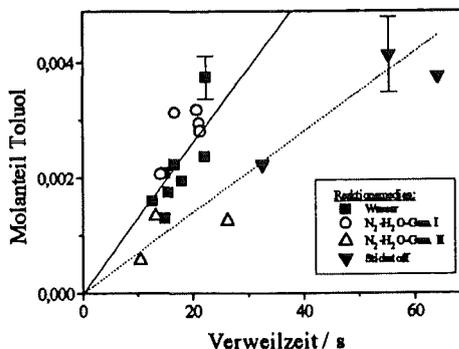


Abb. 23: Molanteil der organischen Phase von Benzol (a), iso-Buten (b), iso-Butan (c), Cumol (d),  $\alpha$ -Methylstyrol (e), Methan (f), sec.-Butylbenzol (g) und Toluol (h) als Funktion der Verweilzeit bei 25 MPa und 535°C in den verschiedenen Reaktionsmedien. )

Nur so ist verständlich, daß der Benzolgehalt bei den Experimenten in den Reaktionsmedien Stickstoff-Wasser-Gemisch II und Stickstoff niedriger ist als bei denen in überkritischem Wasser (Abb. 23 a), daß sich aber bei den schwerflüchtigen Produkten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Reaktionsmedien ergeben.

Das in dem Modell Abbildung 21 in ER 3 bis ER 6 gebildete 2-Methyl-2-phenylpropyl-Radikal kann sich sowohl durch eine 1,2-Verschiebung einer Methylgruppe (ER 13, Abb. 24) als auch der Phenylgruppe (ER. 16, Abb. 24) zu einem besser stabilisierten Radikal umlagern. Die Phenylgruppen-Wanderung ist gegenüber der Methylgruppen-Wanderung bevorzugt [71]. Abstrahieren die so entstandenen Radikale Wasserstoff, entstehen zwei Isomere des tert.-Butylbenzols, nämlich das sec.- und iso-Butylbenzol (2-Phenylbutan und 1-Phenyl-2-methylpropan). Diese beiden Isomere sind aufgrund ihrer Ähnlichkeit gaschromatographisch nach dem in Abschnitt 6.2.4 beschriebenen Verfahren [68] nicht trennbar und massenspektroskopisch nicht unterscheidbar. In der Produktmischung sind sehr wahrscheinlich beide Isomere vorhanden. Da Phenylgruppen schneller wandern als Methylgruppen, ist auch die Bildung der iso-Verbindung gegenüber der Bildung der sec.-Verbindung bevorzugt, weswegen zu erwarten ist, daß das iso-Butylbenzol überwiegt. Wie Abbildung 23 g) zeigt, streut der Molanteil der sec.- / iso-Butylbenzol-Mischung stark um die Regressionsgerade. Die Standardabweichung der Proben innerhalb einer Meßreihe ist, wie der eingezeichnete Fehlerbalken zeigt, kleiner als bei den anderen Produkten. Die Ursache für die starke Streuung ist in erheblichen Maß analytischer Natur, und beruht auf Tailing-Effekten innerhalb des Gaschromatogramms. Dieses Peak-Tailing ist beim Peak des tert.-Butylbenzols besonders ausgeprägt und wirkt sich auf die Bestimmung der Peakfläche der dem tert.-Butylbenzol im Chromatogramm folgenden Substanz aus, nämlich der des sec./iso-Butylbenzols.

Wie in Abbildung 23 b) und c) zu erkennen ist, streben die Molanteile von iso-Buten (2-Methylpropen) und iso-Butan (2-Methylpropan) mit steigender Reaktionszeit einem konstanten Wert zu. Dieses Verhalten kann prinzipiell zwei Ursachen haben: Zum einen kann die Produktionsrate der betrachteten Substanz mit Fortschreiten der Reaktion abnehmen und zum anderen ist eine Abreaktion der betrachteten Substanz möglich. Letzters ist wesentlich wahrscheinlicher. In Abbildung 25 sind einige Abbaureaktionen des iso-Butans [72] und der daraus gebildeten Alkane [73] dargestellt. Dabei können Alkane (Propan, Ethan) und Alkene (Propen, Ethen) gebildet werden.

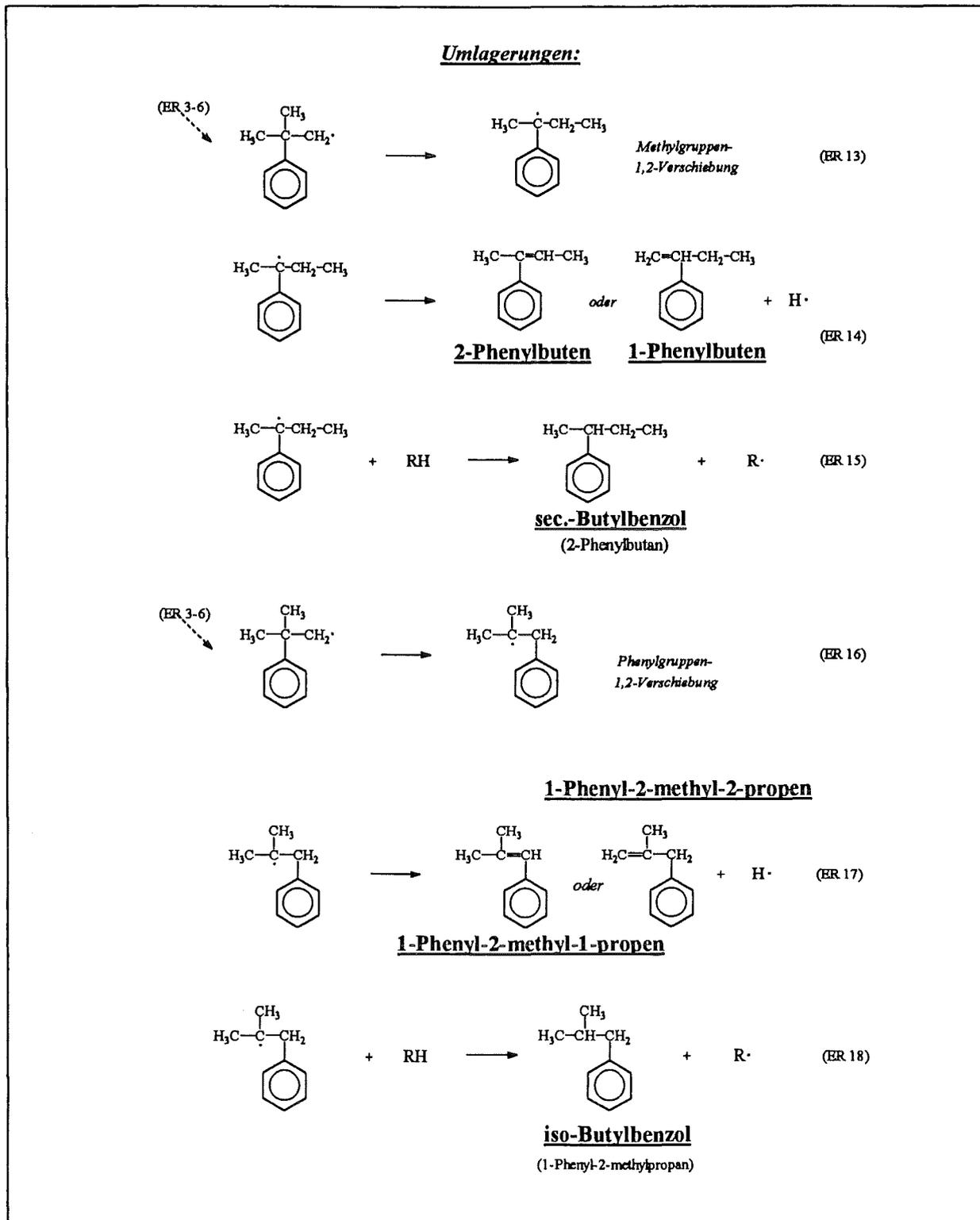


Abb. 24: Elementarreaktionen zur Bildung von sec.-und iso-Butylbenzol sowie von Phenylbuten, 1-Phenyl-2-methyl-1-propen und 1-Phenyl-2-methyl-2-propen.

Abbildung 27 zeigt die Verweilzeitabhängigkeit der Propen-, Propan-, Ethen- und Ethan-Molanteile bei den Versuchsreihen in Stickstoff und den beiden Gemischen. In dieser Abbildung sind nur die Meßdaten aus den Versuchsreihen mit Stickstoff, Stickstoff-Wasser-Gemisch I und Stickstoff-Wasser-Gemisch II benutzt worden, da die

Meßergebnisse aus den Versuchsreihen mit Wasser als Reaktionsmedium sehr stark streuen, und sich daher für eine Auswertung nicht eignen.

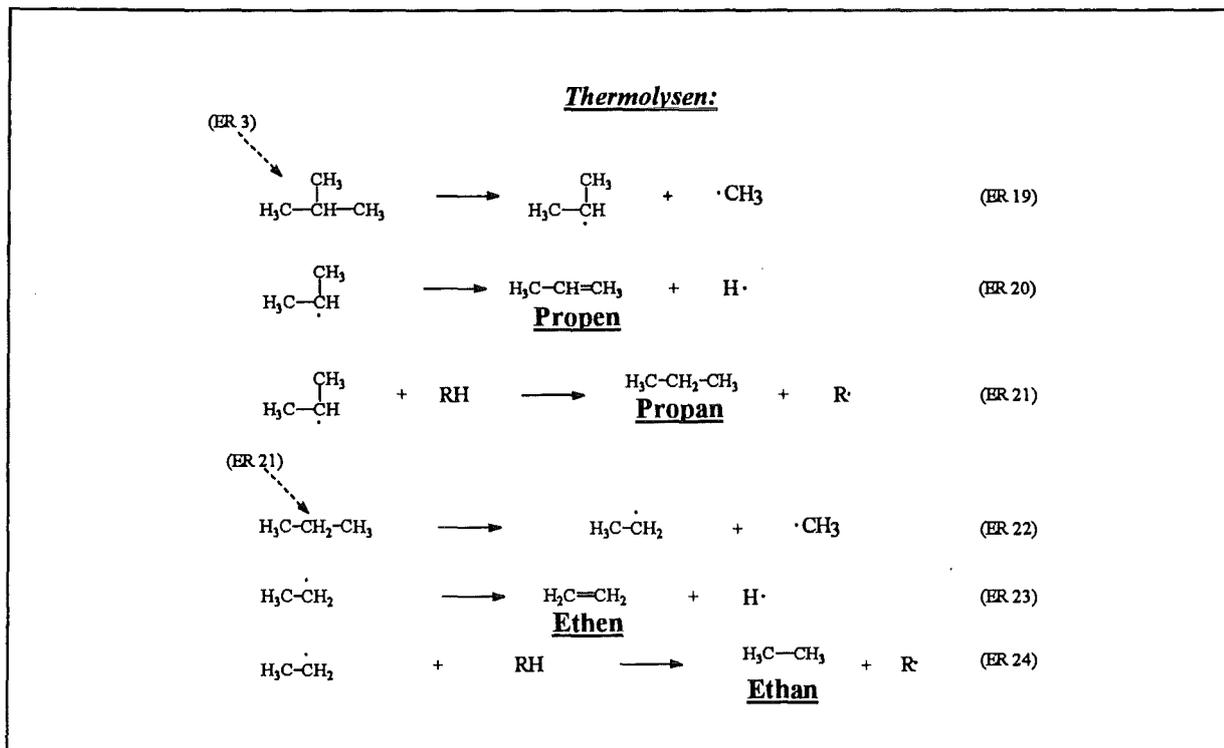


Abb. 25: Abbaureaktionen durch Thermolyse des iso-Butans und der daraus gebildeten Alkane.

Die in Abbildung 25 dargestellten Reaktionen sind Zerfallsreaktionen und deren Folgereaktionen, bei denen zwei Radikale gebildet werden, die sich durch Wasserstoffaufnahme oder -abspaltung stabilisieren. Diese Reaktionen haben eine hohe Aktivierungsenergie und werden bei den relativ niedrigen Reaktionstemperaturen im Gesamtreaktionsgeschehen keine große Rolle spielen. In Abbildung 26 sind Radikal-Molekül-Reaktionen mit Alkanen [74] zusammengestellt, die als Zwischenprodukte entstehen. Die nachfolgenden Radikalzerfälle führen zu Alkenen. Diese Reaktionen haben unter den gegebenen Reaktionsbedingungen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als die in Abbildung 25 aufgeführten Reaktionen. Die selben Radikale können auch durch Addition von Wasserstoffatomen an Doppelbindungen, also durch die Umkehrreaktionen der Elementarreaktionen (ER 20), (ER 23), (ER 9) und (ER 31) gebildet werden. Aufgrund der relativ geringen Wasserstoffradikal-Konzentration (siehe Abschnitt 7.4.2) sind solche Additionsreaktionen allerdings nicht häufig.

**Radikal-Molekül-Reaktionen:**

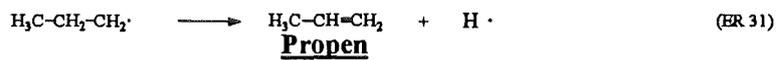
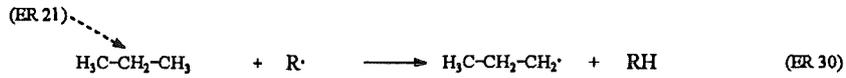
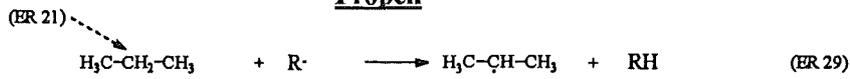
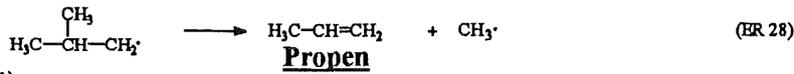
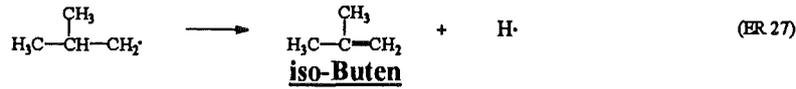
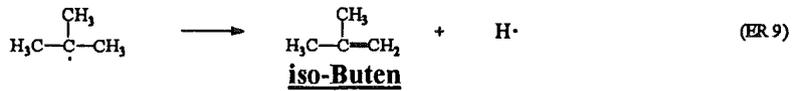
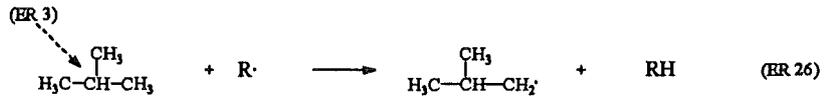
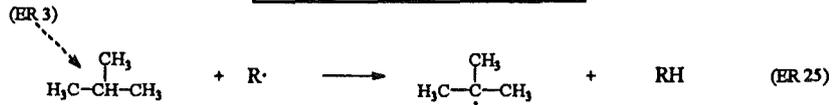
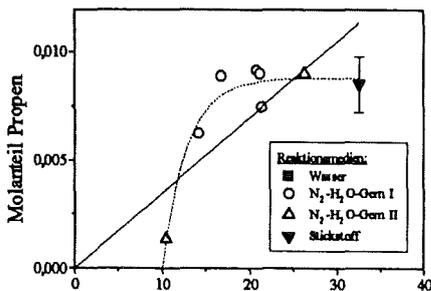
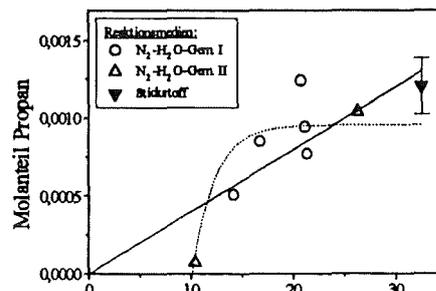


Abb. 26: Abbaureaktionen durch Radikalangriff am iso-Butan und anderen Alkanen.

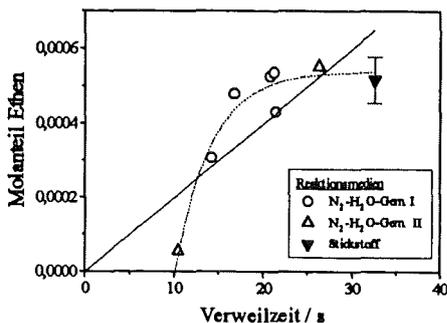
a) Propen



b) Propan



c) Ethen



d) Ethan

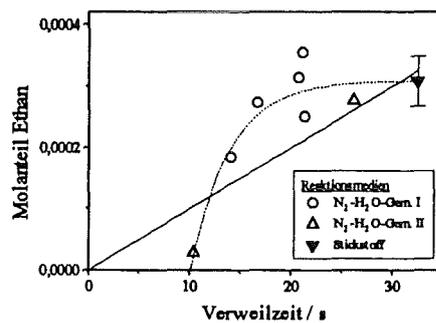


Abb. 27: Molanteil von Propen (a), Propan (b), Ethen (c) und Ethan (d) als Funktion der Verweilzeit (535°C, 25 MPa).

**Tabelle 3: Molares Verhältnis der gebildeten, gasförmigen Kohlenwasserstoffe:**

<i>gasförmige Kohlenwasserstoffe</i>	<i>molare Verhältnisse</i>
iso-Butan : iso-Buten	5 : 1
Propan : Propen	0,1 : 1
Ethan : Ethen	0,7 : 1
Methan : Ethan	17 : 1
Ethan : Propan	3,4 : 1
Propan : iso-Butan	0,03 : 1

Tabelle 3 zeigt die molaren Verhältnisse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe zueinander. Auffällig ist, daß das Propan zu Propen Verhältnis deutlich von dem Ethan zu Ethen verschieden ist, obwohl die Abbildungen 25 und 26 analoge Reaktionspfade zur Bildung dieser Verbindungen zeigen, was bedeutet, daß die Elementarreaktionen in diesen Abbildung nicht ausreichen, um die Bildung dieser Substanzen modellieren. Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe konnten aufgrund ihrer Retentionszeiten mit Hilfe käuflicher Standards identifiziert werden. In Abbildung 28 sind Additionsreaktionen an iso-Buten (analog [75]) dargestellt, die bei genügend großer Konzentration zum experimentell ermittelten zeitlichen Verlauf (Abb. 27) des Molanteils dieser Verbindung beitragen können. Dabei entstehen Produkte der Zusammensetzung  $C_8H_{16}$ , die entweder verzweigte Octene oder Trimethylcyclopentane sind. Die gaschromatografische Untersuchung läßt auf vier verschiedene  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe schließen, die aus Additionsreaktionen gebildet wurden. Eine eindeutige Identifizierung dieser Substanzen anhand der Massenspektren ist nicht möglich. Allerdings sind aufgrund der zu erwartenden Reaktionsprodukte und der Massenspektren bestimmte Isomere besonders wahrscheinlich. In Abbildung 28 sind die Bildungsreaktionen von sechs verschiedenen  $C_8H_{16}$ -Kohlenwasserstoffen vorgestellt worden. Die Bildungspfade dieser Verbindungen haben unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten: Die Radikaladdition (ER 33) ist gegenüber der Radikaladdition (ER 36) bevorzugt, denn bei ersterer entsteht das stärker stabilisierte Radikal. Die Bildung des anti-MARKOVNIKOFF-Produktes ist aus diesem Grund bei radikalischen Additionen gegenüber der Bildung des MARKOVNIKOFF-Produktes bevorzugt. Aufgrund der Instabilität des in Elementarreaktion 36 gebildeten primären Radikals wurde die Umlagerung (ER 37) zu einem stabileren tertiären Radikal formuliert. Die unterschiedlichen Wasserstoffabspaltungen unter Bildung einer Doppelbindung sind ebenfalls nicht gleichwertig: Die Elementarreaktion (ER 34) ist gegenüber (ER 35) und die Elementarreaktion (ER 38) gegen-

über (ER 39) bevorzugt, da bei letzterer substituierte Doppelbindungen gebildet werden.

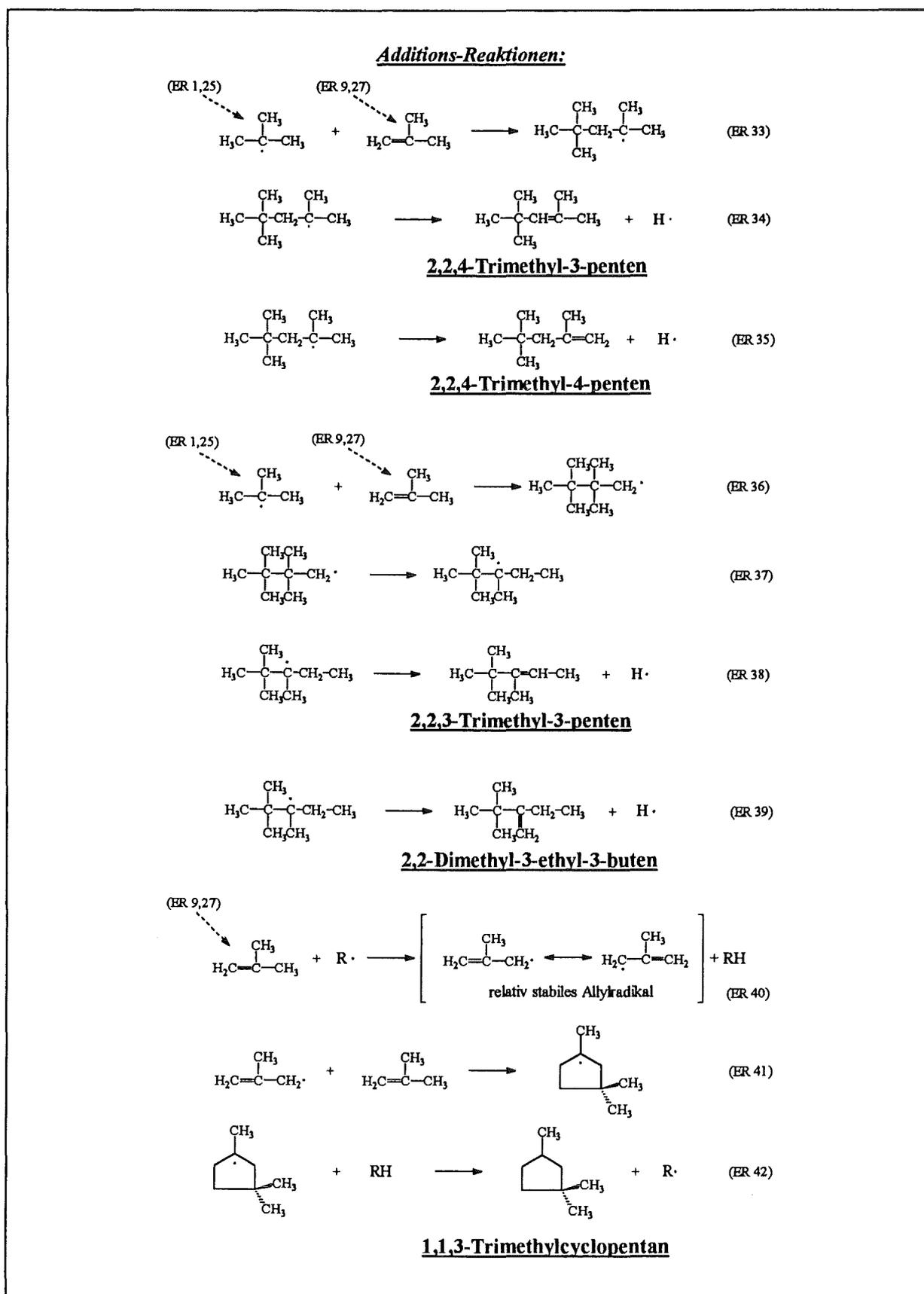


Abb. 28: Additionsreaktionen mit Alkenen unter Bildung von höheren, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen.

In Elementarreaktion (ER 39) wird sowohl das Z- als auch das E-Isomere gebildet. In der Produktmischung wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit 1,1,3-Trimethylcyclopentan identifiziert. Bei dem zweiten  $C_8H_{16}$ -Kohlenwasserstoff handelt es sich wahrscheinlich um das 2,2,4-Trimethyl-3-penten. Die anderen beiden Isomere konnten nicht identifiziert werden. Möglicherweise sind es zwei der verzweigten Octene, die gemäß der Reaktionen in Abbildung 28 gebildet werden.

Bei der Bildung der  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe sind keine erkennbaren Abhängigkeiten von Temperatur und Verweilzeit erkennbar. Allerdings treten diese Verbindungen nur bei einer Verweilzeit von 13 bis 23 Sekunden auf. Die Verbindungen dieser Substanzgruppe sind in konstanten Verhältnissen vorhanden, wie in Abbildung 29 zu sehen ist. Auffällig ist, daß das 1,1,3-Trimethylcyclopentan weit schlechter mit den verzweigten Octenen korreliert, als diese untereinander.

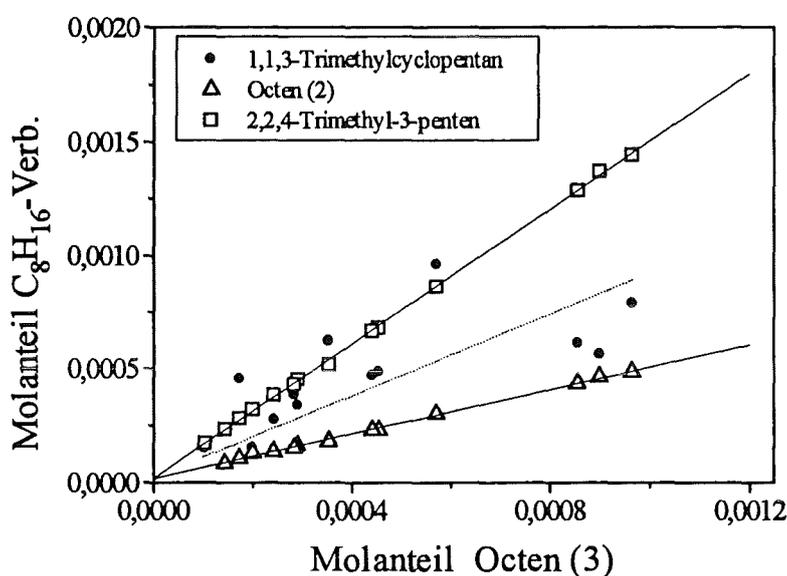


Abb. 29: Korrelation der  $C_8H_{16}$ -Kohlenwasserstoffe bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in überkritischem Wasser und 25 MPa.

Produkte wie Bibenzyl [76] und 1,2-Dimethyl-1,2-diphenylbutan werden durch Radikal-Radikal-Reaktionen gebildet. Reaktionen dieser Art sind als Ketten-Abbruch-Reaktionen wesentlicher Bestandteil einer Radikal-Kettenreaktion. Abbildung 30 zeigt die für die Produktbildung wichtigen Radikal-Kombinationsreaktionen der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Die Elementarreaktionen (ER 45) und (ER 46) sind, wie die Simulation Abschnitt 7.4.2 zeigt, als Teil der über das Benzyl-Radikal laufenden Reaktionswege von zentraler Bedeutung für das kinetische Verhalten der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Auf die Bildung des Benzyl-Radikals wird an späterer Stelle eingegangen.

