

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte,
Enthalpien und Reaktionskinetik
in formaldehydhaltigen Mischungen

vom

Fachbereich Maschinenwesen
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans Hasse
aus Landau/Pfalz

Eingereicht am: 29.01.90

Mündliche Prüfung am: 13.03.90

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. F. Ebert, Kaiserslautern

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer, Kaiserslautern
Prof. Dr. rer. nat. B. Schramm, Heidelberg

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Herr Prof. Dr. Maurer hat diese Arbeit stets engagiert betreut und in jeder Hinsicht unterstützt. Er hat mir in praktischen wie in wissenschaftlichen Fragen zahlreiche wertvolle Anregungen gegeben, darunter auch viele, die weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen. Dafür sei ihm an dieser Stelle aufrichtig gedankt.

Die hier vorgestellten Arbeiten wurden ferner von der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. Teile der Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts–Messungen wurden in den Labors des Zentralbereichs Technische Entwicklung in Ludwigshafen durchgeführt. Mein Dank gilt hier insbesondere den Herren Drs. Frey und Wolf, aber auch Herrn Büttner und Herrn Vogler, die die Arbeiten vor Ort sachkundig und tatkräftig unterstützt haben. Auch die Ultraform GmbH, Ludwigshafen, hat diese Arbeit gefördert. Dankend erwähnt sei hier vor allem die wertvolle Hilfe durch Herrn Preuß bei der Entwicklung analytischer Methoden. Teile der hier beschriebenen reaktionskinetischen Untersuchungen beruhen auf bislang unveröffentlichten, internen Versuchsberichten der DEGUSSA AG, Hanau. Für die Überlassung dieser Berichte sei an dieser Stelle insbesondere den Herren Drs. Koberstein, Nonnenmacher und Plöcker gedankt.

Auch die Unterstützung, die Herr Prof. Dr. Kreiter vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern dieser Arbeit durch Ermöglichung kernresonanzspektroskopischer Messungen gewährt hat, möchte ich hier dankend erwähnen, ebenso wie die Finanzierung der kalorimetrischen Messungen durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft.

Ferner sei hier die wertvolle Hilfe, die mir durch die zahlreichen Studenten zuteil wurde, die im Rahmen von Studien– und Diplomarbeiten oder als studentische Hilfskräfte an dieser Arbeit mitgewirkt haben, anerkannt. Mein besonderer Dank gilt Herrn Sitta für seine Leistungen beim Erstellen der verwendeten Computerprogramme. Dankend anerkennen möchte ich auch die Unterstützung durch die Mitarbeiter des Lehrstuhls, insbesondere durch Herrn Mrawek, sowie die einsatzfreudige und zuverlässige Erledigung der Schreibarbeiten durch Frau Reim.

Den Herren Professoren Ebert und Schramm schließlich gilt mein Dank für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben und für ihre Mitwirkung in der Promotionskommission.

Kaiserslautern, im Juni 1990

Hans Hasse

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes, Definitionen	IX
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1 Monomerer Formaldehyd	3
2.2 Wäßrige und methanolische Formaldehydlösungen	3
2.3 Trioxan	5
3. Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte in formaldehyd– und trioxanhaltigen Systemen	6
3.1 Modell	6
3.2 Untersuchungen zur Einbeziehung von Trioxan in die Modellierung	12
3.2.1 Vorbemerkung	12
3.2.2 Messungen mit einer Umlaufapparatur	13
3.2.2.1 Versuchsbeschreibung	13
3.2.2.2 Ergebnisse	14
3.2.3 Messungen mit einer Drehwendelapparatur	18
3.2.3.1 Beschreibung der Apparatur	18
3.2.3.2 Besonderheiten bei der Untersuchung formaldehydhaltiger Systeme	19
3.2.3.3 Konzentrationsbestimmung	19
3.2.3.4 Massenbilanzen	20
3.2.3.5 Meßbereich	21
3.2.3.6 Ergebnisse	22
3.2.4 Überarbeitung der Modellierung	28
3.3 Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte formaldehydhaltiger Systeme im Umgebungstemperaturbereich	37
3.3.1 Versuchsbeschreibung	37
3.3.2 Ergebnisse	40
3.3.3 Vergleich mit Literaturangaben	42
3.3.4 Überarbeitung der Modellierung	46
4. Enthalpieänderungen in formaldehyd– und trioxanhaltigen Systemen	54
4.1 Enthalpiemodell	54
4.1.1 Grundannahmen	54
4.1.2 Normierung	54
4.1.3 Enthalpie der reinen Komponenten	54
4.1.4 Enthalpie der gasförmigen und der flüssigen Mischung	56
4.1.5 Parameter des Modells	57

4.2 Messung von Mischungsenthalpien	58
4.2.1 Kalorimeter	58
4.2.2 Meßzellen	60
4.2.3 Zusammenhang zwischen der gemessenen Wärme und der Mischungsenthalpie	61
4.2.4 Versuchsdurchführung und qualitative Interpretation von Signalverläufen	62
4.2.5 Messungen an Referenzsystemen	67
4.2.6 Ergebnisse der Messungen von Mischungsenthalpien in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen	68
4.3 Modellierung der gemessenen Enthalpieänderungen	76
5. Reaktionskinetik in wäßrigen Formaldehydlösungen	80
5.1 Vorbemerkung	80
5.2 Reaktionskinetischer Ansatz	82
5.3 Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten aus Dichteverläufen	84
5.3.1 Experimentelle Untersuchungen	84
5.3.2 Korrelation	86
5.3.3 Reaktionskinetische Konstanten	87
5.4 Kernresonanzspektroskopische Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten	93
5.4.1 Grundlagen	93
5.4.2 Experimentelle Untersuchungen	97
5.4.3 Reaktionskinetische Konstanten und Diskussion	98
6. Zusammenfassung	105

Anhang

A 1 Ergänzung der Grundlagen	108
A 1.1 Kopplung von wahren und pauschalen Molanteilen über Mengenbilanzen	108
A 1.2 Algorithmen zur Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsberechnung	110
A 1.2.1 Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen und der Temperatur	110
A 1.2.2 Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen und des Drucks	113
A 1.3 Berechnung von wahren Konzentrationen in gasförmigen formaldehydhaltigen Mischungen	113

A 2 Experimentelle Techniken	115
A 2.1 Analyseverfahren	115
A 2.1.1 Formaldehydanalyse nach der Natriumsulfitmethode	115
A 2.1.2 Gaschromatographische Methanol- und Trioxananalyse	116
A 2.1.2.1 Vorgehen, Auswertung und Fehlerabschätzung	116
A 2.1.2.2 Gepackte Trennsäule Porapak T	118
A 2.1.2.3 Gepackte Trennsäule Lutensol AP20	120
A 2.1.2.4 Kapillartrennsäule	121
A 2.1.3 Wassergehaltsbestimmung durch Karl-Fischer-Titration	123
A 2.2 Probenherstellung	123
A 2.2.1 Verwendete Chemikalien	123
A 2.2.2 Herstellung wäßriger Formaldehydlösungen	124
A 2.2.3 Herstellung methanolischer Formaldehydlösungen	124
A 2.2.4 Herstellung von Proben anderer Zusammensetzung	125
A 2.3 Lagerung formaldehydhaltiger Proben	125
A 2.4 Kalibrierung der Temperaturmeßeinrichtungen	125
 A 3 Ergänzungen zur Einbeziehung von Trioxan in das Dampf-Flüssigkeits- Gleichgewichtsmodell	 127
A 3.1 Geräteliste zu den Untersuchungen mit der Drehwendelapparatur	127
A 3.2 Ermittlung von Parametern des UNIQUAC-Ansatzes aus Grenzaktivitäts- koeffizienten	 128
A 3.3 Vergleich von Meßwerten mit der modifizierten Modellrechnung	130
 A 4 Ergänzungen zur Untersuchung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im Umgebungstemperaturbereich	 137
A 4.1 Kinetische Effekte bei Messungen nach der Mitführmethode	138
A 4.2 Fehlerbetrachtung Druckmessung	139
A 4.3 Geräteliste	140
A 4.4 Anmerkungen zum Vergleich der eigenen Meßwerte mit denen von Ledbury und Blair	 141
A 4.5 Vergleich von Meßwerten mit der modifizierten Modellrechnung	141
 A 5 Ergänzungen zur Beschreibung der kalorimetrischen Versuche	 144
A 5.1 Zusammenbauzeichnung der Meßzelle	144
A 5.2 Kalibrierung	146
A 5.3 Fehlerbetrachtung	148
A 5.4 Kalorischer Effekt bei Druckänderungen in Flüssigkeiten	150
A 5.5 Dokumentation und Diskussion der Messungen an Referenzsystemen	152

A 6 Ergänzungen zur Modellierung von Enthalpieänderungen	155
A 6.1 Parameter des Enthalpiemodells	155
A 6.1.1 Reinstoffdaten	155
A 6.1.2 Reaktionsenthalpien	158
A 6.1.2.1 Gasphase	159
A 6.1.2.2 Flüssigphase	160
A 6.2 Beschreibung von Exzeßenthalpien mit dem UNIFAC-Ansatz	162
A 6.3 Grenzen des UNIQUAC-Ansatzes bei der Beschreibung von Exzeßenthalpien	163
A 6.4 Beispiel für einen Modellparametersatz	167
 A 7 Ergänzungen zur Beschreibung der reaktionskinetischen Untersuchungen	 169
A 7.1 Lösung des reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems	169
A 7.2 Beschreibung der Dichtemessungen	170
A 7.3 Ergebnisse der Dichtemessungen	171
A 7.4 NMR-Spektrum einer Formaldehyd/D ₂ O-Lösung	175
 A 8 Literaturverzeichnis	 176

Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes, DefinitionenFormelzeichen

A	Fläche
a_i	Aktivität der Komponente i (normiert auf die reine Komponente i bei T und p der Mischung)
a_{ij}	UNIFAC– bzw. UNIQUAC Wechselwirkungsparameter
c_p	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
D	Fehler (vgl. Definitionen)
E	Energie
f	Fugazität
H	Enthalpie
H^E	Exzeßenthalpie (normiert auf die reinen Komponenten bei T und p der Mischung)
H_0	magnetische Feldstärke
h	molare Enthalpie
h	Plancksches Wirkungsquantum
$\bar{h}$	pauschale molare Enthalpie
h^E	molare Exzeßenthalpie
Δh_v	molare Verdampfungsenthalpie
$\Delta_R h$	Reaktionsenthalpie
I	Stromstärke
IE	Integratoreinheiten
K	thermodynamische Gleichgewichtskonstante
K_x	Pseudogleichgewichtskonstante
k_h	reaktionskinetische Konstante (Hinreaktion)
k_r	reaktionskinetische Konstante (Rückreaktion)
M	Molekulargewicht, mittleres Molekulargewicht
m	Masse
n	Molzahl
$\bar{n}$	pauschale Molzahl
n^*	Molzahl einer Gruppe
p	Druck
p_i	Partialdruck der Komponente i
p_i^s	Siededruck der reinen Komponente i
p^θ	Standarddruck (1 atm)
Q	Wärme

X Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes, Definitionen

q	UNIFAC– bzw. UNIQUAC–Oberflächenparameter
R	universelle Gaskonstante
R	Ohmscher Widerstand
r	UNIFAC– bzw. UNIQUAC–Größenparameter
S	Standardabweichung (vgl. Definitionen)
s	molare Entropie
T	Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_o	Normierungstemperatur (273.15 K)
t	Zeit
t_e	Zeit bei Versuchsende
U	Innere Energie
U	Spannung
V	Volumen
v	molares Volumen
Δv_{WFG}	Parameter im Dichtemodell ($v_{WF} - v_{WG}$)
W_i	Arbeit am inneren Zustand
x	Molanteil (Flüssigphase)
$\bar{x}$	pauschaler Molanteil (Flüssigphase)
$\underline{x}$	Vektor, der die Zusammensetzung der Flüssigphase kennzeichnet
x^a	analytisch bestimmter pauschaler Massenanteil
x^{ma}	pauschaler Massenanteil
y	Molanteil (Gasphase)
$\underline{y}$	Vektor, der die Zusammensetzung der Gasphase kennzeichnet
$\bar{y}$	pauschaler Molanteil (Gasphase)
z	Koordinationszahl im UNIFAC– bzw. UNIQUAC–Ansatz
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
α	Eichfaktor (GC–Analyse)
β	Kalibrierfaktor (Kalorimetrie)
γ	Aktivitätskoeffizient
γ^o	Grenzaktivitätskoeffizient
δ	chemische Verschiebung
ζ	Peakflächen– bzw. Peakhöhenanteil
Θ_{ij}	UNIFAC– bzw. UNIQUAC Kontaktbruch
ν	Frequenz
ρ	spezifische Dichte
ω	Azentritätsfaktor

Abkürzungen und Indizes

a	analytisch bestimmt
B	Benzol
b	Breite
calc	calculated (berechnet)
Di	Dioxan
d	Durchmesser
E	Endständige CH_2O -Gruppen in Polyoxymethylenglykolen
exp	experimentell ermittelt
FA	Formaldehyd
FAL	Formaldehydlösung (vor der Verdünnung)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HF	Hemiformal
HF_n	Polyoxymethylenhemiformal mit n CH_2O -Segmenten, $n \geq 2$
h	Höhe
IPTS 68	Internationale Praktische Temperaturskala von 1968
IS	Interner Standard
L	Lösung (vor der Verdünnung)
l	Länge
liq	liquid (flüssig)
Me	Methanol
MG	Methylenglykol
MG_n	Polyoxymethylenglykol mit n CH_2O -Segmenten, $n \geq 2$
MI	Mittelständige CH_2O -Gruppen in Polyoxymethylenglykolen
MO	CH_2O -Gruppe in Methylenglykol
NMR	Nuclear-Magnetic-Resonance (Kernresonanz)
N.N.	Meßwert nicht ermittelt
n	nach der Verdünnung
P	Probe
POMG	Formaldehydhaltige Moleküle (Polyoxymethylenglykole und Methylenglykol)
ref	zu Vergleichszwecken verwendete Messung anderer Autoren
TG	Trärgas
THF	Tetrahydrofuran
Tri	Trioxan
TriL	Trioxanlösung (vor der Verdünnung)
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium (Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht)
v	vor der Verdünnung
W	Wasser

XII Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes, Definitionen

WF	Gruppe im Dichtemodell: Freies Wasser
WG	Gruppe im Dichtemodell: an Methylenglykol bzw. Polyoxymethylenglykole gebundenes Wasser
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WM	Wasser-Methanol Gemisch (vor der Verdünnung)
"	Zustand auf der Taulinie
'	Zustand auf der Siedelinie
Δ	Differenz

Definitionen

Relativer Fehler	$D = \left[\frac{z^{\text{calc}} - z^{\text{exp}}}{z^{\text{exp}}} \right]$	oder	$D = \left[\frac{z^{\text{exp}} - z^{\text{ref}}}{z^{\text{ref}}} \right]$
------------------	--	------	---

Absoluter Fehler	$D_{\text{abs}} = z^{\text{calc}} - z^{\text{exp}}$	oder	$D_{\text{abs}} = z^{\text{exp}} - z^{\text{ref}}$
------------------	---	------	--

Mittlerer relativer Fehler	$\bar{D} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_i$
----------------------------	--

Mittlerer absoluter Fehler	$\bar{D}_{\text{abs}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N D_{i,\text{abs}}$
----------------------------	--

Mittelwert, Standardabweichung:

$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i$	$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (z_i - \bar{z})^2}$
--	---

Standardabweichung bei Fehlerbetrachtungen:

$S_D = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_i - \bar{D})^2}$	$S_{D_{\text{abs}}} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (D_{i,\text{abs}} - \bar{D}_{i,\text{abs}})^2}$
---	--

1. Einleitung

Mit einer weltweiten Jahresproduktion von ca. 4 Millionen Tonnen ist Formaldehyd eine der wichtigsten Grundchemikalien. Der überwiegende Teil des großtechnisch meist aus Methanol hergestellten Formaldehyds wird unmittelbar zu Folgeprodukten wie z. B. Harnstoff-, Melamin- und Phenolharzen oder Polyacetalkunststoffen umgesetzt. Daneben ist Formaldehyd Ausgangsstoff für die Synthese zahlreicher organischer Verbindungen wie 1,4-Butandiol, Pentaerythrit und Hexamethylentetramin.

Wegen seiner hohen Reaktivität wird Formaldehyd in technischen Prozessen meist nicht rein, sondern in wäßrigen, häufig methanolhaltigen Lösungen eingesetzt. In diesen Lösungen liegt Formaldehyd überwiegend in Form einer Vielzahl von Reaktionsprodukten mit Wasser bzw. Methanol vor.

Für die Auslegung thermischer Trennverfahren zur Aufarbeitung dieser komplexen Mischungen werden quantitative Angaben über deren thermodynamische Zustandsgrößen benötigt, wobei insbesondere Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Enthalpien von Bedeutung sind. Ferner benötigt man auch Informationen über die Kinetik der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts. Dabei ist zu beachten, daß die Gleichgewichtseinstellung in formaldehydhaltigen Systemen nicht nur von Transportphänomenen, sondern, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, auch von reaktionskinetischen Effekten beeinflusst wird. Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb sowohl mit der Untersuchung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten und Enthalpieänderungen in verschiedenen technisch wichtigen formaldehydhaltigen Mischungen als auch mit der Kinetik der Bildung von Reaktionsprodukten aus Formaldehyd und Wasser.

Über Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in formaldehydhaltigen Systemen liegen umfangreiche experimentelle Untersuchungen vor, zu deren Korrelation verschiedene Modelle vorgeschlagen wurden. Am weitesten entwickelt ist dabei das Modell von Maurer /73/, das sowohl die chemischen Reaktionen als auch die physikalischen Wechselwirkungen in wäßrigen und methanolischen Formaldehydlösungen berücksichtigt und das deshalb auch auf die Beschreibung von Mehrkomponentensystemen erweitert werden kann. Dadurch ist es möglich, wichtige Formaldehydfolgeprodukte, wie z. B. Trioxan, mit in die Modellierung einzubeziehen.

Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell wurde von Maurer auf der Basis von Daten der Binärsysteme Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Methanol im Temperaturbereich zwischen 313 K und 373 K entwickelt. Mit diesem Modell konnten unter Verwendung von Daten der binären Randsysteme Wasser/Methanol und Wasser/Trioxan die zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden Meßwerte von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in den Ternärsystemen Formaldehyd/Wasser/Methanol und Formaldehyd/Wasser/Trioxan erfolgreich vorausgesagt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Untersuchungen auf quaternäre Systeme

ausgedehnt und der mit dem Modell beschreibbare Temperaturbereich auf den für den Umweltschutz relevanten Bereich in der Nähe der Umgebungstemperatur erweitert.

Darüberhinaus wurde ein zu dem Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodell konsistentes Enthalpiemodell für flüssige und gasförmige formaldehydhaltige Mischungen erstellt. Da nur sehr wenige Literaturangaben über kalorimetrische Messungen an formaldehydhaltigen Mischungen vorlagen, wurden hierfür zunächst nur Reinstoffdaten und die bei der Modellierung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts erarbeiteten Ergebnisse verwendet. Neuere experimentelle Untersuchungen von Liu /72/ ergaben, daß mit diesem Modell die technisch wichtigen Enthalpieänderungen beim Verdampfen und Kondensieren formaldehydhaltiger Mischungen zuverlässig vorausgesagt werden können. Hingegen zeigte der Vergleich mit umfangreichen eigenen Meßwerten von Mischungsenthalpien in formaldehydhaltigen Systemen, daß das Modell diese Enthalpieänderungen nur der Größenordnung nach voraussagen kann. Die kalorischen Mischungseffekte sind jedoch trotz der auftretenden chemischen Reaktionen so klein, daß sie für die meisten technischen Anwendungen vernachlässigt werden können.

Für die Berücksichtigung der Kinetik der chemischen Reaktionen in formaldehydhaltigen Gemischen, die z. B. bei der Auslegung von Destillationskolonnen in die Berechnung des Bodenwirkungsgrades oder der Höhe einer Trennstufe eingehen, fehlten zu Beginn dieser Arbeit genügend genaue Literaturangaben. Zur Bestimmung von reaktionskinetischen Konstanten in der Flüssigphase wurde deshalb ein einfaches, auf Messungen von zeitlichen Dichteverläufen beim Verdünnen formaldehydhaltiger Lösungen beruhendes Verfahren entwickelt. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit Resultaten einer Auswertung kernresonanzspektroskopischer Messungen verglichen. Dabei zeigte sich, daß die aus den getrennten Untersuchungen ermittelten reaktionskinetischen Konstanten zwar ähnliche Verläufe aufweisen, aber nur in der Größenordnung übereinstimmen. Die Ergebnisse sollten jedoch schon jetzt für die Anwendung von unmittelbarem Nutzen sein.

2. Grundlagen

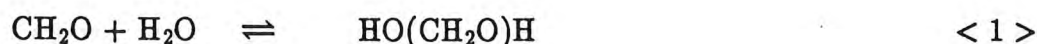
2.1 Monomerer Formaldehyd

Reiner monomerer Formaldehyd ist wegen seiner ausgeprägten Tendenz in Anwesenheit von Wasser zu polymerisieren technisch bedeutungslos. Bei Normalbedingungen ist reiner monomerer Formaldehyd ein stechend riechendes, farbloses Gas. Seine Normalsiedetemperatur beträgt 254 K (Ullmann /125/).

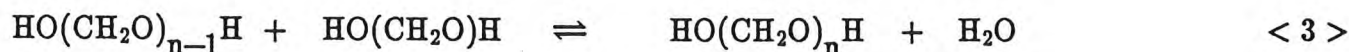
2.2 Wäßrige und methanolische Formaldehydlösungen

Formaldehyd wird in der Regel in Form von wäßrigen, häufig methanolischen Lösungen eingesetzt. In wäßriger Lösung liegt Formaldehyd überwiegend in Form von polymeren Hydraten vor, während die Konzentration von monomerem Formaldehyd gering ist. Beispielsweise enthält eine wäßrige Formaldehydlösung mit einer pauschalen Formaldehydkonzentration¹ von 0.3 mol/mol bei 343 K nur etwa 0.002 mol/mol monomeren Formaldehyd.

Bei der Hydratisierung von monomerem Formaldehyd entsteht zunächst Methylenglykol:



Unter Wasserabspaltung können sich aus Methylenglykol Polyoxymethylenglykole $(\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}, n \geq 2)$ bilden:

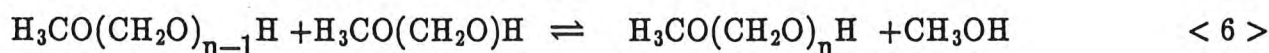
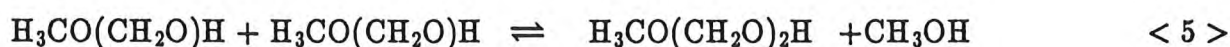
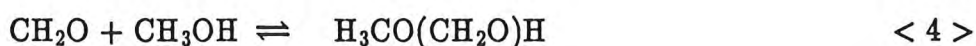


Gasförmige Mischungen aus Formaldehyd und Wasser können im Gegensatz zur Flüssigkeit einen beträchtlichen Anteil an monomerem Formaldehyd enthalten. Beispielsweise beträgt bei 343 K in einer trockengesättigten gasförmigen Formaldehyd–Wasser Mischung mit einer pauschalen Formaldehydkonzentration von 0.3 mol/mol die Konzentration an monomerem Formaldehyd etwa 0.29 mol/mol. Der Anteil der Polyoxymethylenglykole in der Gasphase kann dagegen vernachlässigt werden.