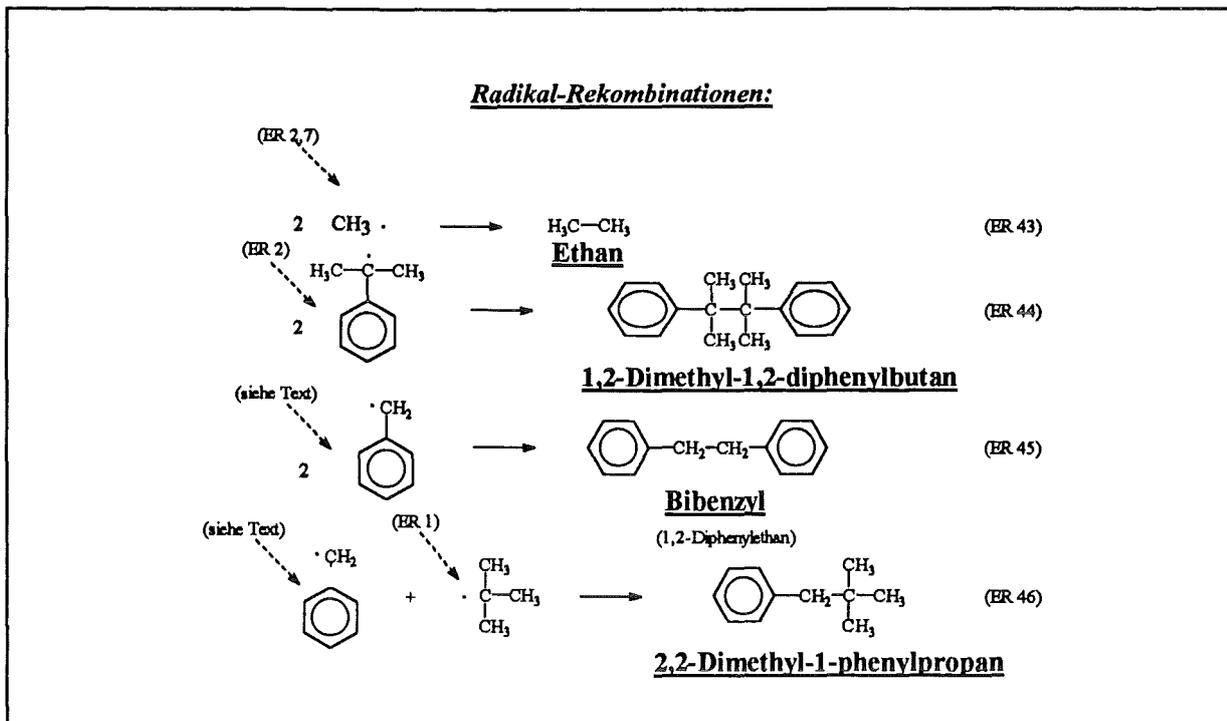
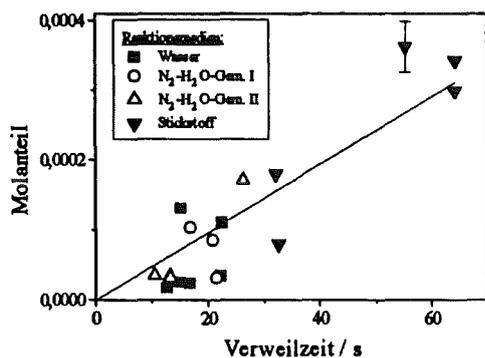


Abb. 30: Rekombinationsreaktionen von Radikalen mit Bildung von in der Reaktionsmischung identifizierten Produkten.

Die Bildung der Produkte 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan und Bibenzyl, die durch die Elementarreaktionen (ER 45) bzw. (ER 46) gebildet werden, ist als Funktion der Verweilzeit in Abbildung 31 dargestellt. 2,2-Dimethyl-1-phenylpropan kann auch über ER 56/57 (Abb. 34) entstehen.

a) Diphenyldimethylbutan



b) Bibenzyl

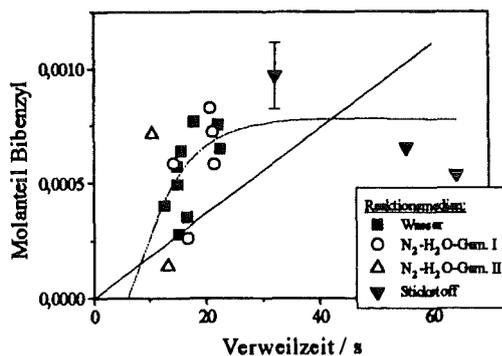
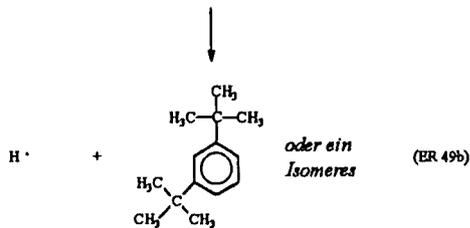
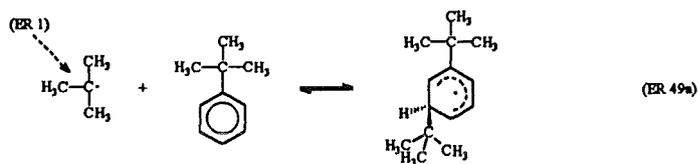


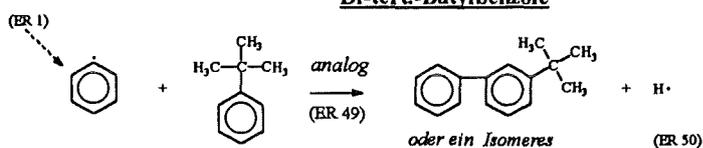
Abb. 31: Die Bildung von 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbenzol und Bibenzyl (1,2-Diphenylethan) bei 535°C und 25 MPa.

Wie aus Abbildung 31 zu erkennen ist, verhalten sich die beiden Verbindungen verschieden, obwohl sie nach ähnlichen Elementarreaktionen (Abb. 30) gebildet werden: Die Bildung von Diphenyldimethylbutan nimmt proportional zur Verweilzeit zu, die des Bibenzyls nicht. Ursache hierfür ist, daß beim Bibenzyl im Gegensatz zum Dimethyldiphenylbutan die Gleichgewichtskonzentration [77] nach etwa 20 Sekunden erreicht wird.

**Substitutions-Reaktionen:**

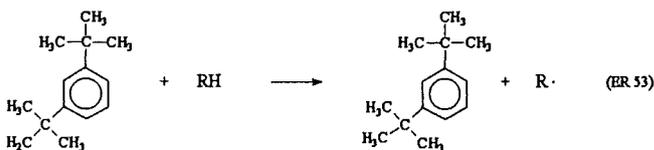
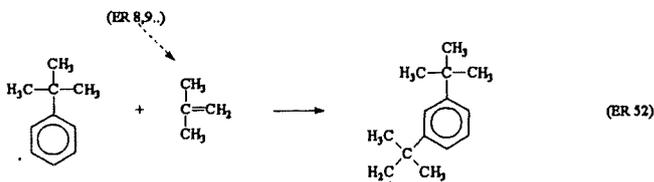


**Di-tert.-Butylbenzole**

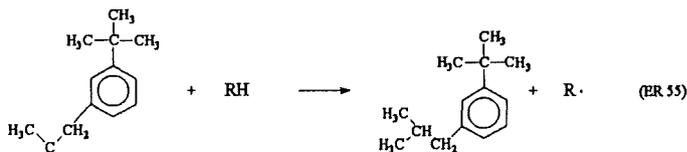
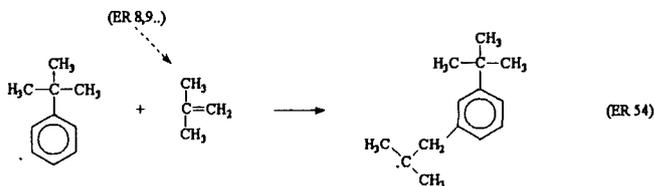


**tert.-Butyldiphenyl**

**Additions-Reaktionen:**



**Di-tert.-Butylbenzol**



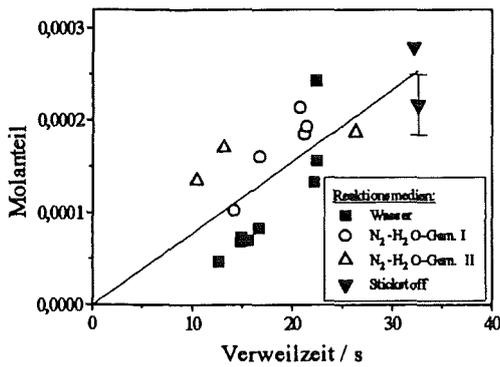
**Di-Butylbenzol**

Abb. 32: Elementarreaktionen zur Bildung von Di-Butylbenzolen und tert.-Butyldiphenylen durch Substitutions- und Additionsreaktionen.

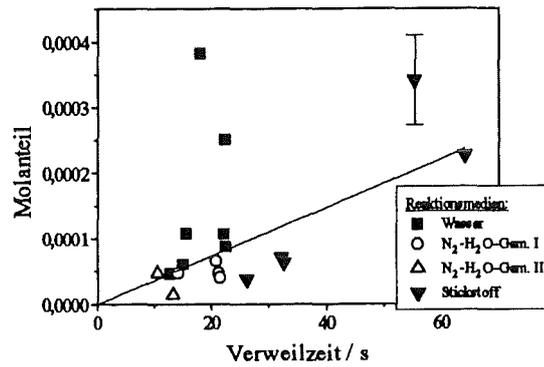
Bisher wurden Radikal-Molekül-Reaktionen diskutiert, bei denen ein Wasserstoffatom der aliphatischen Seitenkette des tert.-Butylbenzol abstrahiert wird. Ein Radikal kann auch mit dem aromatischen Ring wechselwirken und so zu einer radikalischen Substitution eines Wasserstoffatoms oder der Alkylgruppe führen. Zwei Reaktionen dieser Art sind die Elementarreaktionen ER 49 und ER 50 in Abbildung 32. Auf diese Weise kann das ortho-, para- und das meta-Isomere gebildet werden. Die ortho- und die para-Stellung sind aus Gründen der Mesomeriestabilisierung bevorzugt, was sich bei radikalischen Substitutionen in der Regel kaum auf die Produktbildung auswirkt [78]. Die ortho-Stellung ist jedoch sterisch, wegen der voluminösen tert.-Butylgruppe stark benachteiligt [78].

Bei einer Reaktion von tert.-Butylbenzol mit einem Radikal kann ein Wasserstoffatom statt von der Seitenkette (ER 3, Abb. 21, Abschnitt 7.3.1) auch vom Ring abstrahiert werden (analog [79]). Eine solche Elementarreaktion ist die ER 51 (Abb. 32), in der die Abstraktion eines meta-Wasserstoffatoms beschrieben ist. Eine Wasserstoffabstraktion in ortho- oder para-Stellung ist ebenfalls möglich. Bei einem sperrigen Radikal ist eine Wasserstoffabstraktion in ortho-Stellung sterisch benachteiligt. Das so gebildete Radikal tert.-Butyl-phenyl-Radikal kann an eine Doppelbindung addiert werden. Möglich ist die Bildung des MARKOVNIKOFF- (ER 52/53, Abb. 32) und des anti-MARKOVNIKOFF-Produktes (ER 54/55, Abb. 32). Letzteres wird bevorzugt gebildet, da in ER 54 das stabilere Radikal entsteht. Bei der Additionsreaktion bildet sich daher bevorzugt eine sec.-Butylgruppe und bei der Substitutionsreaktion eine tert.-Butylgruppe aus. Es sind anhand der massenspektroskopischen Untersuchung drei Di-tert.-Butylbenzole und zwei tert.-Butyl-diphenyle identifiziert worden. Ob es sich um die ortho-, meta- und para-Verbindungen oder um eine Verbindung mit isomerer Seitenkette handelt, kann aufgrund der vorliegenden Untersuchungen nicht entschieden werden. Der Anteil der drei Di-tert. Butylbenzole sowie der beiden tert.-Butyldiphenyle und des 1-Phenyl-2,2-dimethylpropans ist als Funktion der Verweilzeit in Abbildung 33 dargestellt.

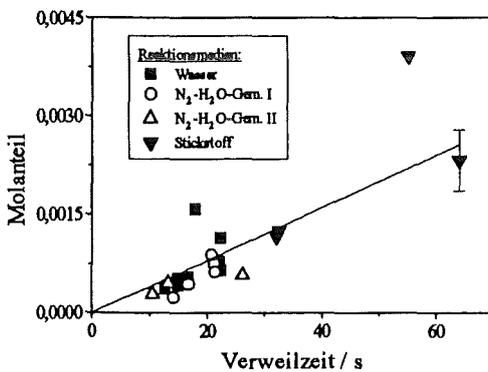
a) Di-tert.-Butylbenzol (1)



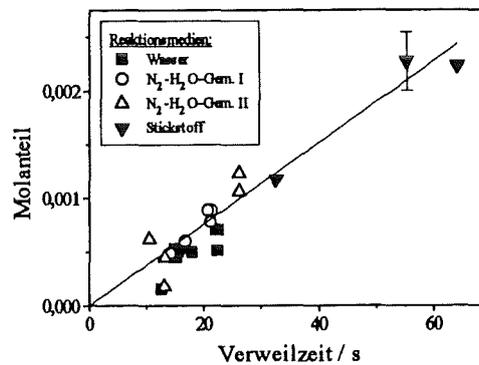
b) Di-tert.-Butylbenzol (2)



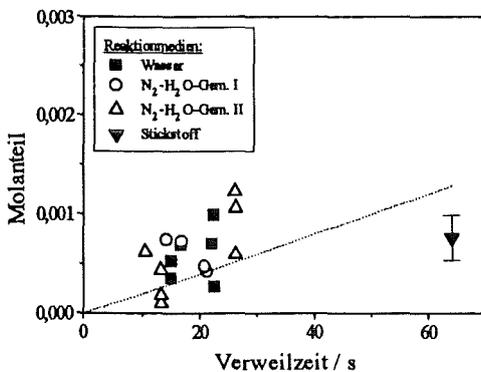
c) Di-tert.-Butylbenzol (3)



d) tert.-Butyldiphenyl (1)



e) tert.-Butyldiphenyl (2)



f) 1-Phenyl-2,2-dimethylpropan

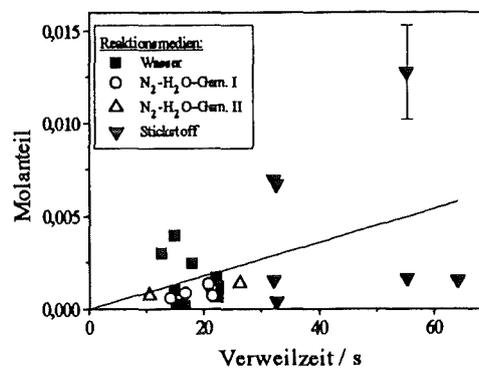


Abb. 33: Die Bildung der drei Di-tert.-Butylbenzole sowie der beiden tert.-Butyldiphenyle und des 1-Phenyl-2,2-dimethylpropan mit der Verweilzeit. (Bei 25 MPa und 535°C)

Auffällig ist, daß bei dem Di-tert.-Butylbenzol (2) ein deutlicher Unterschied zwischen den Meßwerten im Reaktionsmedium Wasser einerseits und denen im Reaktionsmedium Stickstoff oder denen in Wasser-Stickstoff-Mischungen andererseits besteht: Die Meßwerte bei der Reaktion in überkritischem Wasser streuen sehr stark. Für den Grund dieses Verhaltens sind keine Anhaltspunkte ersichtlich.

Das Verhältnis des Di-tert.-Butylbenzols (1) zu den beiden anderen Di-tert.-Butylbenzolen beträgt 1 : 0,4 : 4,5. Das tert.-Butyldiphenyl (2) verhält sich zum tert.-Butyl-

diphenyl (1) wie 0,7 zu 1. Es können auch hier keine Aussagen über die Art der Isomere und damit über die Gründe für die Isomerenverhältnisse gemacht werden.

Die Radikaladdition an eine Doppelbindung ist neben der Elementarreaktion 46 eine weitere Bildungsweise von 1-Phenyl-2,2-dimethylpropan (siehe Abb. 34; [80]). Analog zu den bereits geschilderten Additionen des tert.-Butylphenyl- (54, Abb. 32) und des tert.-Butylradikals (ER 33 und ER 36, Abb. 28) an Isobuten entstehen bei der Addition eines Benzylradikals an Isobuten zwei Produkte.

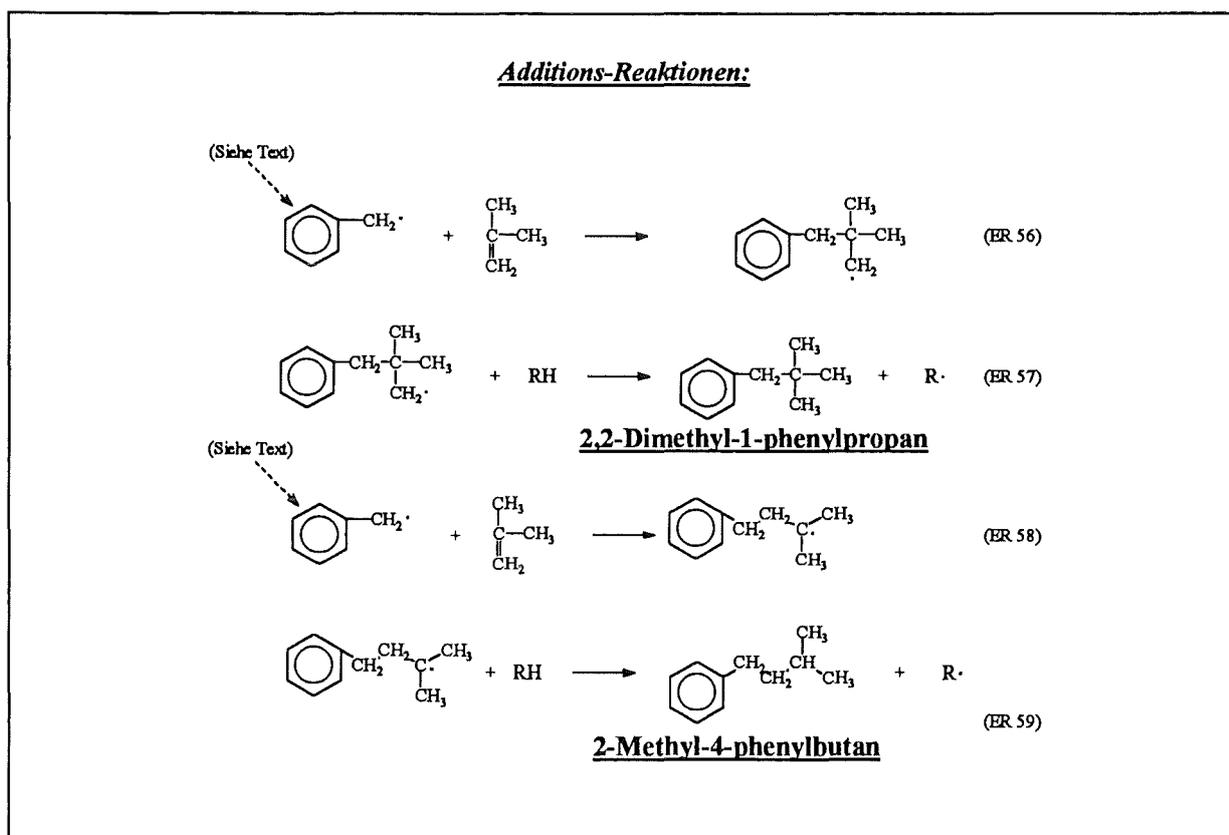


Abb. 34: Bildungsreaktionen des 2,2-Dimethyl-1-phenylbutans und des 3-Methyl-1-phenylbutans durch Addition des Benzylradikals an Isobuten.

Bei den beiden Isomeren handelt es sich um das MARKOVNIKOFF- (ER 56 und 57) und das anti-MARKOVNIKOFF-Produkt (ER 58 und 59). Analog zu obiger Argumentation wird hier das anti-MARKOVNIKOFF-Produkt 3-Methyl-1-phenylbutan bevorzugt gebildet.

Obwohl bisher verschiedene Reaktionen des Benzylradikals diskutiert wurden, sind bisher noch keine Bildungsreaktionen dieses Radikals diskutiert worden. Eine solche wird in Abbildung 35 vorgestellt (ER 62).

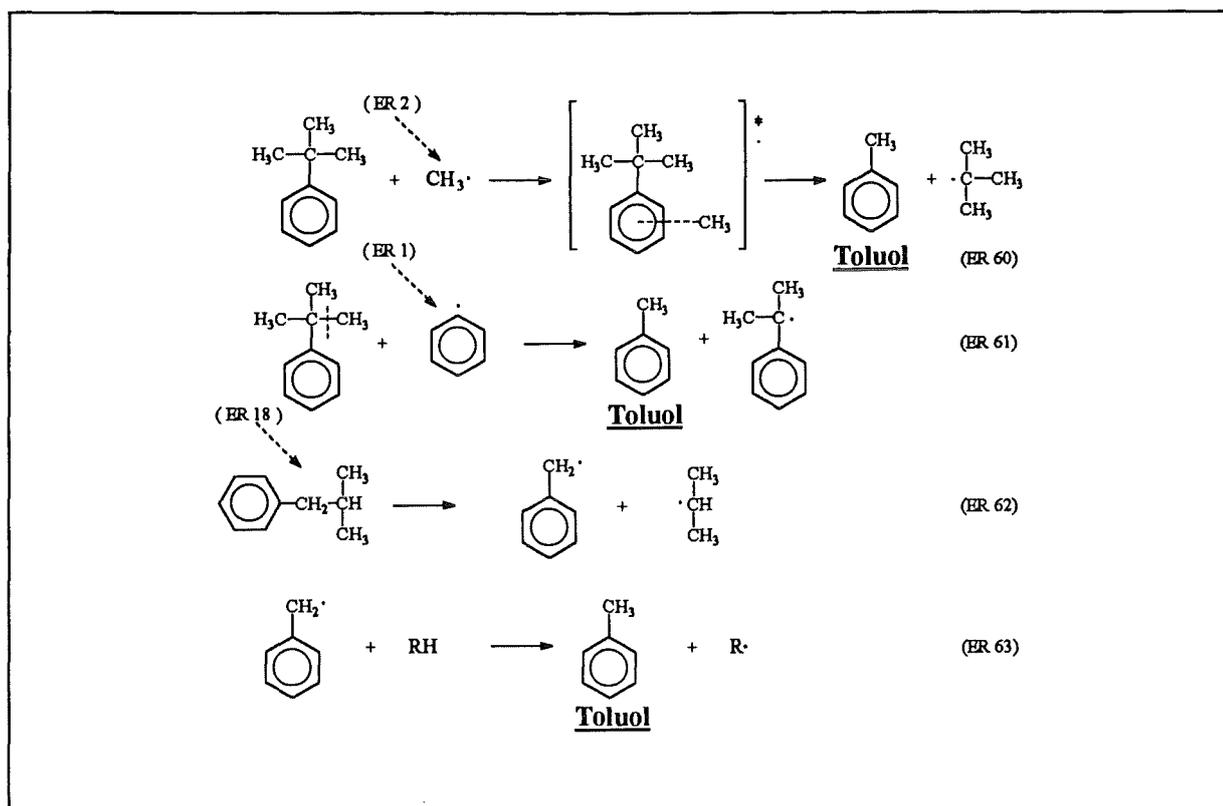


Abb. 35: Bildungsreaktionen von Toluol.

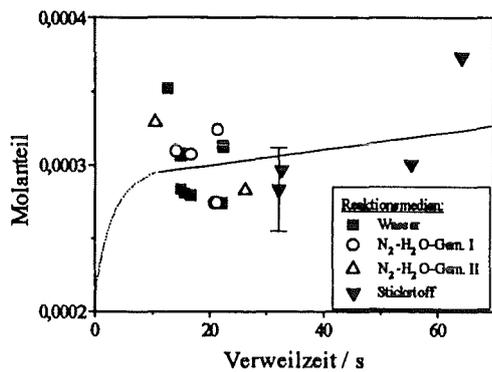
Durch Abspaltung eines Propylradikals aus einem iso-Butylbenzol kann ein Benzylradikal entstehen (ER 62, Abb. 35), was durch Wasserstoffabstraktion zu Toluol reagiert (ER 63, Abb. 35). Das ebenfalls gebildete Propylradikal kann analog zum Propan weiterreagieren (ER 21, Abb. 25) oder unter Wasserstoffabspaltung (ER 20, Abb. 25) Propen zu bilden. Möglicherweise ist dieser Reaktionspfad die Ursache für das relativ hohe Propen zu Propan-Verhältnis, das deutlich höher ist als das analoge Ethen / Ethan-Verhältnis. Ethen bzw. Ethan werden ausschließlich über andere Reaktionspfade gebildet. Die Toluol-Bildung kann außerdem über eine radikalische Substitution der tert.-Butylgruppe (ER 60, Abb. 35) oder über Methylgruppenabstraktion durch eine Phenylgruppe (ER 61, Abb. 35) erfolgen. Bei der Substitution (ER 60) wird ein Radikal, das stabiler als das angreifende Methylradikal ist, gebildet. Dieses neu gebildete tert.-Butylradikal kann in üblicher Weise weiterreagieren. Die in Abbildung 35 vorgestellte Methylgruppen-Abstraktion (ER 61, analog [74]) zur Bildung von Toluol ist sterisch gehindert wird aber ebenfalls bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse stattfinden. Wie die Modellierung zeigt, wird Toluol hauptsächlich aus dem Benzyl-Radikal gebildet.

In der Produktmischung (Abb. 19) wurden zwei Verbindungen mit einer aus vier Kohlenstoffatomen bestehenden, ungesättigten Seitenkette massenspektroskopisch detektiert. Ein Spektrenvergleich läßt vermuten, daß es sich dabei um "1-Phenyl-2-methyl-2-propen" und "2-Phenyl-2-buten" handelt. Es können jedoch auch Isomere dieser

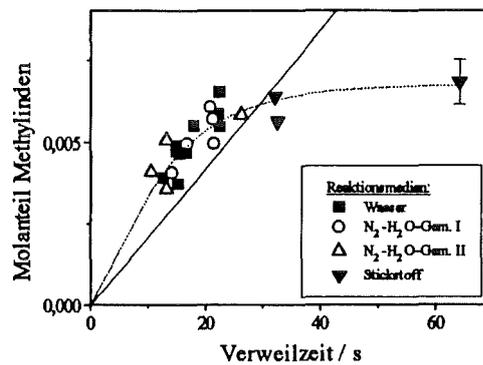
Verbindungen sein. Bildungsreaktionen für diese Verbindungen sind in Abbildung 24 enthalten. Von den vier Isomeren sollte das 1-Phenyl-2-methyl-1-propen überwiegen. Die Gründe hierfür sind zum einen, daß die Phenyl-Wanderung gegenüber der Methyl-Wanderung begünstigt ist; damit ist die Bildung der 1-Phenyl-2-methylpropene gegenüber der Bildung des 2-Phenyl-2-buten wahrscheinlicher. Zum anderen wird von den zwei 1-Phenyl-2-methylpropenen das 1-Phenyl-2-methyl-1-propen auf Grund seiner konjugierten Doppelbindung bevorzugt gebildet.

In Abbildung 36 sind die Molanteile von a) "1-Phenyl-2-methyl-2-propen", b) Methylinden c) und "2-Phenyl-2-buten" in Abhängigkeit von der Verweilzeit aufgetragen. Die beiden Isomere der Abbildung 36 a und c verhalten sich völlig verschieden. Die Verweilzeitabhängigkeit des "1-Phenyl-2-methyl-1-propen" deutet darauf hin, daß es sich um ein Zwischenprodukt handelt. Eine Reaktionspfad zur Bildung des 1-Phenyl-2-methyl-2-propens ist in Abbildung 37 (ER 64-66) dargestellt. Eine andere Bildungsreaktion des Methylindens könnte eine Ringschlußreaktion des 1-Phenyl-2-methylpropyl-Radikal sein (ER 67-68, Abb. 37; [81]).

a) 1-Phenyl-2-methyl-2-propen



b) Methylinden



c) 2-Phenyl-2-buten

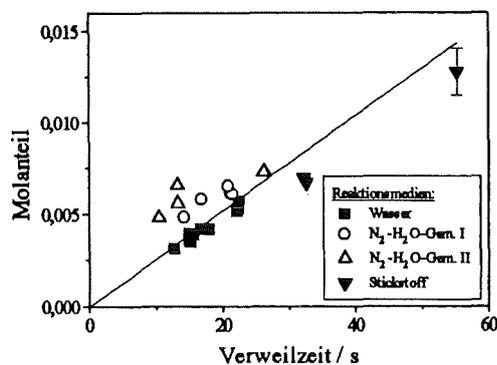
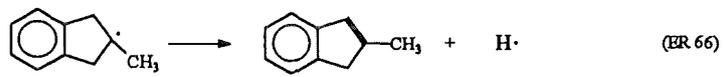
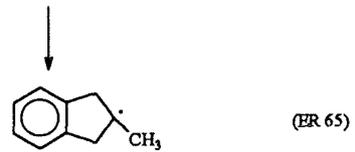
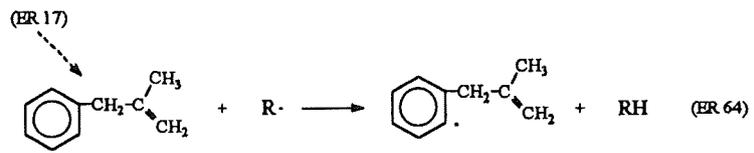


Abb. 36: Die Bildung des 1-Phenyl-2-methyl-3-propens (a), des Methylindens (b) und des 2-Phenyl-2-butens (c). Die Verweilzeit ist in Sekunden angegeben. (In Gemisch I beträgt der Molanteil des Stickstoffs 0,03 und der des Wassers 0,97 und in Gemisch II ist der Molanteil des Stickstoffs 0,35 und der des Wassers 0,64. Jeweils bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung)

Cyclisierung:



Methylinden

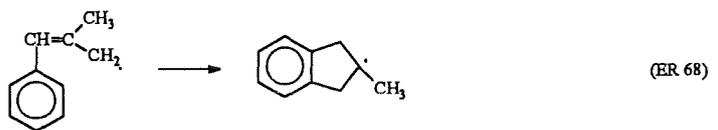
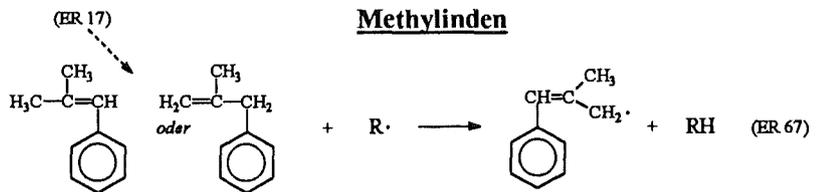


Abb. 37: Elementarreaktionen zur Bildung eines Methylindens.