¹ Unter "pauschalen Konzentrationen" werden in dieser Arbeit die Konzentrationen ohne Berücksichtigung der chemischen Reaktionen verstanden, wie sie sich aufgrund üblicher Analyseverfahren oder der Einwaage ergeben. Unter "wahren Konzentrationen" werden hingegen die in der Mischung tatsächlich (bei Berücksichtigung der chemischen Reaktionen) vorliegenden Konzentrationen verstanden. Die Attribute "wahr" bzw. "pauschal" werden nur dann verwendet, wenn Verwechslungen möglich sind.

Formaldehyd ist nur beschränkt in Wasser löslich. Bei 293 K liegt die Löslichkeitsgrenze bei einer pauschalen Formaldehydkonzentration von etwa 0.2 mol/mol (Walker /130/). Die Löslichkeitsgrenze ist stark temperaturabhängig und wird erheblich durch die Anwesenheit anderer Stoffe (z. B. von Methanol, das als Stabilisator eingesetzt wird) beeinflusst.

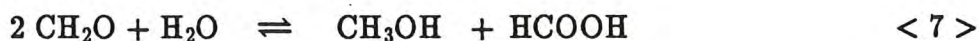
Die Reaktionen in methanolischen Formaldehydlösungen lassen sich analog zu denen in wäßrigen Lösungen beschreiben. Es entstehen Hemiformal ($\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$) und die Polyoxymethylenhemiformale ($\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, $n > 2$):



In flüssigen Formaldehyd-Methanol Mischungen ist der Gehalt an monomerem Formaldehyd gering, in der Gasphase dagegen verhältnismäßig hoch. Beispielsweise beträgt bei 343 K und einer pauschalen Formaldehydkonzentration von 0.3 mol/mol der Gehalt an monomerem Formaldehyd in der Flüssigphase etwa 0.0005 mol/mol während er im trockengesättigten Dampf bei etwa 0.10 mol/mol liegt. Der Anteil der Polyoxymethylenhemiformale in der Gasphase kann vernachlässigt werden. Die Löslichkeitsgrenze von Formaldehyd in Methanol liegt deutlich über der von Formaldehyd in Wasser.

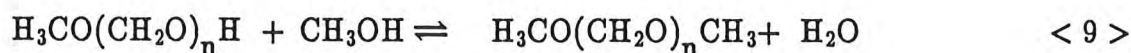
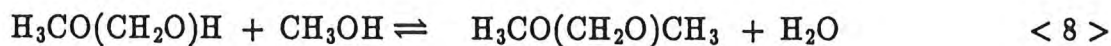
Die in den vorausgegangenen Abschnitten dieses Kapitels dargestellten Reaktionen treten in wäßrigen oder methanolischen Formaldehydlösungen stets auf. Daneben gibt es eine Reihe von Reaktionen, die nur unter bestimmten Bedingungen ablaufen. Im folgenden werden die wichtigsten dieser Reaktionen kurz behandelt. Bezüglich weiterführender Darstellungen wird auf Ullmann /125/ und Walker /130/ verwiesen.

a) Bildung von Ameisensäure (Cannizzaro-Reaktion)



Die Ameisensäurebildung findet verstärkt im alkalischen Bereich und bei hohen Temperaturen statt.

b) Bildung von Vollacetalen



Die Bildung von Vollacetalen findet verstärkt im sauren Bereich und bei hohen Temperaturen statt. Die ersten drei Glieder der entstehenden homologen Reihe von Vollacetalen sind:

Methylal	(n = 1)
Dimethoxydimethylether ¹	(n = 2)
Trimethoxydimethylether ²	(n = 3).

c) Zersetzung

Bei Temperaturen über 420 K beginnt sich Formaldehyd zu zersetzen. Die Zersetzungsprodukte sind im wesentlichen Methanol und Kohlendioxid (Ullmann /125/).

2.3 Trioxan

Trioxan, das zyklische Trimere des Formaldehyds, ist eines der wichtigsten Formaldehydfolgeprodukte und Ausgangsstoff für die Herstellung von Polyacetalkunststoffen.

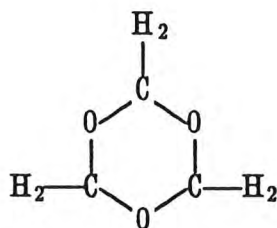


Abb.1: Strukturformel von Trioxan

Bei Normalbedingungen ist reines Trioxan eine farblose, kristalline Substanz. Seine Schmelztemperatur liegt bei ca. 335 K, seine Normalsiedetemperatur beträgt 387.7 K (Walker /130/). Trioxan verhält sich in Gegenwart von Wasser, Methanol und wässrigen oder methanolischen Formaldehydlösungen inert, sofern keine starken Säuren zugesetzt werden (Ullmann /125/).

¹ Oft kurz DOE

² Oft kurz TOE

3. Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen

3.1 Modell

Das hier verwendete Modell zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts in formaldehydhaltigen Systemen wurde von Maurer /73/ entwickelt. Gegenüber anderen Modellen (Kogan /62, 66/ bzw. Brandani et al. /18 – 21/ oder Tunik et al. /124/) werden dabei nicht nur die chemischen Reaktionen, sondern auch die physikalischen Wechselwirkungen zwischen allen Komponenten der flüssigen Phase berücksichtigt, so daß die Einbeziehung weiterer, nicht reagierender Stoffe möglich ist. Die Grundlagen dieses Modells werden im folgenden am Beispiel einer Mischung aus Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan beschrieben. Abb. 2 zeigt anhand des Schemas einer Gleichgewichtsstufe einige wesentliche Annahmen der Modellierung:

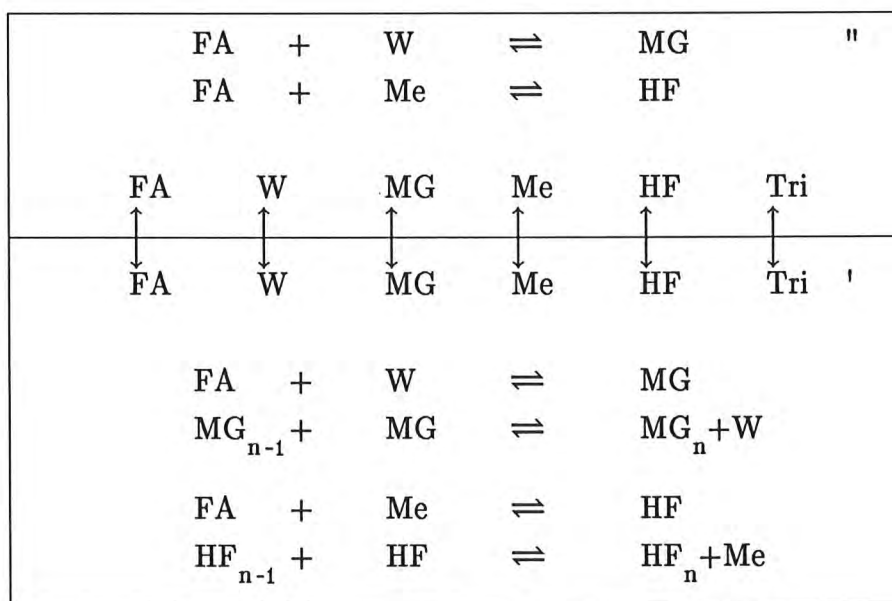


Abb. 2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System
Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan (schematisch)

Die Bildung von Methylenglykol (MG), Hemiformal (HF), Polyoxymethylenglykolen (MG_n) und Polyoxymethylenhemiformalen (HF_n) wird berücksichtigt, während alle weiteren möglichen Reaktionen, da sie nur unter bestimmten Bedingungen von Bedeutung sind, nicht mit in die Modellierung einbezogen werden. In der Gasphase wird der Anteil der Polyoxymethylenglykole und der Polyoxymethylenhemiformale wegen ihrer niedrigen Dampfdrücke vernachlässigt.

Die Gleichgewichtsbedingungen für das betrachtete System lauten:

Thermisches Gleichgewicht

$$T' = T'' = T \quad (1)$$

Mechanisches Gleichgewicht

$$p' = p'' = p \quad (2)$$

Physikalisches Gleichgewicht

$$f_i' = f_i'' \quad (3)$$

$i = \text{FA, W, Me, Tri, MG, HF}$

Chemisches Gleichgewicht

$$K_{\text{MG}} = \frac{f_{\text{MG}}' \cdot p^\ominus}{f_{\text{FA}} \cdot f_{\text{W}}} = \frac{f_{\text{MG}}'' \cdot p^\ominus}{f_{\text{FA}} \cdot f_{\text{W}}} \quad (4)$$

$$K_{\text{MGn}} = \frac{a_{\text{MGn}} \cdot a_{\text{W}}}{a_{\text{MGn-1}} \cdot a_{\text{MG}}} \quad n \geq 2 \quad (5)$$

$$K_{\text{HF}} = \frac{f_{\text{HF}}' \cdot p^\ominus}{f_{\text{FA}} \cdot f_{\text{W}}} = \frac{f_{\text{HF}}'' \cdot p^\ominus}{f_{\text{FA}} \cdot f_{\text{W}}} \quad (6)$$

$$K_{\text{HFn}} = \frac{a_{\text{HFn}} \cdot a_{\text{Me}}}{a_{\text{HFn-1}} \cdot a_{\text{HF}}} \quad n \geq 2. \quad (7)$$

Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen werden üblicherweise im Vakuum oder im Niederdruckbereich bis maximal 500 kPa destilliert. Deshalb kann die Gasphase als Mischung idealer Gase beschrieben und die Druckabhängigkeit der Fugazitäten in der Flüssigphase vernachlässigt werden. Die Aktivitäten a_i der Komponenten i der flüssigen Mischung werden auf die reinen flüssigen Komponenten i beim Druck p und der Temperatur T der Mischung normiert.

Es gilt:

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i. \quad (8)$$

Damit folgt für die Fugazitäten in der Flüssigphase

$$f_i^s = p_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_i \quad (9)$$

und für die Fugazitäten in der Gasphase

$$f_i'' = p \cdot y_i \quad (10)$$

Einsetzen in die Gleichung 3 liefert die Gleichgewichtsbedingung

$$p_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_i = p \cdot y_i \quad (11)$$

$i = \text{FA, W, Me, Tri, MG, HF.}$

Für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der Methylenglykol- bzw. Hemiformalbildung folgt mit den Gleichungen 9 und 10:

$$K_{\text{MG}} = \frac{p_{\text{MG}}^s \cdot p^\theta}{p_{\text{FA}}^s \cdot p_{\text{W}}^s} \cdot \frac{x_{\text{MG}}}{x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{MG}}}{\gamma_{\text{FA}} \cdot \gamma_{\text{W}}} \\ = \frac{y_{\text{MG}}}{y_{\text{FA}} \cdot y_{\text{W}}} \cdot \left[\frac{p^\theta}{p} \right] \quad (12)$$

$$K_{\text{HF}} = \frac{p_{\text{HF}}^s \cdot p^\theta}{p_{\text{FA}}^s \cdot p_{\text{Me}}^s} \cdot \frac{x_{\text{HF}}}{x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{Me}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}}}{\gamma_{\text{FA}} \cdot \gamma_{\text{Me}}} \\ = \frac{y_{\text{HF}}}{y_{\text{FA}} \cdot y_{\text{Me}}} \cdot \left[\frac{p^\theta}{p} \right] \quad (13)$$

Für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der Polyoxymethylenglykol- und Polyoxymethylenhemiformalbildung folgt:

$$K_{\text{MGn}} = \frac{x_{\text{MGn}} \cdot x_{\text{W}}}{x_{\text{MGn-1}} \cdot x_{\text{MG}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{MGn}} \cdot \gamma_{\text{W}}}{\gamma_{\text{MGn-1}} \cdot \gamma_{\text{MG}}} \quad n \geq 2 \quad (14)$$

$$K_{\text{HFn}} = \frac{x_{\text{HFn}} \cdot x_{\text{Me}}}{x_{\text{HFn-1}} \cdot x_{\text{HF}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HFn}} \cdot \gamma_{\text{Me}}}{\gamma_{\text{HFn-1}} \cdot \gamma_{\text{HF}}} \quad n \geq 2 \quad (15)$$

Die Gleichungen 11 – 15, stellen einen vollständigen Satz von thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen für das betrachtete System bei konstantem Druck und konstanter Temperatur dar. Zur Auswertung werden benötigt:

- a) Dampfdrücke von Formaldehyd, Wasser, Methanol, Trioxan, Methylenglykol und Hemiformal

Außer für Methylenglykol und Hemiformal, die nicht rein herstellbar sind, liegen für diese Stoffe auf Meßwerten beruhende Dampfdruckkurven vor¹. Die Dampfdrücke von Methylenglykol und Hemiformal werden von Maurer /73/ aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen an den Binärsystemen Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Methanol bestimmt.

- b) Ansatz für die Aktivitätskoeffizienten

Es wird die UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode (Fredenslund et al. /38 – 40/) verwendet. Dabei werden die hier interessierenden Stoffe in die in Tab. 1 angegebenen Gruppen aufgeteilt.

Tab. 1: Aufteilung der im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan vorhandenen Stoffe in Gruppen

Stoff	Gruppen
FA	CH ₂ O
W	H ₂ O
Me	CH ₃ OH
Tri	C ₃ H ₆ O ₃
MG	HOCH ₂ OH
HF	1 CH ₃ O, 1 CH ₂ OH
MG _n	2 HO, (n-1) CH ₂ O, 1 CH ₂ n ≥ 2
HF _n	1 CH ₃ O, (n-1) CH ₂ O, 1 CH ₂ OH n ≥ 2

Die UNIFAC-Parameter werden aus der Arbeit von Fredenslund et al. /40/ übernommen oder abgeschätzt. Eine Ausnahme bildet die an Meßwerte im Binärsystem Formaldehyd/Wasser angepaßte Wechselwirkung zwischen CH₂O und H₂O.

¹ Formaldehyd: Messungen von Spence, Wild /114/
Trioxan: Messungen von Serebrennaya, Byk /106/

Alle für Rechnungen im Vierstoffsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan benötigten UNIFAC-Parameter außer denen, die die Wechselwirkungen zwischen

Trioxan	und	Methanol
Trioxan	und	CH ₃ O
Trioxan	und	CH ₂ OH

beschreiben, werden von Maurer /73/ angegeben.

c) Thermodynamische Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen

Die Korrelationen für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen beruhen auf Gasdichtemessungen von Hall und Piret /47/ bzw. von Kogan /63/ sowie auf kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der Flüssigphase von Koberstein und Nonnenmacher /60/ bzw. von Kogan /64/. Daneben gibt es zahlreiche weitere Untersuchungen über die chemischen Gleichgewichte in wäßrigen und methanolischen Formaldehydlösungen¹.

Mit den unter a) bis c) genannten Angaben können die Gleichgewichtsbedingungen (Gln. 11 – 15) ausgewertet werden. Als Vorgabegrößen sollten dabei keine wahren Konzentrationen, wie sie in den Gleichungen 11 – 15 auftreten, sondern pauschale Konzentrationen verwendet werden. Dies setzt die Einbeziehung einfacher Mengenbilanzen in die Betrachtung voraus (vgl. Anhang 1.1).

Entsprechend der Phasenregel der Thermodynamik genügt z. B. die Vorgabe der Temperatur und der pauschalen Konzentrationen in der Flüssigphase, um den Druck und die pauschalen Konzentrationen in der Gasphase zu berechnen. Eine Rechnung mit diesen Vorgaben bietet sich hier an, da dabei die chemischen und die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen so entkoppelt sind, daß sie sukzessive ausgewertet werden können: Aus den pauschalen Konzentrationen in der Flüssigphase ergeben sich über die Mengenbilanzen und die chemischen Gleichgewichtsbedingungen die wahren Konzentrationen in der Flüssigphase. Aus diesen lassen sich über die physikalischen Gleichgewichtsbedingungen die Partialdrücke in der Gasphase und daraus der Gesamtdruck sowie die wahren Konzentrationen in der Gasphase ermitteln. Wiederum unter Verwendung von Mengenbilanzen folgen hieraus die pauschalen Konzentrationen in der Gasphase.

¹ Vgl. Ref. 4, 10, 11, 13, 23, 31, 37, 42, 46, 50, 53, 55, 76, 99, 102, 107, 110, 112, 123, 126, 135 im Literaturverzeichnis.

Ein auf dem eben geschilderten Berechnungsweg basierender Algorithmus von Maurer /73/ wurde hinsichtlich des Konvergenzverhaltens und der benötigten Rechenzeiten verbessert (vgl. Anhang 1.2.1). Auch das von Maurer /73/ verwendete Verfahren für Rechnungen mit Vorgabe des Drucks und der pauschalen Flüssigphasenkonzentration (oben geschilderter Rechenweg mit überlagerter Iteration für die Temperatur) wurde weiterentwickelt (vgl. Anhang 1.2.2). Die Algorithmen stehen in Form eines FORTRAN 77-Programms zur Verfügung.

Die Wiedergabe von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten formaldehydhaltiger Systeme durch das Modell ist praktisch über den gesamten bisher experimentell untersuchten Konzentrations- und Temperaturbereich (etwa 313 – 423 K) gut. Dies wurde von Maurer /73/ anhand zahlreicher Beispiele gezeigt und im Rahmen dieser Arbeit anhand des vollständigen verfügbaren Datenmaterials über formaldehydhaltige Systeme aus dem Zeitraum zwischen 1945 und 1989 bestätigt.¹

Eine Erweiterung der vorhandenen Modellierung war vor allem in zwei Richtungen interessant:

- Da in wäßrigen und methanolischen Formaldehydlösungen sehr häufig weitere, in der Regel inerte Komponenten auftreten, sollte die Einbeziehung solcher Stoffe in das Modell genauer untersucht werden. Dazu wurden die von Maurer /73/ begonnenen Arbeiten zur Einbeziehung von Trioxan in die Modellierung weitergeführt. Unter anderem wird eine Korrelation eigener Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen in dem technisch wichtigen System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan angegeben.
- Zur Auslegung von Absorptionskolonnen zur Reinigung formaldehydbeladener Gasströme werden Kenntnisse über Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Umgebungstemperaturbereich benötigt. Bei Temperaturen unter 313 K liegen jedoch nur sehr wenige Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmesswerte vor, die sich darüberhinaus gegenseitig widersprechen. Ein Grund hierfür ist die Kinetik der chemischen Reaktionen, die Gleichgewichtsmessungen im Umgebungstemperaturbereich erheblich erschwert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Meßwerte für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in formaldehydhaltigen Systemen bei 293 K und 313 K aufgenommen und mit dem vorhandenen Modell korreliert. Parallel dazu wurden Untersuchungen zur Reaktionskinetik durchgeführt.

¹ Quellen vgl. Ref. 15, 16, 19, 20, 29, 34, 36, 43, 61, 63, 65, 66, 73, 83, 86, 87, 89, 90, 92, 113, 122 im Literaturverzeichnis. Wegen der durch die chemischen Reaktionen bedingten speziellen Anforderungen an die Versuchsdurchführung ist nicht alles veröffentlichte Datenmaterial als zuverlässig anzusehen. Größere systematische Abweichungen zwischen Modell und Meßwerten wurden im wesentlichen nur da festgestellt, wo sich auch Meßwerte verschiedener Autoren widersprechen.

3.2 Untersuchungen zur Einbeziehung von Trioxan in die Modellierung

3.2.1 Vorbemerkung

Das zuvor beschriebene Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell für formaldehydhaltige Systeme liefert mit Parametern, die nur an binäre Meßwerte angepaßt wurden, gute Voraussagen für die technisch wichtigen Ternärsysteme Formaldehyd/Wasser/Trioxan und Formaldehyd/Wasser/Methanol (Maurer /73/). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Extrapolationsfähigkeit des nur auf Binärdaten beruhenden Modells auf das technisch ebenfalls wichtige System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan untersucht. Dazu wurden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in dem erwähnten Quaternärsystem und dem Binärsystem Methanol/Trioxan vermessen. Aus den binären Meßwerten wurden die zur Voraussage des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im quaternären System noch fehlenden UNIFAC-Wechselwirkungsparameter zwischen Methanol und Trioxan bestimmt.

Ein Vergleich zwischen den so vorausgesagten und den gemessenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan ergab kein befriedigendes Ergebnis. Wie Tab. 2 am Beispiel eines typischen Versuchs zeigt, stimmten vor allem die berechnete und die gemessene pauschale Trioxankonzentration in der Gasphase schlecht überein. Dies machte weitere experimentelle Untersuchungen an den Systemen Wasser/Methanol/Trioxan und Formaldehyd/Methanol/Trioxan erforderlich. Darüberhinaus wurden Literaturangaben zu den Systemen Formaldehyd/Wasser/Trioxan und Wasser/Trioxan durch eigene Messungen ergänzt. Auf der Basis des damit zur Verfügung stehenden experimentellen Datenmaterials wurde das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell überarbeitet.

Im folgenden werden zunächst die durchgeführten Versuche beschrieben und die ermittelten Meßwerte dokumentiert. Anschließend wird auf die Weiterentwicklung der Korrelation eingegangen.

Tab. 2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan: Vergleich von Meßwerten mit einer auf Binärdaten beruhenden Voraussage

Vorgabe	$T = 363.1 \text{ K}$ $\bar{x}_{FA} = 0.175 \text{ mol/mol}$ $\bar{x}_W = 0.683 \text{ mol/mol}$ $\bar{x}_{Me} = 0.127 \text{ mol/mol}$ $\bar{x}_{Tri} = 0.015 \text{ mol/mol}$			
Vergleich	Größe	Exp.	Calc.	100 · D
	$\bar{y}_{FA}/(\text{mol/mol})$	0.123	0.117	-4,9
	$\bar{y}_W/(\text{mol/mol})$	0.584	0.577	-1,2
	$\bar{y}_{Me}/(\text{mol/mol})$	0.245	0.267	9,0
	$\bar{y}_{Tri}/(\text{mol/mol})$	0.048	0.039	-18,8
	p/kPa	93.2	92,8	-0,4

3.2.2 Messungen mit einer Umlaufapparatur

3.2.2.1 Versuchsbeschreibung

Die Untersuchung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts im System Methanol/Trioxan erfolgte mit einer Weiterentwicklung einer von Rafflenbeul und Hartmann beschriebenen Umlaufapparatur /93/.

Die aus Glas gefertigte Apparatur (vgl. Abb. 3) wird durch die Einfüllöffnung (1) mit ca. 200 ml des zu untersuchenden Gemisches¹ gefüllt. Aus einer Vorratskammer (2) wird das Gemisch durch einen Magnetrührer (3) über Rohre (4, 5) in einen Verdampfer (6) gefördert. In diesem befindet sich eine Heizpatrone in einem Edelstahleinsatz (7). Beim Kontakt mit der heißen Oberfläche des Edelstahleinsatzes siedet die Flüssigkeit. Der entstehende Dampf reißt Flüssigkeitstropfen mit und transportiert diese durch ein Cottrell–Rohr (8) in eine Meßkammer (9). Um Wärmeverluste an die Umgebung zu vermeiden, sind das Cottrell–Rohr und die Meßkammer von einem evakuierten Doppelmantel umgeben.

Die aus dem Cottrell–Rohr austretenden Flüssigkeitstropfen laufen in der Meßkammer am Mantel eines Platin–Widerstandsthermometers ab und gelangen über einen Trichter (10) in eine Kühlschlange (11) und von dort über eine Flüssigprobenentnahmevorrichtung (12) zurück in die Vorratskammer. Die dampfförmige Phase gelangt aus der Meßkammer durch ein Rohr (13) in einen Kondensator (14), von wo aus das Kondensat nach Durchströmen einer Dampfprobenentnahmevorrichtung (15) wieder der Vorratskammer zugeleitet wird².

Am Kopf des Kondensators befindet sich der Anschluß für die Druckregelung. Verbindungsrohre (16) sorgen für den Druckausgleich zwischen den verschiedenen Teilen der Apparatur.

Um Trioxanfeststoffausfall zu verhindern, mußte der untere Teil der Apparatur mit einem Wasserbad thermostatisiert werden. Wegen des so erhöhten Dampfdrucks der Mischung in der Vorratskammer wurde, um Verluste über den Anschluß zur Druckregelung zu verhindern, ein Kühlfinger (17) in das Rohr (4) eingebaut.

Für die Druckregelung wurde ein Zweipunktregler vom Typ Normastat der Fa. Normag in Verbindung mit einer Vakuumpumpe verwendet. Zur Druckmessung diente ein Einschenkelmanometer der Fa. Dosch in Verbindung mit einem Barometer vom Typ 604 der Fa. Lambrecht (Maximalfehler < 0.1 kPa). Die Bestimmung des Widerstands des PT 100 Widerstandsthermometers erfolgte in Vierleiterschaltung mit einem Multimeter vom Typ 191 der Fa. Keithley.

¹ Probenherstellung s. Anhang 2.2

² Probenentnahme mit Spritzen durch die mit Septa verschlossenen Stutzen der Entnahmevorrichtungen. Bei hohen Trioxangehalten ist eine Vorwärmung der Spritzen erforderlich.

Die Temperaturmeßeinrichtung wurde kalibriert (vgl. Anhang 2.4). Der maximale Fehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur setzt sich aus den Unsicherheiten bei der Kalibrierung (0.05 K) und den Temperaturschwankungen während des Versuchs (maximal 0.1 K) zusammen. Letztere werden im wesentlichen durch Siedeverzugserscheinungen an der Heizpatrone verursacht und können durch eine sorgfältige Abstimmung der Heizleistung mit der umgewälzten Stoffmenge klein gehalten werden. Die umgewälzte Stoffmenge läßt sich zum einen mit Hilfe eines Drosselventils (18) und zum anderen über den durch die Magnetrührerdrehzahl bestimmten Füllstand im Steigrohr (4), der durch einen Überlauf (19) begrenzt ist, einstellen.

Der geschätzte relative Analysenfehler bei den gaschromatographischen Analysen der Proben aus beiden Phasen liegt unter 4 % (vgl. Anhang 2.1.2).

3.2.2.2 Ergebnisse

In Tab. 3 sind die Ergebnisse der isobar bei 93.3 kPa durchgeführten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen am System Methanol/Trioxan aufgeführt (graphische Darstellung s. Kap. 3.2.4). Messungen bei Drücken über dem Umgebungsdruck sind mit der vorhandenen Apparatur nicht möglich. Bei wesentlich niedrigeren Drücken als dem hier gewählten, kann es, da die Kondensatortemperatur durch Trioxanfeststoffausfall nach unten begrenzt ist, zu erheblichen Kondensatorverlusten kommen¹.

Bei den Analysen wurden der Trioxan- und der Methanolgehalt jeder Probe unabhängig voneinander bestimmt (Methode des internen Standards, vgl. Anhang 2.1.2). Der mit in Tab. 3 aufgenommene Vergleich der Summe der beiden analytisch bestimmten Massenanteile x_{Tri}^a und x_{Me}^a jeder Probe mit dem Sollwert 100 % zeigt die Zuverlässigkeit der Analysen. Die in Tab. 3 als Gleichgewichtskonzentrationen angegebenen Werte wurden aus den Analysewerten durch gewichtete Ergänzung auf 100 % nach

$$x_{\text{Tri}}^{\text{ma}} = x_{\text{Tri}}^a + (1 - x_{\text{Tri}}^a - x_{\text{Me}}^a) \frac{x_{\text{Tri}}^a}{x_{\text{Tri}}^a + x_{\text{Me}}^a} \quad (16)$$

ermittelt.

¹ Löslichkeitsgrenzen von Trioxan in Methanol vgl. Sagu /101/.

Tab. 3: Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewicht im System Methanol/Trioxan bei 93.33 kPa: Gleichgewichtsdaten und Überprüfung der Analyseergebnisse

Gleichgewichtsdaten					Überprüfung Analyseergebnisse	
					Flüssig- phase	Gas- phase
T K	x _{Tri} mol/mol	x _{Me} mol/mol	y _{Tri} mol/mol	y _{Me} mol/mol	Δx g/g	Δx g/g
335.71	0.0054	0.9946	0.0040	0.9960	– 1.6	– 0.7
335.89	0.0280	0.9720	0.0185	0.9815	– 2.4	– 1.3
336.13	0.0577	0.9423	0.0339	0.9661	– 2.1	– 1.3
336.41	0.0934	0.9066	0.0492	0.9508	– 2.1	– 1.9
336.67	0.1186	0.8814	0.0573	0.9427	– 1.7	– 1.3
336.99	0.1498	0.8502	0.0664	0.9336	– 2.4	+ 2.0
337.36	0.1753	0.8247	0.0728	0.9272	– 2.3	– 1.7
337.32	0.1853	0.8147	0.0748	0.9252	– 2.0	– 0.5
337.96	0.2354	0.7646	0.0873	0.9127	– 1.3	– 1.8
338.67	0.3015	0.6985	0.1020	0.8980	– 1.5	– 2.0
339.60	0.3824	0.6176	0.1097	0.8903	– 1.0	– 0.2
340.00	0.4117	0.5883	0.1157	0.8843	– 1.5	– 1.7
341.07	0.4828	0.5172	0.1273	0.8727	– 1.9	– 1.5
341.88	0.5292	0.4708	0.1440	0.8560	– 1.0	– 2.1
342.22	0.5406	0.4594	0.1461	0.8539	– 1.3	– 2.2
344.49	0.6289	0.3711	0.1710	0.8290	– 1.2	– 1.8
345.59	0.6589	0.3411	0.1859	0.8141	– 1.6	– 2.7
347.91	0.7234	0.2766	0.2158	0.7842	– 0.9	– 2.6
353.46	0.8092	0.1908	0.2878	0.7122	– 1.3	– 3.9
354.63	0.8269	0.1731	0.3074	0.6926	– 2.5	– 3.9
365.73	0.9203	0.0797	0.4971	0.5029	+ 0.3	– 2.2
365.92	0.9238	0.0762	0.5020	0.4980	+ 1.2	– 1.8
367.89	0.9361	0.0639	0.5391	0.4609	– 5.2	+ 0.7
371.42	0.9539	0.0461	0.6179	0.3821	+ 0.7	– 0.3
377.23	0.9762	0.0238	0.7664	0.2336	– 0.5	+ 0.1

$$\Delta x = 100 \cdot (\sum x_i^a - 1) \quad i = \text{Tri, Me}$$

$x_{\text{Tri}}^a, x_{\text{Me}}^a$ unabhängig voneinander über gaschromatographische Analysen nach Anhang 2.1.2.2 bestimmte Massenanteile.

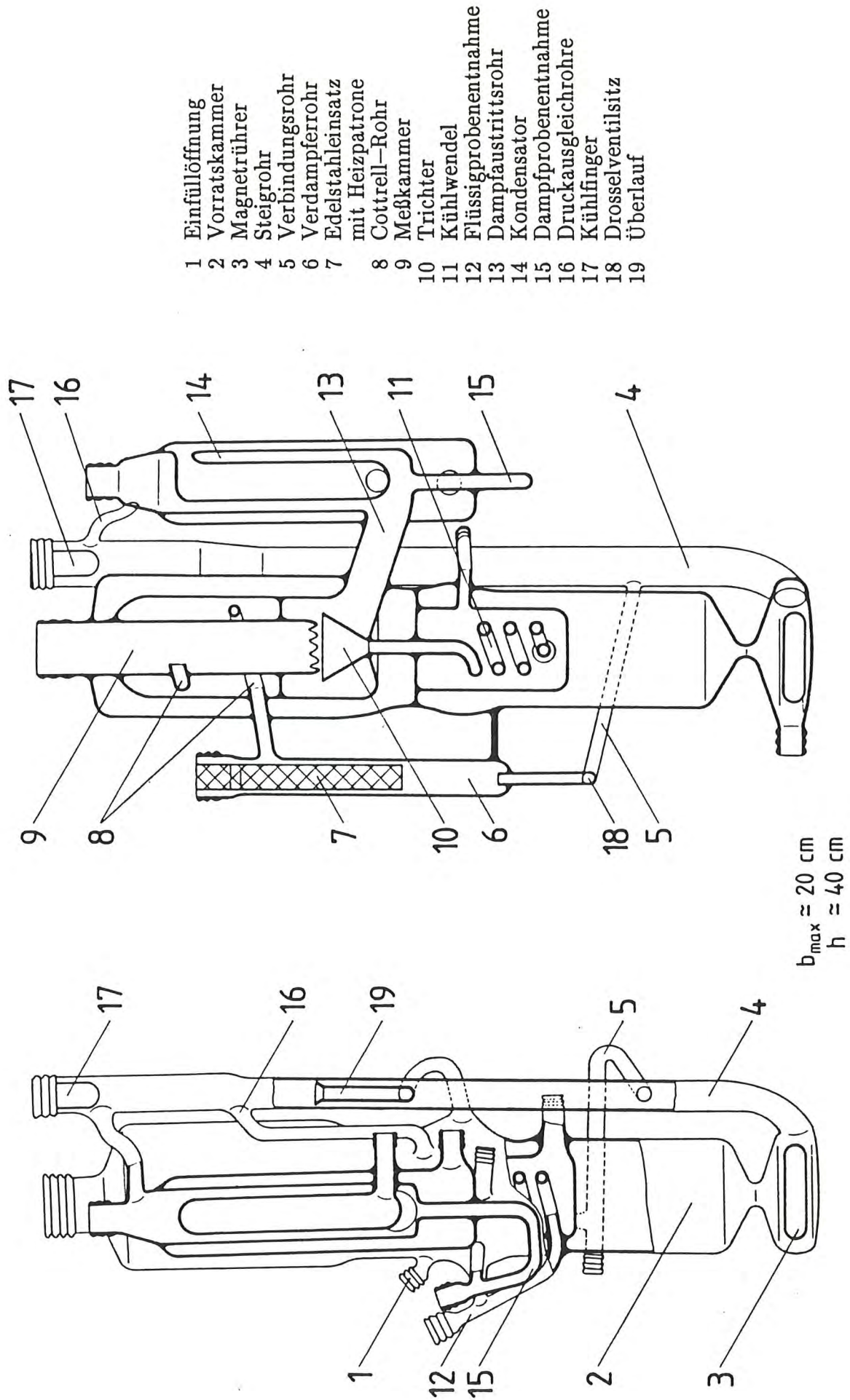


Abb. 3: Umlaufapparat

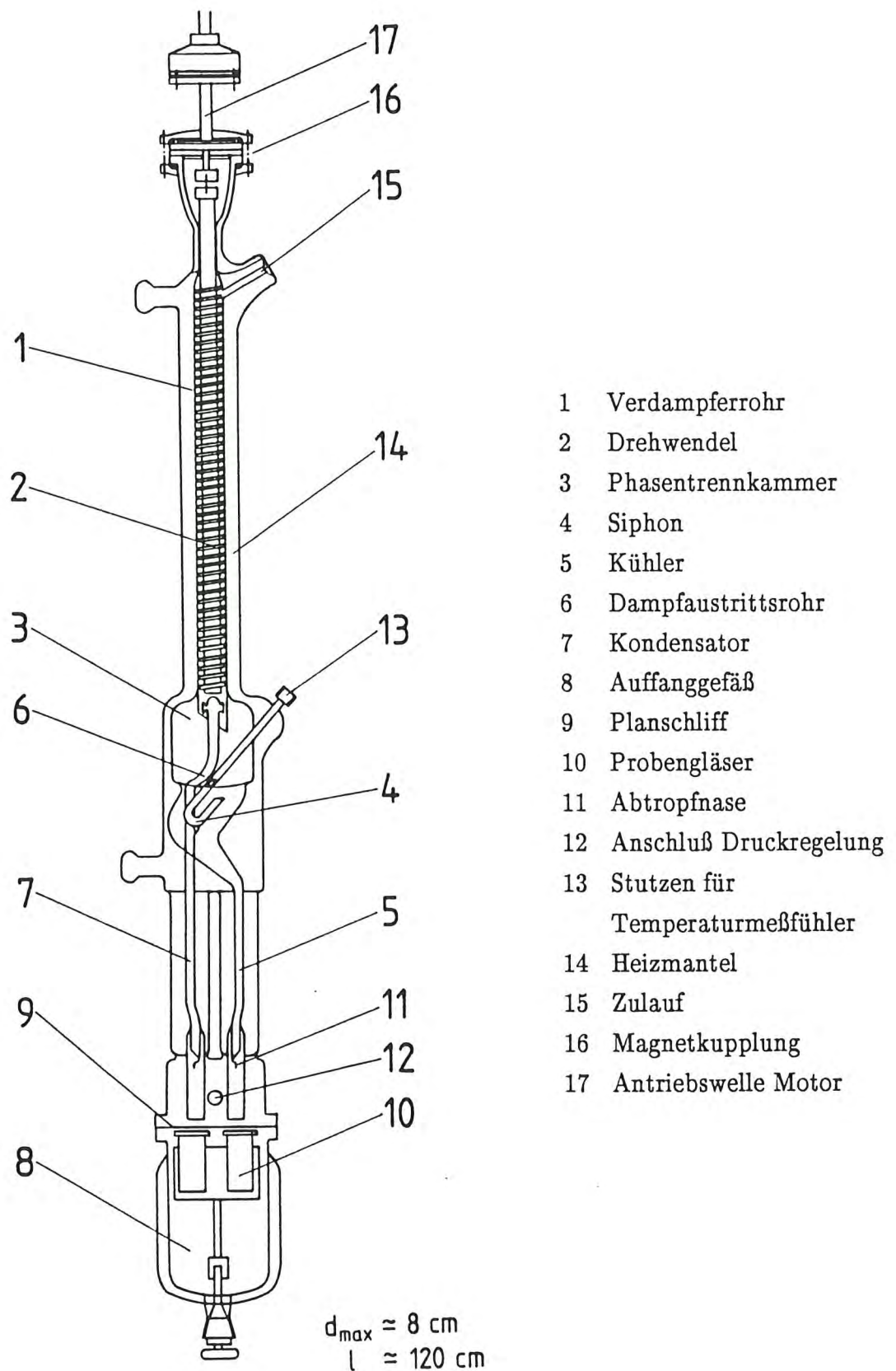


Abb. 4: Drehwendelapparatur

3.2.3 Messungen mit einer Drehwendelapparatur

3.2.3.1 Beschreibung der Apparatur

Die insbesondere für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen in formaldehydhaltigen Systemen verwendete, aus Glas gefertigte Drehwendelapparatur (vgl. Abb. 4) arbeitet nach dem Prinzip eines Dünnschichtverdampfers.

In einem senkrecht stehenden, flüssigkeitsbeheizten Rohr (1), in dem sich eine antimongetränkte Graphitwendel (2) dreht, wird ein Teil einer von oben kontinuierlich zulaufenden flüssigen Mischung verdampft^{1, 2}. Die Rotation der Wendel sorgt dafür, daß die Flüssigkeit als dünner Film auf der Rohrrinnenwand abläuft und unterstützt die Strömung der Gasphase. In einer sich an das Verdampferrohr anschließenden Kammer (3) werden die beiden Phasen getrennt. Die Flüssigphase gelangt durch einen als Dampfsperre wirkenden Siphon (4) in einen Kühler (5), während die Gasphase über ein gegen Flüssigkeitseintritt geschütztes Rohr (6) einem Kondensator (7) zugeführt wird. Die abgekühlte Flüssigphase und die Gasphase tropfen in ein Auffanggefäß (8), das über einen Planschliff (9) mit der Apparatur verbunden ist. Für die Probennahme können in dem Auffanggefäß befindliche, drehbar gelagerte Probengläser (10) unter die Abtropfnasen (11) des Kondensators bzw. des Kühlers gebracht werden.

Der Druck in der Apparatur wird durch eine Druckregeleinheit³ in Verbindung mit einer Vakuumpumpe konstant gehalten. Die Druckmessung erfolgt mit einem Quecksilbermanometer in der Leitung, die die Apparatur mit der Druckregeleinheit verbindet. Der maximale Fehler bei der Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks liegt unter 0.1 kPa.

Die Gleichgewichtstemperatur wird mit einem Platinwiderstandsthermometer bzw. einem Thermoelement in dem Siphon gemessen, der gemeinsam mit dem Verdampferrohr und der Phasentrennkammer thermostatisiert ist (Kalibrierung der Temperaturmeßeinrichtungen vgl. Anhang 2.4).

Der maximale Fehler bei der Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur setzt sich aus den Unsicherheiten der Kalibrierung (0.05 K) und den Temperaturschwankungen während des Versuchs (maximal 0.1 K) zusammen. Letzere treten in größerem Umfang nur in Verbindung mit einem stoßweisen Abfließen der flüssigen Phase aus dem Siphon auf, das vor allem bei der Untersuchung von Proben hoher Oberflächenspannung (hier: hohen Wassergehalten) beobachtet wird.

¹ Zulaufeinrichtungen s. Anhang 3.1

² Probenherstellung s. Anhang 2.2

³ Angaben zu den bei den Messungen mit der Drehwendelapparatur verwendeten Geräten s. Anhang 3.1

3.2.3.2 Besonderheiten bei der Untersuchung formaldehydhaltiger Systeme

Bei der Untersuchung formaldehydhaltiger Systeme mit der Drehwendelapparatur müssen, wie vorausgegangene Arbeiten von Maurer /73/ und eigene Untersuchungen zeigen, bestimmte Randbedingungen eingehalten werden, um eine Gleichgewichtseinstellung trotz der langsamen Reaktionen in der Flüssigphase zu ermöglichen:

- Das untersuchte Gemisch muß vor Versuchsbeginn auf Versuchstemperatur gelagert werden, damit sich das chemische Gleichgewicht einstellen kann.
- Vorratsgefäß und Zulaufeinrichtungen müssen auf Versuchstemperatur gehalten werden, um Gleichgewichtsstörungen zu vermeiden.
- Es sollte, um relativ hohe Verweilzeiten¹ in der Apparatur zu gewährleisten, mit niedrigen Volumenströmen des Zulaufgemischs gearbeitet werden (Werte unter 30 ml/h).
- Es muß mit niedrigen Abdampfverhältnissen gearbeitet werden (Masse Dampf / Masse Flüssigkeit möglichst kleiner als 1/8). Dadurch wird erreicht, daß durch die Verdampfung das chemische Gleichgewicht in der Flüssigphase nur wenig gestört wird. (Niedrige Abdampfverhältnisse führen außerdem wegen der damit verbundenen niedrigen Gasgeschwindigkeiten zu erhöhten Verweilzeiten in der Anlage¹).

3.2.3.3 Konzentrationsbestimmung

Mit der Drehwendelapparatur wurden verschiedene Gemische aus Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan untersucht. Zur Formaldehydanalyse wurde ein titrimetrisches Verfahren, das auf der äquimolaren Umsetzung von Formaldehyd mit Natriumsulfit zu Natronlauge beruht, verwendet, dessen maximaler relativer Fehler bei 2 % liegt (vgl. Anhang 2.1.1). Die Methanol- und Trioxananalyse erfolgte gaschromatographisch. Die relativen Fehler liegen dabei in aller Regel unter 4 %². Die bei der Dokumentation der Versuchsergebnisse in Kap. 3.2.3.6 angegebenen Molanteile von Wasser ergänzen die analytisch bestimmten Molanteile der restlichen Probeninhaltsstoffe zu 1.

Bei einigen Proben der Systeme Wasser/Trioxan und Wasser/Methanol/Trioxan wurden zu Kontrollzwecken Wassergehaltsbestimmungen mit der Karl–Fischer–Titration (vgl. Anhang 2.1.3) durchgeführt, deren Ergebnisse die gaschromatographischen Analysen absichern, wie Tab. 4 anhand einiger typischer Werte aus dem System Wasser/Methanol/Trioxan zeigt.

¹ Bei Einhalten der genannten Bedingungen betragen die Verweilzeiten im Gleichgewichtsteil der Anlage etwa 2 min (Verweilzeitbestimmung über Farbänderung der Zulaufprobe und Messung des Zeitintervalls bis zum Auftritt der Farbänderung im Siphon).

² Vgl. Anhang 2.1.2. Für die meisten Analysen wurde das in Anhang 2.1.2.4 beschriebene Verfahren verwendet, lediglich bei den Analysen von Proben aus dem System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan wurden auch die in den Anhängen 2.1.2.2 bzw. 2.1.2.3 beschriebenen Verfahren benutzt.

Tab. 4: Absicherung gaschromatographischer Methanol- und Trioxananalysen im System Wasser/Methanol/Trioxan durch Wassergehaltsbestimmungen mit der Karl-Fischer-Titration (typische Ergebnisse)

x_W^a g/g	x_{Me}^a g/g	x_{Tri}^a g/g	Δx g/g
0.1045	0.7336	0.1739	+ 1.2
0.2171	0.6586	0.1512	+ 2.7
0.2441	0.5503	0.2159	+ 1.0
0.3544	0.2400	0.4474	+ 4.2
0.4677	0.3245	0.1783	- 3.0
0.5575	0.3488	0.0959	+ 0.2
0.7460	0.0790	0.1726	- 0.2

$$\Delta x = 100 \cdot \left(\sum_i x_i^a - 1 \right) \quad i = W, Me, Tri$$

x_i^a aus gaschromatographischen Analysen nach Anhang 2.1.2.4
oder mit der Karl-Fischer-Titration bestimmte Massenanteile

3.2.3.4 Massenbilanzen

Bei den mit der Drehwendelapparatur durchgeführten Versuchen wurde in der Regel neben der Dampf- und der Flüssigphase auch eine Probe aus dem Zulaufgefäß analysiert. Da außerdem die Massen der Dampf- und der Flüssigphase durch Auswiegen der Probengläser bestimmt wurden, konnten Massenbilanzen erstellt werden.

Der absolute Massenbilanzfehler Δm_i und die Masse des Stoffs i werden hier folgendermaßen festgelegt:

$$\Delta m_i = x_{D,i}^a \cdot m_D + x_{F1,i}^a \cdot m_{F1} - x_{Z,i}^a (m_D + m_{F1}) \quad (17)$$

$$m_i = x_{D,i}^a \cdot m_D + x_{F1,i}^a \cdot m_{F1} \quad (18)$$

(D Dampfphase, F1 Flüssigphase, Z Zulauf, x_i^a analytisch bestimmte Massenanteile).

Damit folgt für die relativen Massenbilanzfehler des Stoffs i :

$$\left[\frac{\Delta m}{m} \right]_i = 1 - \frac{x_{Z,i}^a (m_D + m_{F1})}{x_{D,i}^a \cdot m_D + x_{F1,i}^a \cdot m_{F1}} \quad (19)$$

In der Regel sind die bei den hier durchgeführten Versuchen ermittelten relativen Massenbilanzfehler kleiner als die oben abgeschätzten Maximalfehler bei der Analyse (2 % bzw. 4 %). In wenigen Fällen betragen sie bis zum doppelten dieses Werts. Als Beispiel werden in Tab. 5 die bei der Auswertung der Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen am System Formaldehyd/Methanol/Trioxan ermittelten relativen Massenbilanzen angegeben. Die im Rahmen der Analysengenauigkeiten liegenden Fehler bestätigen nicht nur die Analysenergebnisse, sondern zeigen auch, daß keine größeren Massenverluste nach der Phasentrennung (insbesondere Kondensatorverluste) aufgetreten sind.