### 7.3.4 Ist überkritisches Wasser nur ein Lösungsmittel ?

Überkritisches Wasser ist bei den in der vorliegenden Arbeit betrachteten Bedingungen von 505°C-535°C und 25 MPa ein "quasi-organisches" Lösungsmittel bezüglich seiner Dielektrizitätszahl  $\epsilon$ , die 1,4 bis 1,5 beträgt [82]. (Zum Vergleich: Die Dielektrizitätszahl von n-Hexan beträgt unter Normbedingungen 1,9 [75].) Diese geringe Dielektrizitätszahl ist eine Folge der relativ geringen Molarität des überkritischen Wassers von 4,5-4,9 mol/l unter diesen Bedingungen [67]. Bei den Versuchen mit Wasserdampf bei niedrigeren Drücken von 5 oder 10 MPa waren die Dielektrizitätszahlen mit 1,0 bzw. 1,1 [82] noch kleiner. Analog ist die Eigendissoziation des überkritischen Wassers aufgrund der geringeren Dichten bei den vorgestellten Versuchsbedingungen wesentlich kleiner: Im Temperaturbereich 505°C-535°C bei einem Druck von 25 MPa beträgt der negative dekadische Logarithmus des Ionenproduktes (ausgedrückt über die Molalitäten) 22,4 bis 22,8 [83]. Reaktionen, die die Anwesenheit von Protonen oder OH<sup>-</sup>-Ionen erfordern, werden demnach unter den beschriebenen Bedingungen unterdrückt werden. Zusätzlich erschwert die geringe Dielektrizitätszahl die Stabilisierung von Ionen und benachteiligt damit Ionenreaktion.

Die Polarität des Wassermoleküls bleibt auch im überkritischen Wasser erhalten. Die Struktur der einzelnen Moleküle verändert sich durch den erhöhten Druck und die erhöhte Temperatur nicht. Aufgrund der relativ hohen Temperaturen verlaufen daher Hydrolysen von polaren Verbindungen in überkritischem Wasser relativ schnell (siehe Abschnitt 4.2)

Diese Eigenschaften sowie der unpolare Charakter des tert.-Butylbenzols machen einen radikalischen Reaktionsmechanismus für den Abbau dieser Substanz in überkritischem Wasser unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sehr wahrscheinlich.

Bei den in dieser Arbeit diskutierten Versuchsreihen sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchsreihen in überkritischem Wasser, Wasser-Stickstoff-Gemischen und Stickstoff gefunden worden. Die Polarität des Wassermoleküls ist für die Reaktion mit dem unpolaren tert.-Butylbenzol nicht von Bedeutung. Wasser kann aber im Gegensatz zu Stickstoff an Radikal-Molekül-Reaktionen teilnehmen: Reagiert ein beliebiges Radikal mit Wasser so wird ein OH-Radikal erzeugt. Dieses OH-Radikal kann mit einem Kohlenwasserstoffmolekül reagieren, indem es ein Wasserstoffatom abstrahiert und damit ein neues Radikal erzeugt (siehe Abbildung 38).



Abb. 38: Reaktion eines Radikals mit Wasser und Weiterreaktion des gebildeten OH-Radikals.

Die Wasserstoffabstraktion (ER 67) hat aufgrund der Bildung des hochenergetischen OH-Radikals eine höhere Aktivierungsenergie als die Wasserstoffabspaltung von einem Kohlenwasserstoff erfordert. In der Literatur [84] werden für die Reaktion eines Radikals mit Wasser (ER 67) etwa um den Faktor 100 kleinere Geschwindigkeitskoeffizienten angegeben, als für die Reaktion eines Radikals mit tert.-Butylbenzol (ER 3, Abb. 23). Die zugehörigen Messungen sind allerdings bei niedrigen Drücken durchgeführt worden. Da aber die Konzentration des tert.-Butylbenzols um mehr als zwei Größenordnungen kleiner ist als die Wasserkonzentration, müßte die Reaktion eines Radikals mit Wasser und mit tert.-Butylbenzol etwa gleich häufig sein. Voraussetzung ist, daß die Literaturwerte für die hier diskutierten Reaktionen anwendbar sind.

Das in Elementarreaktion 67 gebildete OH-Radikal ist wesentlich energiereicher als ein Kohlenwasserstoffradikal und reagiert deshalb in Elementarreaktion 68 unselektiv ab. Diese geringere Selektivität würde sich, falls Elementarreaktionen des Typs (ER 67) und (ER 68) einen genügend hohen Anteil an der Gesamtreaktion hätten, in der Produktverteilung auswirken. Bei den dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimenten war beim Wechsel des Reaktionsmediums von Wasser auf Stickstoff jedoch kein signifikanter Unterschied in der Produktverteilung feststellbar.

Um die Beteiligung des Wassers an der Pyrolyse des tert.-Butylbenzols näher zu untersuchen, wurde ein Versuch bei 535°C und 25 MPa in D<sub>2</sub>O durchgeführt. Nach der Reaktion hatten die Produkte mit Ausnahme der Phenylbutene einen Deuteriumanteil von 10-20 % (siehe die Meßergebnisse im Anhang 10.5). Die Phenylbutene haben einen Deuteriumanteil von über 30 %, der wahrscheinlich die Folge eines HD-Austausches des Produktes und keine Folge der Produktbildung ist. Offenbar reagieren, je nach ihrer Reaktivität, 10 - 20 % aller Radikale mit Wasser. Das OH-Radikal führt dann die Kettenreaktion fort. Die Bildung der Produkte wird durch die Wasserbeteiligung nicht signifikant beeinflusst. Bei noch kleineren tert.-Butylbenzol-Konzentratio-

nen sollten sich allerdings Unterschiede zwischen der Pyrolyse in Wasser und in Stickstoff ergeben, da der Anteil der Reaktion mit Wasser in diesem Fall größer wäre.

Im Gegensatz zur tert.-Butylbenzol-Pyrolyse wurde von HIRTH [53,49] bei der Untersuchung der Hydrothermolyse von Methan und Ethan nicht nur Pyrolyse- sondern auch Hydro-Oxidationsprodukte (Kohlendioxid) gefunden. Im Übrigen zeigten sich bei der Hydrothermolyse von Ethan deutliche Unterschiede zwischen der Reaktion in Wasser und der schnelleren Reaktion in Stickstoff. Die Versuche mit Ethan und Methan sind nicht direkt mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuchen vergleichbar. Diese beiden Alkane sind sehr schwer zu hydrothermolysieren. So ergab sich bei der Umsetzung von Methan bei 600°C und 60 MPa nach einer Stunde Reaktionszeit nur ein Umsatz von 2,5% [53,49]. Die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Versuche sind bei wesentlich kürzeren Verweilzeiten (Reaktionszeiten) durchgeführt worden. Vielleicht überwiegt bei der Reaktion von tert.-Butylbenzol die Pyrolyse derart, daß bei den kurzen Verweilzeiten Hydro-Oxidationsprodukte wie Kohlendioxid nur in Spuren gebildet werden. Möglicherweise liegt die Ursache der beschriebenen Unterschiede der Methan- und der tert.-Butylbenzol-Reaktion in der Natur der beteiligten Radikale. Bei der Reaktion der Alkane wird das Wasserstoffradikal eine größere Rolle innerhalb des Kettenmechanismus spielen als bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse (vergl. Abschnitt 7.4.2). Möglicherweise wird die Reaktivität des Wasserstoffradikals durch Cluster-Bildung mit Wassermolekülen vermindert und dadurch die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit in Wasser relativ zu der in Stickstoff herabgesetzt.

## 7.4 Modellierung

Die Modellbildung der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse und Simulation des Reaktionsgeschehens wird hier als Mittel zum Verständnis des Reaktionsmechanismus benutzt. Ausgehend von einem Radikal-Kettenmechanismus wurde aus Elementarreaktionen ein Modell für kleine Umsätze zusammengefügt. Dabei wurden chemische Gleichgewichte und die Stöchiometrie berücksichtigt. Das vorliegende Modell besteht aus der minimal notwendigen Anzahl von Elementarreaktionen, um die Bildung der Hauptprodukte gut zu modellieren. Bei den Nebenprodukten bleiben noch einige Fragen zum Reaktionsmechanismus offen.

### 7.4.1 Modellbildung

Die in Abschnitt 7.3.3 vorgestellten Reaktionen bilden die Basis des in Tabelle 4 dargestellten kinetischen Modells der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Dabei sind die Elementarreaktionen des Modells nach den Reaktionstypen geordnet\*. Da keine Unterschiede zwischen der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in Wasser und in Stickstoff gefunden wurden, wurden Elementarreaktionen mit Wasser als Reaktanden bei der Modellbildung nicht berücksichtigt. Der Anteil von 10-20% monodeuterierter Produkte bei der Reaktion in schwerem Wasser, deutet allerdings auf Radikal-Wasser-Reaktionen hin, die sich aber nicht signifikant auf die Produktbildung auswirken. Da das Modell keine Reaktion mit Wasser enthält, kann es auch nicht zum Verständnis der unterschiedlichen Deuteriumanteile verschiedener Produkte beitragen (siehe Meßergebnisse Abschnitt 10.5).

In der Tabelle 4 sind außer den Elementarreaktionen die für die Simulation (Abschnitt 7.4.2) erforderlichen kinetischen Parameter angegeben. Sie wurden, falls vorhanden, aus der Literatur entnommen. Sonst wurden sie abgeschätzt, wobei Analogiebetrachtungen oder sonstige chemische und physikalische Fakten berücksichtigt wurden. Die erste angegebene Zahl ist der präexponentielle Faktor und die zweite die Aktivierungsenergie in Joule pro Mol. (Die Einheit des präexponentellen Faktors ist von der Molekularität abhängig; entsprechend hat er die Einheit  $s^{-1}$  oder  $m^3/mol\ s$ ). Die ersten Simulationen wurden mit aus der Literatur entnommen kinetischen Parametern der jeweiligen oder ähnlichen Elementarreaktion durchgeführt. Diese Literaturdaten sind kursiv in Tabelle 4 angegeben. Die aus der Literatur entnommen oder anhand von Literaturdaten abgeschätzten

---

\* Im Gegensatz dazu waren die vorgestellten Reaktionen in Abschnitt 7.3.3 nach den gebildeten Produkten sortiert. Die Elementarreaktionen des Modells sind mit kursiv geschriebenen Zahlen benannt.

kinetischen Parameter erwiesen sich für die Simulation als ungeeignet, was nicht unerwartet war. Die Hauptursache hierfür ist, daß alle Literaturwerte bei wesentlich niedrigeren Drücken bestimmt wurden. Die Werte für die Parameter wurden gemäß des LE-CHA-TELIER-Prinzips verändert und dann manuell optimiert. Bei den Elementarreaktionen, zu denen Literaturangaben über kinetische Parameter vorhanden sind, sind in der Rubrik "Quelle" ein V (für verändert) sowie das Literaturzitat zu den kursiv dargestellten kinetischen Parameter angegeben. Alle anderen Elementarreaktionen sind in der Spalte "Quelle" mit einem A (für abgeschätzt) gekennzeichnet. Hinter einigen Elementarreaktionen sind die Bezeichnungen der Reaktionen aus Abschnitt 7.3.3 angegeben.

Einige der im Modell enthaltenen Reaktionen sind in Abschnitt 7.3.3 nicht erwähnt worden. Solche Reaktionen sind beispielsweise Elementarreaktion 21-24, die eingefügt werden mußten, um die Teilchenbilanz der chemischen Spezies zu erhalten. Einige andere Reaktionen wurden aus Analogiegründen zu den bereits vorhanden Reaktionen hinzugefügt, auch wenn die entsprechenden Produkte in Konzentrationen auftraten, die zu niedrig waren, um sie zu identifizieren. So kann z.B. bei einer Substitutionsreaktion nicht nur ein Wasserstoffatom des tert.-Butylbenzols (ER. 93, Tabelle 4) sondern auch die tert.-Butylgruppe (ER. 91, Tabelle 4) durch eine Phenylgruppe ersetzt werden. Bei den ersten Simulationen wurde festgestellt, daß das Verhältnis verschiedener Produkte zueinander vom Modell nicht richtig wiedergegeben wurde. Eine nähere Betrachtung zeigte, daß zunächst einige Reaktionswege zu diesen Produkten unberücksichtigt geblieben waren. Daraufhin wurden weitere Elementarreaktionen hinzugefügt, wodurch sich bei den Berechnungen eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ergab. Ein Beispiel dafür ist die ER 90, eine Substitution am aliphatischen C-Atom der Seitenkette des tert.-Butylbenzols. Ähnliche Reaktionen wurden bereits bei Gasphasenpyrolysen gefunden [74].

In dem vorgestellten Modell der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse sind keine Elementarreaktionen enthalten, die einen Bruch des aromatischen Ringes zur Folge haben. Das sich bei den Simulationsrechnungen ein zu niedriger Molanteil des Ethans und Ethens ergibt kann allerdings als Hinweis für einen Ringbruch gewertet werden, wie er beim Ethylbenzol gefunden wurde [29]. Allerdings ist die Aufspaltung des aromatischen Ringes beim tert.-Butylbenzol unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unwahrscheinlicher als bei den Untersuchungen des Ethylbenzol. Gründe hierfür sind zum einen der hohe Druck bei der hier diskutierten Pyrolyse, der Bindungsbrüche vermindert. Zum anderen wird der Ringbruch beim Ethylbenzol durch Wasserstoffradikale verursacht, deren Konzentration hier wesentlich kleiner ist, als bei der Pyrolyse des Ethylbenzols. Aufgrund der Probleme bei

der Probenahme, speziell der Phasenentrennung bei der Expansion, ist die Bilanzierung der Ringe und Seitenketten nicht genau genug, um festzustellen, ob die flüchtigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe auch durch Ringbruch gebildet werden. Da das Modell mit der minimalen Anzahl von Elementarreaktionen auskommen sollte, beinhaltet es keine Reaktionen, die zu einer Zerstörung des aromatischen Ringes führen, da diese nur einen kleinen oder gar keinen Einfluß auf die Reaktionskinetik haben.

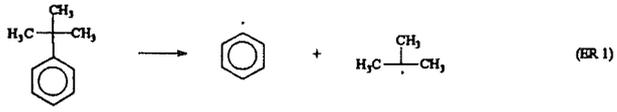
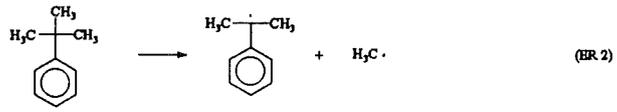
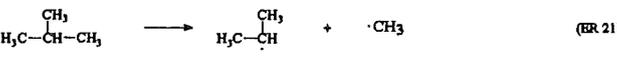
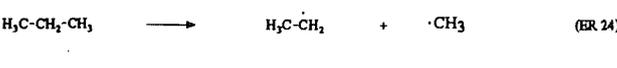
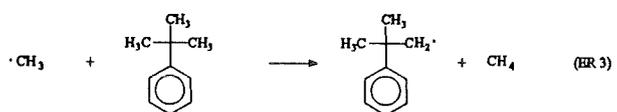
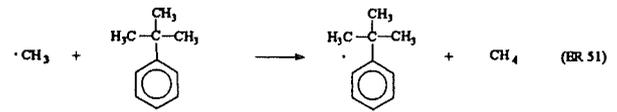
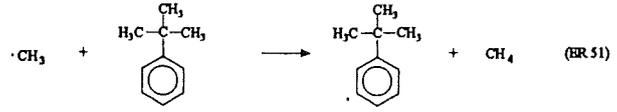
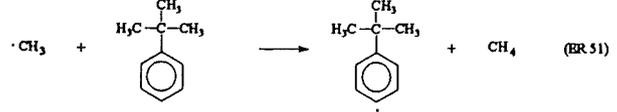
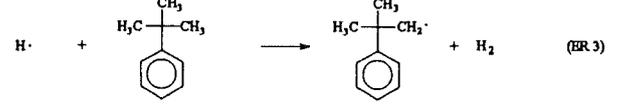
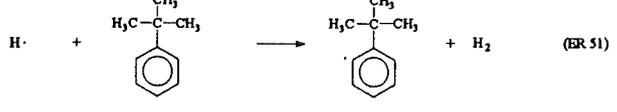
Einige Produkte werden während der Verweilzeit im Reaktor von maximal 60 Sekunden nicht nur gebildet, sondern reagieren in Folgereaktionen zu anderen Produkten weiter. Solche Folgereaktionen wurden - zusätzlich zu den in Abschnitt 7.3.3 vorgestellten Reaktionsschritten - verschiedentlich in das Modell aufgenommen. Beispiele hierfür sind die pyrolytische Spaltung von iso-Butan (ER 3) und Propan (ER 4).

Wie Simulationsrechnungen (Abschnitt 7.4.2) zeigen, beschreibt das Modell die Bildung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme des iso-Butens nicht so gut, wie die der meisten aromatischen Produkte. Die Ursache für dieses Verhalten ist das Fehlen von weiteren Reaktionen der Aliphaten (iso-Butan, Propan, Propen, Ethan, Ethen) in dem Modell. Folgereaktionen des iso-Butens wurden bei der Modellbildung berücksichtigt, da Folgeprodukte z.B. das 2,2,3-Trimethylcyclopentan identifiziert werden konnten. Bei den anderen Alkanen und Alkenen wurde auf die Berücksichtigung von Folgereaktionen weitgehend verzichtet.

Einige unbekannte kinetische Parameter wurden mit Hilfe von thermodynamischen Daten berechnet. So wurde das Verhältnis der beiden Initiierungsreaktionen ER 1 und ER 2 mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten [77] unter der Annahme gleich schneller Rückreaktionen berechnet. Bei 527°C ergibt sich aus den Gleichgewichtskonstanten unter obiger Annahme für die Elementarreaktion 2 eine etwa um den Faktor  $10^{4,9}$  höhere Geschwindigkeitskonstante.

Wie bereits erwähnt stammen die anhand der Literatur zugänglichen angegebenen kinetischen Parameter aus Reaktionen bei sehr niedrigen Drücken, und sind daher nicht unverändert für die Simulation brauchbar. Dies gilt besonders für Elementarreaktionen, bei denen sich die Teilchenzahl ändert. So mußten die Initiierungsreaktionen gegenüber den Literaturdaten um etwa einen Faktor 100 verlangsamt werden. Die Parameteroptimierung wurde zunächst für eine Temperatur von 535°C und einen Druck von 25 MPa durchgeführt. Das Modell ist jedoch auch für andere Temperaturen und Drücke verwendbar, die Übereinstimmung mit den Meßwerten verschlechtert sich allerdings.

Tabelle 4: Modell der Pyrolyse von tert.-Butylbenzol

ER Nr	Elementarreaktionen	kinetische Parameter	Quelle*
<u>Initiierungsreaktionen</u>			
1	 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \quad (\text{BR } 1)$	(3,00E13; 310000)	A
2	 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}\cdot \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}\cdot \quad (\text{BR } 2)$	(7,95E13; 290000) (7,94 E15; 289110)	V[85]
3	 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{H} + \cdot\text{CH}_3 \quad (\text{BR } 21)$	(4,00E14; 347000) (6,31 E16; 341830)	V[86]
4	 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\underset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2 + \cdot\text{CH}_3 \quad (\text{BR } 24)$	(5,00E13; 350000) (5,13 E16; 348000)	V[87]
<u>Metathese-Reaktionen</u>			
5	 $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_4 \quad (\text{BR } 3)$	(8,00E6; 48400)	A
6	 $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \quad (\text{BR } 51)$	(8,00E5; 48400)	A
7	 $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{CH}_4 \quad (\text{BR } 51)$	(8,00E5; 48400)	A
8	 $\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \quad (\text{BR } 51)$	(8,00E5; 48400)	A
9	 $\text{H}\cdot + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2 \quad (\text{BR } 3)$	(2,00E8; 39200)	A
10	 $\text{H}\cdot + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \quad (\text{BR } 51)$	(3,00E7; 39200)	A

\* Bedeutung der Abkürzungen siehe Text.

11	$\text{H}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2 \quad (\text{ER } 51)$	(3,00E7; 39200)	A
12	$\text{H}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2 \quad (\text{ER } 51)$	(3,00E7; 39200)	A
13	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 3)$	(8,00E6; 45000)	A
14	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 51)$	(8,00E5; 45000)	A
15	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 51)$	(8,00E5; 45000)	A
16	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 51)$	(1,00E5; 45000)	A
17	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 3)$	(1,00E6; 41000)	A
18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 51)$	(1,00E5; 41000)	A
19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 51)$	(1,00E5; 41000)	A
20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 51)$	(1,00E5; 41000)	A
21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 3)$	(1,00E6; 41000)	A
22	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2)\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) \quad (\text{ER } 51)$	(1,00E5; 41000)	A



35	<p>Reaction 35: A radical with a phenyl ring and a <math>\text{CH}_2</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) reacts with a radical with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon). The products are the same two radicals swapped.</p>	(1,00E4; 46000)	A
36	<p>Reaction 36: Similar to reaction 35, but the phenyl ring is oriented differently in the reactants and products.</p>	(1,00E4; 46000)	A
37	<p>Reaction 37: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A
38	<p>Reaction 38: Similar to reaction 37, but the phenyl ring is oriented differently.</p>	(1,00E5; 46000)	A
39	<p>Reaction 39: Similar to reaction 37, but the phenyl ring is oriented differently.</p>	(1,00E5; 46000)	A
40	<p>Reaction 40: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A
41	<p>Reaction 41: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A
42	<p>Reaction 42: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A
43	<p>Reaction 43: A radical with a phenyl ring and a <math>\text{CH}_2</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) reacts with a radical with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon). The products are the same two radicals swapped.</p>	(1,00E6 76000)	A
44	<p>Reaction 44: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A
45	<p>Reaction 45: Two identical radicals with a phenyl ring and a <math>\text{C}-\text{CH}_3</math> group (with a methyl group on the adjacent carbon) react to form the same two radicals.</p>	(1,00E5; 46000)	A

46	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdot\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{ER } 3)  $	(1,00E7; 46000)	A
47	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \cdot\text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{ER } 3)  $	(1,00E7; 46000)	A
48	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4 \quad (\text{ER } 27\text{a})  $	(1,41E5; 33798) (1,41 E5; 33800)	V[88]
49	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}\cdot \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2 \quad (\text{ER } 27\text{a})  $	(8,71E8; 29500) (8,71 E7; 29290)	V[89]
50	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \cdot\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 27\text{a})  $	(1,00E6; 45000)	A
51	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (\text{ER } 27\text{a})  $	(1,00E6; 45000)	A
52	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{CH}_4 \quad (\text{ER } 41)  $	(2,00E8, 78000) (1,12 E8; 73640)	V[86]
53	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}\cdot \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{H}_2 \quad (\text{ER } 41)  $	(1,00E6; 26000)	A
54	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \cdot\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \text{C}_6\text{H}_6 \quad (\text{ER } 41)  $	(1,00E6; 45000)	A
55	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\    \\ \text{CH}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (\text{ER } 41)  $	(1,00E6; 45000)	A
56	$  \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{CH}_4  $	(8,00E6; 48400)	A
57	$  \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}\cdot \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2  $	(4,00E8; 39200)	A
58	$  \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \cdot\text{C}_6\text{H}_5 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2\cdot \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{C}_6\text{H}_6  $	(1,00E6; 45000)	A

59		(1,00E6; 45000)	A
60		(8,00E6; 48400)	A
61		(4,00E8; 39200)	A
62		(1,00E6; 45000)	A
63		(1,00E6; 45000)	A

### Radikalzerfall

64	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot \quad (\text{BR } 25)$	(2,00E12; 166000) (1,29 E2; 129000)	V[90]
65	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3) \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3) + \text{H}\cdot \quad (\text{BR } 22)$	(2,00E12; 157000) (2 E11 161920)	V[91]
66	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot \quad (\text{BR } 29)$	(1,00E13; 151877) (1,29 E10; 152152)	V[94]
67	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 + \text{CH}_3\cdot \quad (\text{BR } 30)$	(7,00E11; 109998) (2,3 E11; 137000)	V[93]
68	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot \quad (\text{BR } 28)$	(8,32E12; 157000) (4,68 E11; 164850)	V[92]
69	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\cdot$	(1,00E15; 193000) (1 E13; 193000)	V[93]
70	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	(7,19E18; 285000)	A
71		(3,00E13; 162000)	A
72		(1,00E15; 193000)	A

73	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2$	(BR 5)	(8,32E12; 157000)	A
74	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}$	(BR 16)	(1,00E13; 162000)	A
75	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{H}$		(1,00; 162000)	A
76	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3$		(1,00E13; 112000)	A
77	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)=\text{CH} + \text{H}$	(BR 19)	(1,00E12; 140000)	A
78	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 + \text{H}$	(BR 19)	(1,00E12; 140000)	A
79	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$		(2,00E11; 130000)	A

### Radikal-Isomerisierung

80	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	(BR 15)	(1,00E8, 130000)	A
81	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$	(BR 16)	(8,00E11; 130000)	A

### Radikal-Additions-Reaktionen

82	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 + \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}-\overset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}_6\text{H}_5}$	(BR 54)	(1,00E7; 66000)	A
83	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 + \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{H}_3\text{C}}{\text{C}}}-\overset{\text{C}(\text{CH}_3)_2}{\text{C}_6\text{H}_5}$	(BR 54)	(1,00E7; 66000)	A

84	<p style="text-align: right;">(ER 54)</p>	(1,00E7; 66000)	A
85	<p style="text-align: right;">(ER 56)</p>	(1,00E8 ;76000)	A
86		(1,00E8;75000)	A
87	<p style="text-align: right;">(ER 42)</p>	(1,00E8;76000)	A

### Radikal-Substitutions-Reaktion

88	<p style="text-align: right;">(ER 67)</p>	(1,00E6; 90000)	A
89	<p style="text-align: right;">(ER 60)</p>	(1,00E7; 60000)	A
90		(5,00E5 ; 90000)	A
91		(1,00E7; 60000)	A
92	<p style="text-align: right;">(ER 61)</p>	(1,00E5; 90000)	A
93		(5,00E5 ;90000)	A
94	<p style="text-align: right;">(ER 49)</p>	(1,00E5 ;90000)	A



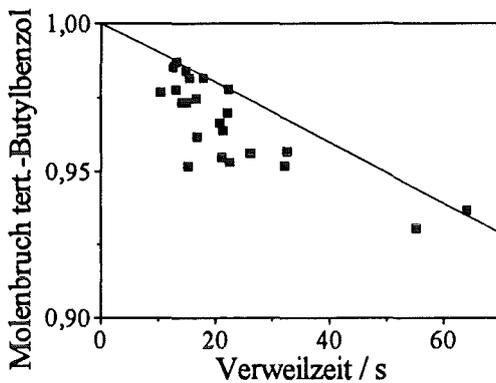
107	$\cdot\text{CH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{CH}_4$	(2,83E9; 0)	A
108	$\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(1,00E8; 0)	A
109	$\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	(1,20E8; 0)	A
110	$\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-CH}_2\text{-CH}_3$	(7,00E7; 0) (7E6; 0)	V[93]
111	$2 \text{ H}\cdot \longrightarrow \text{H}_2$	(3,20E9; 0) (7,64E5; 0)	V[93]
112	$\text{H}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	(2,20E8; 0) (2,2E7; 0)	V[96]
113	$\text{H}\cdot + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	(2,10E9; 0) (2,08E8; 360)	V[97]
114	$\text{H}\cdot + \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-CH}_3$	(4,80E8; 0) (3,61E7; 0)	V[98]
115	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$	(1,00E8; 0)	A
116	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	(1,00E8; 0)	A
117	$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (BR 46)	(2,45E7; 0)	A
118	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$ (BR 47)	(1,00E8; 0)	A
119	$\text{H}_3\text{C-C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_3\text{C-C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{C-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2$	(1,00E8; 0)	A
120	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot + \text{H}_3\text{C-C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	(1,00E8; 0)	A
121	$2 \text{ H}_3\text{C-C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$ (BR 45)	(1,00E8; 0)	A

## 7.4.2 Simulationsrechnung

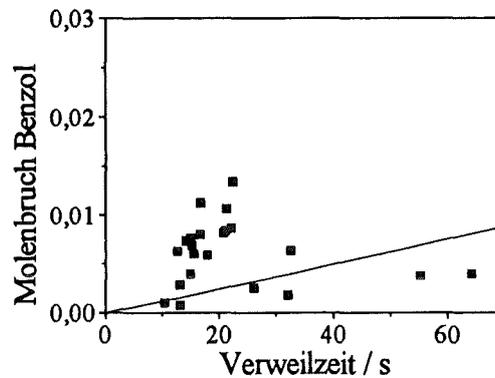
Schon während der Entwicklung des Modells wurden die ersten Simulationen durchgeführt, und in einer ersten Phase die Reaktionsparameter - wie bereits erwähnt - verändert und optimiert. Diese Parameteroptimierung bezog sich ausschließlich auf die präexponentiellen Faktoren, die Aktivierungsenergien wurden nicht verändert. Ein Vergleich der Ergebnisse der Simulationsrechnung mit den realen Meßwerten wird in den Abbildungen 39 bis 41 gegeben. In diesen Abbildungen wird die Bildung der identifizierten Produkte (ausgedrückt in Molanteilen) und die Abreaktion des tert.-Butylbenzols als Funktion der Verweilzeit dargestellt. Diese Berechnungen basieren auf den in Tabelle 4 aufgeführten Elementarreaktionen und kinetischen Parametern.

Die kinetischen Parameter der einzelnen Elementarreaktionen eines Modells wirken sich bei der Simulationsrechnung verschieden stark auf die chemischen Spezies aus. Quantitative Aussagen darüber, wie sensitiv eine bestimmte Elementarreaktion bezüglich der Bildung einer bestimmten Spezies ist, wurden mit Hilfe der sogenannten Sensitivitätsanalyse [99] bestimmt, und in Matrixschreibweise dargestellt (siehe Anhang 10.5). Wie die Sensitivitätsmatrix zeigt, wird der Gesamtumsatz (Abb. 39a) hauptsächlich durch die Initiierungsreaktion 2 sowie durch drei Reaktionen des Benzylradikals beeinflusst. Diese drei Reaktionen sind die Reaktion des Benzylradikals mit dem Edukt (ER. 43), eine Bildungsreaktion des Benzylradikals durch Radikal-Zerfall (ER 79) und die Benzyl-Rekombination zum Bibenzyl (ER 117). Diese Elementarreaktionen haben Einfluß auf die Bildung vieler Produkte, auch wenn keine dieser Elementarreaktionen Bestandteil des Reaktionsweges zu diesen Produkten ist. Sie wirken im wesentlichen auf die Konzentration der zur Kettenreaktion verfügbaren Radikale, und damit nicht nur auf den Gesamtumsatz sondern auch auf die Bildung einer Anzahl von Produkten. Diese gegenseitigen Beeinflussungen verschiedener Elementarreaktionen, die häufig schwierig zu erkennen ist, erschwert die Parameteroptimierung des Modells erheblich.

a) tert.-Butylbenzol



b) Benzol



c) Toluol

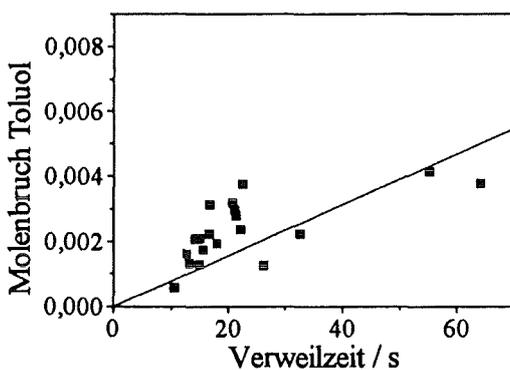


Abb. 39: Vergleich der gemessenen (schwarze Kästchen) und berechneten Molenbrüche von tert.-Butylbenzol (a), Benzol (b) und Toluol (c) bei 535 °C und 25 MPa.

Wie die Abbildungen 39 b) und 39 c) zeigen, ist bei der Bildung von Toluol und Benzol die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Molanteilen akzeptabel. Sensitivitätsanalysen zeigen, daß der berechnete Benzol-Molanteil wiederum stark von der zweiten Initialisierungsreaktion (ER 2) sowie diversen Benzyl-Reaktionen beeinflusst wird (vergl. Anhang 10.5). Außerdem ist der Zerfall des 2-Methyl-2-phenylpropyl-Radikals ER 73 von gewisser Bedeutung. Die Toluol-Bildung ist naturgemäß sehr stark mit den Reaktionen des Benzylradikals verknüpft besonders mit der ER 43, der Reaktion des Benzylradikals mit dem Edukt.

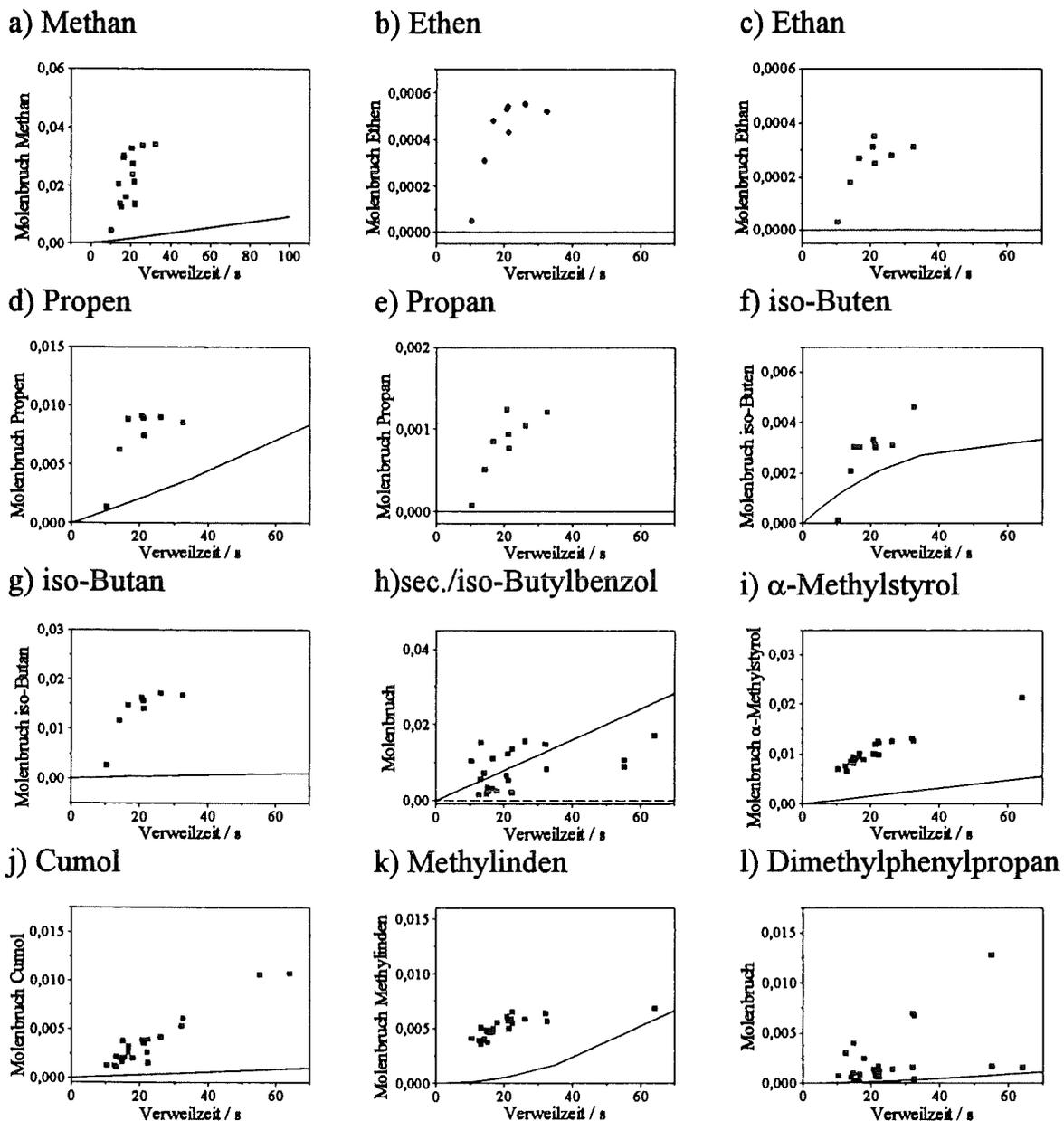


Abb. 40: Vergleich der Ergebnisse der Simulation mit den in Tabelle 4 angegebenen Parametern mit den Meßdaten. (Beides bei 535°C und 25 MPa.) Dargestellt ist die Verweilzeitabhängigkeit der Produkte Methan (a), Ethen (b), Ethan (c), Propen (d), Propan (e), iso-Buten (f), iso-Butan (g), sec./iso-Butylbenzol (h, siehe unten),  $\alpha$ -Methylstyrol (i), Cumol (j), Methylinden (k) und 2,2-Dimethylphenylpropan (l). Die Meßwerte sind als schwarze Punkte und die berechnete Verweilzeitabhängigkeit als durchgezogene Linie dargestellt. In h) ist der berechnete Anteil des sec.-Butylbenzols mit einer gestrichelten und der berechnete Anteil des iso-Butylbenzols mit einer durchgezogenen Linie eingetragen worden.

Die Bildung der flüchtigen Alkane und Alkene mit Ausnahme des iso-Butens wird durch das vorliegende Modell nicht ausreichend beschrieben, im Gegensatz zu den Produkten der Abbildung 39 a)-c). Die Ursache hierfür ist sicherlich, daß weitere Reaktionspfade zur Bildung von Alkanen und Alkenen bestehen. Es fehlen vor allem zusätzliche Bildungsreaktionen für Ethan, Ethen, Propan und iso-Butan. Im Modell sind

sowohl Bildungs- als auch Folgereaktionen für iso-Buten enthalten, was zu einer guten Übereinstimmung von gemessen und berechneten Werten im ganzen betrachteten Verweilzeitbereich führt (Abb. 40i)).

Wie im Abschnitt 7.3.3 berichtet, lassen sich bei chromatographischen Analysen sec.- und iso-Butylbenzol nicht unterscheiden. Die Simulation der Reaktion ergibt die Verweilzeitabhängigkeit der Molenbrüche beider Spezies. In Abbildung 40 h) sind deshalb zwei Kurven und nur eine Sorte Meßpunkte eingetragen: Die gestrichelte Kurve ist die berechnete Verweilzeitabhängigkeit des sec.-Butylbenzols und die durchgezogene Linie die des iso-Butylbenzols. Der Unterschied der berechneten Molanteile illustriert die Bevorzugung der Phenyl- gegenüber der Methylgruppenwanderung.

Wie Abbildung 40 i) zeigt, sind die berechneten Molanteile des  $\alpha$ -Methylstyrols erheblich niedriger als die gemessenen Werte. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich eine zu geringe Bildungsgeschwindigkeit des  $\alpha$ -Methylstyrols innerhalb des Modells und nicht das Fehlen zusätzlicher Elementarreaktionen.

Die Cumol-Bildung wird durch das Modell sehr schlecht wiedergegeben (siehe Abb. 40 j). Der berechnete Cumol-Anteil ist sehr stark von der zweiten Initiierungsreaktion (ER 2) beeinflusst, bei der das 2-Phenyl-2-propyl-Radiakal gebildet wird, das zum Cumol weiterreagiert. Die Bildung des Cumols über andere Elementarreaktionen (ER 86,98,90,92) ist vergleichsweise gering. Da das Modell zu einem zu niedrigen Molanteil des Cumol führt, ist möglicherweise ER 2 zu langsam, ein Bildungspfad wurde nicht berücksichtigt oder die nicht über die Initiierung laufende Cumolbildungsreaktionen werden durch das Modell nicht richtig wiedergegeben. Eine Entscheidung, wodurch die durch das Modell vorrausgesagten Cumol-Molanteile zu gering ausfallen, konnte nicht gefällt werden.

Beim Methylinen (Abb. 40 k) zeigt sich eine ähnlich große Diskrepanz zwischen Meßwerten und Modellrechnung wie beim  $\alpha$ -Methylstyrol. Außerdem zeigt die gemessene Methylinen-Bildung einen konkaven und der berechnete einen konvexen Verlauf. Die experimentell bestimmte Zeitabhängigkeit der Methylinen-Bildung kann entweder durch das Zusammenspiel mindestens einer Bildungs- und einer Folgereaktion oder mit Hilfe eines zusätzlichen Bildungspfades beschrieben werden. In beiden Fällen wäre eine Erweiterung des Modells notwendig.

Die experimentellen Molanteile des Dimethylphenylpropans streuen stark, daher ist es schwierig, einen Vergleich zwischen den Ergebnissen der Modellrechnungen vorzunehmen (Abb. 40 l)). Die Berechnung ergibt aber offenbar zu geringe Werte.

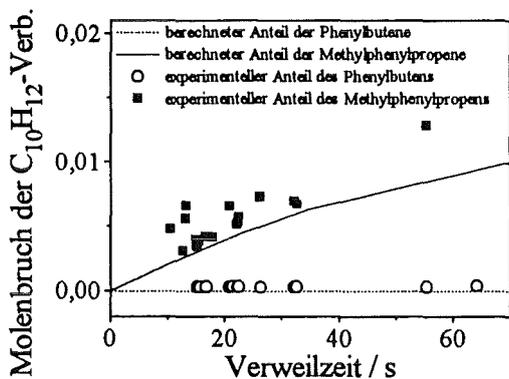
Wie in Abbildung 24 Abschnitt 7.3.3 gezeigt wurde, können durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms vom 2-Phenyl-2-butyl- und 1-Phenyl-2-methyl-2-propyl-Radikal vier verschiedene Isomere der Summenformel  $C_{10}H_{12}$  mit einer ungesättigten, aus vier Kohlenstoffatomen bestehenden Seitenkette am aromatischen Ring entstehen. Zwei dieser Isomere sind Phenylbutene und die anderen beiden Methylphenylpropene. Abbildung 41a) zeigt nun die Meßwerte der aufgrund der Massenspektren als Phenylbutene und Methylphenylpropene identifizierten Substanzen sowie die berechneten zeitlichen Verläufe. Betrachtet wurde jeweils die Summe beider Isomere einer Kohlenstoffgerüststruktur, wie sie in ER 74 und 75 bzw. ER 77 und 78 des Modells gebildet werden.

Die Abbildung 41 b) zeigt die gemessene und die berechnete Summe der Anteile aller Di-tert.-Butylbenzole als Funktion der Verweilzeit. Es ist deutlich zu erkennen, das diesbezüglich eine Verbesserung der kinetischen Parameter des Modells nötig ist.

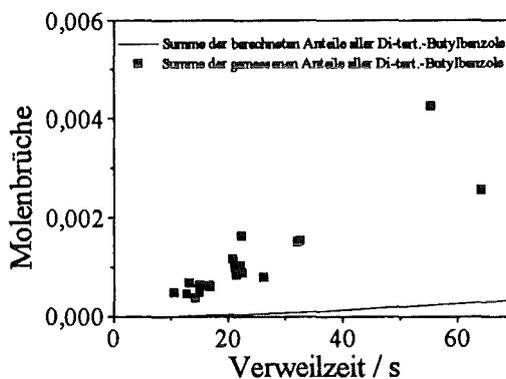
Die Verweilzeitabhängigkeit des Bibenzyls ist recht gut mit dem vorliegenden Modell simulierbar (siehe Abb. 41 c)).

Abbildung 41d) zeigt eine gute Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Summe der Anteile aller tert.-Butylbiphenyle als Funktion der Verweilzeit. Dieses Produkt zeigt, daß eine umfassende Beschreibung der Reaktion nur bei Berücksichtigung von Substitutionsreaktionen (vergl. Tabelle 4, Abschnitt 7.4.1 und Abb. 32 Abschnitt 7.3.3) möglich ist.

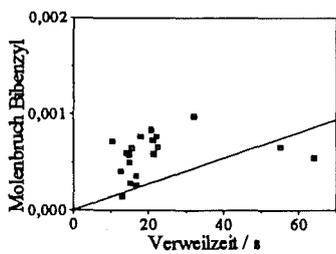
a) Anteile der  $C_{10}H_{12}$ -Verbindungen



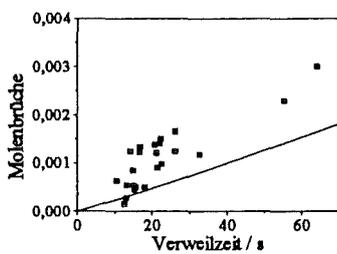
b) Anteil der Summe aller Di-tert.-Butylbenzole



c) Bibenzyl



d) tert.-Butylbiphenyle (Summe aller Isomere)



e) 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan

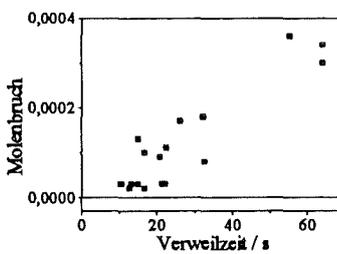
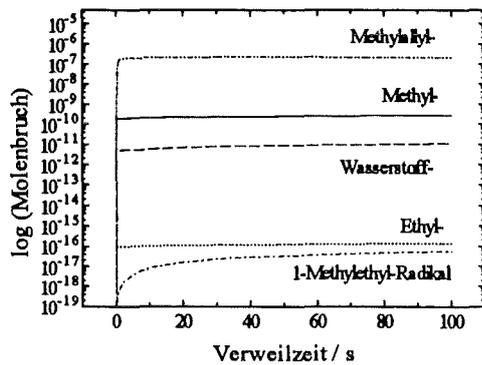


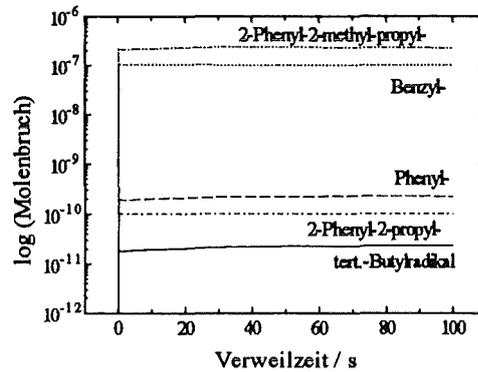
Abb. 41: Vergleich der durch die Simulation erhaltenen mit den gemessenen Verweilzeitabhängigkeiten. (Beides bei  $535^{\circ}C$  und  $25\text{ MPa}$ .) Dargestellt sind die Anteile der  $C_{10}H_{12}$ -Verbindungen, der Summe aller Di-tert.-Butylbenzole, des Bibenzyls, der Summe aller tert.-Butylbiphenyle und des 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutans.

Die Bildung von 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan wird durch das vorliegende Modell nicht beschrieben (siehe Abb. 41 e)). Die 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan-Bildung ist eng mit der Cumol-Bildung verknüpft, da beide Verbindungen aus ein und dem selben Radikal, dem 2-Phenyl-2-propyl-Radikal gebildet werden. Die Ursachen für die unzureichende Modellierung der Cumol-Bildung wurden bereits diskutiert; Das Versagen des Modells bei der Bildung von 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan hat die selben Gründe.

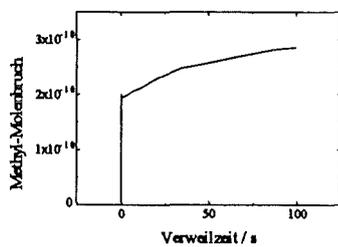
a)



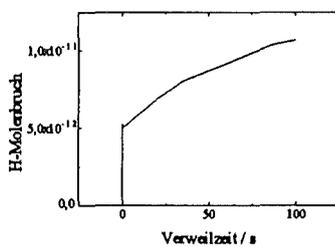
b)



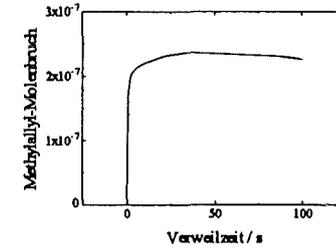
c) Methyl-Radikal



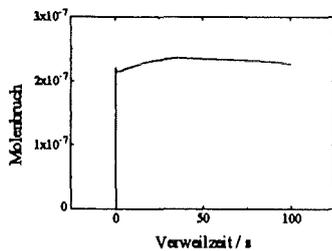
d) Wasserstoff-Radikal



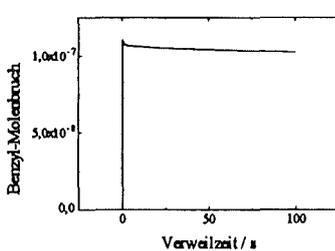
e) Methylallyl-Radikal



f) 2-Phenyl-2,2-dimethyl-ethyl-Radikal



g) Benzyl-Radikal



e) Phenyl-Radikal

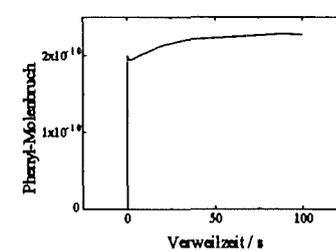


Abb. 42: Berechneter Molanteil verschiedener Radikale als Funktion der Verweilzeit. In Bild a) und b) ist der Logarithmus des Anteils verschiedener Radikale als Funktion der Verweilzeit dargestellt. In c)-e) wird die Einstellung der Quasistationarität am Beispiel des Methyl-, des Wasserstoff-, des Methylallyl-, des 2-Phenyl-2,2-dimethylethyl-, des Benzyl- und des Phenyl-Radikals illustriert.

Abbildung 42 zeigt die Molanteile der wichtigsten Radikale als Funktion der Verweilzeit, wie sie sich durch Simulation mit dem vorliegenden Modell berechnen lassen. Erwartungsgemäß kommen die relativ stabilen Radikale wie das Methylallyl- und das Benzyl-Radikal zu einem deutlichen höheren Anteil vor, als die weniger stabilen z.B. das Ethyl-Radikal (Abb. 42 a) und b)). Das 2-Phenyl-2-methyl-propyl-Radikal, das wichtigste Radikal der Kettenreaktion (siehe Abb. 21, Abschnitt 7.3.1) erreicht eine relativ hohe Konzentration. Wie die Abbildungen 42 c)-e) zeigen, ist der berechnete Anteil der Radikale mit Ausnahme des Wasserstoff- und Methylradikals zeitlich annähernd konstant.

Die Simulationsrechnungen der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse liefern auch Angaben über die Häufigkeit, mit der eine bestimmte Elementarreaktion abläuft. Durch Aufsummation der Molzahlen der beteiligten Spezies, die in einer bestimmten Elementarreaktion abreagieren, ergeben sich sogenannte "Reaktionsflüsse". Diese Flüsse sind vom Gesamtumsatz, der Reaktionstemperatur und vom Druck abhängig. Abbildung 43 zeigt als Beispiel die Summe der Mole bis zu einer Reaktionszeit von 100 Sekunden bei 540°C und 25 MPa.

## " Reaktionsflüsse "

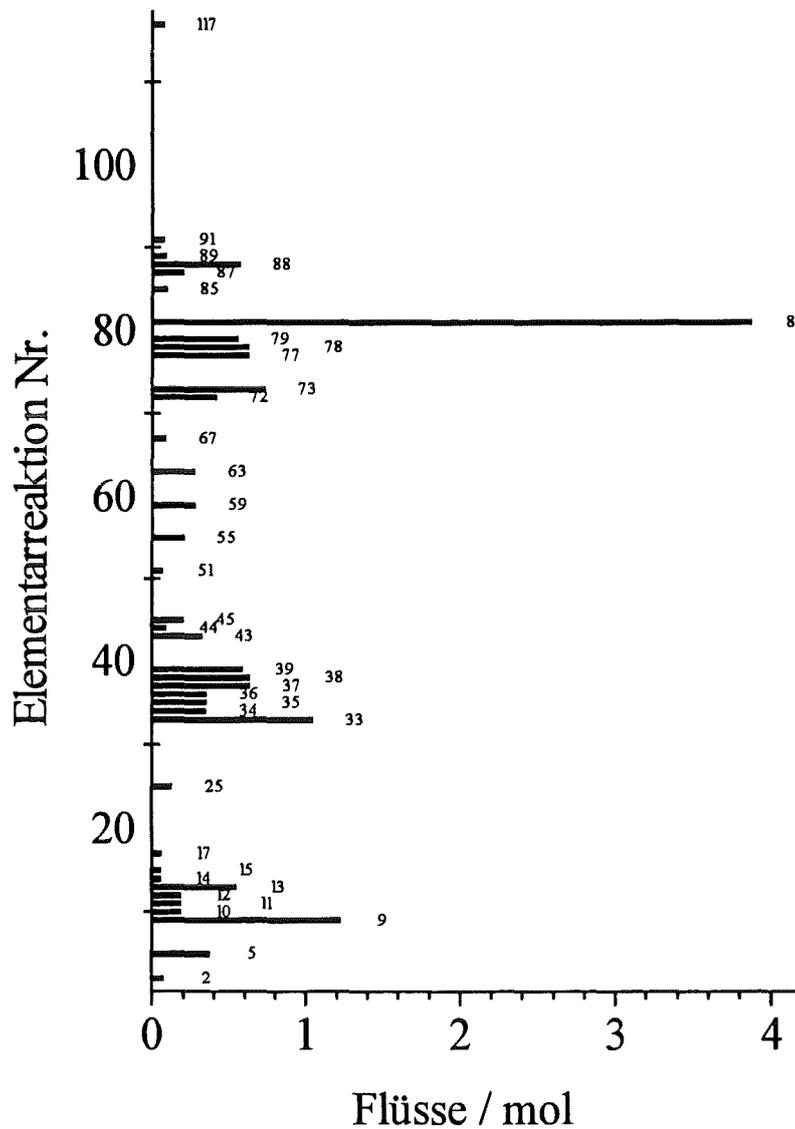


Abb. 43: Diese Abbildung zeigt die Reaktionsflüsse, die mit Hilfe der Simulationsrechnungen aus dem Modell ermittelt wurden. Angegeben ist die Summe der Mole, die nach 100 Sekunden "Reaktionszeit" eine bestimmte Elementarreaktion absolviert haben. Die im Diagramm angegebenen Zahlen sind die Elementarreaktions-Nummern aus Tabelle 4 Abschnitt 7.4.1. (Bei 540 °C und 25 MPa).

Die Initiierungsreaktion ER 2, die Abspaltung einer Methylgruppe aus tert.-Butylbenzol, ist die wichtigste Startreaktion. Am Beginn der Reaktion ist die Initiierungsreaktion 2 wichtiger als nach der Startphase. Nach 100 Sekunden (siehe Abbildung 43) ist die Anzahl der Mole tert.-Butylbenzol, die die Initiierung durchlaufen haben klein im Vergleich zu den Flüssen der Elementarreaktionen, bei denen tert.-Butylbenzol durch Reaktion mit Radikalen verbraucht wird. Dieses Ergebnis ist typisch für die Bedeutung der Initiierung in Kettenreaktionen. Die Phenylgruppen-Wanderung (ER 81) ist, aufgrund ihrer geringen Aktivierungsenergie von etwa 40 kJ/mol [71] die am häufigsten ablaufende Elementarreaktion innerhalb der Simulation. Die wichtigste Radikal-Rekombination ist die Bildung von Bibenzyl ER 117. Alle anderen Kettenabbruch-Reaktionen sind von geringer Bedeutung für die Kinetik der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, daß diese aus dem Modell gestrichen werden könnten.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das Modell die Bildung der Hauptprodukte recht gut beschreibt (Abb. 39). Bei einigen Nebenprodukten ist noch eine Verbesserung des Modells notwendig um eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen zu erreichen (Abb. 40 / 41).