Tab. 5: Relative Massenbilanzfehler bei den Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen am System Formaldehyd/Methanol/Trioxan

$100 \cdot \left[\frac{\Delta}{m} \right]_{FA}$	$100 \cdot \left[\frac{\Delta}{m} \right]_{Me}$	$100 \cdot \left[\frac{\Delta}{m} \right]_{Tri}$
0.9	0.8	– 3.3
1.2	– 0.1	– 1.1
1.9	– 0.9	– 0.8
1.6	0.1	– 0.9

3.2.3.5 Meßbereich

Der mit der aus Glas gefertigten Drehwendelapparatur untersuchbare Zustandsbereich ist durch verschiedene Randbedingungen eingegrenzt:

- Der Druck muß unter dem Umgebungsdruck liegen. Hieraus ergibt sich eine vom jeweils untersuchten Gemisch abhängige Obergrenze für die Gleichgewichtstemperatur.
- Die Kondensator– und die Kühlttemperaturen müssen so weit unter der Gleichgewichtstemperatur liegen, daß größere Verluste vermieden werden. Kondensator– bzw. Kühlttemperaturen sind jedoch wegen der Gefahr von Feststoffausfall nach unten begrenzt¹. Hierdurch ergibt sich indirekt auch eine Untergrenze für die Gleichgewichtstemperatur.

Bei den im folgenden dokumentierten Messungen an Systemen, für die keine Vergleichswerte vorliegen, wurde versucht, den zuverlässig untersuchbaren Bereich weitgehend abzudecken.

¹ Löslichkeitsgrenzen von Trioxan in Wasser und Methanol s. Sagu /101/, Löslichkeitsgrenze von Formaldehyd in Wasser s. Credali /29/.

3.2.3.6 Ergebnisse

Die Meßergebnisse werden im folgenden außer für das System Formaldehyd/Wasser nur tabellarisch angegeben. Bezüglich graphischer Darstellungen wird auf Kap. 3.2.4 verwiesen.

a) Formaldehyd/Wasser

Zum Zweck der Einarbeitung und zur Überprüfung des experimentellen Vorgehens wurden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Binärsystem Formaldehyd/Wasser bei 323 K und 343 K untersucht (vgl. Tab. 6). Die eigenen Messungen werden in Abb. 5 mit der Modellrechnung nach Maurer /73/ und Literaturwerten von Kogan et al. /61/ verglichen.

Die eigenen Meßwerte stimmen gut mit der Rechnung und den Werten von Kogan überein. Die Abweichungen im Druck liegen meist unter 1 %, diejenigen im Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd meist unter 5 %. Eine Ausnahme bildet der Verteilungskoeffizient von Formaldehyd bei niedrigen Formaldehydgehalten bei 323 K. Hier liegen die eigenen Messungen bis zu 15 % über den Werten von Kogan bzw. den Ergebnissen der Rechnung (näheres hierzu s. Kap. 3.3.3). Die eigenen Messungen beschränken sich (außer einer Messung bei 323 K) auf den Konzentrationsbereich, in dem bei Raumtemperatur kein Feststoffausfall auftritt.

Tab. 6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser bei 323K und 343 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{x}_W$ mol/mol	$\tilde{y}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{y}_W$ mol/mol
323.19	12.17	0.0128	0.9872	0.0085	0.9915
323.14	12.10	0.0319	0.9681	0.0211	0.9789
323.15	12.04	0.0358	0.9642	0.0228	0.9772
323.19	12.06	0.0419	0.9581	0.0277	0.9723
323.15	11.70	0.1063	0.8937	0.0591	0.9409
323.19	11.83	0.1087	0.8913	0.0569	0.9431
323.32	11.84	0.1187	0.8813	0.0618	0.9382
323.15	11.67	0.1297	0.8703	0.0662	0.9338
323.09	N.N.	0.1927	0.8073	0.0854	0.9146
323.16	10.70	0.2940	0.7060	0.1176	0.8824
343.28	31.36	0.0193	0.9807	0.0199	0.9801
343.24	31.16	0.0779	0.9221	0.0627	0.9373
343.27	30.58	0.0907	0.9093	0.0705	0.9295
343.15	30.92	0.1008	0.8992	0.0785	0.9215
343.14	30.35	0.1185	0.8815	0.0893	0.9107
343.15	31.11	0.1215	0.8785	0.0873	0.9127
343.04	30.54	0.1277	0.8723	0.0936	0.9064
343.04	30.60	0.1284	0.8716	0.0912	0.9088
343.15	30.54	0.1587	0.8413	0.1099	0.8901
343.03	29.96	0.1636	0.8364	0.1090	0.8910

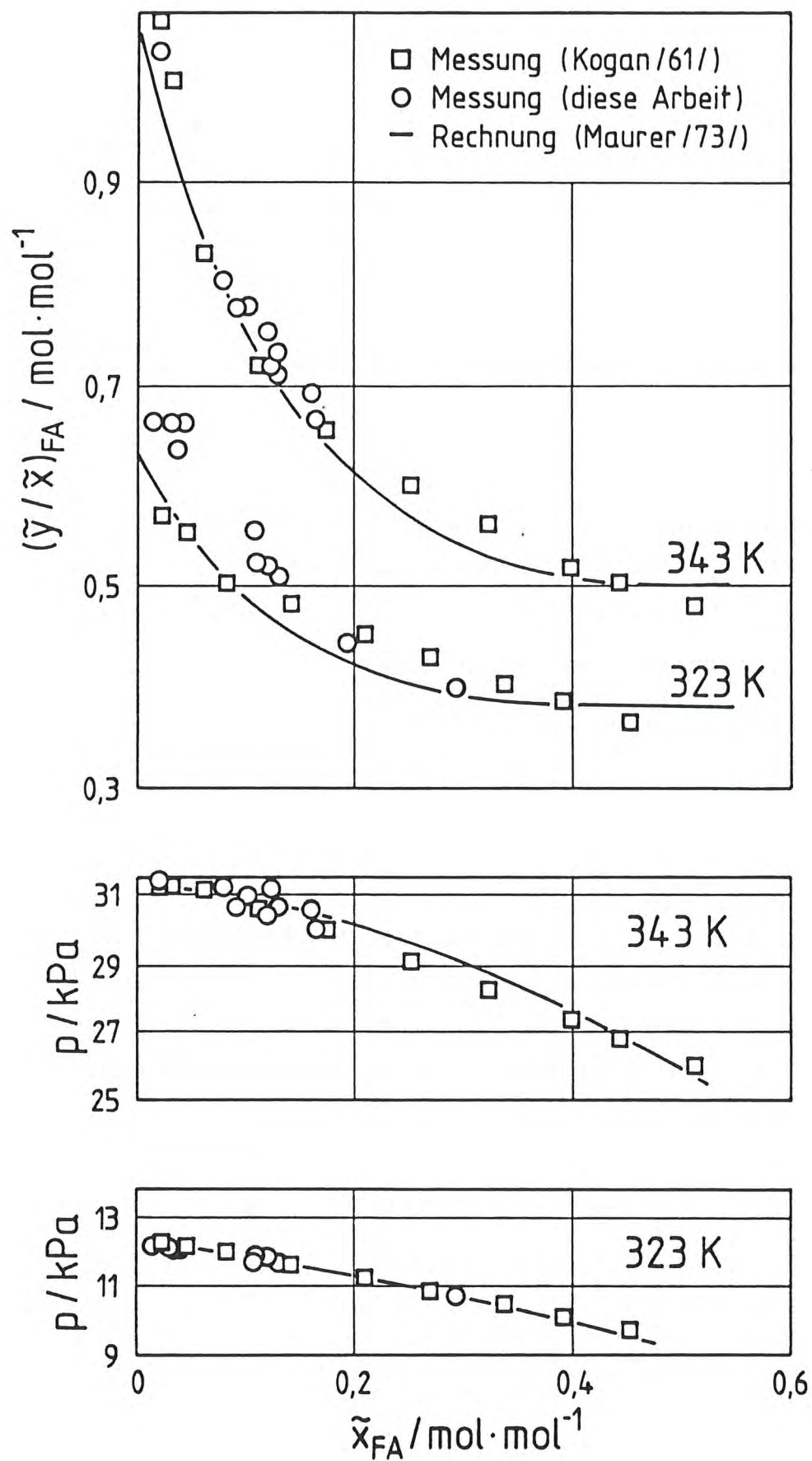


Abb. 5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser

b) System Wasser/Trioxan

Literaturangaben über Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System Wasser/Trioxan (Serebrennaya, Byk /106/, Duras /35/¹, Kovac, Ziak /68/) liegen bisher nur für Normaldruck, (entsprechend 364 K – 387 K) vor. Diese Literaturwerte wurden durch einige Messungen bei 343 K im Bereich niedriger Trioxankonzentrationen ergänzt (vgl. Tab. 7).

Tab.7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser/Trioxan bei 343 K

T K	p kPa	x_{Tri} mol/mol	x_{W} mol/mol	y_{Tri} mol/mol	y_{W} mol/mol
342.94	30.89	0.00094	0.99906	0.0080	0.9920
343.19	30.80	0.00143	0.99857	0.0128	0.9872
342.93	31.35	0.00281	0.99719	0.0238	0.9762
343.22	31.47	0.00375	0.99625	0.0305	0.9695
342.87	32.01	0.00608	0.99392	0.0506	0.9494
343.09	32.38	0.00805	0.99195	0.0640	0.9360

c) System Methanol/Trioxan

Zur Absicherung der mit der Umlaufapparatur bestimmten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten im System Methanol/Trioxan (vgl. Kap. 3.2.2), für die keine Vergleichsangaben aus der Literatur vorlagen, und zur genaueren Untersuchung des Bereichs niedriger Trioxankonzentrationen wurden mit der Drehwendelapparatur einige Messungen im System Methanol/Trioxan bei 333 K durchgeführt (vgl. Tab. 8)².

Tab. 8: Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht im System Methanol/Trioxan bei 333 K

T K	p kPa	x_{Tri} mol/mol	x_{Me} mol/mol	y_{Tri} mol/mol	y_{Me} mol/mol
333.23	82.89	0.0101	0.9899	0.0076	0.9924
333.11	82.71	0.0105	0.9895	0.0079	0.9921
333.09	82.66	0.0199	0.9801	0.0141	0.9859
333.14	82.27	0.0283	0.9717	0.0192	0.9808
333.20	81.04	0.0327	0.9673	0.0222	0.9778

¹ In der Arbeit von Duras werden die Meßergebnisse nur graphisch dargestellt.

² Die Trioxan- und die Methanolmassenanteile wurden unabhängig voneinander gaschromatographisch mit der Methode des internen Standards bestimmt. Die Summe der beiden analytisch bestimmten Massenteile stimmte bei allen untersuchten Proben auf besser als 2 % mit dem Sollwert 1 überein. Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen aus den analytisch ermittelten Massenanteilen erfolgte nach Gl. 16 durch gewichtete Ergänzung auf 1.

d) System Formaldehyd/Wasser/Trioxan

Literaturangaben über Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan (Maurer /73/, Kovac, Ziak /68/¹, Petrov et al. /89/²) liegen bisher nur für den Umgebungsdruckbereich (entsprechend 366 K – 389 K) vor. Diese Literaturwerte wurden durch einige Messungen bei 343 K ergänzt (vgl. Tab. 9).

Tab. 9: Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan bei 343 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{x}_W$ mol/mol	$\tilde{x}_{Tri}$ mol/mol	$\tilde{y}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{y}_W$ mol/mol	$\tilde{y}_{Tri}$ mol/mol
343.23	32.49	0.0366	0.9570	0.0064	0.0352	0.9159	0.0489
343.24	32.06	0.0599	0.9356	0.0045	0.0508	0.9174	0.0318
343.22	31.96	0.1076	0.8874	0.0050	0.0799	0.8826	0.0375
343.18	31.56	0.1390	0.8567	0.0043	0.0980	0.8698	0.0322

e) System Formaldehyd/Methanol/Trioxan

Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte im System Formaldehyd/Methanol/Trioxan, für das bisher keine Literaturangaben vorliegen, können mit der benutzten Drehwendelapparatur nur in einem sehr engen Temperatur– und Konzentrationsbereich vermessen werden (vgl. Kap. 3.2.3.5). Die im Rahmen dieser Arbeit bei 333 K durchgeführten vier Messungen (vgl. Tab. 10) decken diesen Bereich weitgehend ab.

Tab. 10: Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewicht im System Formaldehyd/Methanol/Trioxan bei 333 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{x}_{Me}$ mol/mol	$\tilde{x}_{Tri}$ mol/mol	$\tilde{y}_{FA}$ mol/mol	$\tilde{y}_{Me}$ mol/mol	$\tilde{y}_{Tri}$ mol/mol
333.21	68.25	0.1475	0.7657	0.0868	0.0325	0.9152	0.0523
333.12	65.77	0.1590	0.7207	0.1203	0.0335	0.8987	0.0678
333.31	56.94	0.2628	0.6724	0.0648	0.0696	0.8808	0.0496
333.15	39.27	0.3948	0.5420	0.0632	0.1464	0.7885	0.0651

¹ Gasphasenkonzentration nur für Trioxan angegeben.

² Werte unzuverlässig (vgl. Maurer /73/).

f) System Wasser/Methanol/Trioxan

Tab. 11 zeigt die Ergebnisse der im System Wasser/Methanol/Trioxan bei 323 K, 343 K und 363 K durchgeführten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen. Vergleichswerte aus der Literatur liegen für dieses System nicht vor.

Tab. 11: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser/Methanol/Trioxan

T K	p kPa	x_W mol/mol	x_{Me} mol/mol	x_{Tri} mol/mol	y_W mol/mol	y_{Me} mol/mol	y_{Tri} mol/mol
323.17	27.41	0.7633	0.2175	0.0192	0.3743	0.5748	0.0509
323.15	32.00	0.6531	0.3232	0.0237	0.2755	0.6788	0.0457
323.12	36.97	0.5174	0.4536	0.0290	0.2466	0.7128	0.0406
323.11	44.35	0.2795	0.6880	0.0325	0.1122	0.8573	0.0305
323.16	41.53	0.3794	0.5880	0.0326	0.1789	0.7871	0.0340
343.16	49.52	0.9082	0.0800	0.0118	0.5949	0.3544	0.0507
343.16	44.97	0.9299	0.9524	0.0177	0.6559	0.2601	0.0840
343.31	64.23	0.7928	0.1838	0.0234	0.3872	0.5519	0.0609
343.20	70.16	0.7206	0.2545	0.0249	0.3220	0.6268	0.0512
343.27	78.21	0.6176	0.3546	0.0278	0.2530	0.7038	0.0432
343.23	85.30	0.5001	0.4690	0.0309	0.2042	0.7587	0.0371
343.19	46.26	0.9101	0.0511	0.0388	0.6090	0.2418	0.1492
343.27	46.86	0.9046	0.0537	0.0417	0.5821	0.2513	0.1666
343.27	59.33	0.8089	0.1432	0.0479	0.4230	0.4614	0.1156
343.19	72.47	0.6951	0.2551	0.0498	0.3236	0.5959	0.0805
343.19	64.88	0.7379	0.2061	0.0560	0.3394	0.5505	0.1101
343.24	83.76	0.5038	0.4265	0.0697	0.2131	0.7159	0.0710
343.17	91.42	0.3987	0.5277	0.0736	0.1714	0.7642	0.0644
363.14	88.34	0.9652	0.0295	0.0053	0.7957	0.1728	0.0315
363.19	82.70	0.9724	0.0206	0.0070	0.8234	0.1322	0.0444
363.13	95.36	0.9429	0.0478	0.0093	0.7071	0.2490	0.0439
363.57	87.81	0.9610	0.0251	0.0139	0.7869	0.1412	0.0719
363.61	90.17	0.9564	0.0223	0.0213	0.7715	0.1268	0.1017

g) System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan

Tab. 12 zeigt die Ergebnisse der im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan bei 343 K und 363 K durchgeführten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen. Vergleichswerte aus der Literatur liegen für dieses System nicht vor.

Tab. 12: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_{Tri}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{Tri}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$
342.98	36.32	0.0371	0.9249	0.0251	0.0129	0.0324	0.7863	0.1096	0.0717
343.09	37.56	0.0410	0.9245	0.0205	0.0140	0.0362	0.7955	0.0884	0.0799
343.07	36.70	0.0418	0.9302	0.0163	0.0117	0.0376	0.8079	0.0811	0.0734
342.96	99.50	0.0511	0.2541	0.6536	0.0412	0.0119	0.1239	0.8311	0.0331
343.15	41.13	0.0548	0.8779	0.0608	0.0065	0.0403	0.7358	0.1933	0.0306
343.16	76.45	0.0583	0.5590	0.3563	0.0264	0.0191	0.3122	0.6300	0.0387
342.98	99.53	0.0622	0.2016	0.6634	0.0728	0.0133	0.1208	0.8160	0.0499
343.16	92.34	0.0638	0.2529	0.5784	0.1049	0.0154	0.1440	0.7645	0.0761
343.15	87.22	0.0688	0.4601	0.4581	0.0130	0.0205	0.2314	0.7310	0.0171
342.90	34.10	0.0726	0.9015	0.0214	0.0045	0.0615	0.8373	0.0770	0.0242
342.97	33.25	0.0753	0.9065	0.0118	0.0064	0.0622	0.8566	0.0456	0.0356
343.04	40.66	0.0780	0.8381	0.0652	0.0187	0.0591	0.6652	0.1884	0.0873
343.13	93.05	0.0793	0.2459	0.5775	0.0973	0.0192	0.1601	0.7514	0.0693
343.15	78.82	0.0912	0.4471	0.4446	0.0171	0.0267	0.2078	0.7420	0.0235
343.14	89.73	0.0945	0.3014	0.5671	0.0370	0.0240	0.1533	0.7869	0.0358
343.15	43.11	0.1036	0.7780	0.1023	0.0161	0.0700	0.6097	0.2561	0.0642
343.15	93.65	0.1111	0.2307	0.6424	0.0158	0.0285	0.1399	0.8157	0.0159
343.07	36.46	0.1118	0.8429	0.0302	0.0151	0.0820	0.7562	0.0798	0.0820
343.05	40.66	0.1156	0.7844	0.0768	0.0232	0.0779	0.6516	0.1751	0.0954
343.24	36.31	0.1185	0.8327	0.0381	0.0107	0.0846	0.7434	0.1105	0.0615
343.17	59.88	0.1376	0.5296	0.3169	0.0159	0.0554	0.4018	0.5156	0.0272
343.18	83.79	0.1563	0.2250	0.5759	0.0428	0.0414	0.1516	0.7675	0.0395
343.12	42.20	0.1582	0.6968	0.1293	0.0157	0.1003	0.5849	0.2594	0.0554
343.10	37.77	0.1610	0.7619	0.0557	0.0214	0.1037	0.6528	0.1379	0.1056
343.17	47.23	0.1796	0.6186	0.1915	0.0103	0.0987	0.4958	0.3746	0.0309
343.19	38.04	0.2054	0.6788	0.1056	0.0102	0.1300	0.6308	0.1944	0.0448
343.20	77.92	0.2178	0.2030	0.5624	0.0168	0.0682	0.1504	0.7631	0.0183
343.22	70.51	0.2352	0.2195	0.4929	0.0524	0.0753	0.1958	0.6755	0.0534
343.21	74.62	0.2420	0.1247	0.5275	0.1058	0.0771	0.0669	0.7695	0.0865
342.20	82.34	0.2462	0.0816	0.6535	0.0187	0.0708	0.0630	0.8478	0.0184
343.22	66.17	0.2469	0.2060	0.4506	0.0965	0.0845	0.1549	0.6651	0.0955
343.20	78.23	0.2502	0.1349	0.5977	0.0172	0.0748	0.1043	0.8028	0.0181
343.19	75.80	0.2500	0.1270	0.5626	0.0604	0.0779	0.0744	0.7917	0.0560
343.19	72.48	0.3002	0.0936	0.5873	0.0189	0.0965	0.1031	0.7802	0.0202
363.07	86.73	0.0379	0.9143	0.0353	0.0125	0.0399	0.7760	0.1266	0.0575
362.16	82.29	0.0505	0.9129	0.0291	0.0075	0.0576	0.7652	0.1235	0.0537
363.15	88.86	0.0573	0.8839	0.0525	0.0063	0.0567	0.7273	0.1851	0.0309
363.16	90.90	0.0588	0.8938	0.0304	0.0170	0.0579	0.7719	0.0953	0.0749
363.14	92.80	0.0958	0.8049	0.0889	0.0104	0.0798	0.6399	0.2408	0.0395
363.16	87.19	0.1178	0.8405	0.0272	0.0145	0.1050	0.7507	0.0716	0.0727
363.16	80.64	0.1271	0.8356	0.0285	0.0088	0.1146	0.7526	0.0852	0.0476
362.99	82.19	0.1383	0.8106	0.0404	0.0107	0.1190	0.7256	0.1045	0.0509
363.14	88.94	0.1727	0.7141	0.1022	0.0110	0.1278	0.6225	0.2096	0.0401
363.15	93.22	0.1754	0.6829	0.1266	0.0151	0.1235	0.5841	0.2449	0.0475
363.16	79.09	0.2216	0.7336	0.0352	0.0096	0.1694	0.7056	0.0785	0.0465
363.14	93.77	0.2362	0.5799	0.1607	0.0232	0.1473	0.5370	0.2568	0.0589
363.14	84.26	0.2575	0.6886	0.0377	0.0162	0.1725	0.6943	0.0628	0.0704
363.16	91.37	0.2940	0.5012	0.1761	0.0287	0.1707	0.5295	0.2347	0.0651
362.99	85.54	0.3100	0.5377	0.1247	0.0276	0.1882	0.5649	0.1711	0.0758

3.2.4 Überarbeitung der Modellierung

Um für alle hier ermittelten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten Vergleichsrechnungen mit dem oben geschilderten Modell durchführen zu können, mußten zunächst die UNIFAC-Wechselwirkungsparameter für die Wechselwirkungen zwischen folgenden Molekülen bzw. Gruppen festgelegt werden (vgl. Kap. 3.1):

Trioxan – Methanol
Trioxan – CH_2OH
Trioxan – CH_3O .

Die Wechselwirkungsparameter zwischen Trioxan und Methanol wurden zunächst mit Hilfe des Maximum-Likelihood-Algorithmus von Anderson und Prausnitz /2, 91/ aus den mit der Umlaufapparatur durchgeführten Messungen (vgl. Kap. 3.2.2) bestimmt¹. Die beiden anderen Wechselwirkungsparameter wurden aus den schon von Maurer /73/ verwendeten Analogien (Behandlung von CH_2OH wie Methanol, Behandlung von CH_3O wie CH_2O) abgeschätzt.

Die Ergebnisse des Vergleichs einer mit den so ermittelten Parametern durchgeführten Rechnung mit den eigenen Meßwerten werden in Tab.13 anhand von typischen Beispielen dargestellt. Die Übereinstimmung ist mit Ausnahme der Trioxankonzentration in der Gasphase befriedigend. Die Abweichungen bei der Trioxankonzentration in der Gasphase liegen jedoch für die ternären Gemische (mit Ausnahme des Systems Formaldehyd/Methanol/Trioxan) und bei dem Quaternärsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Auch bei den Binärsystemen Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan ist die Wiedergabe des Bereichs niedriger Trioxankonzentrationen im Gegensatz zu den anderen Konzentrationsbereichen nicht völlig befriedigend. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Modellierung überarbeitet.

Da mit dem Modell eine allein auf Binärdaten beruhende gute Voraussage der durch chemische Reaktionen stark beeinflussten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System Formaldehyd/Wasser/Methanol möglich ist, wurde zunächst die Modellierung des chemisch inerten Systems Wasser/Methanol/Trioxan untersucht. Für dieses System reduziert sich die UNIFAC-Methode wegen der getroffenen Wahl der Stoffgruppen auf die UNIQUAC-Methode. Ein detaillierter Vergleich zwischen den auf dem zuvor beschriebenen Weg berechneten und gemessenen Trioxankonzentrationen in der Gasphase zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Fehler, obwohl die Meßwerte nur einen Temperaturbereich von etwa 40 K überdecken (vgl. auch Tab. 13).

¹ Dabei wurden die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten in der zu minimierenden Zielfunktion mit den experimentellen Unsicherheiten gewichtet.