### 7.4.3 Ausblick

Bei der Diskussion des Modells sind einige Fragen zur Bildung von Nebenprodukten offen geblieben, die bei einer Weiterentwicklung berücksichtigt werden sollten. Als Beispiel sei die durch das Modell schlecht beschriebene Bildung der flüchtigen Alkane und Alkene genannt.

Um Modelle für Hochdruckreaktionen zu entwickeln, werden die kinetischen Parameter von Elementarreaktionen benötigt. Die meisten aus der Literatur zugänglichen kinetischen Parameter, also i.R. AHRRENIUS-Faktoren und Aktivierungsenergien, sind bei niedrigen Drücken bestimmt worden. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, sind diese Literaturwerte für Reaktionen bei hohen Drücken wenig geeignet. Die Messung der Druckabhängigkeit von Elementarreaktionen wäre bei der Modellentwicklung von Hochdruckreaktionen daher hilfreich.

Die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse ist als radikalischer Reaktionsmechanismus gut beschreibbar. Da schon eine Reihe von Reaktionen von polaren Verbindungen in überkritischem Wasser untersucht worden sind (siehe Abschnitt 4.7) wäre es wünschenswert, auch für diese Reaktionen Modelle zu entwickeln. Wahrscheinlich würden diese Modelle zu einem besserem Verständnis des Mechanismus, speziell der Auswirkungen von radikalischen und ionischen Teilreaktionen, führen. Erschwert wird diese Modellentwicklung durch die Änderungen der Löseeigenschaften des überkritischen Wassers bei Dichte-Veränderungen, d.h. bei Variation des Druckes und der Temperatur. In Hinblick auf die Beschreibung von ionischen Reaktionen mit Hilfe von Modellen ist es sinnvoll, eine Möglichkeit zu entwickeln, die Variabilität der Löseeigenschaften von überkritischem Wasser in ein solches Modell zu integrieren.

Aufbauend auf den vorliegenden Untersuchungen könnte die Oxidation von tert.-Butylbenzol untersucht werden. Basierend auf dem Modell zur tert.-Butylbenzol-Pyrolyse und auf den bereits existierenden Modellen zur Oxidation von Kohlenmonoxid, Methan und Methanol ließe sich ein Modell zur Oxidation von tert.-Butylbenzol, oder auch Ethylbenzol (Abschnitt 8) entwickeln.

## 7.5 Temperatur und Druckabhängigkeit

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, wurde die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in Wasser bei verschiedenen Drücken und Temperaturen durchgeführt. Aus den experimentellen Daten läßt sich die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Produktbildungspfade berechnen. Anhand der Sensitivitäts- und Flußanalyse werden im folgenden die Hauptreaktionswege der wichtigsten Produkte ermittelt und die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Produktbildungen anhand dieser Hauptreaktionswege diskutiert. Da der Temperatureinfluß auf eine Reaktion wesentlich größer als der Druckeinfluß ist, wurde die Temperatur im Bereich von 505-540°C, der Druck im Bereich von 5-25 MPa variiert. Bei Druck- und Temperaturänderungen wird die Dichte und damit die Molarität verändert. Während die Veränderungen der Molaritäten im oben angegebenen Temperaturbereich vernachlässigbar klein sind, sind die Molaritäten aller Spezies bei 25 MPa um den Faktor 6,4 größer als bei 5 MPa. Dadurch werden alle Elementarreaktionen, bei denen sich die Teilchenzahl ändert, stark beeinflusst und damit auch die Produktverteilung verändert. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Produktbildung wird durch eine "formale Aktivierungsenergie" bzw. als "formales Aktivierungsvolumen" beschrieben. Der Begriff des Aktivierungsvolumens stammt aus der Theorie des aktivierten Komplexes (siehe Abschnitt 4.5.4), wird dort aber in Zusammenhang mit intrinsischen und lösungsmittelbedingten Druckeffekten benutzt. Der Druckeinfluß auf ein komplexes Reaktionssystem wie die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse durch Veränderung der Molaritäten ist in diesem Begriff nicht enthalten. Aus diesem Grund wird zur Charakterisierung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten der Begriff "Aktivierungsvolumen" in Anführungszeichen gebraucht, sofern er konzentrationsbedingte Veränderungen des Reaktionsgeschehens beinhaltet. Der intrinsische Druckeinfluß (vergl. Abschnitt 4.5.2) ist bei Elementarreaktionen, wie sie für die tert.-Butylbenzol-Pyrolyse vorgestellt wurden, gering und entspricht maximal einem Aktivierungsvolumen von  $\pm 20$  ml/mol. Merklich kann sich der intrinsische Druckeinfluß auf eine Elementarreaktion nur bei der Produktbildung auswirken, wenn die betrachtete Elementarreaktion nach der Sensitivitäts- und Flußanalyse einen großen Einfluß auf die Reaktion hat.

Die gemessene globale Temperaturabhängigkeit des Umsatzes der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse entspricht einer Aktivierungsenergie von  $338 \pm 22$  kJ/mol (siehe Abb. 44). Die geschwindigkeitbestimmende Elementarreaktion ist die schnellste Initiierungsreaktion, d.h. die Elementarreaktion 2 des Modells. In der Literatur wird für diese Elementarreaktion eine Aktivierungsenergie von 290 kJ/mol [85] angegeben, allerdings wurde dieser Wert bei einer wesentlich höheren Temperatur etwa 1000 °C ermittelt. Die Aktivierungsenergie der Pyrolyse ist annähernd gleich groß wie die der Elementar-

reaktion 2, auch wenn nicht alle Radikale der Kettenreaktion durch ER 2 gebildet werden. Der Umsatz wird durch Druckänderungen nicht signifikant beeinflusst, allerdings ändert sich die Zusammensetzung der Produktmischung erheblich (siehe unten).

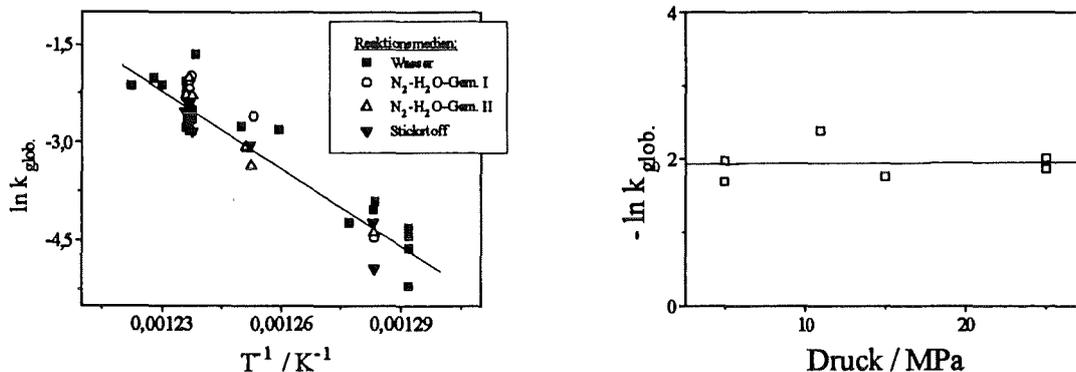


Abb. 44: Temperaturabhängigkeit (links) und Druckabhängigkeit (rechts) der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Das linke Diagramm ist eine Arrhenius-Darstellung unter Berücksichtigung aller Reaktionsmedien bei 25 MPa. Im rechten Diagramm ist der negative Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 540 °C in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes aufgetragen.

Ein Hauptprodukt der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse ist das  $\alpha$ -Methylstyrol. Wie die Modellrechnungen (Abschnitt 7.4) zeigen, wird  $\alpha$ -Methylstyrol hauptsächlich durch die Elementarreaktion 72 (siehe Abbildung 45) aus dem 2-Phenyl-2-methylpropyl-Radikal durch Radikal-Zerfall gebildet. Das ebenfalls entstehende Methyl-Radikal reagiert mit dem tert.-Butylbenzol und bildet wiederum ein 2-Phenyl-2-methylpropyl-Radikal und Methan. Die "Aktivierungsenergie" der Bildung des  $\alpha$ -Methylstyrol von  $298 \pm 17$  kJ/mol (Abb. 46) ist hauptsächlich durch die Aktivierungsenergie der 2-Phenyl-2-methylpropyl-Radikalbildung bestimmt. Die Aktivierungsenergie des Radikal-Zerfalls ist mit 193 kJ/mol wesentlich kleiner und ist daher für diesen Reaktionspfad ohne Bedeutung. Die Anzahl der gebildeten 2-Phenyl-2-methylpropyl-Radikale hängt von der Gesamtzahl der durch die Initiierung gebildeten Radikale ab, da die Reaktion von Radikalen mit tert.-Butylbenzol zu diesem Radikal führt. Bei Druckerhöhung werden weniger Radikale gebildet, da die Reaktionsgeschwindigkeiten der Initiierungsreaktionen aufgrund ihres positiven Aktivierungsvolumens herabgesetzt werden. Das mittlere Aktivierungsvolumen eines Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsbruches liegt bei 10 ml/mol [24]. Ebenfalls verlangsamt wird bei Druckerhöhung der Radikal-Zerfall ER 72, bei dem das  $\alpha$ -Methylstyrol aus dem 2-Phenyl-2-methylpropyl-Radikal gebildet wird. Das Aktivierungsvolumen dieser Reaktion ist allerdings kleiner [24]. Durch die höhere Dichte werden die Radikal-Molekül-Reaktionen, die Parallelreaktionen zur  $\alpha$ -Methylstyrol-Bildung sind, erleichtert. Da der Radi-

kal-Zerfall zum  $\alpha$ -Methylstyrol unter Druck verlangsamt und die Parallelreaktionen häufiger werden, ist ein positives "Aktivierungsvolumen" zu erwarten. Experimentell ergab sich ein "Aktivierungsvolumen" der  $\alpha$ -Methylstyrol-Bildung von  $194 \pm 39$  ml/mol (siehe Abbildung 45).

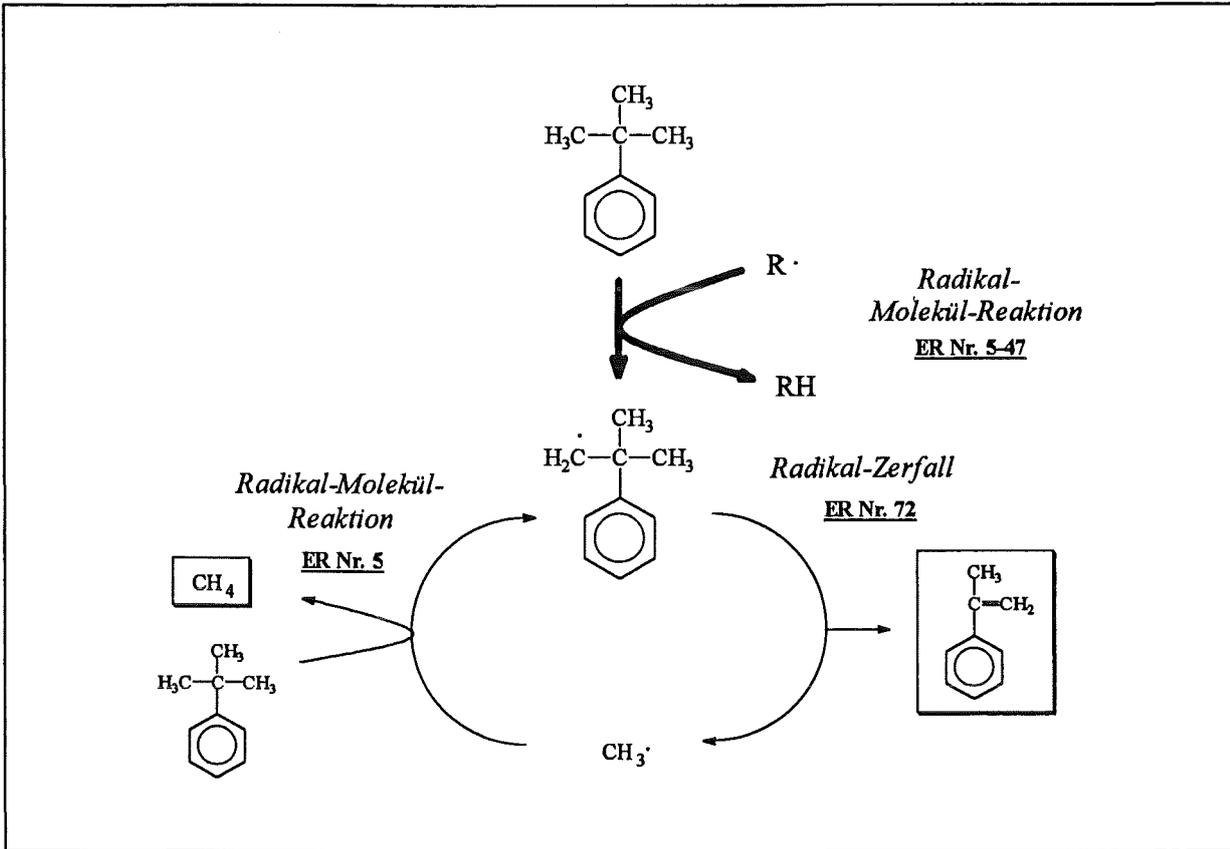


Abb. 45: Hauptreaktionsweg zur Bildung von  $\alpha$ -Methylstyrol.

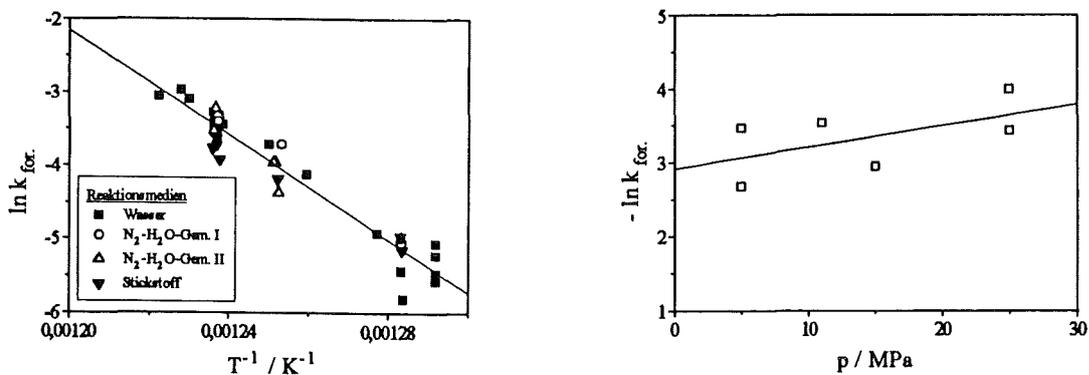


Abb. 46: Temperaturabhängigkeit (links) und Druckabhängigkeit (rechts) der  $\alpha$ -Methylstyrol-Bildung. Das linke Diagramm ist eine Arrhenius-Darstellung unter Berücksichtigung aller Reaktionsmedien bei 25 MPa. Im rechten Diagramm ist der negative Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 540 °C in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes aufgetragen.

Ein Folgeprodukte der Initiierungsreaktion 2 ist Cumol. Abbildung 47 zeigt den Hauptbildungspfad für Cumol aus dem entsprechenden Radikal mit anschließender Radikal-Molekül-Reaktion (ER 17). Die Radikal-Rekombination der Phenyl-2-propyl-Radikale zu 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (ER 121) ist die wichtigste Konkurrenzreaktion der Cumol-Bildung. Die geschwindigkeitsbestimmende Elementarreaktion für die Cumol-Bildung ist die Initiierungsreaktion 2. Daher ist die Aktivierungsenergie mit  $324 \pm 22$  kJ/mol relativ hoch im Vergleich beispielsweise zur  $\alpha$ -Methylstyrol-Bildung und in etwa gleich der Aktivierungsenergie des tert.-Butylbenzol-Umsatzes (siehe Abb. 48). Die "Aktivierungsenergie" des 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutans ist mit  $52 \pm 22$  kJ/mol wesentlich geringer, wie für Produkte von Radikal-Rekombinationen zu erwarten (siehe Abb. 48).

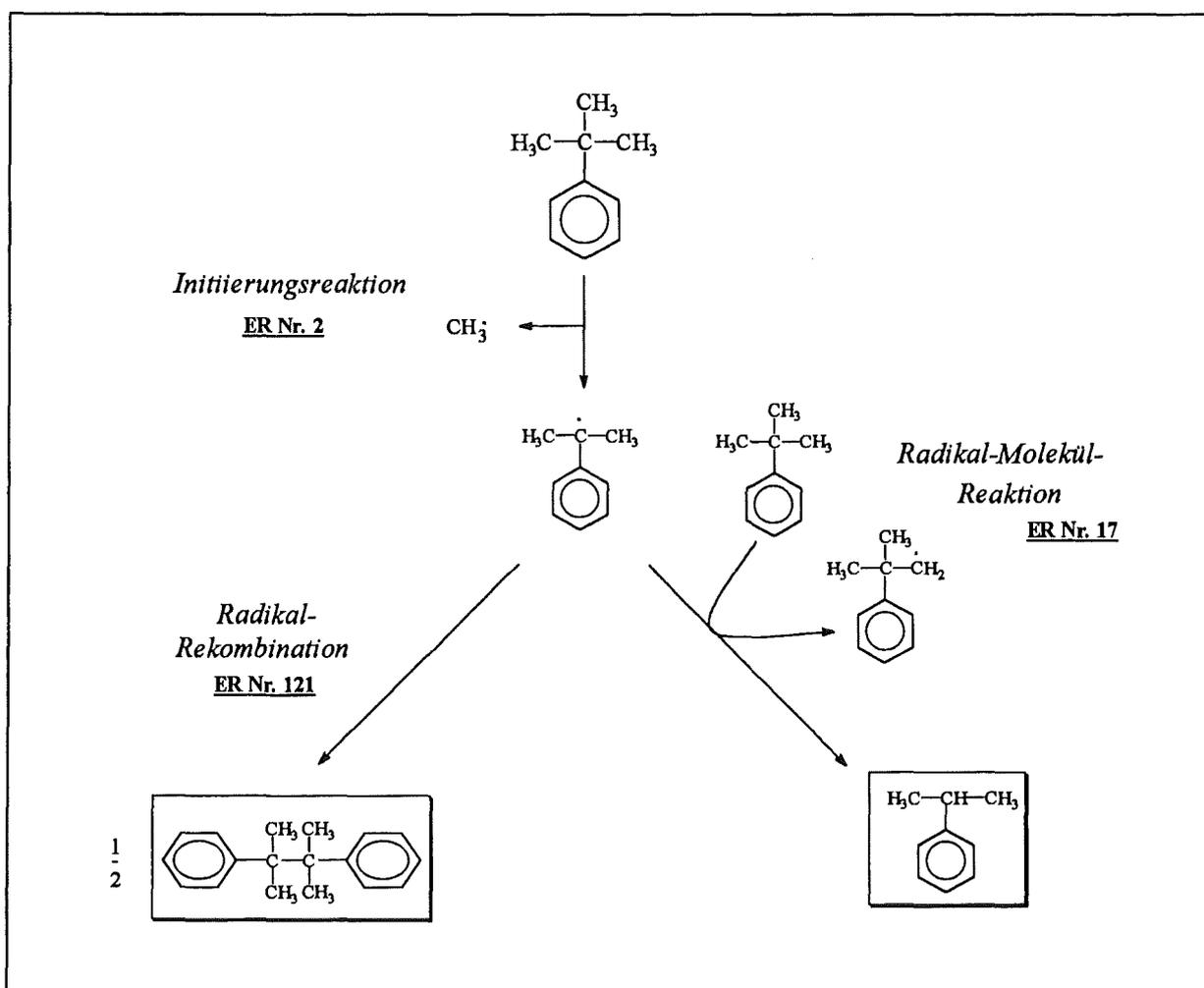


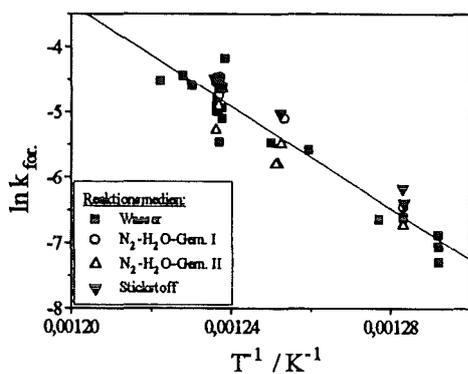
Abb. 47: Bildung von Cumol und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan.

Wird der Druck erhöht werden weniger Radikale gebildet, da die Initiierungsrate aufgrund des positiven Aktivierungsvolumens herabgesetzt wird. Da die Cumol-Bildung linear von der 2-Phenyl-2-propyl-Radikal-Konzentration abhängt, die 2,3-Dime-

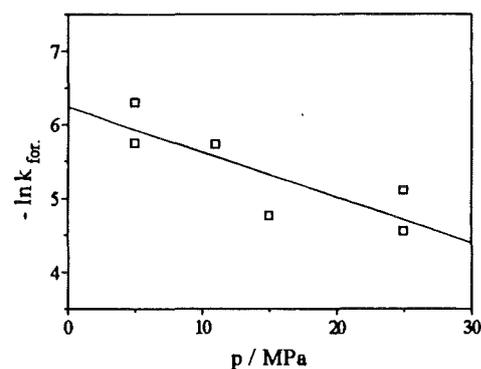
thyl-2,3-diphenylbutan-Bildung aber vom Quadrat der Radikal-Konzentration, wird die Cumol-Bildung weniger durch die Druckerhöhung verlangsamt als die konkurrierende Radikal-Kombination. Da weniger 2-Phenyl-2-propyl-Radikale rekombinieren, können sie vermehrt zu Cumol reagieren. Die Cumol-Bildung wird bei der Druckerhöhung auf Kosten der 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan-Bildung in erhöhtem Ausmaß ablaufen, obwohl insgesamt weniger 2-Phenyl-2-propyl-Radikale gebildet werden. In der Tat verhält sich die Cumol und die 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan-Bildung bei Druckänderungen gegenläufig: Für Cumol ergibt sich ein Aktivierungsvolumen von  $-412 \pm 82$  ml/mol und für 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan von  $+411 \pm 82$  ml/mol.

### Cumol

a)

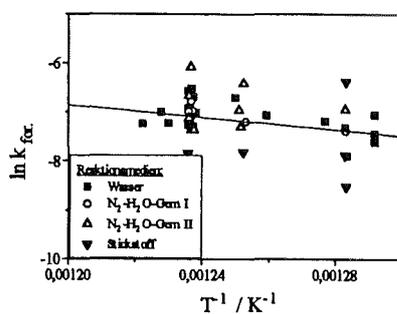


b)



### 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan

c)



d)

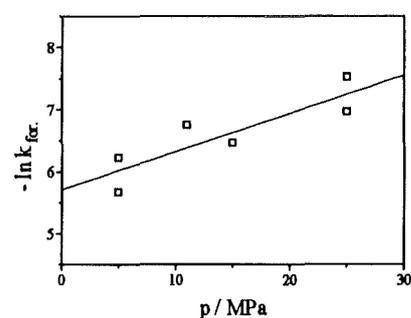


Abb. 48: Temperaturabhängigkeit (links) und Druckabhängigkeit (rechts) der Bildung von Cumol (a,b) und 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (c,d). Die linken Diagramme sind Arrhenius-Darstellungen unter Berücksichtigung aller Reaktionsmedien bei 25 MPa. In den rechten Diagrammen sind der negative Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 540 °C in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes aufgetragen.

Benzol wird wie  $\alpha$ -Methylstyrol über das 2-Methyl-2-phenylpropyl-Radikal gebildet (Abb. 49). Das 2-Methyl-2-phenyl-Radikal zerfällt durch Radikal-Zerfall (ER Nr. 73) zum Phenyl-Radikal und iso-Buten. Analog zur Cumol-Bildung reagiert das Phenyl-Radikal sowohl in einer Radikal-Molekül-Reaktion zum Benzol, als auch durch Radikal-Rekombination zum Biphenyl. Die Bildungsgeschwindigkeit des Biphenyls ist allerdings so gering, daß kein Biphenyl experimentell nachgewiesen werden konnte. Da auch beim Benzol die Bildung dieses Radikals der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, ergibt sich für das Benzol eine ähnlich große "Aktivierungsenergie" wie beim  $\alpha$ -Methylstyrol von  $289 \pm 71$  kJ/mol (Abb. 50). Dieser Wert bezieht sich auf die Reaktionen in überkritischem Wasser und die nur wenig Stickstoff enthaltene Stickstoff-Wasser-Mischung (Gemisch I). Wie in Abschnitt 7.3 dargelegt wurde, werden bei den Reaktionen in den anderen Reaktionsmedien die Versuchsergebnisse durch die Probenahme so stark beeinflusst, daß es zu abweichenden Werten kommt.

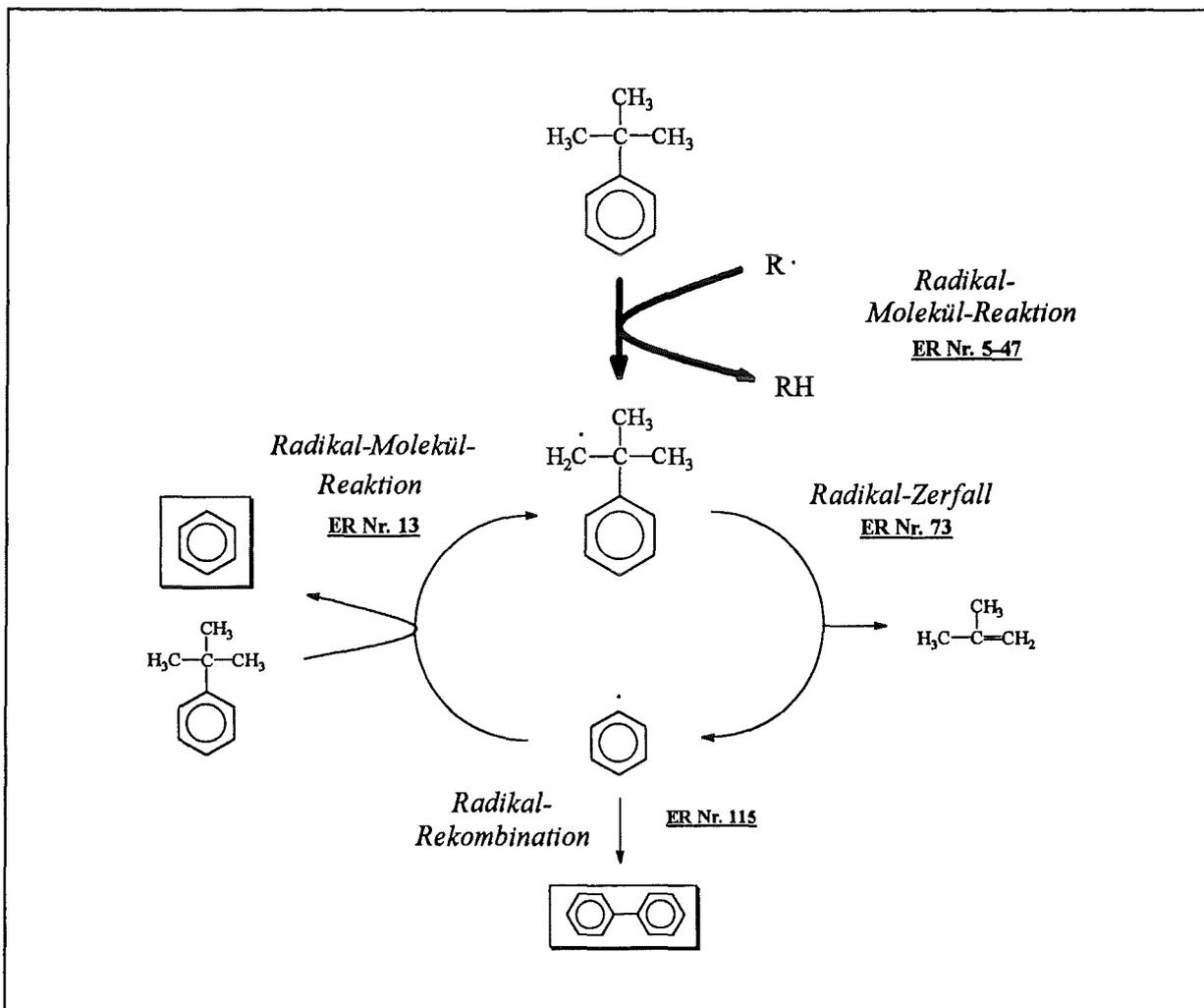


Abb. 49: Hauptreaktionsweg der Benzol-Bildung.

Bei höheren Drücken werden aufgrund der verlangsamt Initiierungsreaktion weniger Phenyl-Radikale gebildet. Die verminderte Phenyl-Radikal-Konzentration sollte die Reaktion zum Diphenyl verlangsamen. Da die langsame Diphenyl-Bildung aber nur einen geringen Einfluß auf die Phenyl-Radikal-Konzentration hat, ist die relative Beschleunigung der Benzol-Bildung bei höheren Drücken mit einem "Aktivierungsvolumen" von  $-54 \pm 10$  ml/mol deutlich kleiner als bei der entsprechenden Reaktion zum Cumol (Abb. 50).

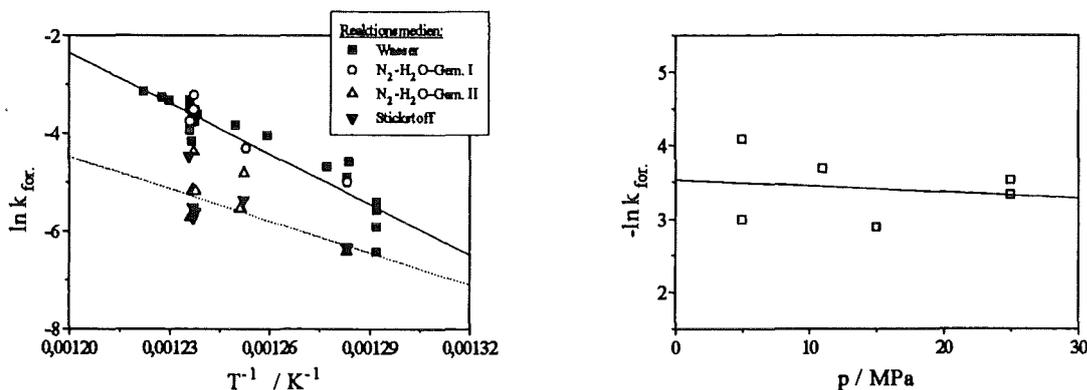


Abb. 50: Temperaturabhängigkeit (links) und Druckabhängigkeit (rechts) der Benzol-Bildung. Das linke Diagramm ist eine Arrhenius-Darstellung unter Berücksichtigung aller Reaktionsmedien bei 25 MPa. Die durchgezogene Regressionsgerade bezieht sich auf die Messungen in überkritischem Wasser und im Stickstoff-Wasser-Gemisch I und die gestrichelte Regressionsgerade auf die Messungen in Stickstoff und im Stickstoff-Wasser-Gemisch II. Im rechten Diagramm ist der negative Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 540 °C in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes aufgetragen.

Die Toluol-Bildung ist der des Benzols vergleichbar, mit dem Unterschied, daß dem Radikal-Zerfall (ER 79) eine 1,2-Verschiebung der Phenylgruppe (ER 81) vorangeht (Abb. 51). Wie bei den Folgereaktionen zum  $\alpha$ -Methylstyrol und Benzol ist die Entstehung des 2-Methyl-1-phenylpropyl-Radikal geschwindigkeitsbestimmend. Die experimentell bestimmte "Aktivierungsenergie" beträgt  $290 \pm 38$  kJ/mol (Abb. 52). Das durch die Umlagerung ER 81 gebildete umgelagerte Radikal kann unter anderem nach Elementarreaktion 77 zerfallen und dabei 2-Methyl-1-phenylpropen bilden. Für die "Aktivierungsenergie" der 2-Methyl-1-phenylpropen-Bildung ergibt sich ein Wert von  $254 \pm 17$  kJ/mol (Abb. 52). Eine Konkurrenzreaktion zu den Radikal-Zerfällen ist die Radikal-Molekül-Reaktion zum iso-Butylbenzol, die gerade bei höheren Drücken relativ zu den Radikal-Zerfällen an Bedeutung gewinnen wird. Da außerdem die Gesamtzahl der gebildeten Radikale, die für Radikal-Zerfälle zur Verfügung stehen bei höheren Drücken aufgrund des positiven Aktivierungsvolumens der Initiierung abnimmt ergibt sich für das 2-Methyl-1-phenylpropen insgesamt ein positives

"Aktivierungsvolumen" von  $268 \pm 53$  ml/mol (Abb. 52). Das durch Elementarreaktion 79 gebildet Benzyl-Radikal reagiert analog zum Cumol entweder zum Bibenzyl oder zum Toluol. Ebenfalls wie beim Cumol konkurrieren die beiden Reaktionen miteinander, wobei bei höheren Drücken die Radikal-Molekül-Reaktion relativ zur Radikal-Kombination bevorzugt wird. Auch hier ist die Ursache die quadratische Abhängigkeit der Bibenzyl-Bildung von der Benzyl-Radikal-Konzentration, die bei der durch Druck verminderten Radikalbildung die Radikal-Rekombination stärker beeinträchtigt als die linear von der Radikal-Konzentration abhängige Radikal-Molekül-Reaktion. Dadurch stehen mehr Benzyl-Radikale zur Toluol-Bildung zur Verfügung und diese Radikal-Molekül-Reaktion wird bei Druckerhöhung häufiger. Bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse in überkritischem Wasser ergibt sich experimentell für Toluol ein "Aktivierungsvolumen" von  $-336 \pm 67$  ml/mol (Abb. 55).

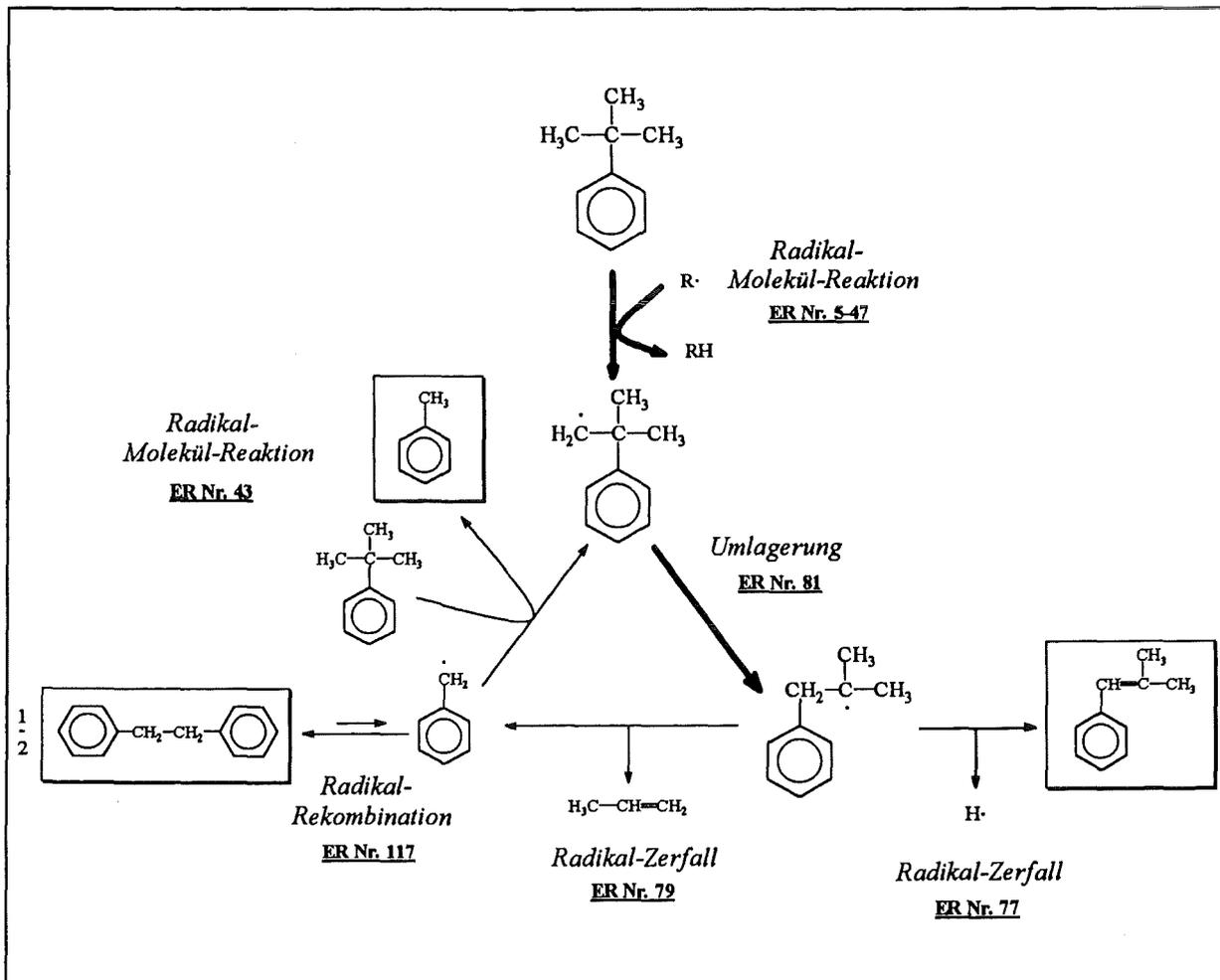
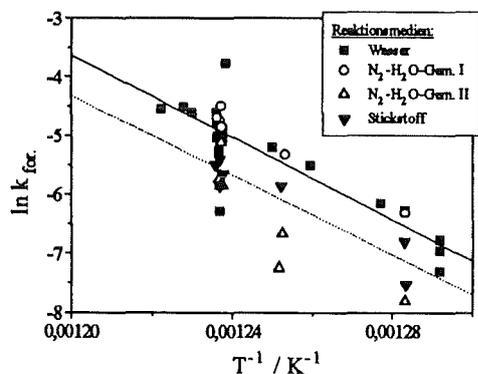


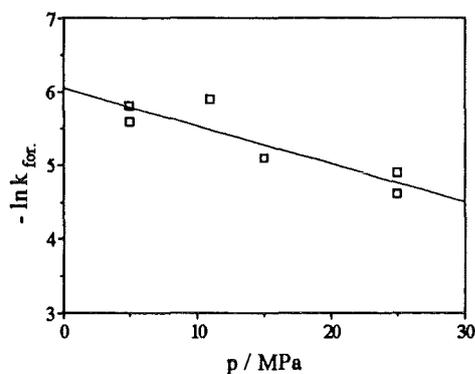
Abb. 51: Hauptreaktionsweg zur Bildung von 2-Methyl-1-phenylpropan, Bibenzyl und Toluol.

## Toluol

a)

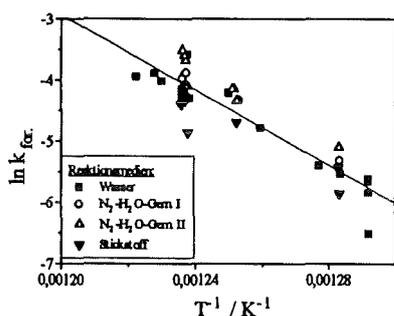


b)



## Methyl-phenylbuten

c)



d)

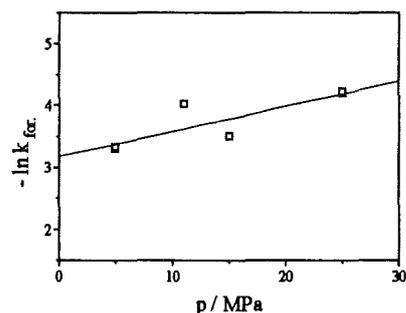


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit (links) und Druckabhängigkeit (rechts) der Bildung von Toluol und Methylphenylbuten. Die linken Diagramme sind Arrhenius-Darstellung unter Berücksichtigung aller Reaktionsmedien bei 25 MPa. In Diagramm a) bezieht sich die durchgezogene Regressionsgerade auf die Messungen in überkritischem Wasser und im Stickstoff-Wasser-Gemisch I und die gestrichelte Regressionsgerade auf die Messungen in Stickstoff und im Stickstoff-Wasser-Gemisch II. In den rechten Diagrammen ist der negative Logarithmus der globalen Geschwindigkeitskonstante bei 540 °C in überkritischem Wasser als Funktion des Druckes aufgetragen.

Neben  $\alpha$ -Methylstyrol entsteht bei der in Abbildung 48 dargestellten Reaktionsfolge auch Methan. Methan wird zwar überwiegend durch Elementarreaktion 5 (Abb. 45) aus dem Methylradikal gebildet, das Methylradikal entsteht aber nicht nur durch den Radikal-Zerfall ER 72, bei der gleichzeitig  $\alpha$ -Methylstyrol gebildet wird. Die "Aktivierungsenergie" der Methan-Bildung bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse beträgt  $252 \pm 32 \text{ kJ/mol}$  (Abb.53) und ist wegen des Einflusses der Parallelreaktionen, die zum Methyl-Radikal führen etwas niedriger als die der  $\alpha$ -Methylstyrol-Bildung.

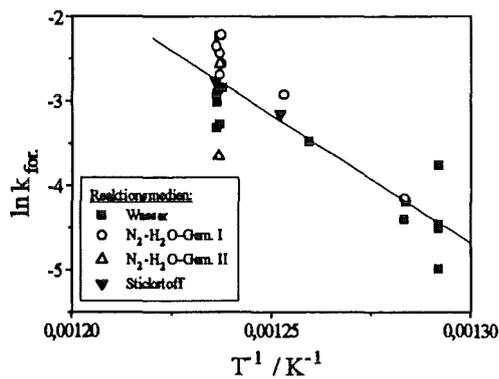


Abb. 53: Temperaturabhängigkeit der Methan-Bildung bei 25 MPa in den Reaktionsmedien überkritisches Wasser, Stickstoff und den beiden Stickstoff-Wasser-Gemischen.

Additionsreaktionen, wie die Addition von Benzyl-Radikalen an iso-Buten werden durch Druckerhöhung erwartungsgemäß erhöht. Das intrinsische Aktivierungsvolumen beträgt etwa -20 ml/mol (Abgeschätzt nach [100]). Der Einfluß der erhöhten Molalitäten der bimolekularen Reaktion ist allerdings größer und führt ebenfalls zu einer beschleunigten Reaktion bei Druckerhöhung. Bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse ergibt sich für die Bildung des 2,2-Dimethyl-1-phenylpropen ein formales "Aktivierungsvolumen" von  $-873 \pm 117$  ml/mol.

## 8 Pyrolyse von Ethylbenzol in überkritischem Wasser

### 8.1 Produktzusammensetzung

Abbildung 54 zeigt das Chromatogramm einer Produktmischung nach der Pyrolyse von Ethylbenzol bei 540°C, 25 MPa und 44 s Verweilzeit. Der Umsatz betrug weniger als 1%. Die eingezeichneten Strukturformeln sind Vorschläge anhand der gemessenen Massenspektren (vergl. Abschnitt 6.2.5); die Substanzen Benzol, Toluol und Styrol sind mittels Standards eindeutig identifiziert. Eine Identifizierung der beiden "Dimere" war nicht möglich. Außerdem wurden Ethen, Ethan und Methan als Reaktionsprodukte der Ethylbenzol-Pyrolyse gaschromatografisch nachgewiesen.

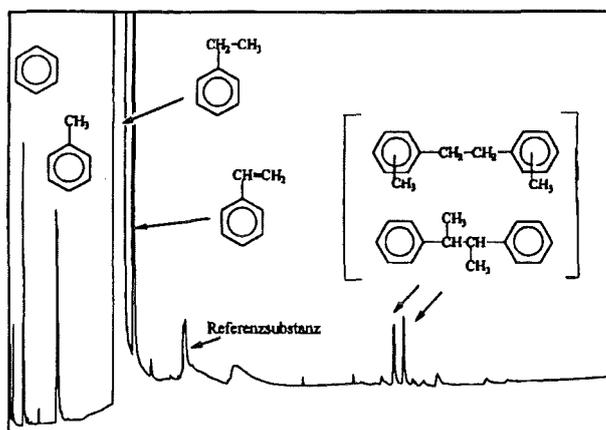


Abb. 54: Chromatogramm der Produktmischung nach Pyrolyse von Ethylbenzol in überkritischem Wasser bei 540°C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 44 s. Die eingezeichneten Strukturen ergaben sich aus der Analyse der Massenspektren.

### 8.2 Versuchsergebnisse und Diskussion

Erwartungsgemäß (siehe Abschnitt 5.2) ist Ethylbenzol thermisch stabiler als tert.-Butylbenzol, der Umsatz der Ethylbenzol-Pyrolyse beträgt bei gleichen Reaktionsbedingungen etwa nur ein Zehntel des Umsatzes der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse. Abbildung 55 zeigt die Bildung der wichtigsten Produkte gemäß des von EDERER [27,29] entwickelten Reaktionsmechanismus in vereinfachter Form. Die Reaktionen, die einen Zerfall des aromatischen Ringes beschreiben, wurden wegen des kleinen Umsatzes nicht berücksichtigt werden.

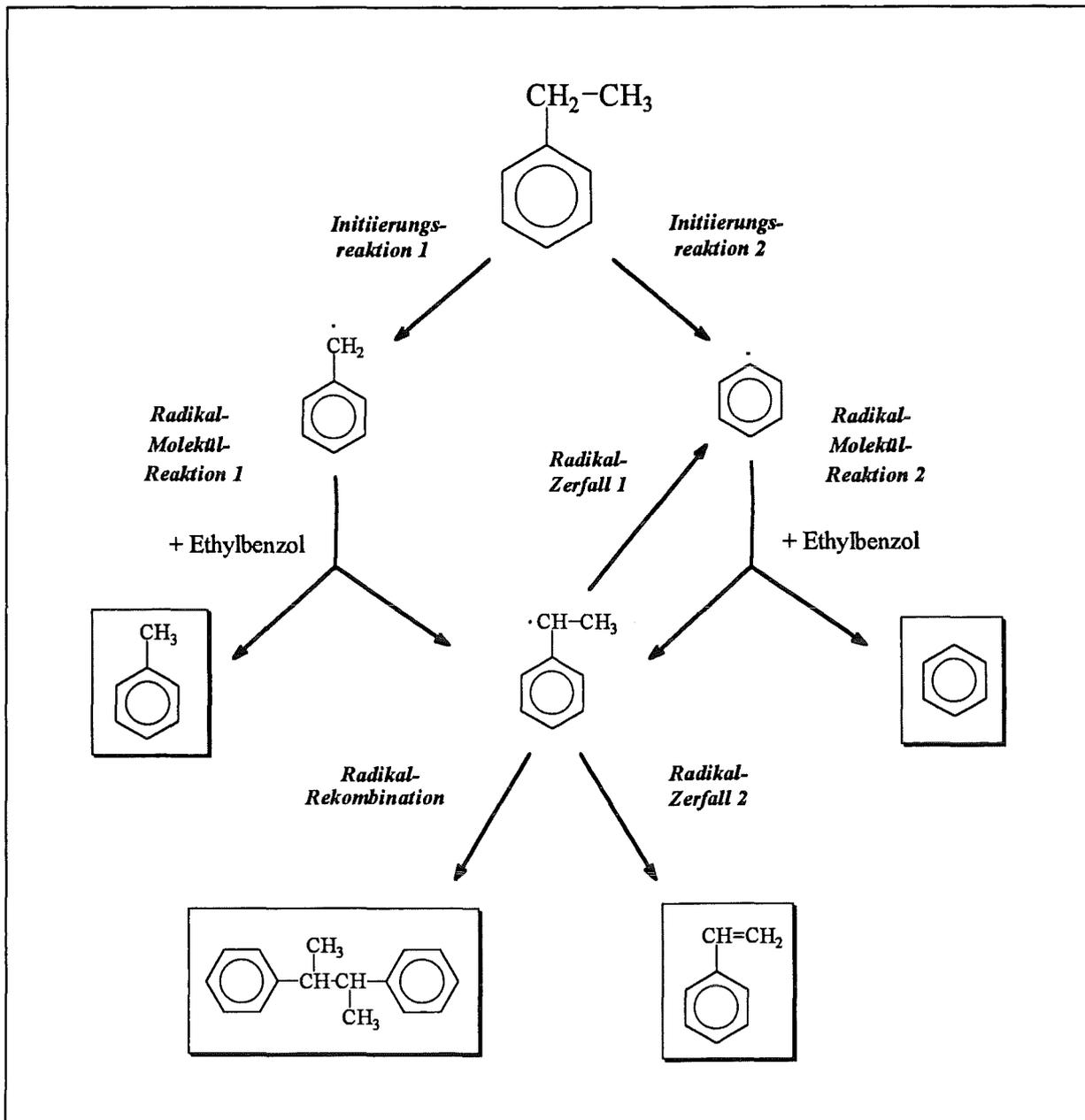
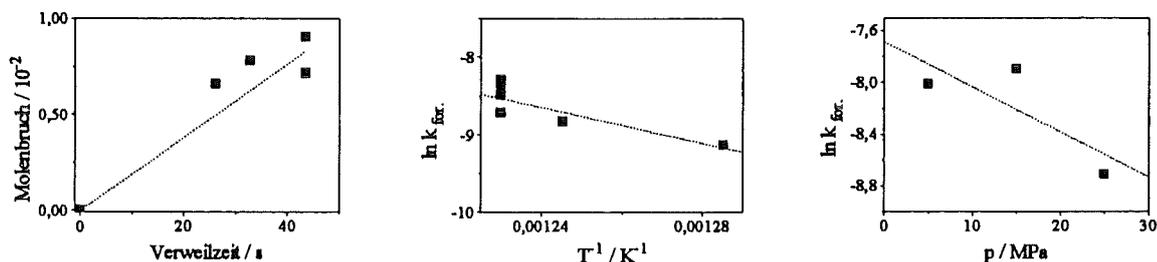


Abb. 55: Vereinfachte Darstellung der Bildung einiger Hauptprodukte der Ethylbenzol-Pyrolyse gemäß des Mechanismus von EDERER [27].

Bei der Ethylbenzol-Pyrolyse im überkritischen Wasser ergab sich eine Aktivierungsenergie von  $95 \pm 31$  kJ/mol und einem "Aktivierungsvolumen" von  $233 \pm 46$  ml/mol (Abb. 56). BRUNISMA ET AL [60] berichtet von einer Aktivierungsenergie der Gasphasenpyrolyse von 142 kJ/mol bei 0,125 MPa in einem Temperaturbereich von 677 bis 747°C. Die Größe des Fehlers der Aktivierungsenergie ergibt sich aus der linearen Regression zur Berechnung der Steigung aus der Streuung der Datenpunkte und die des Fehlers des "Aktivierungsvolumens" wurde - wie bei der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse - abgeschätzt (vergl. Abschnitt 7.1). Die Geschwindigkeit der Ethylbenzol-Pyrolyse ist demnach im Gegensatz zur tert.-Butylbenzol-Pyrolyse vom Druck abhängig.

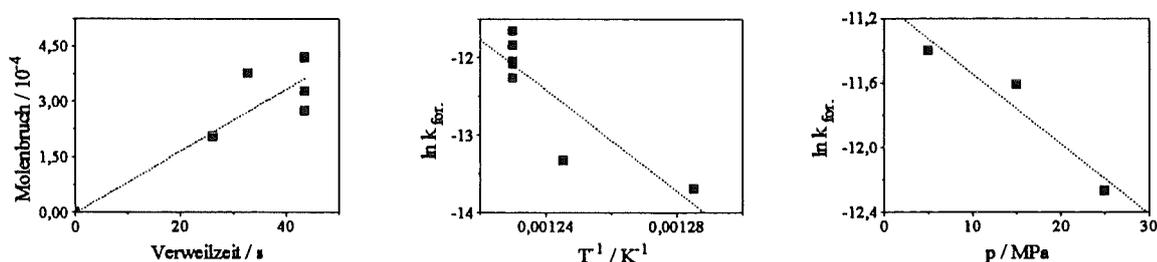
## Umsatz

a) Verweilzeitabhängigkeit    b) Temperaturabhängigkeit    c) Druckabhängigkeit



## Benzol

d) Verweilzeitabhängigkeit    e) Temperaturabhängigkeit    f) Druckabhängigkeit



## Toluol

g) Verweilzeitabhängigkeit    h) Temperaturabhängigkeit    i) Druckabhängigkeit

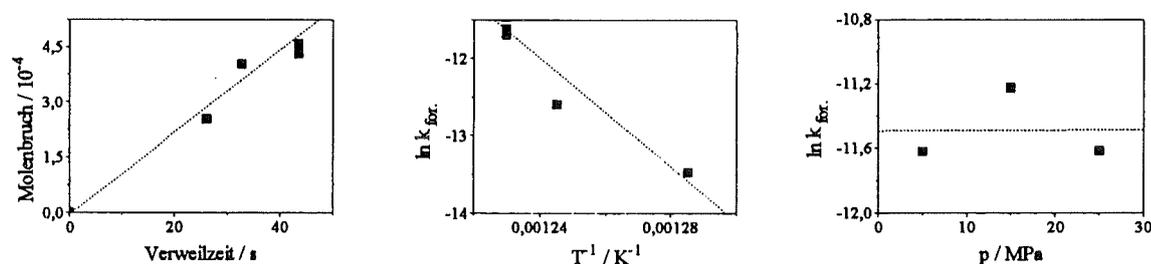


Abb. 56: Verweilzeitabhängigkeit (a, d) und g)), Temperaturabhängigkeit (b, e) und h)) und Druckabhängigkeit der Ethylbenzol-Pyrolyse (a) bis c)), der Benzol-Bildung (d) bis f)) und der Toluol-Bildung (g) bis i)).

Toluol wird aus dem Benzyl-Radikal durch eine Molekül-Radikal-Reaktion gebildet (Abb. 55). Das Benzyl-Radikal entsteht in der Initiierungsreaktion 1 aus dem Ethylbenzol. Diese Initiierungsreaktion ist gemäß des Reaktionsmechanismus in Abbildung 55 geschwindigkeitsbestimmend. Die "Aktivierungsenergie" der Toluol-Bildung bei der Ethylbenzol-Pyrolyse in überkritischem Wasser beträgt  $293 \pm 38$  kJ/mol und ist damit etwa gleich der Aktivierungsenergie der Initiierungsreaktion 1, die 306 kJ/mol [76] beträgt. Es konnte keine signifikante Druckabhängigkeit der Toluol-Bildung nachgewiesen werden (Abb. 56). Aufgrund des positiven intrinsischen Aktivierungsvolumens der Initiierung von etwa 20 ml/mol [24] sollte die Geschwindigkeit der Toluol-

Bildung mit steigenden Druck kleiner werden. Um einen so kleinen Druckeffekt zuverlässig bestimmen zu können, sind wesentlich mehr Meßwerte nötig, als in der vorliegenden Arbeit zur Verfügung stehen. Für die Benzol-Bildung ergibt sich eine formale Aktivierungsenergie von  $272 \pm 68$  kJ/mol (Abb. 52). Benzol wird durch die Initiierungsreaktion 2 mit anschließender Radikal-Molekül-Reaktion und durch Radikal-Zerfall aus dem Phenylethyl-Radikal gebildet (Abb. 51). Dieses Radikal entsteht durch Radikal-Molekül-Reaktion eines beliebigen Radikals mit Ethylbenzol. Aufgrund dieser Bildungswege ist verständlich, daß die experimentell bestimmte "Aktivierungsenergie" niedriger als die von Toluol und auch niedriger als die Aktivierungsenergie der Initiierungsreaktion 2 ist. Letztere beträgt etwa 350 kJ/mol [29]. Die Bildungsgeschwindigkeit des Benzols nimmt mit steigenden Druck ab. Das "Aktivierungsvolumen" der Benzol-Bildung beträgt  $291 \pm 58$  ml/mol und ist damit in etwa gleich dem Aktivierungsvolumen der Ethylbenzol-Pyrolyse in überkritischem Wasser. Ursache für diese Druckabhängigkeit auf die Benzol-Bildung ist der hemmende Einfluß des Druckes auf die Radikal-Zerfallsreaktion 2. Mit steigendem Druck nehmen die Radikal-Zerfälle ab und es wird weniger Benzol über diesen Reaktionsweg gebildet. Da eine analoge Reaktion zum Toluol nicht existiert, wird die Toluol-Bildung auch nicht durch Druckveränderungen beeinflusst.

Abbildung 55 zeigt den Bildungsweg eines Dimeren und des Styrols aus dem Phenylethyl-Radikal. Da die Streuung bei der geringen Anzahl der Meßwerte bei den beiden "Dimeren" (Abb. 57) und bei Styrol relativ groß ist, wurde hier auf die Bestimmung der formalen Aktivierungsenergien und der formalen "Aktivierungsvolumina" verzichtet.