Tab. 13: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichten in trioxanhaltigen Systemen (Rechnung nach Maurer /73/ ergänzt durch drei binäre Wechselwirkungsparameterpaare, die aus Binärdaten des Systems Methanol/Trioxan ermittelt oder über Analogien abgeschätzt wurden)

Vorgabe	Meßpunkt							
	1	2	3	4	5	6	7	8 ¹
T/K	342.9	333.1	323.2	343.3	363.1	343.2	333.2	363.1
$\tilde{x}_{FA}/(\text{mol/mol})$	–	–	–	–	–	0.108	0.148	0.175
$\tilde{x}_W/(\text{mol/mol})$	0.994	–	0.763	0.809	0.943	0.887	–	0.683
$\tilde{x}_{Me}/(\text{mol/mol})$	–	0.972	0.218	0.143	0.048	–	0.765	0.127
$\tilde{x}_{Tri}/(\text{mol/mol})$	0.006	0.028	0.019	0.048	0.009	0.005	0.087	0.015
Vergleich								
$p^{\text{exp}}/\text{kPa}$	32.0	82.3	27.4	59.3	95.4	32.0	68.2	93.2
$p^{\text{calc}}/\text{kPa}$	32.0	83.7	27.8	58.3	94.0	31.7	69.2	92.8
$100 \cdot D$	0.0	+1.7	+1.5	–1.8	–1.4	–0.7	+1.4	–0.4
$\tilde{y}_{FA}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	–	–	–	–	–	0.080	0.033	0.123
$\tilde{y}_{FA}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	–	–	–	–	–	0.076	0.031	0.117
$100 \cdot D$	–	–	–	–	–	–4.6	–3.6	–4.9
$\tilde{y}_W^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	0.949	–	0.374	0.423	0.707	0.882	–	0.584
$\tilde{y}_W^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	0.956	–	0.360	0.459	0.706	0.894	–	0.577
$100 \cdot D$	+0.7	–	–3.8	+8.4	–0.2	+1.3	–	–1.2
$\tilde{y}_{Me}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	–	0.981	0.575	0.461	0.249	–	0.915	0.245
$\tilde{y}_{Me}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	–	0.983	0.610	0.455	0.255	–	0.918	0.267
$100 \cdot D$	–	+0.2	+6.1	–1.3	+2.3	–	+0.2	+9.0
$\tilde{y}_{Tri}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	0.051	0.019	0.051	0.116	0.044	0.038	0.052	0.048
$\tilde{y}_{Tri}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	0.044	0.017	0.030	0.086	0.039	0.030	0.051	0.039
$100 \cdot D$	–13.1	–12.7	–40.5	–25.4	–10.8	–19.8	–2.0	–18.8

¹ Identisch mit Beispiel aus Tab. 2

Dies deutet auf eine unzulängliche Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten durch das UNIQUAC-Modell hin, die einerseits durch die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsparameter, andererseits aber auch durch eine ungünstige Wahl des Oberflächenparameters von Trioxan verursacht sein kann¹. Bisher wurde der Oberflächenparameter von Trioxan ($q_{\text{Tri}} = 2.34$) aus dem von Fredenslund /40/ angegebenen Zahlenwert für die CH_2O -Gruppe abgeschätzt. Benutzt man als Ausgangspunkt für die Abschätzung den ebenfalls von Fredenslund /40/ angegebenen Zahlenwert für die CH_2O -Gruppe in Tetrahydrofuran, so erhält man $q_{\text{Tri}} = 3.3$. Da dieser Wert für die hier betrachteten Systeme eine (erwünschte) ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten von Trioxan ergibt, wurde er für die Modellmodifikation verwendet.

Die Neufestlegung des Oberflächenparameters von Trioxan machte eine Neuanpassung der UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter in den Systemen Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan erforderlich. Dazu wurde abweichend von dem zuvor beschriebenen Verfahren eine Anpassung über die Grenzaktivitätskoeffizienten gewählt². Durch dieses Verfahren können in den Konzentrationsrandbereichen, die für die Auslegung von Destillationskolonnen oft entscheidend sind, bei der Wiedergabe der Meßwerte Verbesserungen erzielt werden. Dies wird mit einer geringen Verschlechterung der Wiedergabe der Meßwerte im mittleren Konzentrationsbereich erkauft (vgl. Abb. 6, Beispiel des Systems Methanol/Trioxan).

Insgesamt ist die Wiedergabe der Binärdaten der Systeme Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan durch die auf den beiden diskutierten Wegen gewonnenen Parametersätze etwa gleichwertig. Jedoch ergeben sich mit den neu festgelegten Parametern deutliche Verbesserungen bei der Wiedergabe der Meßwerte für das Ternärsystem Wasser/Methanol/Trioxan, in dem aus experimentellen Gründen nur der trioxanarme Bereich untersucht werden konnte. Wie Tab.14 anhand einiger typischer Beispiele zeigt, liegen die Abweichungen zwischen den Meßwerten und den mit den neu festgelegten Parametern berechneten Werten für dieses System meist im Bereich der Meßunsicherheiten (vgl. auch Abb. 7). Die Fehler in der Trioxankonzentration in der Gasphase sind gegenüber der ursprünglichen Anpassung (vgl. Tab. 13) etwa halbiert. Ein detaillierter Vergleich der Ergebnisse der Neuanpassung mit den vorliegenden Meßwerten wird im Anhang 3.3 gegeben.

¹ Wie in Anhang 3.2 am Beispiel der Grenzaktivitätskoeffizienten gezeigt, wird die Temperaturabhängigkeit der mit dem UNIQUAC-Modell berechneten Aktivitätskoeffizienten deutlich vom Zahlenwert des Oberflächenparameters q beeinflusst, worauf in der Literatur bisher nicht eingegangen worden ist.

² Siehe auch Anhang 3.2; Bestimmung der Grenzaktivitätskoeffizienten durch Extrapolation aus den eigenen Meßwerten und Literaturangaben.

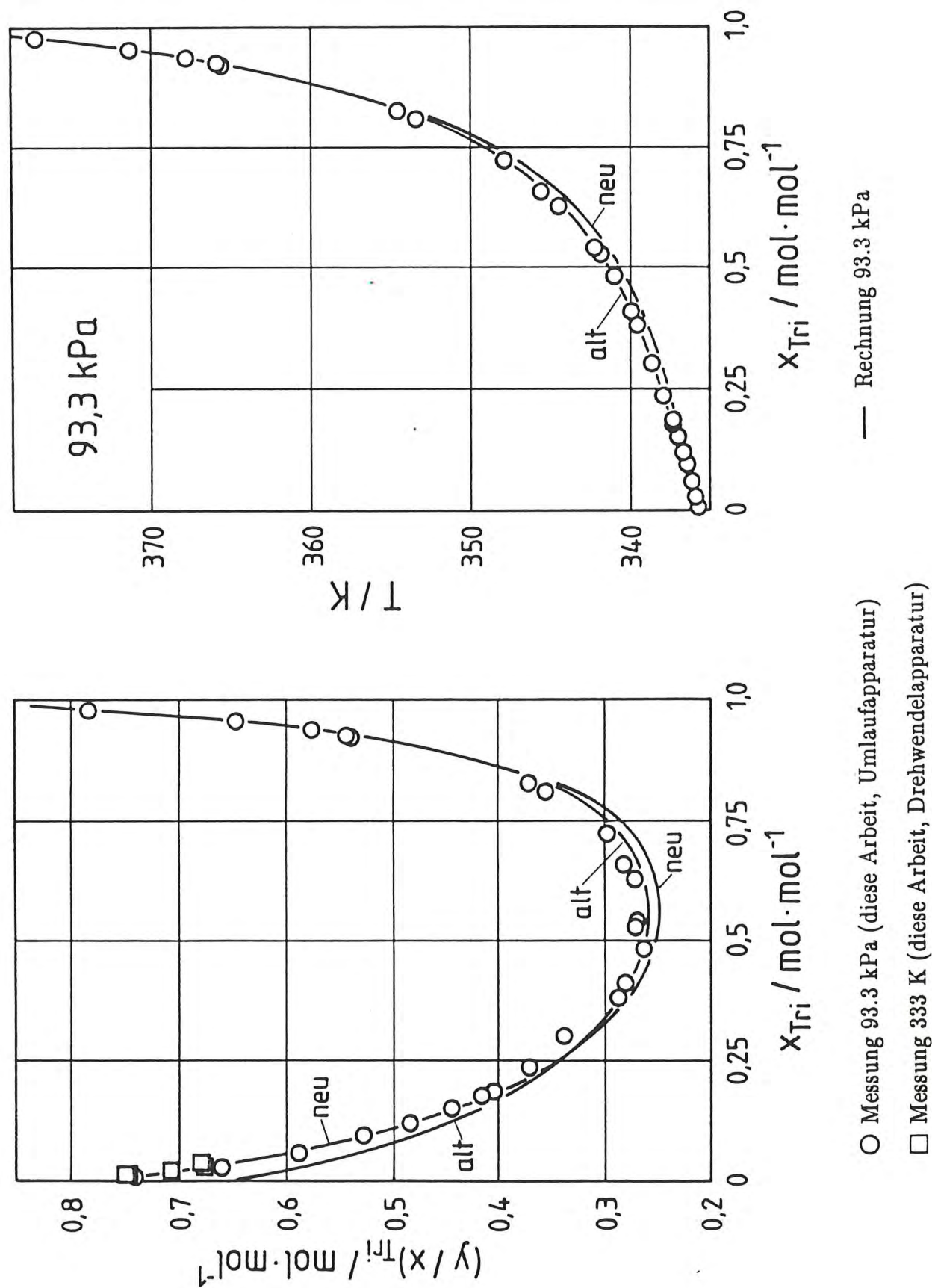


Abb.6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Methanol/Trioxan

Tab. 14: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im System Wasser/Methanol/Trioxan (Rechnung nach der Neuanpassung binärer Wechselwirkungsparameter an Meßwerte aus den Systemen Methanol/Trioxan und Wasser/Trioxan¹)

Vorgabe	Meßpunkt		
	1	2	3
T/K	323.2	343.3	363.1
x_W /(mol/mol)	0.763	0.809	0.943
x_{Me} /(mol/mol)	0.218	0.143	0.048
x_{Tri} /(mol/mol)	0.019	0.048	0.009
Vergleich			
p^{exp} /kPa	27.4	59.3	95.4
p^{calc} /kPa	28.2	59.9	94.8
$100 \cdot D$	+2.8	+1.0	-0.6
y_W^{exp} /(mol/mol)	0.374	0.423	0.707
y_W^{calc} /(mol/mol)	0.355	0.446	0.700
$100 \cdot D$	-5.1	+5.3	-0.9
y_{Me}^{exp} /(mol/mol)	0.575	0.461	0.249
y_{Me}^{calc} /(mol/mol)	0.603	0.445	0.254
$100 \cdot D$	+4.9	-3.4	+1.9
y_{Tri}^{exp} /(mol/mol)	0.051	0.116	0.044
y_{Tri}^{calc} /(mol/mol)	0.042	0.109	0.046
$100 \cdot D$	-17.7	-5.8	+4.6

Die Meßpunkte 1, 2, 3 aus dieser Tabelle sind identisch mit den Meßpunkten 3, 4, 5 aus Tab. 13.

Tab. 15: Neu festgelegte UNIFAC-Parameter für Wechselwirkungen mit Trioxan

$q_{Tri} = 3.3$		Angepaßt an	
Gruppe i	$a_{Tri, i}$ K	$a_{i, Tri}$ K	VLE-Meßwerte aus den Systemen
H ₂ O	512.47	55.03	W/Tri
CH ₃ OH	278.68	- 28.73	Me/Tri
HOCH ₂ OH	95.43	6.23	FA/W/Tri
CH ₂ OH	392.16	- 187.67	FA/Me/Tri

¹ Verwendete Parameter vgl. Tab. 15.

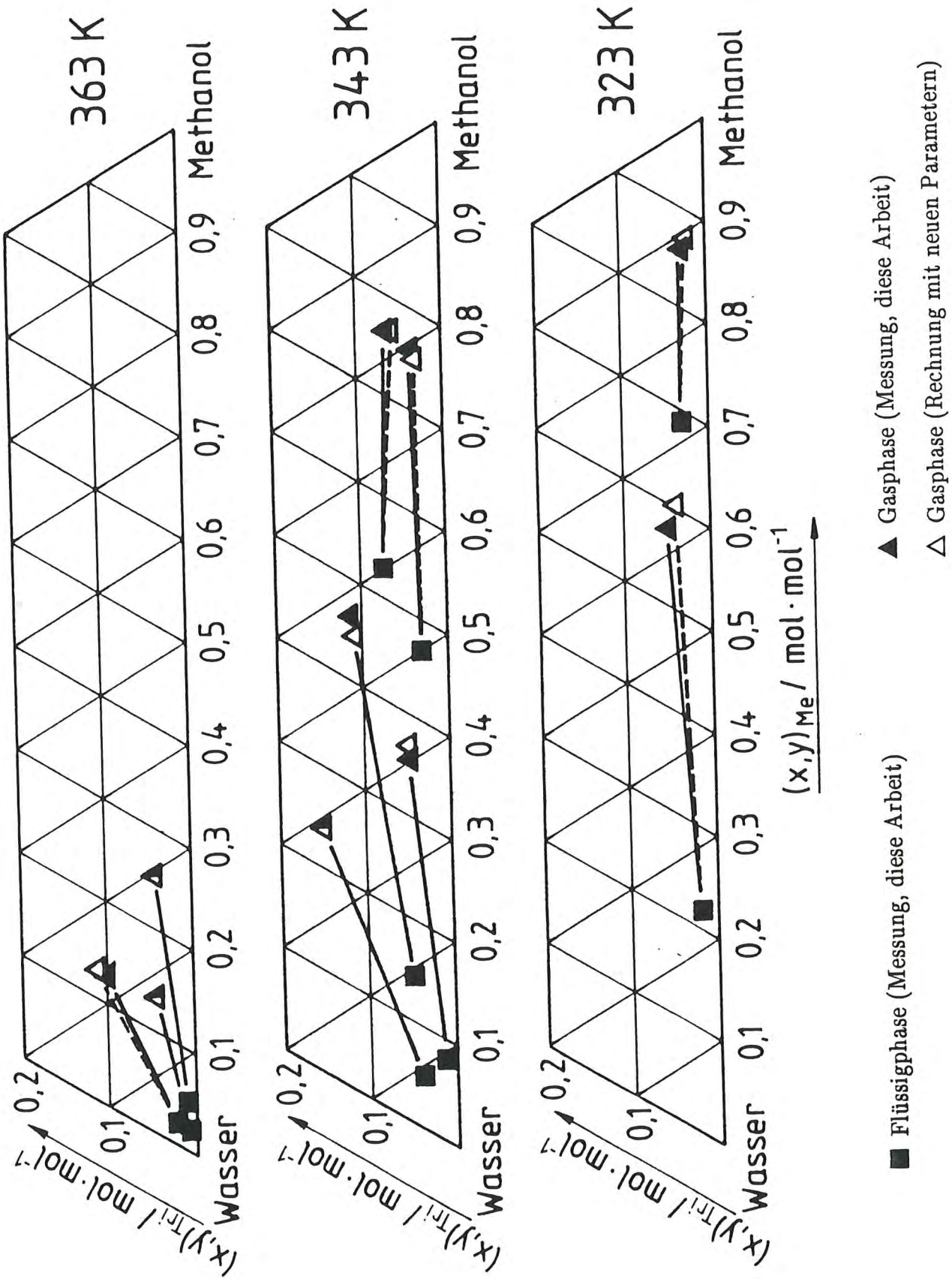


Abb. 7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser/Methanol/Trioxan

Die bisher beschriebenen Änderungen von Parametern, die eine deutlich verbesserte Wiedergabe der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System Wasser/Methanol/Trioxan zur Folge haben, wirken sich erheblich auf die Wiedergabe der Meßwerte der formaldehydhaltigen Systeme aus. Bei Übernahme aller von Maurer /73/ vorgeschlagenen Analogien zur Abschätzung von Wechselwirkungsparametern ergibt sich sowohl in den Ternärsystemen Formaldehyd/Wasser/Trioxan und Formaldehyd/Methanol/Trioxan als auch im Quaternärsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan gegenüber den in Tab. 13 angegebenen, mit den ursprünglichen Parametern ermittelten Werten eine deutlich verschlechterte Wiedergabe der Trioxankonzentration in der Gasphase.

Die Rechenwerte für die Trioxankonzentration in der Gasphase reagieren jedoch sehr empfindlich auf Änderungen einiger zuvor nur abgeschätzter Parameter. Die Parameter, die die Wiedergabe am stärksten beeinflussen, sind diejenigen, die die Wechselwirkungen zwischen Trioxan und Methylenglykol bzw. Trioxan und Hemiformal beschreiben. Eine Festlegung dieser Parameter allein aus binären Meßdaten ist unmöglich, da Methylenglykol und Hemiformal nicht rein hergestellt werden können und deswegen die binären Gemische dieser Stoffe mit Trioxan nicht untersucht werden können. Daher wurden diese Wechselwirkungen hier an ternäre Meßwerte für die Systeme Formaldehyd/Wasser/Trioxan (Messungen von Maurer /73/) und Formaldehyd/Methanol/Trioxan (eigene Messungen) angepaßt. Dabei wurde von den Wechselwirkungen der beiden Gruppen des Hemiformals mit Trioxan nur die zwischen CH_2OH und Trioxan angepaßt. Für die Wechselwirkung zwischen CH_3O und Trioxan wurde weiterhin die von Maurer /73/ vorgeschlagene Analogie (CH_3O wie CH_2O) verwendet. Alle hier neu festgelegten UNIFAC-Parameter sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Bei Verwendung der in Tab.15 angegebenen Parameter stimmen auch für die formaldehydhaltigen Systeme die berechneten Trioxankonzentrationen in der Gasphase in der großen Mehrzahl der Fälle im Rahmen der Meßunsicherheiten mit den experimentell ermittelten Werten überein. Auch die Abweichungen bei den anderen Meßgrößen sind in der Regel kleiner als die Meßunsicherheiten. Tab.16 zeigt hierzu einige typische Beispiele. Für die der Parameteranpassung zugrundeliegenden Ternärdaten der Systeme Formaldehyd/Wasser/Trioxan und Formaldehyd/Methanol/Trioxan entspricht die gute Wiedergabe der Trioxankonzentration in der Gasphase den Erwartungen (vgl. Tab. 16, Meßpunkte 1, 3). Jedoch ist mit der Neuanpassung auch die Wiedergabe der eigenen Messungen im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan, die nicht zur Datenbasis der Parameteranpassung gehören, erheblich verbessert (z. B. für Meßpunkt 2 aus Tab. 16: Relativer Fehler in der Trioxankonzentration in der Gasphase von -19.8% auf -3.7% verringert)¹. Auch die Voraussagen auf Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Quaternärsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan werden durch die geänderten Parameter eindeutig

¹ Vergleiche jeweils mit Tab. 13.

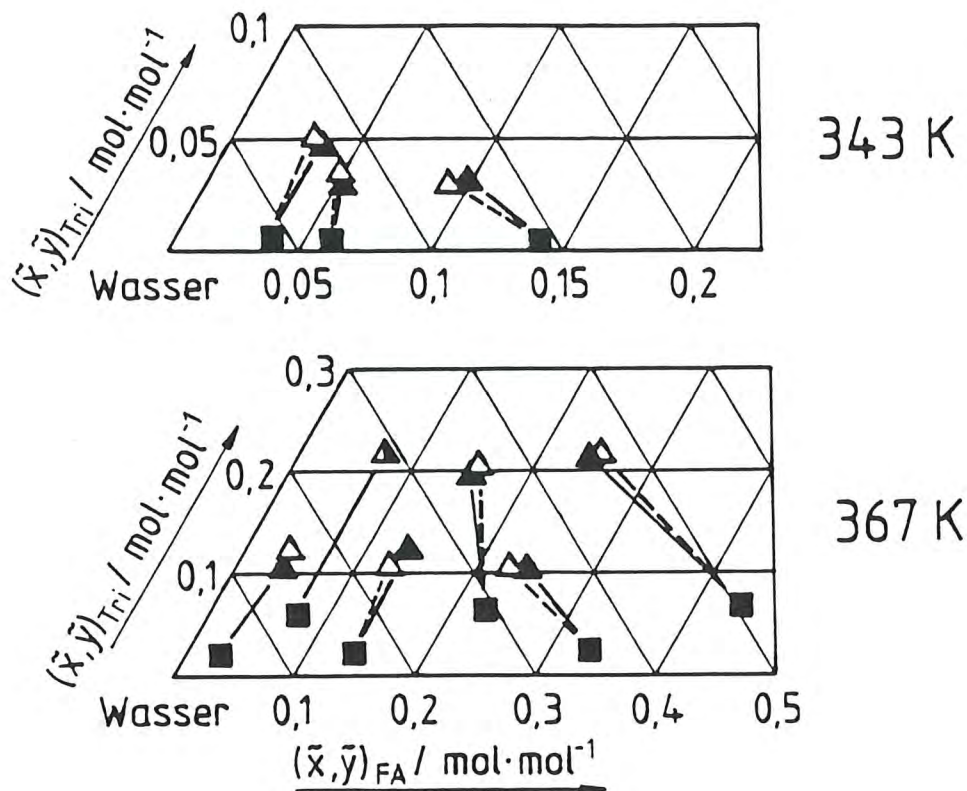
verbessert (z. B. für Meßpunkt 4 aus Tab. 16: Relativer Fehler in der Trioxankonzentration in der Gasphase von -18.8% auf -3.4% verringert). Einige typische Beispiele für die Konzentrationswiedergabe in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen durch die Neuanpassung sind in den Abb. 8 und 9 dargestellt. Eine ausführlichere Dokumentation enthält der Anhang 3.3.