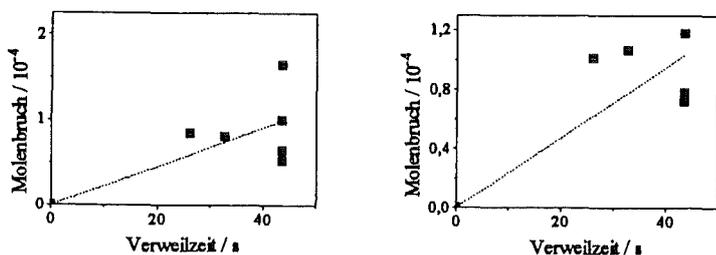


Abb. 57: Bildung der beiden "Dimere".

## 9 Erste Versuche zur Reaktion von 2-Phenylpropanol in überkritischem Wasser

Es wurden einige Vorversuche unternommen, um einen Eindruck von dem Reaktionsgeschehen bei der Pyrolyse von Phenylpropanol zu gewinnen. Eine Untersuchung der Kinetik dieser Reaktion wurde nicht durchgeführt. Abbildung 59 zeigt einen Ausschnitt des Gaschromatogramms der Produktmischung nach einer Reaktion von 2-Phenylpropanol in überkritischem Wasser bei 540°C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 44 Sekunden. Die eingetragenen Strukturformeln basieren auf den Massenspektren der Produkte (siehe Abschnitt 6.2.5). Der Umsatz bei dieser Reaktion lag bei 36%. Der Alkohol reagiert überwiegend durch Wasserabspaltung, wobei nicht nur das zu erwartende Produkt 2-Phenylpropen, sondern auch eine Reihe von Isomeren gebildet werden. Möglicherweise ist das Auftreten dieser Isomere ein Hinweis darauf, daß die Wasserabspaltung über mehrere Reaktionsschritte verläuft. Einige der Produkte z.B. Ethylbenzol und Styrol sind typische Pyrolyse-Produkte analog der diskutierten Reaktionen des tert.-Butylbenzols. (Diese Produkte wurden eindeutig mit Hilfe von Standards identifiziert, siehe Abschnitt 6.2.5). Außerdem werden Carbonylverbindungen gebildet. Es muß demnach eine Wasserstoffabspaltung bei der Pyrolyse des Phenylpropanols stattfinden. Ein detaillierter Reaktionsmechanismus wurde nicht formuliert.

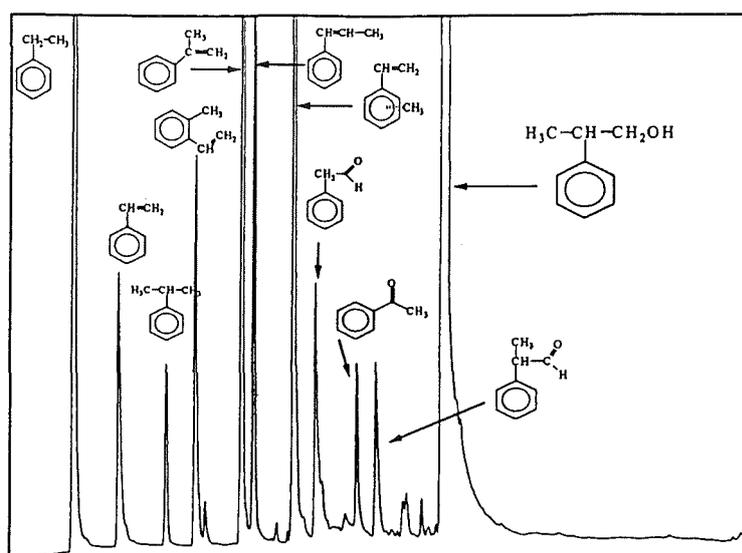


Abb. 59: Ausschnitt des Chromatogramms der Produktmischung nach der Reaktion von 2-Phenylpropanol in überkritischem Wasser bei 540°C, 25 MPa und einer Verweilzeit von 44 s. Die eingezeichneten Strukturen basieren auf den Massenspektren der Produkte.

# 10 Anhänge

## 10.1 Bestandteile der Apparatur KOHOTE

Flußregler mit Regelventil V1-2: Massendruckflußmesser und -regler Typ F-231C der Firma Bronkhorst

Druckmeßstellen: Druckaufnehmer/Druckmeßumformer bis 500 bar der Firma WIKA Typ 892.34.500 in Ex-Standarausführung mit integriertem Verstärker (4...20 mA).

Temperaturmeßstellen: Ni-NiCr-Thermoelemente mit Mantelverbindung (Mantel aus Edelstahl)

Waagen: SATORIUS

Absperrventile: Hochdruckventile (bis 750 bar) der Firma Maximator mit Auf-Zu-Spindel

Dosierventile außer V4-2, V1-2 und V4-5: Hochdruckventile (bis 750 bar) der Firma Maximator mit Regel-Spindel

Dosierventil V4-3: Rückstoßdruck-Regler Typ 54-2122-W24 der Firma Tescom

Dreiwegeventil V4-3: Dreiwege-Kugelhahn der Firma Svagelok aus Edelstahl mit 4,8 mm-Bohrung

Berstscheiben und Berstscheibenhalterung: Berstscheiben Typ F / 12,7 mm, 350 bar Berstdruck mit zugehöriger Berstscheibenhalterung der Firma Maximator

Pulsier-Dämpfung: Pulsationsdämpfer MPD 3 für Mikro-Dosierpumpen der Firma LEWA

Druck-Arbeitsbereich 1:3, bis 400 bar

Medienberührte Materialien: 1.4571

Pumpe P2-1: Typ FCMK1 der Firma LEWA  
max. Fluß: 130 ml/h

Pumpe P3-1: Typ EK08M1 Der Firma LEWA  
max. Fluß: 2000 ml/h

Kapillarrohr: Rohre der Firma Maximator mit lichter Weite 2.16 mm und Außendurchmesser 3,18 mm aus 1.4301 (bis 380 bar und 346°C empfohlen).

Sandbad: Wirbelschichtsandbad SBL 2 D von "Rössel-Meßtechnik"  
Temperaturbereich: 50-600°C  
Heizleistung : 4\*1 KW

Filter: Hochdruckfilter (bis 750 bar) der Firma Maximator

Hebebühne: Scherenhubwagen Hebefix 4 Modell 91

Tragbares Digitalmanometer (Nr.: 011887) mit Hohlneedle für die Gaschromatographie der Firma Chrompack

## 10.2 Benutzte Chemikalien

tert.-Butylbenzol zur Synthese (> 99% Reinheit) der Firma Schuchardt

Ethylbenzol zur Synthese (> 99% Reinheit) der Firma Schuchardt

2-Phenylpropanol zur Synthese (> 98% Reinheit) der Firma Schuchardt

n-Pentan zur Analyse (> 99% Reinheit) der Firma Merck

*sowie diverse Chromatographie-Standards zur Identifikation unter anderem:*

Analysenstandards aromatische Kohlenwasserstoffe C<sub>6</sub>-C<sub>16</sub> (Poly Science Kit 251 C) der Firma Chrompack

Gasstandard: "Natural Gas Test Sample" der Firma HP

Gasstandard: "Refinery Gas Test Sample" der Firma HP.

### 10.3 Berechnung des Anteils der gasförmigen Produkte

Wie in Abschnitt 7.1 erwähnt, konnte bei der Analyse der Permanentgase (Abschnitt 6.2.3) das Verhältnis des Methans zu den als Standard benutzten Gasen Argon oder Stickstoff bestimmt werden. Aus der Analyse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe (Abschnitt 6.2.3) ergab sich das Verhältnis der höheren Kohlenwasserstoffe zu Methan. Auf diese Weise konnten die Produktströme aller Kohlenwasserstoffe berechnet werden, die aber noch um die Löslichkeit der flüchtigen Kohlenwasserstoffe in der organischen und der wäßrigen Phase korrigiert werden muß. Diese Ströme wurden durch den Eduktstrom dividiert, um so eine analoge Molenbruch-Berechnung zu der bei den flüssigen Kohlenwasserstoffen benutzten zu bekommen. Es ergab sich folgende Formel zur Berechnung der Kohlenwasserstoff-Molenbrüche:

$$\frac{n(\text{Subst.})}{n(\text{Edukt})} = \frac{F}{M} \left( L_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Ar}} \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{Edukt}}} \frac{\text{Ar}(\text{Methan}) \cdot f_{\text{Methan}}}{\text{Ar}(\text{Argon}) \cdot f_{\text{Argon}}} + L_{\text{Edukt}}^{\text{Subst.}} \cdot P + L_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Subst.}} \cdot P \frac{\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}}{\dot{m}_{\text{Edukt}}} \right)$$

Mit:

$$F = \frac{\text{Ar}(\text{Subst.})}{\text{Ar}(\text{Methan})} \frac{f'_{\text{Subst.}}}{f'_{\text{Methan}}}$$

$$P = \frac{\text{Ar}(\text{Methan}) \cdot f_{\text{Methan}}}{\sum_i \text{Ar}_i \cdot f_i} \approx \frac{\text{Partialdruck}_{\text{Methan}}}{\text{Gesamtdruck}}$$

$n( )$  : Teilchenzahl

$\text{Ar}( )$  : Fläche im Chromatogramm

$f_i$  : Responsefaktor der Substanz  $i$  (Korrekturfaktor der unterschiedlichen Empfindlichkeit verschiedener Substanzen bei einem gegebenen Detektor)

$M$  : Molmasse des Eduktes (i.R. tert.-Butylbenzol)

$\dot{m}$  : Massenfluß

$L_Y^X$  : Löslichkeit der Substanz  $X$  in  $Y$  angegeben in mol/g.

Die benötigten Löslichkeiten wurden aus der Literatur [101;102] entnommen oder anhand der Literaturwerte ähnlicher Verbindungen abgeschätzt.

## 10.4 Meßergebnisse

Die Tabellen auf den folgenden Seiten zeigen die dieser Arbeit zugrundeliegenden Daten der Reaktion von tert.-Butylbenzol und Ethylbenzol mit ihren zugehörigen Versuchsparametern und Versuchsnummern. Diese Versuchsparameter sind die Temperatur  $T$  (in °C), der Druck  $p$  (in bar) und die Stoffströme. Die Flüssigkeitströme werden in g/h angegeben, der Stickstoffstrom in l/h (bei Normbedingungen).

Die angegebenen Wasserdichten (in g/l) wurden mit dem Computerprogramm "NBS Standard Reference Database 10-Steam Tables" ([67], vgl. Abschnitt 7.1) ermittelt. Die Stickstoff-Molvolumina (in m<sup>3</sup>/mol) wurden mit Hilfe der REDLICH-KWONG-Gleichung berechnet (vgl. Abschnitt 7.1). Aus den Dichten und Molvolumina wurden die Verweilzeiten (in s, vgl. Abschnitt 7.1) bestimmt.

Die Zahlenangaben für die verschiedenen Produkte geben den Molanteil des jeweiligen Produktes an der Summe aller Kohlenwasserstoffe an, d.h. den Molenbruch des betrachteten Produktes in der organischen Phase. Die gasförmigen Produkte sind auf die Anfangsmenge tert.-Butylbenzol bezogen. Aufgrund der kleinen Umsätze sind die beiden Berechnungsmethoden in guter Näherung identisch. Vergl. Abschnitt 7.1.

In der letzten Zeile der Tabelle mit den Meßwerten der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse sind der Deuterium-Anteile in Prozent angegeben.

Versuche mit tert. Butylbenzol in überkritischem Wasser, Wasser-Stickstoffmischungen und Stickstoff

Versuch	T °C	t s	p bar	Dichte(H2O) g/ml	Molvof.(N2) m3/mol	TTB		Wasserst.		Stickst.		Umsatz	Sch. %	Sch. Benzol	Sch. %	Versuch	Toluol	Sch. %	Sch. Cumol	Sch. %	Metyf	Sch. %	Sch. Methan	Sch. %	Sch. Ethan	Sch. %	Sch. Ethan	Sch. %
						Fluß g/h	Fluß g/h	Fluß l/h	Fluß g/h	Fluß l/h	Fluß g/h																	
k0311	535,5	21,19	245,5	7,96E-02	2,94E-04	30	600	22	4,53E-02	0,32	8,31E-03	19	k0311	2,94E-03	12	3,50E-03	5	9,77E-03	12	2,41E-02	8	5,37E-04	2	3,55E-04	2	3,55E-04	2	
k0317	535,5	14,18	245,9	7,98E-02	2,94E-04	42	900	32	2,66E-02	0,09	7,28E-03	14	k0317	2,06E-03	3	2,07E-03	4	8,18E-03	10	2,08E-02	5	3,07E-04	5	1,84E-04	5	1,84E-04	5	
k0318	535,2	16,77	249	8,11E-02	2,90E-04	32	775	25,5	3,83E-02	0,11	1,12E-02	24	k0318	3,13E-03	9	3,22E-03	4	9,75E-03	28	3,06E-02	6	4,79E-04	7	2,74E-04	5	2,74E-04	5	
k0319	525	21,82	248	8,19E-02	2,90E-04	30	600	21,2	2,69E-02	0,03	4,95E-03	5	k0319	1,78E-03	2	2,22E-03	2	8,90E-03	4	1,95E-02	9	2,94E-04	9	2,00E-04	8	2,00E-04	8	
k0330	506,25	23,28	248	8,73E-02	2,82E-04	30	600	20	4,48E-03	0,05	2,62E-03	14	k0330	7,04E-04	2	6,12E-04	5	2,40E-03	8	6,10E-03	4	7,71E-05	3	7,88E-05	3	7,88E-05	3	
k0405	535,25	21,41	247,3	8,04E-02	2,91E-04	60	600	21,5	3,62E-02	0,05	1,06E-02	8	k0405	2,80E-03	4	3,71E-03	1	1,15E-02	3	2,77E-02	5	4,30E-04	6	2,50E-04	5	2,50E-04	5	
k0312	536	20,79	245	7,93E-02	2,95E-04	30	600	31,2	3,38E-02	0,18	8,15E-03	7	k0312	3,18E-03	5	3,91E-03	2	8,82E-03	22	3,29E-02	3	5,26E-04	3	3,14E-04	3	3,14E-04	3	
k1104a	541,5	11,12	250	8,05E-02		59,5	1200	0	1,92E-02	0,02	7,22E-03	6	k1104a	1,76E-03	4	1,56E-03	2	8,32E-03	2	8,44E-02	33	1,08E-02		7,08E-03		7,08E-03		
k1216a	535,4	22,39	249	8,10E-02		30,9	600		2,23E-02	0,54	7,55E-04	50	k1216a	6,94E-04	4	1,58E-03	18	9,53E-03	15	1,41E-02	15							
k1215/2a	501	19,38	249	8,98E-02		36,3	760,2		1,78E-03	0,06	1,23E-03	11	k1215/2a	3,67E-04	5	2,79E-04	3	1,31E-03	47	3,53E-03	7							
k1215/1a	501	24,70	250	8,93E-02		30,3	600		4,89E-03	0,11	1,12E-03	11	k1215/1a	3,89E-04	10	4,24E-04	16	2,52E-03	9	2,80E-03	5							
k1210/2a	535,8	15,59	250	8,13E-02		81,2	865		1,86E-02	0,18	5,97E-03	22	k1210/2a	1,74E-03	16	2,14E-03	4	8,85E-03	9	1,27E-02	4							
k1210/1a	535,6	14,92	249	8,10E-02		45,1	900		1,62E-02	0,12	3,88E-03	17	k1210/1a	1,29E-03	13	1,68E-03	4	8,36E-03	1	1,40E-02	5							
k1208/2a	535,5	16,69	250	8,14E-02		78,5	809		2,54E-02	0,07	7,92E-03	8	k1208/2a	2,22E-03	2	2,68E-03	2	9,11E-03	4	2,99E-02	19							
k1208/1a	536	17,95	250	8,13E-02		38,4	751		1,85E-02	0,07	5,85E-03	8	k1208/1a	1,94E-03	2	2,04E-03	28	8,55E-03	9	1,63E-02	4							
k1207a	535	22,20	250	8,15E-02		30,8	609		3,02E-02	0,18	8,60E-03	34	k1207a	2,36E-03	23	2,66E-03	9	1,21E-02	4	2,15E-02	11							
k1204a	501	24,80	251	8,99E-02		30,9	601		4,07E-03	0,04	6,67E-04	22	k1204a	2,77E-04	19	2,84E-04	6	1,52E-03	34	4,80E-03	3							
k1202a	501	15,78	251	8,97E-02		45,4	943		3,55E-03	0,11	1,20E-03	6	k1202a			1,22E-03	1	1,37E-03	4	6,11E-03	5							
k1126a	510	14,07	252	8,83E-02		53,7	1041		3,40E-03	0,06	2,17E-03	14	k1126a	5,00E-04	8	3,06E-04	5	1,85E-03	28	8,55E-02	37	3,77E-03	36	2,85E-03	38	2,85E-03	38	
k1125a	527	12,61	250	8,32E-02		52,8	1094		1,33E-02	0,03	4,50E-03	8	k1125a	1,19E-03	2	8,84E-04	6	4,98E-03	7	7,77E-01	43	6,05E-02	37	3,94E-02	25	3,94E-02	25	
k1124a	535	12,69	250	8,15E-02		54	1065		1,47E-02	0,22	6,22E-03	9	k1124a	1,59E-03	9	1,29E-03	9	7,34E-03	18	6,60E-02	53	5,54E-03	10	3,89E-03	11	3,89E-03	11	
k1117a	541,4	17,22	255,5	7,90E-02		31,3	751		3,80E-02	0,39	1,09E-02	3	k1117a	3,15E-03	6	3,36E-03	9	1,43E-02	7	3,18E-01	19	5,10E-02	14	3,81E-02	12	3,81E-02	12	
k1116a	540	21,58	254	7,89E-02		28,7	608		4,32E-02	0,63	1,28E-02	13	k1116a	3,61E-03	13	3,62E-03	15	1,57E-02	11	2,75E-01	8	1,87E-02	9	1,31E-02	8	1,31E-02	8	
k1103a	545,1	21,73	250	7,94E-02		30,5	608		4,28E-02	0,70	1,55E-02	13	k1103a	3,81E-03	13	3,91E-03	12	1,85E-02	10									
k1106a	536	14,97	251	8,17E-02		46,95	905		2,67E-02	0,10	7,54E-03	11	k1106a	2,08E-03	6	1,83E-03	6	9,09E-03	4	4,99E-01	39							
k0621	506	16,27	250	8,83E-02	2,79E-04	44,6	900		5,45E-03	0,07	2,77E-03	23	k0621			1,75E-04	9	7,83E-04	25	4,09E-03	4	3,42E-05	5	2,83E-05	5	2,83E-05	5	
k0304	536	22,47	250	8,13E-02	2,90E-04	30	600		4,70E-02	0,32	1,34E-02	34	k0304	3,75E-03	14	3,96E-03	5	1,18E-02	14	1,35E-02	24	9,90E-05	24	5,53E-05	25	5,53E-05	25	
k0219	506,3	16,45	252	8,92E-02	2,78E-04	47	900		4,84E-03	0,07	2,07E-03	8	k0219	5,18E-04	10	3,69E-04	2	1,16E-03	37	3,37E-03	33	1,01E-04	12	7,91E-05	11	7,91E-05	11	
k0218	521	15,57	250,1	8,45E-02	2,85E-04	46	900		1,57E-02	0,14	4,53E-03	32	k0218	1,04E-03	23	9,83E-04	8	4,06E-03	8	7,96E-03	12	1,32E-04	13	1,55E-04	12	1,55E-04	12	
k0210	534,5	15,17	252	8,23E-02	2,87E-04	47	900		4,84E-02	1,92	8,82E-03	28	k0210	5,84E-03	26	3,83E-03	6	7,78E-03	8	1,38E-01	10	2,61E-03	9	2,73E-03	14	2,73E-03	14	
k0428	526	13,75	248,8	8,30E-02	2,87E-04	30,4	594,25	382,6	1,04E-02	0,45	8,98E-04	31	k0428	1,63E-04	31	6,88E-04	16	4,25E-03	22									
k0429	536	13,16	249	8,09E-02	2,91E-04	29,53	600	399,75	2,23E-02	0,44	7,31E-04	29	k0429			1,12E-03	15	6,25E-03	24									
k0406	535,3	13,20	248,5	8,08E-02	2,91E-04	28	600	398	1,29E-02	0,09	2,79E-03	48	k0406	1,33E-03	48	2,21E-03	1	2,29E-03	4									
k0415	535,6	10,44	250	8,14E-02	2,89E-04	73,9	774,1	493,3	2,32E-02	0,09	9,99E-04	15	k0415	5,64E-04	15	1,29E-03	3	6,73E-03	10	4,49E-03	17	5,50E-05	9	2,82E-05	4	2,82E-05	4	
k0414	506,3	14,15	250,6	8,83E-02	2,80E-04	30,8	600	394,4	2,98E-03	0,08	3,82E-04	48	k0414	9,62E-05	46	2,81E-04	5	1,56E-03	7									
k0407	525,5	14,60	253,3	8,48E-02	2,83E-04	29,5	600	339,6	8,45E-03	0,30	1,98E-03	18	k0407	3,09E-04	18	1,00E-03	6	2,98E-03	28			3,12E-03	1	1,95E-03	0	1,95E-03	0	
k0427	535,5	26,28	248	8,06E-02	2,91E-04	29,5	302,5	196,8	4,41E-02	0,16	2,47E-03	20	k0427	1,25E-03	20	4,19E-03	2	1,21E-02	17	3,38E-02	2	5,52E-04	2	2,77E-04	3	2,77E-04	3	
k0422	535,5	32,14	250,3	8,14E-02	2,89E-04	29,25	0	399,65	4,81E-02	0,11	1,75E-03	11	k0422	1,54E-03	11	5,28E-03	3	1,26E-02	17									
k0416	536,2	32,57	248,5	8,07E-02	2,90E-04	59,6	0	394	4,35E-02	0,23	8,29E-03	3	k0416	2,23E-03	3	6,07E-03	3	1,21E-02	20	3,41E-02	17	5,17E-04	18	3,09E-04	18	3,09E-04	18	
k0419	525,6	32,70	249,8	8,36E-02	2,86E-04	61,7	0	397,5	2,60E-02	0,32	2,57E-03	14	k0419	1,55E-03	14	3,63E-03	3	8,06E-03	18	2,33E-02	22	3,18E-04	20	2,00E-04	20	2,00E-04	20	
k0420	506,4	33,65	250	8,82E-02	2,80E-04	60	0	395,1	8,22E-03	0,17	1,02E-03	4	k0420	6,23E-04	4	1,18E-03	5	3,82E-03	4									
k0426	535	64,19	249	8,11E-02	2,90E-04	29,25	0	199,5	6,34E-02	1,58	3,94E-03	8	k0426	3,78E-03	8	1,07E-02	26	2,06E-02	17									
k0623	535,5	55,31	248	2,92E-04	30,94	0	230,25	6,97E-02	0,32	3,75E-03	8	k0623	4,14E-03	20	1,06E-02	6	9,91E-03	10										
k0622	506,2	59,22	247	2,83E-04	29,42	0	222,1	7,17E-03	0,65	1,75E-03	28	k0622	5,34E-04	5	1,67E-03	12	5,60E-03	2										
k0616	535	3,80	50	1,39E-02		29	605		1,18E-02		3,17E-03		k0616	1,92E-04		2,03E-04		4,38E-03										
k0615/1	535	8,81	150	3,19E-02		30	600		2,54E-02		8,19E-03		k0615/1	9,05E-04		1,26E-03		7,72E-03										
k0615/2	535	12,39	110	4,48E-02		30	600		1,91E-02		5,18E-03		k0615/2	5,72E-04		6,74E-04		6,04E-03										



Di-tert-Butyl- benzol 3		Sch.	Bi- benzyl	Sch.	Versuch	Diphenyl- dimethyl- butan	Sch.	tert-Butyl- diphenyl 1	Sch.	tert-Butyl- diphenyl 2	Sch.	Trimethyl- cyclopen. 1	Sch.	Trimethyl- cyclopen. 2	Sch.	Octen	Sch.	Versuch	Trimethyl- cyclopen. 3	Sch.	Ethylbenzol	Sch.	Styrol	Sch.					
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%						
7,52E-04	5	7,23E-04	7	k0311	2,29E-04	4	7,78E-04	7	4,23E-04	8								k0311				3,04E-03	4	4,90E-04	9				
2,30E-04	44	5,85E-04	19	k0317	2,08E-04	4	4,86E-04	5	7,44E-04	23								k0317				9,60E-04	3	1,95E-04	11				
4,38E-04	27	2,80E-04	4	k0318	2,02E-04	4	6,00E-04	11	7,24E-04	76								k0318				1,11E-03	4	3,31E-04	12				
1,91E-04	26	6,21E-04	44	k0319	2,11E-04	2	5,24E-04	2	6,11E-04	28								k0319				8,29E-04	8						
4,13E-05		2,18E-04		k0330	1,85E-04		2,09E-04											k0330				4,89E-04							
6,23E-04	10	5,82E-04	14	k0405	1,84E-04	6	8,86E-04	10										k0405				6,20E-04	1	2,70E-04	7				
8,84E-04	6	8,26E-04	3	k0312	2,50E-04	6	8,86E-04	2	4,75E-04	2								k0312				1,59E-03	2	4,96E-04	4				
2,92E-04	1	4,53E-04	12	k1104a	2,01E-04	4	4,75E-04	1	2,45E-04	0	1,20E-03	4	3,74E-04	4	1,08E-03	2	k1104a	7,13E-04	2			6,56E-05	10	1,39E-04	2				
1,13E-03	29	1,62E-03	38	k1216a	4,23E-04	38	1,41E-03	18	9,87E-04									k1216a							1,56E-04				
7,07E-05	11	3,45E-04	35	k1215/2a	1,62E-04	6	1,36E-04	3			1,23E-04	6	5,22E-05		5,68E-04	6	k1215/2a	8,42E-05	8										
7,60E-05	23	2,83E-04	5	k1215/1a	2,15E-04	4	2,70E-04	9			1,89E-04	14			2,14E-04	35	k1215/1a	1,29E-04	34										
4,40E-04	11	6,38E-04	30	k1210/2a	1,85E-04	6	5,68E-04	8			1,92E-04	11	1,82E-04	26	4,00E-04	36	k1210/2a	2,49E-04	35			6,84E-05			1,39E-04				
4,09E-04	6	5,70E-04	18	k1210/1a	2,18E-04	5	5,08E-04	6	3,51E-04	24	9,74E-05	8	1,03E-04	10	2,92E-04	10	k1210/1a	1,79E-04	12						1,25E-04				
5,37E-04	18	3,52E-04	8	k1208/2a	1,49E-04	6	6,32E-04	6	6,89E-04		4,26E-04	3	2,01E-04	5	5,68E-04	6	k1208/2a	3,64E-04	3			8,80E-05			1,66E-04				
1,57E-03	83	7,65E-04		k1208/1a	3,22E-04		7,89E-04	7										k1208/1a											
7,75E-04	17	7,55E-04	23	k1207a	1,94E-04	6	5,97E-04	3	7,00E-04		3,47E-04	19	1,69E-04	10	4,82E-04	9	k1207a	3,04E-04	9			1,07E-04			2,68E-04				
5,71E-05	12	1,95E-04	26	k1204a	1,60E-04	8	1,58E-04	10	1,13E-04		4,84E-04	14	1,88E-04	16	5,39E-04	17	k1204a	3,55E-04	17										
0,00E+00		0		k1202a			1,17E-04	4										k1202a											
2,34E-05		1,47E-04	10	k1126a	1,38E-04	4	1,39E-04	13	1,73E-04		6,11E-04	11	2,87E-04	3	8,53E-04	3	k1126a	5,67E-04	3										
1,64E-04	37	3,24E-04	3	k1125a	1,96E-04	3	3,39E-04	3	1,63E-04		7,08E-04	3	5,80E-04	8	1,71E-03	9	k1125a	1,12E-03	8			4,43E-05			6,26E-05				
3,55E-04	13	4,02E-04	12	k1124a	2,00E-04	6	4,09E-04	7			7,67E-04	7	5,44E-04	7	1,61E-03	6	k1124a	1,07E-03	6			5,73E-05			1,10E-04				
1,04E-03	22	7,87E-04	5	k1117a	2,02E-04	2	7,77E-04	7	2,74E-04	32	5,91E-04	7	2,87E-04	8	8,35E-04	7	k1117a	5,51E-04	7			1,37E-04			3,62E-04				
1,25E-03	16	8,38E-04	11	k1116a	2,02E-04	7	7,88E-04	14	3,38E-04		7,80E-04	5	2,25E-04	15	6,48E-04	17	k1116a	4,41E-04	15			1,58E-04			4,23E-04				
1,02E-03	24	1,81E-03	7	k1103a	2,00E-04	4	7,66E-04	11			5,74E-04	6	1,31E-04	3	3,50E-04	3	k1103a	2,17E-04	8			1,24E-04	71		4,69E-04	11			
5,15E-04	23	4,93E-04	7	k1106a	1,90E-04	4	5,26E-04	6			9,88E-04	8	6,08E-04	9	1,80E-03	8	k1106a	1,21E-03	7			7,79E-05	8		1,78E-04	7			
0,00E+00		0		k0821	7,89E-05	19	1,73E-04	18	7,40E-05									k0821											
6,41E-04	2	6,48E-04	6	k0304	2,03E-04	8	7,06E-04	5	2,85E-04	71								k0304											
2,68E-05	18	2,10E-04	27	k0219	1,40E-04	7	1,41E-04	8	7,43E-05	10	2,44E-05		2,10E-05					k0219				4,58E-03	4						
0,00E+00		2,44E-04	6	k0218	1,70E-04	6	2,77E-04	5			4,54E-06		1,60E-05					k0218				8,48E-04	8						
0,00E+00		2,76E-04	29	k0210	1,74E-04	12	4,44E-04				9,39E-05		5,49E-04					k0210				3,81E-05			5,20E-05	5			
0,00E+00		0		k0428	1,20E-04	98	2,39E-04	60	9,06E-05	59								k0428				1,67E-05			2,07E-05				
0,00E+00		1,39E-04	96	k0429	2,17E-04	47	4,41E-04	13	9,13E-05									k0429				3,30E-05							
4,55E-04	0	0		k0406			0,00E+00								8,13E-06	64	k0406		64			2,79E-04	1		3,00E-04	4			
2,82E-04	5	7,13E-04	6	k0415	3,10E-04	5	6,17E-04	6										k0415				9,88E-05	9		1,01E-04	21			
1,78E-05		2,05E-04	14	k0414	1,75E-04	43	1,34E-04	52										k0414				8,02E-05	39						
0,00E+00		0		k0407	3,07E-04		4,56E-04												k0407	1,50E-05			6,30E-05						
5,67E-04	61	5,20E-04	8	k0427	2,13E-04	10	1,06E-03	10	5,92E-04	9								k0427				1,19E-04	12		3,18E-04	9			
1,16E-03	2	9,71E-04	6	k0422			0,00E+00												k0422				2,22E-04	7		4,31E-04	11		
1,25E-03	13	5,48E-04	12	k0416	1,88E-04	16	1,17E-03	15										k0416				2,60E-04	8		3,25E-04	2			
6,47E-04	5	4,30E-04	6	k0419	1,73E-04	5	1,31E-03	6										k0419				1,23E-04	6		1,79E-04	7			
2,12E-04	74	1,77E-04	14	k0420	1,68E-04	9	5,85E-04	10										k0420				4,12E-05	6		3,43E-06	74			
2,33E-03		5,38E-04	13	k0426	1,14E-04		2,24E-03	9										k0426				4,62E-04	2		9,37E-04	2			
3,92E-03	8	6,52E-04	8	k0623	9,81E-05	16	2,28E-03	9										k0623	1,40E-05	21		2,80E-04	63		6,39E-04	30			
3,55E-04		9,52E-05	3	k0822	1,54E-04	9	8,94E-04	12										k0822				1,87E-05	1						
		2,23E-04		k0616	2,18E-04		1,99E-04		8,76E-05									k0616				1,63E-05			4,64E-06				
		2,38E-04		k0615/1	2,29E-04		2,04E-04		7,57E-05									k0615/1				5,75E-05			3,34E-05				
1,85E-05		9,65E-05		k0615/2	2,41E-04		3,52E-04		1,70E-04									k0615/2				2,24E-05			1,30E-05				
1,14E-04		5,47E-05		k0602	1,26E-04		1,63E-04		6,70E-05									k0602				6,77E-06							