Tab. 16: Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen (Rechnung nach Maurer /73/ mit Parametern nach Tab. 15)

Vorgabe	Meßpunkt			
	1	2	3	4
T/K	368.9	343.2	333.2	363.1
$\tilde{x}_{FA}/(\text{mol/mol})$	0.097	0.108	0.148	0.175
$\tilde{x}_W/(\text{mol/mol})$	0.884	0.887	—	0.683
$\tilde{x}_{Me}/(\text{mol/mol})$	—	—	0.765	0.127
$\tilde{x}_{Tri}/(\text{mol/mol})$	0.019	0.005	0.087	0.015
Vergleich				
$p^{\text{exp}}/\text{kPa}$	99.8	32.0	68.2	93.2
$p^{\text{calc}}/\text{kPa}$	98.2	31.9	69.8	93.6
$100 \cdot D$	-1.6	-0.1	+2.2	+0.4
$\tilde{y}_{FA}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	0.096	0.080	0.033	0.123
$\tilde{y}_{FA}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	0.101	0.076	0.030	0.117
$100 \cdot D$	+4.8	-5.1	-6.5	-5.6
$\tilde{y}_W^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	0.803	0.882	—	0.584
$\tilde{y}_W^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	0.801	0.888	—	0.571
$100 \cdot D$	-0.2	+0.6	—	-2.1
$\tilde{y}_{Me}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	—	—	0.915	0.245
$\tilde{y}_{Me}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	—	—	0.918	0.266
$100 \cdot D$	—	—	+0.2	+8.4
$\tilde{y}_{Tri}^{\text{exp}}/(\text{mol/mol})$	0.101	0.038	0.052	0.048
$\tilde{y}_{Tri}^{\text{calc}}/(\text{mol/mol})$	0.098	0.036	0.052	0.046
$100 \cdot D$	-2.9	-3.7	+0.4	-3.4

Meßpunkt 1: Messung von Maurer /73/

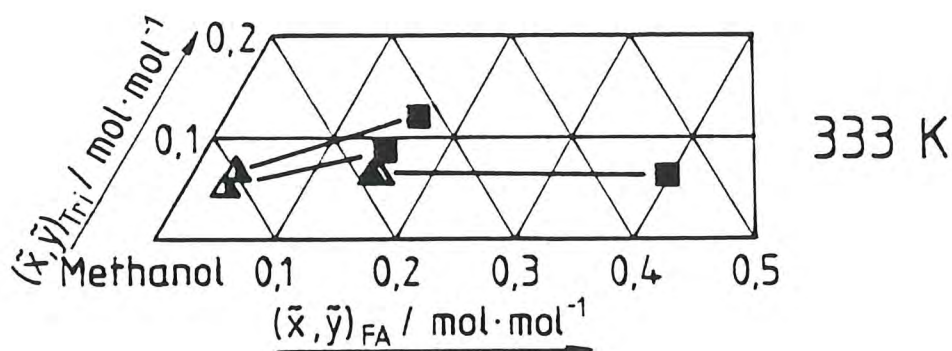
Meßpunkte 2,3,4: Eigene Messung, identisch mit den Meßpunkten 6, 7, 8 aus Tab.13



■ Flüssigphase (Messung) ▲ Gasphase (Messung) △ Gasphase (Rechnung)

Messungen 343 K: Diese Arbeit Messungen 367 K: Maurer /73/

Abb. 8: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan



■ Flüssigphase (Messung, diese Arbeit) ▲ Gasphase (Messung, diese Arbeit)

△ Gasphase (Rechnung)

Abb. 9: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Methanol/Trioxan

3.3 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte formaldehydhaltiger Systeme im Umgebungstemperaturbereich

3.3.1 Versuchsbeschreibung

Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten formaldehydhaltiger Systeme im Umgebungstemperaturbereich¹ sind für die formaldehydproduzierende und -verarbeitende Industrie von erheblicher Bedeutung, da sie Grundlage der Auslegung von Absorptionskolonnen zur Reinigung formaldehydbeladener Gasströme sind. Sowohl bei der Auslegung dieser Verfahren als auch bei der experimentellen Untersuchung der dafür benötigten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte muß der Einfluß der mit sinkender Temperatur stark abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeiten berücksichtigt werden. Bei experimentellen Untersuchungen der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte kann dies dadurch geschehen, daß aus einer flüssigen Mischung nur geringe Mengen abgedampft werden, wodurch nur kleine Störungen der chemischen Gleichgewichte der Flüssigphase auftreten. Dies läßt sich mit einer nach der Mitführmethode arbeitenden Apparatur realisieren. Dabei belädt sich ein Inertgasstrom in einer formaldehydhaltigen Lösung bekannter Zusammensetzung bis zur Sättigung. Durch Ausfrieren der geringen Beladung über einen längeren Zeitraum kann genügend Kondensat akkumuliert werden, um die Gasphasenkonzentration und den Gleichgewichtsdruck zu ermitteln.

Abb. 10 zeigt ein Schema der für die hier durchgeführten Versuche entwickelten Anlage. Einer Stahlflasche (1) wird über einen zweistufigen Präzisionsdruckminderer (2) der Trägergasstrom entnommen und in einem thermostatisierten Flüssigkeitsbad (3) auf Versuchstemperatur gebracht². Bei der sich anschließenden Entspannung des Trägergases in einem in dem Bad befindlichen Nadelventil (4) wird Schallgeschwindigkeit erreicht. Da Temperatur und Druck vor der Entspannung konstant gehalten werden, hängt der Massenstrom durch das Nadelventil nur von dessen engstem Querschnitt ab. Der nach dieser Entspannung wieder auf Versuchstemperatur gebrachte Trägergasstrom wird über Fritten (5) gut verteilt Beladungssäulen (6) zugeführt. Es werden stets mindestens zwei Beladungssäulen hintereinandergeschaltet, um eine Beladung bis zur Sättigung zu gewährleisten. Ein Sicherheitsventil (7) schützt die gläsernen Säulen vor unzulässig hohen Drücken.

Die zu analysierenden Proben der Flüssigphase werden der letzten Beladungssäule entnommen³. Dort erfolgt auch die Messung der Gleichgewichtstemperatur.

¹ Darunter wird hier der Bereich zwischen etwa 273 K und 318 K verstanden.

² Als Trägergas wurde Stickstoff der Reinheitsklasse 4.6 verwendet.

³ Die Änderung der Zusammensetzung der Flüssigphase während des Versuchs ist wegen des sehr niedrigen Verhältnisses der Masse des mitgeführten Stoffes zur Masse der Flüssigphase (typisch 1:200) unbedeutend.

Nach dem Durchströmen der Beladungssäulen wird der gesättigte Trägergasstrom über eine elektrisch beheizte Rohrleitung (8), Kühlfallen (für den Vorlauf (9) bzw. den Hauptlauf (10)) zugeführt. Die Beheizung wird so eingestellt, daß vorzeitiges Auskondensieren der Beladung ausgeschlossen ist. Eine nachgeschaltete weitere Kühlfalle (11) dient zur Kontrolle der Funktion der ersten Kühlfallen. Die Kühlfallen befinden sich in einem wärmeisolierten Behälter, der eine Kältemischung enthält¹. Durch Auswiegen der für den Hauptlauf verwendeten Kühlfalle vor und nach dem Versuch wird die Kondensatmasse bestimmt. Danach können Proben zur Analyse entnommen werden².

Der die Kühlfallen verlassende, getrocknete Trägergasstrom wird in einer Rohrschlange auf Umgebungstemperatur aufgeheizt, bevor er durch ein Bubble-Flowmeter (12) die Anlage verläßt. Aus der Verweilzeit im Bubble-Flowmeter, der Trägergastemperatur und dem Trägergasdruck wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes der Trägergasmolenstrom berechnet.

Aus der Kondensatmasse und der pauschalen Zusammensetzung des Kondensats lassen sich bei Kenntnis der chemischen Gleichgewichtskonstanten in der Gasphase³ die aus den Beladungssäulen mitgeführten Molmengen der gasförmigen Probeninhaltsstoffe berechnen. Eine Gesamtdruckmessung am Kopf der letzten Beladungssäule ermöglicht dann die Bestimmung des Partialdrucks der Probeninhaltsstoffe, d. h. des gesuchten Gleichgewichtsdrucks p aus

$$p = p_{\text{ges}} - p_{\text{TG}} \quad (20)$$

Hierin kann der Partialdruck des Trägergases p_{TG} über die aus den Meßwerten bestimmten Molzahlen und den Gesamtdruck p_{ges} ausgedrückt werden⁴:

$$p = p_{\text{ges}} \left[1 - \frac{n_{\text{TG}}}{n_{\text{TG}} + \sum_i n_i} \right] \quad (21)$$

¹ Hier: Festes Aceton/flüssiges Aceton ($T = 179 \text{ K}$) oder Aceton/Trockeneis ($T = 195 \text{ K}$).

² Um eine genügende Kondensatmenge (1 – 2 g) zu erhalten, liegen die Versuchszeiten bei den hier durchgeführten Gleichgewichtsmessungen zwischen einer und vierzig Stunden. Diese teilweise sehr hohen Versuchszeiten sind eine Folge der kleinen eingestellten Trägergasströme von unter 100 ml/min, die jedoch zur Vermeidung von kinetischen Effekten nötig sind (vgl. Anhang 4.1).

³ Verwendet werden hier die Angaben von Maurer /73/.

⁴ Der Index i kennzeichnet in Gl. 21 alle in der Gasphase des untersuchten Systems auftretenden Stoffe. (Z. B. sind dies im System Formaldehyd/Wasser Formaldehyd, Wasser und Methylen-glykol).

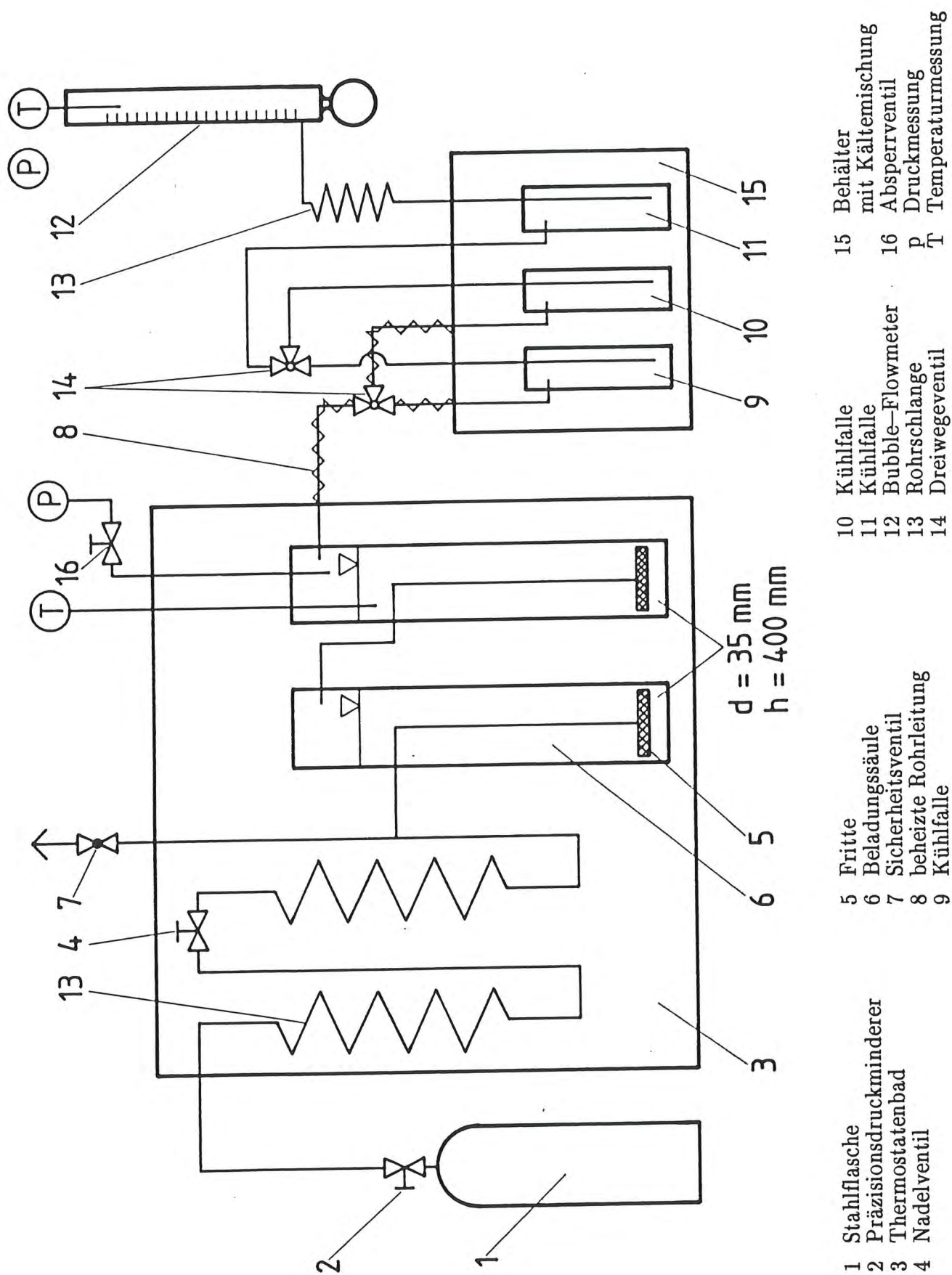


Abb.10: Schema der nach der Mitführungsmethode arbeitenden Anlage zur Bestimmung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten

Aufgrund sich überlagernder kleinerer Fehlerquellen können bei den hier durchgeführten Bestimmungen des Gleichgewichtsdrucks relative Fehler in der Größenordnung von 5 % aufgetreten sein (näheres hierzu s. Anhang 4.2). Bei der Gleichgewichtstemperaturmessung liegen die Fehler unter 0.1 K. Die Analysenfehler für Formaldehyd liegen unter 2 %, für Methanol unter 4 %¹.

3.3.2 Ergebnisse

Es wurden Messungen an den Systemen Formaldehyd/Wasser, Formaldehyd/Methanol und Formaldehyd/Wasser/Methanol durchgeführt. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen 17 – 19 zusammengestellt. Bei den Messungen an den Binärsystemen wurde der Konzentrationsbereich bis zur Löslichkeitsgrenze des Formaldehyds bei Raumtemperatur abgedeckt. Im Ternärsystem wurden pro Temperatur jeweils vier Versuche auf einer Linie konstanter Formaldehydkonzentration in der Flüssigphase ($x_{FA}^{ma} = 0.15 \text{ g/g}$) durchgeführt. In den Binärsystemen wurde nur der Formaldehydgehalt, im Ternärsystem der Formaldehyd- und der Methanolgehalt analytisch bestimmt.

Tab.17: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/ Wasser bei 293 K und 313 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$
292.65	2.02	0.0588	0.9412	0.0192	0.9808
292.65	1.99	0.0907	0.9093	0.0291	0.9709
293.10	2.15	0.1332	0.8668	0.0370	0.9630
292.65	1.87	0.1558	0.8442	0.0433	0.9567
292.65	1.91	0.1617	0.8383	0.0439	0.9561
292.65	1.88	0.1641	0.8359	0.0441	0.9559
292.65	1.90	0.1674	0.8326	0.0456	0.9544
312.65	6.53	0.0329	0.9671	0.0165	0.9835
312.65	N.N.	0.0624	0.9376	0.0271	0.9729
312.65	N.N.	0.0834	0.9166	0.0386	0.9614
312.65	6.99	0.1209	0.8791	0.0531	0.9469
312.65	N.N.	0.1317	0.8683	0.0506	0.9494
313.14	6.46	0.1339	0.8661	0.0589	0.9411
312.65	6.51	0.1601	0.8399	0.0609	0.9391
312.65	6.73	0.1618	0.8382	0.0611	0.9389
312.65	6.09	0.1632	0.8368	0.0635	0.9365

¹ Die Analysenverfahren sind in Anhang 2.1.1 bzw. 2.1.2.4 beschrieben, eine Liste der verwendeten Geräte enthält Anhang 4.3.

Tab. 18: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System
Formaldehyd/Methanol bei 293 K und 313 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$
292.65	10.69	0.1218	0.8782	0.0165	0.9835
292.95	8.68	0.2272	0.7728	0.0377	0.9623
292.66	6.98	0.3242	0.6758	0.0695	0.9305
292.63	6.99	0.3284	0.6716	0.0659	0.9341
292.76	5.80	0.4160	0.5840	0.1136	0.8864
292.67	N.N.	0.5004	0.4996	0.1719	0.8281
292.67	3.81	0.5018	0.4982	0.1672	0.8328
312.65	N.N.	0.1128	0.8872	0.0184	0.9816
310.65	27.86	0.1256	0.8744	0.0174	0.9826
312.68	24.71	0.2254	0.7746	0.0430	0.9570
312.34	24.73	0.2272	0.7728	0.0452	0.9548
312.67	19.99	0.3209	0.6791	0.0800	0.9200
313.60	19.83	0.3289	0.6711	0.0778	0.9222
312.65	14.64	0.4206	0.5794	0.1325	0.8675
312.64	N.N.	0.4901	0.5099	0.1956	0.8044

Tab. 19: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System
Formaldehyd/Wasser/Methanol bei 293 K und 313 K

T K	p kPa	$\tilde{x}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{x}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{FA}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_W$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$	$\tilde{y}_{Me}$ $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$
293.14	2.53	0.0962	0.8408	0.0630	0.0477	0.7570	0.1953
293.12	3.95	0.1082	0.6912	0.2006	0.0437	0.4143	0.5420
293.15	6.67	0.1237	0.4843	0.3920	0.0309	0.2100	0.7591
293.13	8.08	0.1413	0.2380	0.6207	0.0250	0.1136	0.8614
313.15	8.10	0.0943	0.8443	0.0614	0.0567	0.7370	0.2063
313.16	11.99	0.1095	0.6897	0.2008	0.0509	0.4372	0.5119
313.14	17.24	0.1254	0.4880	0.3866	0.0361	0.2137	0.7502
313.13	23.02	0.1423	0.2413	0.6164	0.0292	0.1084	0.8624

3.3.3 Vergleich mit Literaturangaben

Einen Überblick über die bisher veröffentlichten Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen in formaldehydhaltigen Systemen im Umgebungstemperaturbereich gibt Tab. 20.

Tab.20: Überblick über Literaturangaben zu Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen in formaldehydhaltigen Systemen im Umgebungstemperaturbereich

System	Autoren	Jahr	Ref.	Temperatur
FA/W	Ledbury, Blair	(1925)	/14,71/	273 – 318 K
	Korzhev, Rossinskaya	(1935)	/67/	292 – 297 K
	Piret, Hall	(1948)	/90/	295 K
	Kogan et al.	(1977)	/61/	313 K
	Stepanov, Nikonorov	(1980)	/116/	293 – 313 K
	Okita et al. ¹	(1983)	/85/	285 K
FA/ME	Blazhin et al.	(1976)	/15/	309 – 317 K
FA/W/ME	Ledbury, Blair	(1925)	/14,71/	273 – 313 K

In Abb. 11 werden für das System Formaldehyd/Wasser bei 293 K die bei den eigenen Messungen ermittelten Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd mit verschiedenen Literaturangaben verglichen. Dabei werden die sehr großen Unterschiede zwischen den einzelnen Meßwertsätzen deutlich. Die bei den eigenen Messungen ermittelten Verteilungskoeffizienten weichen um bis zu einem Faktor 40 von einzelnen Literaturwerten ab, aber auch die Literaturangaben untereinander unterscheiden sich teilweise um einen Faktor 10.

Diese ungewöhnlich großen Diskrepanzen dürften auf die Reaktionskinetik im System Formaldehyd/Wasser zurückzuführen sein. Die von Korzhev und Rossinskaya /67/ bzw. von Piret und Hall /90/ verwendeten Umlaufapparaturen sind aufgrund der niedrigen Verweilzeiten im Gleichgewichtsteil der Apparaturen für die Untersuchung formaldehydhaltiger Systeme bei niedrigen Temperaturen wenig geeignet.

¹ Nur graphische Darstellung der Meßergebnisse, Messungen nur für $\bar{x}_{FA} < 2 \cdot 10^{-5}$ mol/mol.

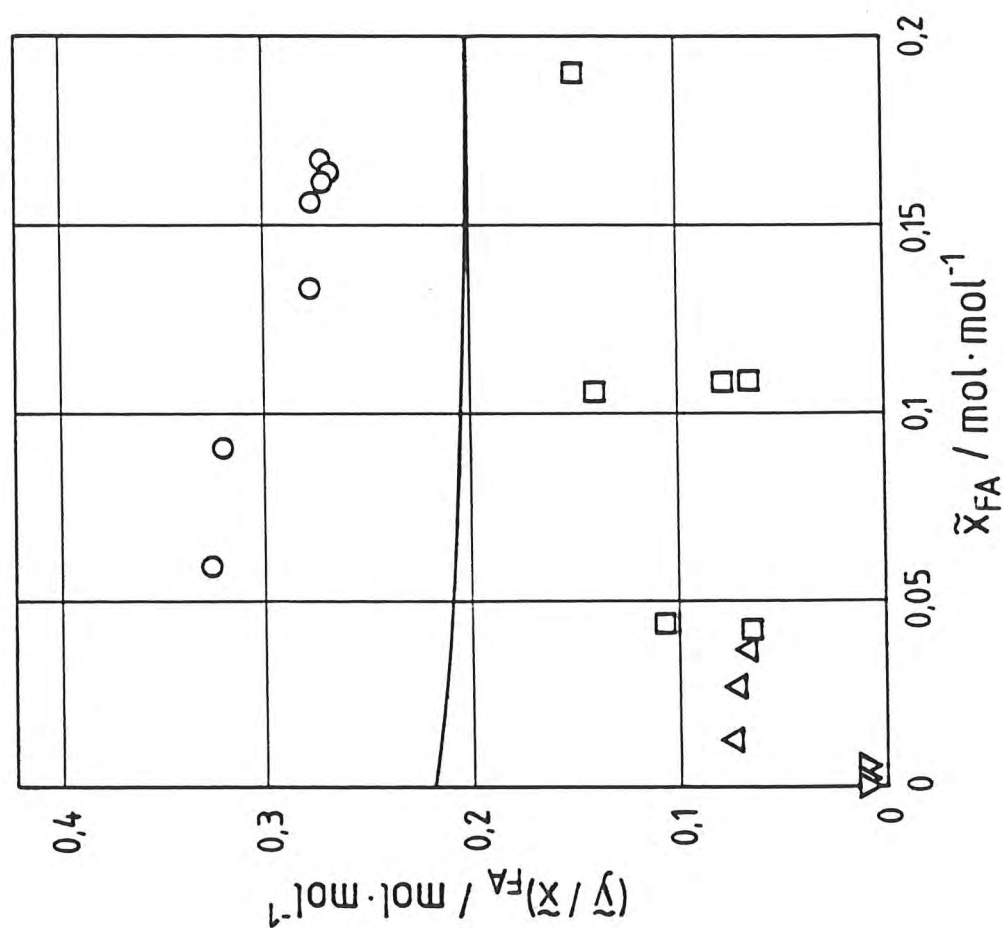
Auch bei Messungen nach der Mitführmethode, die z. B. von Stepanov und Nikonorov /116/ zur Untersuchung des Bereichs niedriger Formaldehydkonzentrationen verwendet wurde, können kinetische Effekte eine Rolle spielen. Wie im Anhang 4.1 gezeigt wird, dürften kinetische Effekte jedoch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen nicht beeinflußt haben.

Daß unabhängige Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in formaldehydhaltigen Systemen bei niedrigen Temperaturen auch zu übereinstimmenden Ergebnissen führen können, zeigt der Vergleich eigener Meßwerte mit den Angaben von Ledbury und Blair aus dem Jahr 1925 (Abb. 12). Aufgetragen ist dort die pro Mol Trägergas mitgeführte Formaldehydmasse als Funktion des pauschalen Formaldehydgehalts in der Flüssigphase. (Nur diese Angaben können den Veröffentlichungen von Ledbury und Blair /14, 71/ entnommen werden). Die eigenen Messungen stimmen im Rahmen der Genauigkeit der Werte von etwa 5 % mit denen von Ledbury und Blair überein. Letztere sind jedoch aufgrund der unvollständigen Angaben zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht nicht vollständig auswertbar¹.

Bisher wurden nur Messungen bei 293 K diskutiert. Es bietet sich angesichts der teilweise erheblichen Widersprüche zwischen den verschiedenen Meßwertsätzen bei dieser Temperatur an, auch Messungen bei höheren Temperaturen mit zu betrachten. Abb. 13 gibt deshalb einen Überblick über Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Dargestellt sind die mit der Mitführmethode bei 293 K und 313 K gemessenen Werte im Vergleich mit den eigenen mit der Drehwendelapparatur bei 323 K durchgeführten Messungen sowie mit Messungen von Kogan et al. /61/ bei 313 K und 323 K. Im Bereich von Formaldehydkonzentrationen über etwa 0.1 mol/mol stimmen die mit der Mitführmethode bei 313 K ermittelten Werte gut mit den Angaben von Kogan et al. überein. Bei kleineren Formaldehydkonzentrationen liegen die eigenen Werte systematisch über denen von Kogan et al. (Abweichungen bis zu 15 %). Dies gilt jedoch auch für die Isotherme bei 323 K, bei der für die eigenen Messungen nicht die Mitführmethode, sondern die Drehwendelapparatur verwendet wurde. Auch Meßergebnisse von Credali /29/ bei 333 K zeigen ähnliche Abweichungen gegenüber den Werten von Kogan et al.

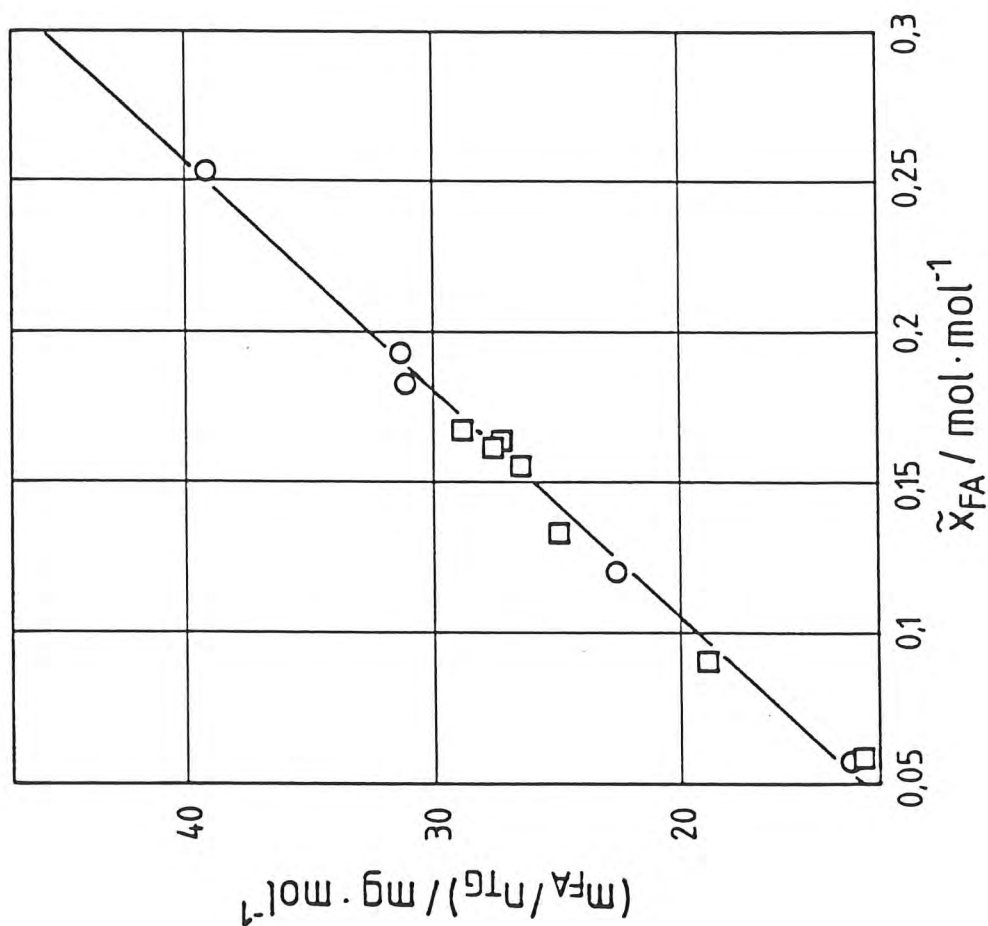
Der in Abb. 13 gezeigte Verlauf der Meßwerte von Kogan et al. für 313 K läßt auf Meßunsicherheiten zwischen 5 % und 10 % schließen. Berücksichtigt man diese sowie die Streuung der eigenen Meßwerte, so unterscheiden sich, zumindest auf der 313 K-Isotherme, die Ergebnisse der eigenen und der von Kogan et al. durchgeführten Messungen um weniger als 5 %.

¹ Näheres hierzu s. Anhang 4.4



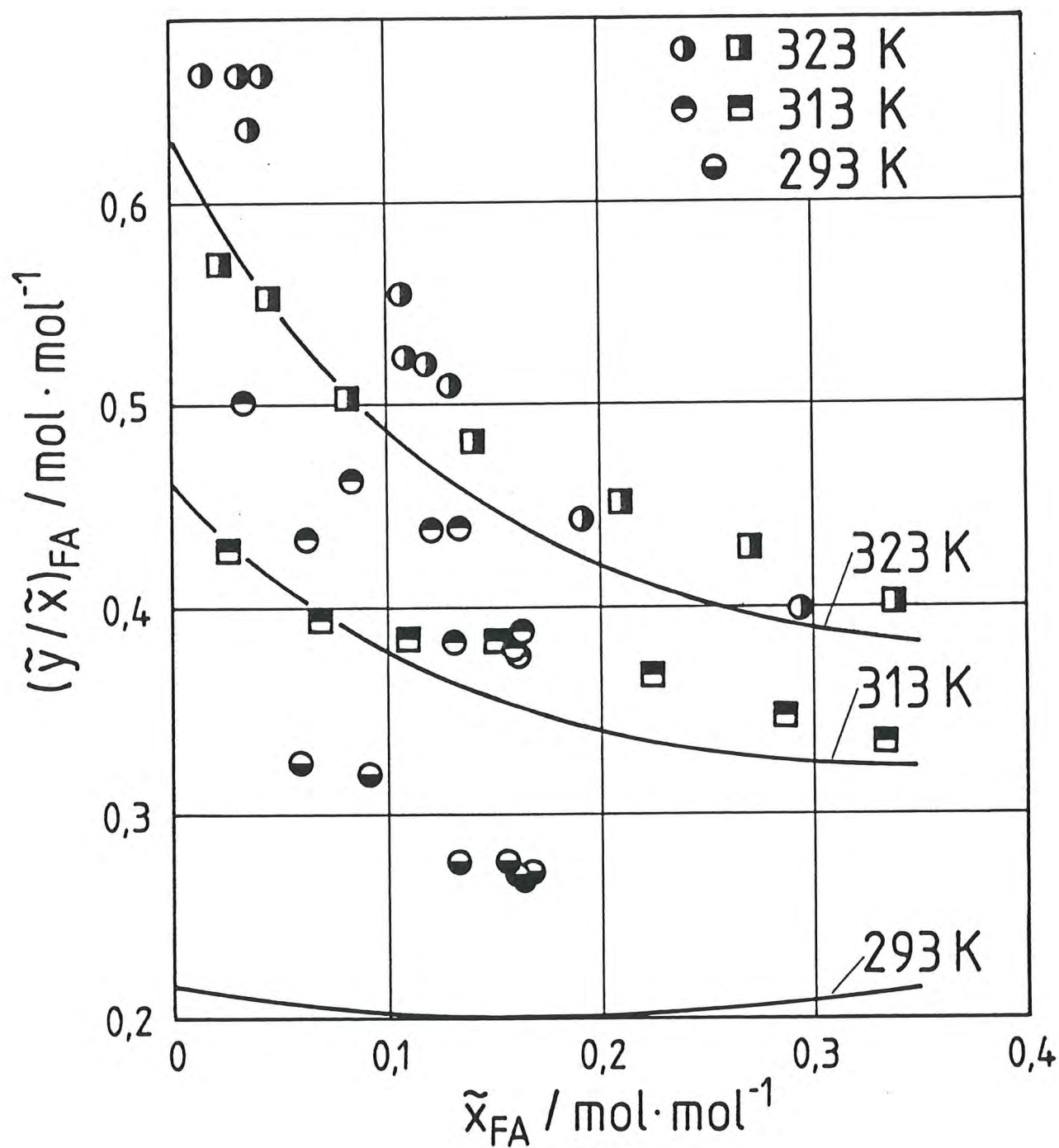
- Messung von Korzhev, Rossinskaya /67/ (292 – 297 K)
- △ Messung von Piret, Hall /90/ (295 K)
- ▽ Messung von Stepanov, Nikonov /116/ (293 K)
- Messung, diese Arbeit (293 K)
- Rechnung nach Maurer /73/ (293 K)

Abb.11: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser bei etwa 293 K



- Messung von Ledbury und Blair /14/
- Messung, diese Arbeit
- Ausgleichsgerade

Abb.12: Untersuchung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System Formaldehyd/Wasser bei 293 K nach der Mitführungsmethode: Pro Mol Trägergas mitgeführte Formaldehydmasse in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration in der flüssigen Phase (vgl. auch Anhang 4.4)



- □ Messung von Kogan et al. /61/
- ○ Messung, diese Arbeit (Drehwendelapparatur)
- ○ Messung, diese Arbeit (Mitführmethode)
- Rechnung nach Maurer /73/

Abb. 13: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser

Die eigenen Messungen bei 293 K passen, sowohl was die Änderung des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd mit der Formaldehydkonzentration in der Flüssigphase angeht als auch was die absolute Größe der Trennfaktoren anbetrifft, gut in das Gesamtbild der Messungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die in diesem Abschnitt durchgeführten Vergleiche der eigenen, mit der Mitführmethode ermittelten Werte mit den Werten von Ledbury und Blair und Kogan et al. sowie mit den eigenen mit der Drehwendelapparatur bei höheren Temperaturen durchgeführten Messungen sichern die mit der Mitführmethode erzielten Ergebnisse ab.

3.3.4 Überarbeitung der Modellierung

In Abb. 13 sind neben den eigenen Meßwerten und denen von Kogan et al. auch mit dem Modell von Maurer /73/ berechnete Verteilungskoeffizienten eingetragen. Für alle dargestellten Isothermen (293 K – 323 K) liegen die Rechenwerte unter den eigenen und tendenziell auch unter den Werten von Kogan, wobei die Abweichungen mit sinkender Temperatur größer werden und bei 293 K bis zu 40 % betragen. Bei Temperaturen über 323 K treten zwischen Modell und Messung keine signifikanten Abweichungen auf (vgl. Abb. 5). Dies deutet auf Mängel bei der Extrapolierbarkeit des Modells auf niedrige Temperaturen hin. Die wichtigste im Modell für das System Formaldehyd/Wasser verwendete temperaturabhängige Größe ist der Dampfdruck von Methylenglykol. Dieser kann experimentell nicht bestimmt werden, da Methylenglykol nicht rein herstellbar ist. Zur Anpassung der Konstanten der Dampfdruckkurve von Methylenglykol (Antoine-Gleichung) wurden daher von Maurer /73/ Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmeßwerte für das System Formaldehyd/Wasser (im Temperaturbereich zwischen 313 K – 363 K) verwendet.

Aufgrund der obengenannten Befunde wurde diese Anpassung der Dampfdruckkurve von Methylenglykol wiederholt, wobei neben den schon von Maurer verwendeten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen von Kogan et al. /61/ auch alle in dieser Arbeit ermittelten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmeßwerte aus dem Binärsystem Formaldehyd/Wasser benutzt wurden. Die neu festgelegten Antoine-Parameter der Dampfdruckkurve von Methylenglykol sind in Tab. 21 angegeben. Wie Abb. 14 zeigt, stimmt die hier ermittelte Dampfdruckkurve von Methylenglykol im Temperaturbereich zwischen 323 K und 373 K gut mit den früheren Angaben überein (Abweichungen unter 5 %). Bei tieferen und höheren Temperaturen ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen.

Die aus der von Maurer /73/ angegebenen Dampfdruckkurve von Methylenglykol berechnete Verdampfungsenthalpie zeigt eine ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit (Anstieg von 38 kJ/mol bei 423 K auf 73 kJ/mol bei 273 K). Diese wird durch die Neuanpassung deutlich verringert (Anstieg von 45 kJ/mol bei 423 K auf 53 kJ/mol bei 273 K). Die sich aus der neuen Dampfdruckkurve von Methylenglykol ergebende Normalsiedetemperatur von 435 K und die zugehörige Verdampfungsenthalpie von 44 kJ/mol liegen weiterhin in der Nähe der sich aus einer Betrachtung der homologen Reihe der Diole ergebenden Abschätzungen von Maurer (450 K bzw. 48 kJ/mol).

Tab. 21: Dampfdrücke von Methylenglykol und Hemiformal (Neuanpassung)

$$\ln p^s/\text{kPa} = A + \frac{B}{T/\text{K} + C}$$

	A	B	C
Methylenglykol	15.1298	-4000.60	-57.72
Hemiformal	19.4381	-5601.11	0

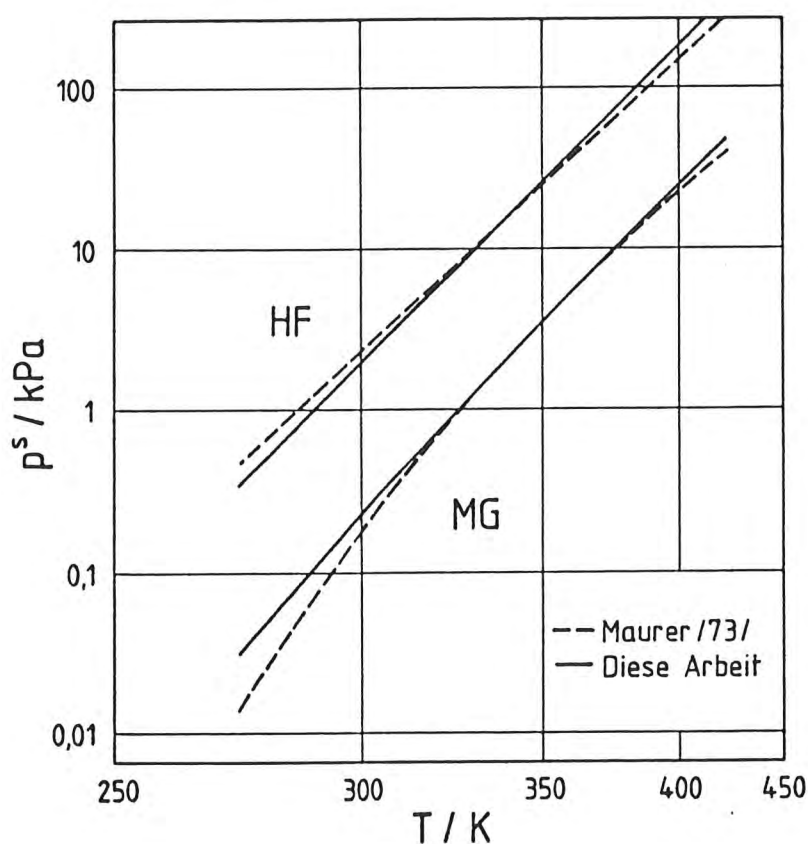


Abb. 14: Vergleich von Dampfdruckkurven von Methylenglykol und Hemiformal

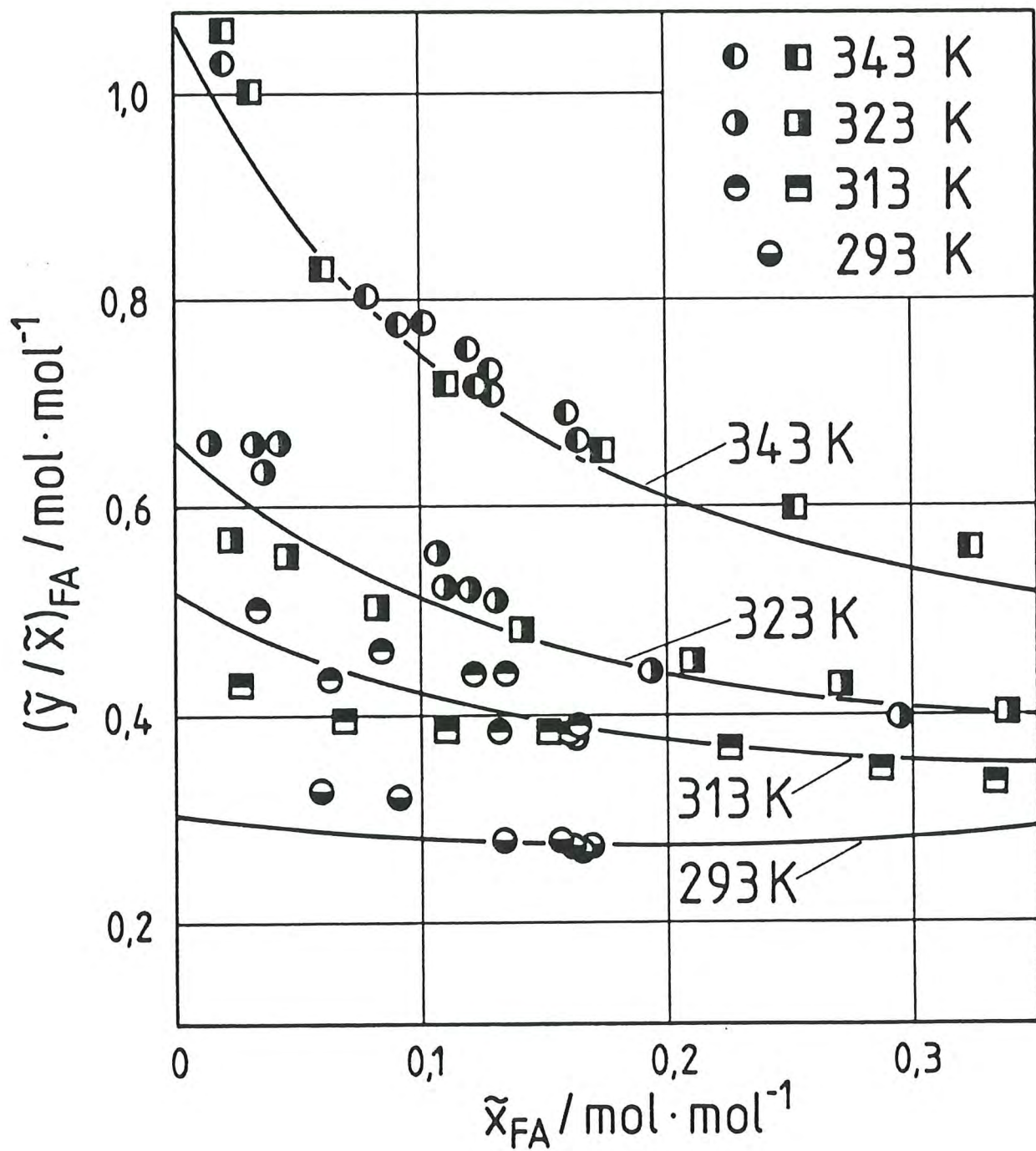
Abb. 15 zeigt die Auswirkung der Neuanpassung der Dampfdruckkurve von Methylenglykol auf den Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser zwischen 293 K und 343 K. Die gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung bei höheren Temperaturen bleibt erhalten, während die zuvor beobachtete schlechtere Wiedergabe der gemessenen Verteilungskoeffizienten bei niedrigen Temperaturen beseitigt ist. Die relativen Fehler im Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd liegen nun (unabhängig von der Temperatur) in aller Regel deutlich unter 10 %. Am größten sind die Verbesserungen bei 293 K, wo der mittlere relative Fehler statt wie bisher 30 % nur noch 4 % beträgt. Wie in Anhang 4.5 gezeigt, werden auch die gemessenen Gleichgewichtsdrücke durch das Modell meist im Rahmen der Fehlergrenze der Messungen wiedergegeben.

Auch die Modellierung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System Formaldehyd/Methanol bei tiefen Temperaturen mußte überarbeitet werden. Wie aus Abb. 16 zu erkennen ist, betrugen die Abweichungen zwischen den mit dem ursprünglichen Parametersatz berechneten und den gemessenen Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd bis zu 25 %. Die Überarbeitung der Modellierung erfolgte analog zu dem zuvor beschriebenen Verfahren¹. Die neu festgelegten Antoine-Parameter der Dampfdruckkurve von Hemiformal sind in Tab. 21 angegeben. Abb. 14 zeigt die ursprünglich verwendete Dampfdruckkurve von Hemiformal im Vergleich mit der neu festgelegten. Aufgrund des bei der Parameteranpassung verwendeten (zweiparametrischen) Typs der Antoine-Gleichung ergeben sich in beiden Fällen bei der Auftragung in Abb. 14 ($\ln p^s$ über $1/T$) Geraden². Die temperaturunabhängige Verdampfungsenthalpie wurde durch die Neuanpassung von 43 kJ/mol auf 47 kJ/mol geändert.

In Abb. 17 ist die Wirkung der Veränderung der Dampfdruckkurve von Hemiformal auf den Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Methanol dargestellt. Im gesamten bisher untersuchten Temperaturbereich (293 K – 363 K) liegen die Abweichungen bei der Wiedergabe der Verteilungskoeffizienten von wenigen Ausnahmen abgesehen unter 10 %. Tab.*10 im Anhang 4.5 zeigt, daß auch die gemessenen Gleichgewichtsdrücke durch das Modell meist im Rahmen der Fehlergrenze der Messungen wiedergegeben werden.

¹ Verwendet wurden wiederum alle eigenen Messungen sowie Messungen von Kogan und Ogorodnikov /65/.

² Die Verwendung einer dreiparametrischen Form der Antoine-Gleichung für Hemiformal führt bei nur unwesentlichen Verbesserungen bei der Wiedergabe der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen im System Formaldehyd/Methanol auf eine physikalisch nicht sinnvolle Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie von Hemiformal (Anstieg mit zunehmender Temperatur).