<i>Pyrolyse von Ethylbenzol in überkritischem Wasser</i>												
<i>Versuch</i>	<i>Temperatur</i>	<i>Verweilzeit</i>	<i>Druck/bar</i>	<i>Dichte H2O</i>	<i>Eduktfluß</i>	<i>Wasserfluß</i>	<i>Edukt-</i>	<i>Benzol</i>	<i>Toluol</i>	<i>Styrol</i>	<i>Dimer 1</i>	<i>Dimer 2</i>
	<i>°C</i>	<i>s</i>	<i>bar</i>	<i>g/ml</i>	<i>mg/h</i>	<i>mg/h</i>	<i>anteil</i>					
k0702	540	7,66207555	50	0,0138595	30	300	0,99747087	0,00011434	8,0044E-05	7,3018E-06	6,9788E-05	3,3862E-06
k0701/1	540	43,6740156	250	0,079	60	300	0,99281522	0,00027345	0,0004582	4,1991E-05	6,3496E-05	2,2585E-05
k0701/2	540	17,6910459	150	0,032	30	300	0,99342496	0,00021374	0,00027409	2,714E-05	6,2498E-05	5,2784E-06
k0629	540	26,2049663	250	0,079	50	500	0,99343283	0,00020368	0,00025317	9,6062E-05	8,4046E-05	4,2382E-05
k0628	505	48,6493658	250	0,088	30	300	0,99476135	7,316E-05	7,9506E-05	4,0114E-05	6,6002E-05	2,4015E-06
k0625/2	530	45,8852662	250	0,083	30	300	0,99330288	9,8913E-05	0,00017924	9,8896E-05	0,00012253	0,00014482
k0624/1	540	43,6740156	250	0,079	30	300	0,99098514	0,00041842	0,00055062	0,00051271	9,9718E-05	3,9283E-05
k0624/2	540	32,7559468	250	0,079	40	400	0,99221934	0,00037609	0,00040208	0,000321	7,9838E-05	1,4383E-05
k0706	540	43,6740156	250	0,079	45	300	0,99288426	0,000328	0,00043021	2,84E-05	5,1804E-05	3,5501E-05

## 10.5 Sensitivitätsmatrix zur Modellierung der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse

In Abschnitt 7.4 wurde ein Modell aus 121 Elementarreaktionen vorgestellt. Diese Elementarreaktionen wirken sich verschieden stark auf die Bildung der einzelnen Spezies innerhalb der Simulationsrechnung der tert.-Butylbenzol-Pyrolyse aus. Auf den folgenden Seiten sind die relativen Veränderungen der Molanteile der beteiligten Spezies in % bei Verdopplung der Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Elementarreaktion (Tabelle 4) angegeben. Diese Matrix, die sogenannte Sensitivitätsmatrix ist durch das Computerprogramm LARKIN berechnet worden (vergl. Abschnitt 7.4). Es ist zu erkennen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit einer Elementarreaktion auf die gebildete Menge aller, nur weniger oder keiner Spezies auswirken kann, je nachdem um welche Elementarreaktion es sich handelt.





98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121			
		Speziess:																						Speziess:		
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-243	0	-1	-12	0	0	H	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-237	0	-1	-11	0	0	H2	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	H2O
0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-3	0	0	0	-192	0	-1	-10	0	0	CH3	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-2	0	0	0	-185	0	-1	-9	0	0	CH4	
0	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-3	0	0	0	-197	0	-1	-10	0	0	C2H4	
0	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-212	0	-2	-12	0	0	C2H5	
0	0	0	0	0	0	0	94	0	0	0	-7	0	0	0	-3	0	0	0	-200	0	-1	-10	0	0	C2H6	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-214	0	-1	-11	0	0	C3H6	
0	5	5	2-Propyl	4	113	90	9	4	0	0	-3	0	0	0	-1	0	0	0	-106	0	-1	-6	0	0	2-Propyl	
0	5	5	Propen	4	89	75	7	3	0	0	-3	0	0	0	-1	0	0	0	-120	0	-1	-6	0	0	Propen	
0	0	0	Methyl-allyl	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-184	0	-1	-14	0	0	Methyl-allyl	
0	0	0	l-C4H9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-11	0	0	0	0	0	l-C4H9	
0	6	6	1-Methyl-propyl	5	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-249	0	-2	-13	0	0	1-Methyl-propyl	
0	6	6	tert.-C4H9	5	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-3	0	0	0	-195	0	-2	-11	0	0	tert.-C4H9	
0	6	6	iso-BUTAN	5	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	0	0	0	0	-59	0	-1	-3	0	0	iso-BUTAN	
0	0	0	CBH5	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-202	0	-1	-12	0	0	CBH5	
0	0	0	CBH6	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-197	0	-1	-11	0	0	CBH6	
0	0	0	Benzyl	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-278	0	0	-8	0	0	Benzyl	
0	0	0	Toluol	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-1	0	0	0	-253	0	0	-8	0	0	Toluol	
0	0	0	Ethylbenzol	0	0	0	0	0	0	0	975	0	0	0	-8	0	0	0	-418	0	-2	-18	0	0	Ethylbenzol	
0	0	0	Trimethylcyclopentyl	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-211	0	-1	-14	0	0	Trimethylcyclopentyl	
0	0	0	Trimethylcyclopentan	0	0	0	0	0	0	0	-9	0	0	0	-4	0	0	0	-251	0	-1	-17	0	0	Trimethylcyclopentan	
0	6	6	2,4,4-Trimethyl-1-pentan	5	0	0	0	0	0	0	-11	0	0	0	-6	0	0	0	-358	-1	992	-28	0	0	2,4,4-Trimethyl-1-pentan	
0	0	0	Methylatrol	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-196	0	-1	-9	0	0	Methylatrol	
0	0	0	2-Phenyl-2-propyl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2-Phenyl-2-propyl	
0	0	0	2-Phenylpropyl	0	0	0	0	0	0	0	-12	0	0	0	-7	0	0	0	-387	0	-1	-24	0	0	2-Phenylpropyl	
0	0	0	Cumol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0	0	0	0	Cumol	
0	0	0	Methylinden	0	0	0	0	0	0	0	-8	0	0	0	-5	0	0	0	-309	0	-1	-15	0	0	Methylinden	
0	0	0	2-Methyl-3-phenylallyl	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-5	0	0	0	-274	0	-1	-13	0	0	2-Methyl-3-phenylallyl	
0	0	0	1-Phenyl-2-methylpropen 1	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	-1	0	0	0	-105	0	0	-4	0	0	1-Phenyl-2-methylpropen 1	
0	0	0	3-Phenyl-2-methylpropen 1	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0	0	-1	0	0	0	-105	0	0	-2	0	0	3-Phenyl-2-methylpropen 1	
0	0	0	2-Phenylbuten 1	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-200	0	-1	-10	0	0	2-Phenylbuten 1	
0	0	0	2-Phenylbuten 2	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-200	0	-1	-10	0	0	2-Phenylbuten 2	
0	0	0	2-Phenyl-2,2-dimethylethyl	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-185	0	-1	-9	0	0	2-Phenyl-2,2-dimethylethyl	
0	-1	0	2-tert.-Butylphenyl	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-208	0	-1	-10	0	0	2-tert.-Butylphenyl	
0	0	-1	3-tert.-Butylphenyl	0	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-208	0	-1	-10	0	0	3-tert.-Butylphenyl	
0	0	0	4-tert.-Butylphenyl	1	0	0	0	0	0	0	-6	0	0	0	-4	0	0	0	-208	0	-1	-10	0	0	4-tert.-Butylphenyl	
0	0	0	1-Phenyl-1-methylpropyl	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-188	0	-1	-9	0	0	1-Phenyl-1-methylpropyl	
0	0	0	1,1-Dimethyl-2-phenyl-ethyl	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-194	0	-1	-10	0	0	1,1-Dimethyl-2-phenyl-ethyl	
0	0	0	2-Phenylbuten	0	0	0	0	0	0	0	-4	0	0	0	-2	0	0	0	-191	0	0	-9	0	0	2-Phenylbuten	
0	0	0	iso-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-194	0	-1	-9	0	0	iso-Butylbenzol	
0	0	0	tert.-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	0	0	1	0	0	tert.-Butylbenzol	
0	0	0	2,2-Dimethyl-3-phenylpropyl	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-302	0	0	-9	0	0	2,2-Dimethyl-3-phenylpropyl	
0	0	0	2,2-Dimethyl-3-phenylpropen	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-327	0	-1	-10	0	0	2,2-Dimethyl-3-phenylpropen	
0	0	0	Diphenyl	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-197	0	-1	-11	0	0	Diphenyl	
0	0	0	Bbenzyl	0	0	0	0	0	0	0	-10	0	0	0	-6	0	0	0	40	0	-1	-18	0	0	Bbenzyl	
0	-1	-1	(2-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-235	0	-1	-11	0	0	(2-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	
0	0	0	(3-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-235	0	-1	-11	0	0	(3-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	
0	0	0	(4-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	1	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-235	0	-1	-11	0	0	(4-tert.-Butylphenyl)-2,2-dimethylethyl	
0	-1	-1	ortho-Di-tert.-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-285	0	-1	-12	0	0	ortho-Di-tert.-Butylbenzol	
0	0	0	meta-Di-tert.-Butylbenzol	0	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-285	0	-1	-12	0	0	meta-Di-tert.-Butylbenzol	
0	0	0	para-Di-tert.-Butylbenzol	1	0	0	0	0	0	0	-7	0	0	0	-4	0	0	0	-285	0	-1	-12	0	0	para-Di-tert.-Butylbenzol	
0	335	335	tert.-Butyl-phenyl-benzol	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-203	0	-1	-10	0	0	tert.-Butyl-phenyl-benzol	
0	0	0	2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbuten	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	999	2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbuten
0	0	0	UMSATZ	0	0	0	0	0	0	0	-5	0	0	0	-3	0	0	0	-195	0	-1	-9	0	0	UMSATZ	

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] T. B. Thomason, M. Modell  
Hazardous Waste, 1(4),453 (1984)
- [2] P. Missal, K. Hedden  
Chemie-Technik 19 (7), 56-62 (1990)
- [3] F. Patat  
Monatshefte Chemie 77,352-357(1945)
- [4] J. S. Rowlinson, F. L. Swinton  
3.Auflage  
*"Liquids and Liquid Mixtures"*  
Butterworth Scientific, London...(1982)
- [5] R. Haase,  
*"Thermodynamik der Mischphasen"*  
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956
- [6] H. E. Stanley  
*"Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena"*  
Clarendon Press, Oxford, 1971
- [7] W. A. P. Luck, W. Ditter  
Ber.Bunsengesel. 70 ,1113 (1966)
- [8] E. U. Franck  
Pure and Applied Chemistry 59 (1),25-34 (1987)
- [9] M. Modell MODAR INC. in;  
Environ.Sci.Technol. 16 (10), 548A-551A (1982)
- [10] E. U. Franck  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 88, 820-825 (1984)
- [11] F. J. Dietz, J. J. de Groot, E. U. Franck  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 85, 1005-9 (1981)
- [12] W. J. Lamb, G. A. Hoffman, J. Jonas  
J.Chem.Phys.74, 6875 (1981)
- [13] R. B. Gupta, C. G. Panajiotou, J. C. Sanchez, K. P. Johnston  
AIChE Journal 38 (8), 1243-1253 (1992)

- [14] W. Kohl  
*"Ramanspektren wässriger Medien bis 500°C und 3000 bar."*  
 Doktorarbeit Universität Karlsruhe, 1989
- [15] E. U. Franck  
*"Sub- and Supercritical Water at High Pressure-Selected Results"*  
 in:  
*"Water and Steam; Their Properties and Current industrial Applications"*  
 Proc. Int. Conf. 1979; München; S. 465-76
- [16] Z. Alwani, G. M. Schneider  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73, 294 (1969)
- [17] M. L. Japas, E. U. Franck  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 89,793-800 (1975)
- [18] M. G. E. Vanhinsberg, R. Verbrugge, J. A. Schouten  
 Fluid Phase Equilibria 88 ,115-121 (1993)
- [19] M. Heilig, E. U. Franck  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 94,27-35 (1990)
- [20] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling  
*"The Properties of Gases and Liquids"*  
 4.Auflage  
 McGraw-Hill Book Company, New York..(1987).
- [21] H. Landolt, R. Börnstein  
 6.Auflage  
 1.Teil. Kapitel 21114  
 Springer Verlag, Berlin... (1971)  
 S. 304-305
- [22] MATHEMATICA®  
 2.0 für MS-DOS 386/7  
 Wolfram Research Inc. (1988-91)
- [23] M. Heilig, F. U. Franck  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 94, 27-35 (1990)
- [24] N. S. Isaacs  
*"Liquid Phase High Pressure Chemistry"*  
 J.Wiley & Sons, Chister,New York,Brisbane,Toronto (1981),  
 S.182ff
- [25] T. D. Thornton, P. E. Savage  
 AIChE Journal, 38, 321-327 (1992)

- [26] A.A. Clifford  
*"Reactions in Supercritical Fluids"*  
 in:  
*"Supercritical Fluids Fundamentals for Application"*  
 E. Kiran, J. M. H. Levelt Sengers [Hrsg.]  
 NATO ASI Series E: Applied Sciences- 273, 449-480  
 Kluwer Academic Publishers  
 Dordrecht, Boston, London (1994)
- [27] H. J. Ederer  
*"Die mathematische Modellierung chemischer Reaktionssysteme"*  
 Habilitation Universität Heidelberg, 1983
- [28] K. H. Ebert, H. J. Ederer, G. Isbarn  
 Int. J. Chem. Kinet. 15, 475 (1983)
- [29] K. H. Ebert, H. J. Ederer, P. S. Schmidt  
*"Development of Reaction Models for Complex Gas Phase Reactions"*  
 ACS Symposium Ser. 65 (1978)
- [30] K. H. Ebert, H. J. Ederer, U. Stabel  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 87, 1036-39 (1983)
- [31] P. Deuflhard, A. Hohmann  
*"Numerische Mathematik"*  
 Walter de Gruyter; Berlin, New York; 1991
- [32] P. Deuflhard, U. Nowak  
 Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 90; 940-946 (1986)
- [33] U. Nowak, P. Deuflhard  
 Applied Numerical Mathematics 1, 59-75 (1985)
- [34] P. Deuflhard  
 SIAM Review 27 (4), 505-535(1985)
- [35] J. B. Johnston, R. E. Hannah, V. L. Cunningham, B. P. Daggy, F. J. Sturm,  
 R. M. Kelly  
 Bio/Technology 6,1423 (1988)
- [36] M. Modell, J. Larson, S. F. Sobczynski  
 Tappi Journal 75, 195-202 (1992)
- [37] R. K. Helling, J. W. Tester  
 Energy & Fuels 1,417-423 (1987)
- [38] H. R. Holgate, P. A. Webley, J. W. Tester, R. K. Helling  
 Energy & Fuels 6, 586-597 (1992)

- [39] P. A. Webley, J. W. Tester  
Energy & Fuels **5**, 411-419 (1991)
- [40] P. A. Webley, J. W. Tester  
*"Fundamental Kinetics of Methanol Oxidation in Supercritical Water"*  
ACS Symp.Ser. 406 (1989)  
z.T. korrigiert und ergänzt in:  
Ind.Eng.Chem.Res.**32**,236-239,(1993)
- [41] R. K. Helling and J. W. Tester  
Environ.Sci.Technol.**22**,1319-1324 (1988)
- [42] H. R. Holgate, J. W. Tester  
J.Phys.Chem. **98**, 810-822 (1994)
- [43] T. D. Thornton, P. E. Savage  
Ind. Eng. Chem. Res. **31**, 2451-2456 (1992)
- [44] J. M. L. Penninger  
Fuel **67**, 490-496 (1988)
- [45] N. E. Bergan, C. F. Melius, H. A. Dwyer  
*"Studies of Thermodynamic Non-Ideality Effects on Chemical  
Equilibrium and Oxidation Reactions in Supercritical Fluids"*  
in:  
*Chemical and physical processes in combustion. Technical meeting  
1989,Albany,N.Y.,30.10-1.11.1989*
- [46] C. N. Dixon, M. A. Abraham,  
Jour.of. Supercrit. Fluids **5** ,269-273 (1992)
- [47] K.-C. Chang, L. Li, E. F. Gloyna  
Jo. of Hazardous Materials **33**,51-62 (1993)
- [48] M. E. Paulaitis, M. T. Klein, S. I. Sandler  
Arbeitsbericht für das *"U.S. Department of Energy"*  
DOE/PC/80509-T14  
(DE91007434)
- [49] Th. Hirth, E. U. Franck  
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. **97** ,1091-1098 (1993)
- [50] T. J. Houser, D. M. Tiffany, Z. Li , M. E. McCarville, M. E. Houghton  
Fuel **65**,827 (1986)
- [51] Z. Li , T. J. Houser  
Ind.Eng.Chem.Res. **31**, 2456-2459,1992

- [52] M. A. Abraham, M. T. Klein  
Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev. 24,300-306 (1985)
- [53] Th. Hirth  
*"Pyrolyse, Hydrolyse und Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 1000 bar."*  
Doktorarbeit; Universität Karlsruhe, 1992
- [54] M. T. Klein, L. A. Torry, B. C. Wu, S. T. Townsend  
Jour. of Supercrit. Fluids 3,222-227 (1990)
- [55] G. L. Happert, B. C. Wu, S. H. Townsend, M. T. Klein, S. C. Paspek  
Ind.Eng.Chem.Res. 28(1989),161-165
- [56] L. Boock  
Chemtech. 12,719-723 (1992)
- [57] K. S. Jerome, E. J. Parsons  
Organometallics 12, 2991-2993 (1993)
- [58] C. K. Rofer, G. E. Streit  
Phase II Final Report:  
*"Oxidation of Hydrocarbons and Oxygenates in Supercritical Water"*  
LA-11700-MS; DOEIHWP-90, UC-721 (1989)  
Los Alamos National Laboratory
- [59] K. M. Pamidimukkala, R. D. Kern  
Int.J.Chem.Kin. 18,1341-1353 (1986)
- [60] O. S. L. Brunisma, Rob S. Geertsma, P. Bank, J. A. Moulijn  
Fuel 67 (1988),327
- [61] T. T. Bramlette, B. E. Mills, K. R. Hencken, M. E. Brynildson, S. C. Johnston, J. M. Hruby, H. C. Feemaster, B. C. Odegard, M. Modell  
*"Destruction of DOE / DP Surrogate Wastes with Supercritical Water Oxidation Technology"*  
Sandia Report San D 90-8229 (1990)  
Sandia National Laboratory, Livermore
- [62] T. D. Thornton, P. E. Savage  
Jour. of Supercrit. Fluids 3, 240-248 (1990)
- [63] R. H. Perry, C. C. Chilton  
*"Chemical Engineers' Handbook"*  
5. Auflage  
McGraw-Hill Book Company; New York ...;1973; 5-4

- [64] VDI- Wärmeatlas  
5. Auflage 1988  
Gc 1
- [65] Geert Arnemann  
*"Auslegung und Konstruktion eines Wirbelschicht-Heizers"*  
Diplomarbeit  
Universität Karlsruhe 1991
- [66] E. F. Schmidt  
Chemie, Ingenieur, Technik 39, 781-832 (1967)
- [67] J. S. Gallagher, L. Haar  
*"NBS-Standard Reference Database 10 - Stream Tables"*  
U.S. National Bureau of Standards (1985)
- [68] V. Švob, D. Deur-Siftar, C. A. Cramers  
Jour. of Chromatography. 91,659-675 (1974)
- [69] O. S. L. Bruinsma, R. S. Geertsman, J. A. Moulijn  
Fuel 67, 327 (1988)
- [70] V. Švob, D. Deur-Siftar  
Jour. of Chromatography. 91,677-689 (1974)
- [71] J.W.Wilt  
*"Free Radikal Rearrangements"*  
in: J. K. Kochi (Hrsg.)  
*"Free Radicals"*  
Vol. 1  
J. Wiley & Sons, New York .., 1973, s. 333-502
- [72] V. Illes  
Acta Chim. (Budapest) 72, 117 (1972)
- [73] S. N. Verbiskaya et al  
Neftekhim 18, 228 (1978)
- [74] J. Warnatz  
*"Rate coefficients in the C/H/O System"*  
Combution Chemistry  
Springer Verlag, New York (1984), s. 197
- [75] R. J. Cvetanovic, R. S. Irwin  
J.Chem.Phys. 46, 1694 (1967)
- [76] W. Müller-Markgraf, J. Troe  
J. Phys. Chem. 92, 4899 (1988)

- [77] *"Thermochemical Data from the Ion Energetics and Chemical Kinetics Databases and the JANAF Thermochemical Tables."*  
NIST Standard Reference Database 25  
Version 1.11, Mai 1991
- [78] D.I.Davies, D.H.Hey, B.Summers  
J.Chem.Soc (c), 2681-4 (1971)
- [79] J. M. Nicovich, A. R. Ravishankara  
J.Phys.Chem. **88**, 2534 (1984)
- [80] A. Fahr, W. G. Mallard, S. E. Stein  
Symp.Int.Combust.Proc. **21**, 825 (1986)
- [81] K.U.Ingold  
*"Rate Constants for Free Radical Reactions in Solution"*  
in: J. K. Kochi (Hrsg.)  
*"Free Radicals"*  
Vol. 1  
J. Wiley & Sons, New York .., 1973, s. 37-66
- [82] M. Uematzu, E.U.Franck  
J. Phys. Chem. Ref. Data **9**(4), 1291 (1980)
- [83] W. L. Marshall, E.U.Franck  
J. Phys. Chem. Ref. Data **10**(4), (1981)
- [84] F. Westley et al  
*NIST Chemical Kinetics Database*  
NIST Standard Reference Database 17  
Version 3.0 (1991)
- [85] D. A. Robaugh, S. E. Stein  
Int. J. Chem. Kinet. **13**, 445 (1981)
- [86] R. S. Konar, R. M. Marshall, J. H. Purnell  
Int. J. Chem. Kinet. **5**, 1007 (1973)
- [87] K. Kanan, H. Purnell, E. Smith  
Int. J. Chem. Kinet. **15**, 63 (1983)
- [88] H. X .Zhang, M. H. Back  
Int. J. Chem. Kinet. **22**, 573 (1990)
- [89] R. R. Baker, R. R. Baldwin, R. W. Walker  
Trans. Faraday Soc. **66**, 2812 (1970)

- [90] A. Dombi, P. Huhn  
Int. J. Chem. Kinet. **18**, 241 (1986)
- [91] M. M. Papic, K. J. Laidler  
Can. J. Chem. **49**, 549 (1971)
- [92] C. E. Canosa, R. M. Marshall, A. Sheppard  
Int. J. Chem. Kinet. **13**, 295 (1981)
- [93] R. M. Marshall  
Int. J. Chem. Kinet. **22**, 935 (1990)
- [94] W. Tsang  
J. Am. Chem. Soc. **107**, 2872 (1985)
- [95] A. F. Wagner, D. M. Wardlaw  
J. Phys. Chem. **92**, 2462 (1988)
- [96] L. Ackermann, H. Hippler, P. Pagsberg, C. Reihls.  
J. Phys. Chem. **94**, 5247 (1990)
- [97] U. Brand, H. Hippler, L. Lindemann, J. Troe  
J. Phys. Chem. **94**, 6305 (1990)
- [98] M. J. Karglo, N. C. Peterson, W. Braun  
J. Chem. Phys. **53**, 2776 (1970)
- [99] J. W. Tilden, V. Constanza, G. J. McCrae, J. H. Seinfeld  
*"Sensitivity Analysis of Chemical Reacting Systems"*  
in: K. H. Ebert, P. Deuflhard, W. Jäger (Hrsg.)  
Springer Ser. Chem. Phys. **18**, 69 (1981)
- [100] R. Van Eldik, T. Asano, W.J. LeNoble  
Chem. Rev. **89**, 549-688 (1989)
- [101] H. Landolt, R. Börnstein  
6. Auflage  
Band II, 2b  
Springer Verlag, Berlin... (1971); Kapitel 22261
- [102] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay  
*"Datensammlung Chemie in SI-Einheiten"*  
2. Auflage  
*"Löslichkeit von Gasen in Wasser"*  
Verlag Chemie; Weinheim; 1971