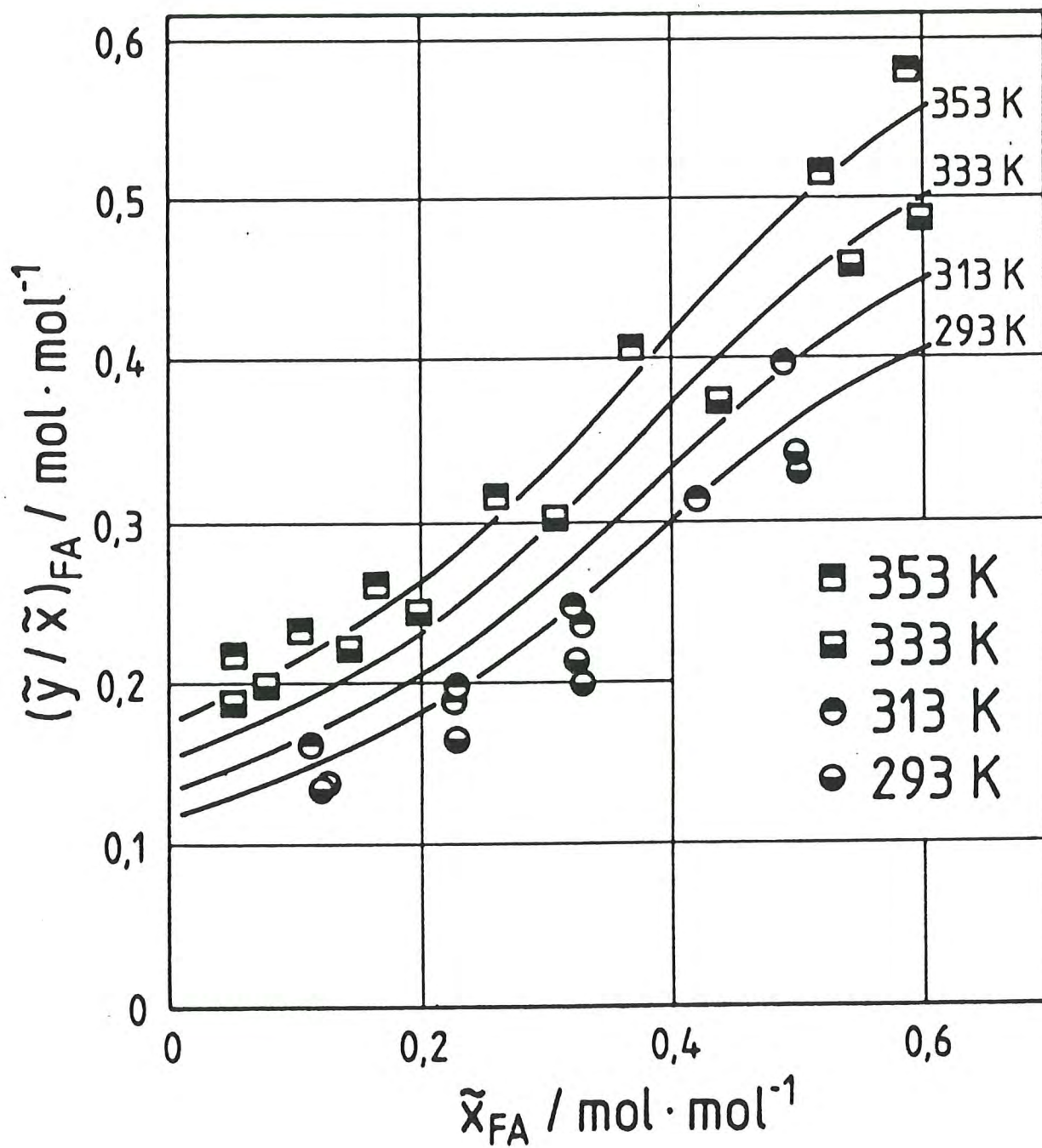


□ Messung von Kogan et al. /61/

○ Messung, diese Arbeit

— Rechnung nach Maurer /73/ mit einer modifizierten Dampfdruckkurve von Methylenglykol

Abb.15: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser

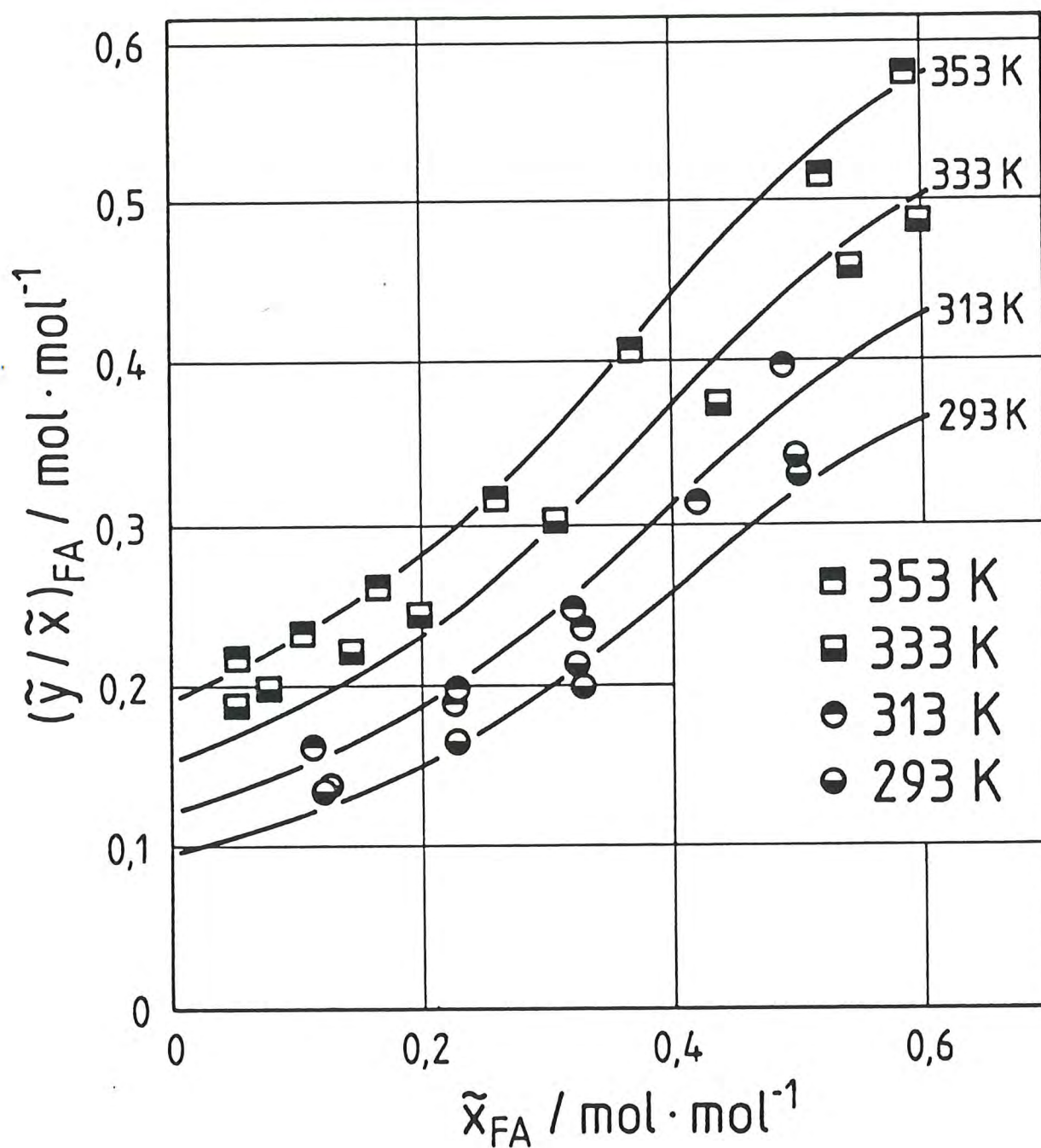


□ Messung von Kogan, Ogorodnikov /65/

○ Messung, diese Arbeit

— Rechnung nach Maurer /73/

Abb.16: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Methanol



□ Messung von Kogan, Ogorodnikov /65/

○ Messung, diese Arbeit

— Rechnung nach Maurer /73/ mit einer modifizierten Dampfdruckkurve von Hemiformal

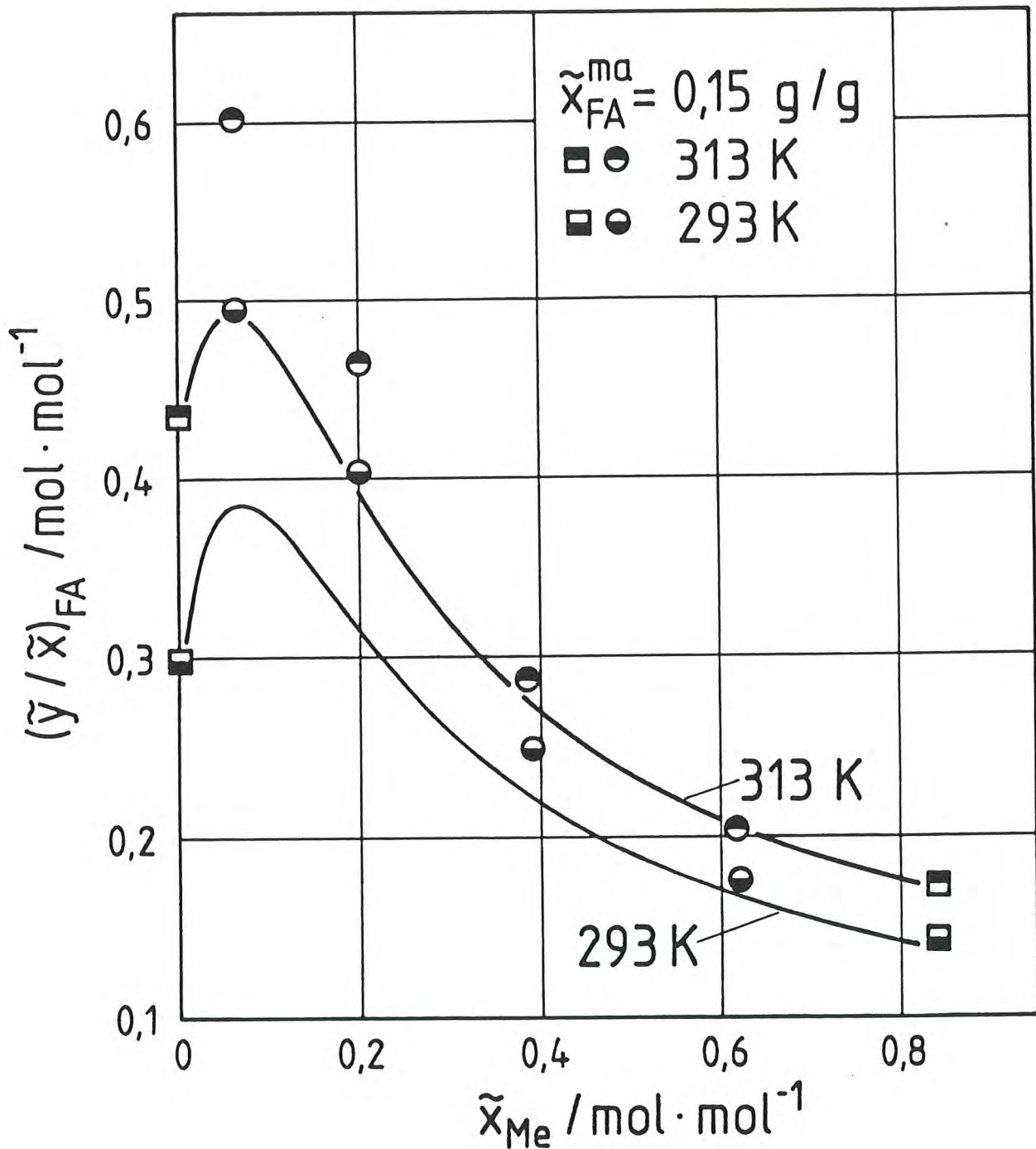
Abb.17: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Methanol

Mit den aus den Messungen an den Binärsystemen Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Methanol festgelegten Parametern können Voraussagen auf Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Ternärsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol getroffen werden. Das Ergebnis einer solchen, auf den modifizierten Dampfdruckkurven beruhenden Voraussage zeigt Abb. 18. Dargestellt ist der Verlauf des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser/Methanol bei 293 K und 313 K in Abhängigkeit vom Methanolumolanteil in der Flüssigphase für einen konstanten Formaldehydmassenanteil in der Flüssigphase von 0.15 g/g. Die Ergebnisse der Messungen am Ternärsystem sind in Abb. 18 durch Werte aus den binären Randsystemen Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Methanol ergänzt, die durch Interpolation aus den eigenen Meßwerten bestimmt wurden. Man erkennt einen ungewöhnlichen Verlauf der bei den Untersuchungen ermittelten Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Die im Ternärsystem gemessenen Verteilungskoeffizienten liegen teilweise nicht zwischen den Werten aus den binären Randsystemen.

Es zeigt sich ein ausgeprägtes Maximum des Verteilungskoeffizienten in der Nähe von $\bar{x}_{Me} = 0.1$ mol/mol, das um etwa 35 % über dem Wert aus dem binären Randsystem Formaldehyd/Wasser liegt. D. h., daß die Zugabe verhältnismäßig kleiner Methanolmengen zu wäßrigen Formaldehydlösungen den Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd erheblich beeinflussen kann. Das Modell sagt zwar diesen ungewöhnlichen Verlauf des Verteilungskoeffizienten qualitativ richtig voraus, bleibt aber für quantitative Zwecke insbesondere im Bereich des maximalen Verteilungskoeffizienten ungenügend (Abweichungen von etwa 20 %).

Eine Zusammenfassung der Modellvoraussagen auf die in dieser Arbeit ermittelten Meßwerte für das Ternärsystem Formaldehyd/Wasser/Methanol wird in Tab. *11 in Anhang 4.5 gegeben. Dabei zeigen sich neben den eben diskutierten Abweichungen auch bei anderen Meßgrößen Abweichungen, die über den experimentellen Fehlergrenzen liegen (z. B. Maximalfehler im Druck von 16 %, bzw. in der Methanolkonzentration von 46 %) und die in der Regel wieder systematisch vom Methanolgehalt in der Flüssigphase abhängen. Rechnungen mit den Dampfdruckkurven von Methylenglykol und Hemiformal die von Maurer /73/ angegeben werden, ergeben Fehler, die etwa um einen Faktor 1.5 größer sind als die oben genannten Fehler.

Die Ursachen hierfür könnten in Fehlern bei der Modellierung der chemischen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen liegen (bei höheren Temperaturen sind die auf den Binärdaten beruhenden Modellvoraussagen auf das System Formaldehyd/Wasser/Methanol gut, typische Fehler in den Gasphasenkonzentrationen unter 10 %, im Druck unter 3 %). Auf eine weitere Überarbeitung des Modells wurde hier jedoch verzichtet, da dafür eine umfangreichere Datenbasis als die bisher vorliegenden 8 Meßwerte aus dem Ternärsystem im Umgebungstemperaturbereich zur Verfügung stehen sollte.



- Messung, diese Arbeit
- Aus eigenen Messungen an den formaldehydhaltigen binären Randsystemen ermittelter Wert
- Rechnung nach Maurer /73/ mit modifizierten Dampfdruckkurven von Methylenglykol und Hemiformal

Abb.18: Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd/Wasser/Methanol

4. Enthalpieänderungen in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen

4.1 Enthalpiemodell

4.1.1 Grundannahmen

Für die Auslegung thermischer Trennverfahren benötigt man neben Angaben über das Phasengleichgewicht auch Angaben über Enthalpiedifferenzen, z. B. beim Verdampfen und Kondensieren oder bei der Absorption. Analog zur Modellierung der Phasengleichgewichte müssen auch in Ansätzen zur Berechnung von Enthalpiedifferenzen in formaldehydhaltigen Systemen die chemischen Reaktionen berücksichtigt werden.

Dem im folgenden angegebenen Enthalpiemodell liegen diesselben Annahmen wie dem in Kap 3.1 beschriebenen Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodell zugrunde (ideale Gasphase, reale Flüssigkeitsphase, Vernachlässigung der Druckabhängigkeit der Eigenschaften der Flüssigphase, Einbeziehung der chemischen Reaktionen). Das Enthalpiemodell wird hier anhand des Systems Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan erläutert. Die Einbeziehung von Trioxan in das Modell kann als Beispiel für die Behandlung weiterer inerter Komponenten angesehen werden. Vorausgesetzt wird im folgenden die Kenntnis der wahren Molenbrüche in der Flüssigphase und der Gasphase, die z. B. mit den in Anhang 1.2.1 (Flüssigphase) bzw. Anhang 1.3 (Gasphase) beschriebenen Algorithmen ermittelt werden können.

4.1.2 Normierung

Zur Normierung werden die Enthalpien der reinen flüssigen Komponenten Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan bei $T_0 = 273.15 \text{ K}$ zu Null gesetzt¹:

$$h_i^{\text{rein, liq}}(T_0 = 273.15 \text{ K}) = 0. \quad (22)$$

4.1.3 Enthalpie der reinen Komponenten

Ausgehend von der Normierung nach Gleichung 22 ergeben sich die molaren Enthalpien der reinen Flüssigkeiten Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan bei der Temperatur T mit Hilfe der molaren Wärmekapazitäten c_{pi}^{liq} der reinen Flüssigkeiten aus:

$$h_i^{\text{rein, liq}}(T) = \int_{T_0}^T c_{pi}^{\text{liq}}(T) dT. \quad (23)$$

¹ Im Fall von Trioxan (Schmelztemperatur 335 K) führt diese Wahl der Normierungstemperatur auf einen hypothetischen Normierungszustand, was jedoch keine prinzipiellen Probleme aufwirft (vgl. Anhang 6.1.1).

Die molaren Enthalpien der oben erwähnten reinen gasförmigen Stoffe werden über die molaren Verdampfungsenthalpien bei der Normierungstemperatur T_0 und die molare Wärmekapazität c_{pi}^{gas} des reinen idealen Gases berechnet:

$$h_i^{rein, gas}(T) = \Delta h_{vi}(T_0) + \int_{T_0}^T c_{pi}^{gas}(T) dT. \quad (24)$$

Die molaren Enthalpien von reinem, gasförmigem Methylenglykol bzw. Hemiformal werden unter Verwendung der Reaktionsenthalpien in der Gasphase aus den molaren Enthalpien von reinem gasförmigem Formaldehyd und Wasser bzw. Methanol ermittelt:

$$h_{MG}^{rein, gas}(T) = h_{FA}^{rein, gas}(T) + h_W^{rein, gas}(T) + \Delta_R h_{MG}^{gas}(T) \quad (25)$$

$$h_{HF}^{rein, gas}(T) = h_{FA}^{rein, gas}(T) + h_{Me}^{rein, gas}(T) + \Delta_R h_{HF}^{gas}(T). \quad (26)$$

Hieraus folgen die molaren Enthalpien von reinem flüssigem Methylenglykol bzw. Hemiformal unter Verwendung der molaren Verdampfungsenthalpien:

$$h_{MG}^{rein, liq}(T) = h_{MG}^{rein, gas}(T) - \Delta h_{vMG}(T) \quad (27)$$

$$h_{HF}^{rein, liq}(T) = h_{HF}^{rein, gas}(T) - \Delta h_{vHF}(T). \quad (28)$$

Die weiterhin benötigten molaren Enthalpien der reinen Polyoxymethylenglykole und Polyoxymethylenhemiformale ergeben sich aus den molaren Enthalpien der bisher genannten reinen Flüssigkeiten mit Hilfe der Reaktionsenthalpien in der Flüssigphase zu:

$$h_{MGn}^{rein, liq}(T) = h_{MGn-1}^{rein, liq}(T) + h_{MG}^{rein, liq}(T) - h_W^{rein, liq}(T) + \Delta_R h_{MGn}^{liq}(T) \quad n \geq 2 \quad (29)$$

$$h_{HF_n}^{rein, liq}(T) = h_{HF_{n-1}}^{rein, liq}(T) + h_{HF}^{rein, liq}(T) - h_{Me}^{rein, liq}(T) + \Delta_R h_{HF_n}^{liq}(T). \quad n \geq 2 \quad (30)$$

4.1.4 Enthalpie der gasförmigen und flüssigen Mischung

Für die molare Enthalpie der gasförmigen Mischung gilt wegen der Annahme idealer Gase:

$$h^{\text{gas}}(T, \underline{y}) = \sum_i y_i h_i^{\text{rein, gas}}(T) \quad (31)$$

i = alle Komponenten der Gasphase.

Die molare Enthalpie der flüssigen Mischung ergibt sich bei Berücksichtigung der Realeffekte aus:

$$h^{\text{liq}}(T, \underline{x}) = \sum_i x_i h_i^{\text{rein, liq}}(T) + h^{\text{E}}(T, \underline{x}) \quad (32)$$

i = alle Komponenten der Flüssigphase.

Die Beschreibung der Realeffekte erfolgt konsistent zu dem zuvor beschriebenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell mit Hilfe des UNIFAC-Ansatzes von Fredenslund /38–40/. Der sich aus diesem Ansatz ergebende Ausdruck für die molare Exzeßenthalpie $h^{\text{E}}(T, \underline{x})$ ist im Anhang 6.2 angegeben.

Für technische Zwecke müssen aus den bisher betrachteten molaren Enthalpien h pauschale molare Enthalpien $\tilde{h}$ ermittelt werden.

$$h = \frac{H}{n_{\text{ges}}} \quad (33) \qquad \tilde{h} = \frac{H}{\tilde{n}_{\text{ges}}} \quad (34)$$

Molare und pauschale molare Enthalpien sind miteinander über

$$\tilde{h} = \frac{n_{\text{ges}}}{\tilde{n}_{\text{ges}}} h \quad (35)$$

verknüpft.

Die Terme für $n_{\text{ges}}/\tilde{n}_{\text{ges}}$ für die Flüssig- und die Gasphase folgen aus den Mengenbilanzen unter Berücksichtigung der auftretenden chemischen Reaktionen (vgl. Anhang 1.1). Für die pauschalen molaren Enthalpien der Flüssig- bzw. der Gasphase ergibt sich damit:

$$\tilde{h}^{\text{liq}} = \frac{h^{\text{liq}}}{1 + x_{\text{MG}} + \sum_i i \cdot x_{\text{MGI}} + x_{\text{HF}} + \sum_i i \cdot x_{\text{HFI}}} \quad (36)$$

bzw.

$$\tilde{h}^{\text{gas}} = \frac{h^{\text{gas}}}{1 + y_{\text{MG}} + y_{\text{HF}}} \quad (37)$$

4.1.5 Parameter des Modells

Um Enthalpieberechnungen mit dem oben dargestellten Modell durchführen zu können, werden folgende Angaben benötigt:

- Reinstoffdaten (molare Wärmekapazitäten, Verdampfungsenthalpien)
- Reaktionsenthalpien
- UNIFAC-Parameter zur Beschreibung der physikalischen Wechselwirkungen in der Flüssigphase.

Angaben über die benötigten Reinstoffdaten und Reaktionsenthalpien sowie über die Art der Ermittlung dieser Daten enthält Anhang 6.1. Die dort angegebenen Werte, die den gesamten technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 273 K und 423 K abdecken, beruhen häufig nicht auf direkten Messungen, da entsprechende Untersuchungen fehlen. Dies gilt u. a. für die Reinstoffdaten von Trioxan, Methylenglykol und Hemiformal und teilweise auch für die Daten des in reiner monomerer Form wegen seiner Polymerisationsreaktionen nur schwer zu untersuchenden Formaldehyds. Die Angaben zur Verdampfungsenthalpie von Methylenglykol und Hemiformal beruhen z. B. auf den aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen bestimmten Dampfdruckkurven dieser Stoffe (vgl. Kap. 3.3.3). Alle Reaktionsenthalpien mußten aus indirekten Messungen (Temperaturabhängigkeit von chemischen Gleichgewichtskonstanten), die häufig große Streuungen aufweisen, ermittelt werden.

Zur Überprüfung der getroffenen Abschätzungen, die teilweise einen erheblichen Einfluß auf die thermische Auslegung von Anlagen haben können, werden kalorimetrische Messungen formaldehydhaltiger Mischungen benötigt. Bisher wurden jedoch nur die Ergebnisse von vier kalorimetrischen Einzelmessungen an formaldehydhaltigen Systemen, von denen eine noch aus dem letzten Jahrhundert stammt und die teilweise unvollständig dokumentiert sind, veröffentlicht:

- Wärmetönung beim Lösen von Formaldehydgas in Wasser (Delépine /33/, Walker /131/) und Methanol (Walker /131/)
- Wärmetönung beim isothermen Verdünnen einer wäßrigen Formaldehydlösung mit Wasser (Iliceto /54/).

Die angesichts dieser Datenlage notwendigen umfangreichen kalorimetrischen Untersuchungen über formaldehydhaltige Mischungen erfordern die Anwendung verschiedener experimenteller Techniken. Zum einen besteht vor allem im Zusammenhang mit der thermischen Auslegung von Absorptions- und Destillationskolonnen großes Interesse, die beim Verdampfen bzw. Kondensieren auftretenden Enthalpieänderungen genauer zu untersuchen. Hierzu bietet es sich an, ein auf dem Prinzip der Drehwendel-Phasengleichgewichtsapparatur (vgl. Kap. 3.2.3) basierendes Kalorimeter zur partiellen Verdampfung formaldehydhaltiger Stoffströme zu verwenden.

Solche Untersuchungen werden zur Zeit von Y. Liu /72/ durchgeführt. Sie sind jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit¹. Zum anderen ist es von Interesse, genauere Kenntnisse über die durch physikalische Wechselwirkungen und chemische Reaktionen geprägten kalorischen Eigenschaften der Flüssigphase formaldehydhaltiger Systeme zu gewinnen. Hierzu dienen die im folgenden beschriebenen kalorimetrischen Mischungsversuche.

4.2 Messung von Mischungsenthalpien

4.2.1 Kalorimeter

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen von Mischungsenthalpien wurde ein Wärmeflußkalorimeter vom Typ MS 70 der Fa. Setaram verwendet. Das Prinzip des Kalorimeters, das zuerst von Tian angegeben und später von Calvet weiterentwickelt wurde (vgl. Calvet /25/), beruht darauf, daß eine Meßzelle über Thermoelemente in wärmeleitenden Kontakt mit ihrer Umgebung gebracht wird. Der zu messende, durch einen kalorischen Effekt in der Zelle hervorgerufene Wärmestrom ist durch die Wahl dieser Anordnung nicht nur proportional zur Temperaturdifferenz zwischen der Zelle und ihrer Umgebung, sondern auch proportional zu der zugehörigen, meßtechnisch leicht erfaßbaren Thermospannung. Im folgenden wird die auf dieser Idee beruhende Kalorimeterkonstruktion kurz erläutert.

Abb. 19 zeigt schematisch den Aufbau des Kalorimeters. Zwei identische Zellen (1), (2), von denen eine als Meßzelle und die andere als Referenzzelle dient, befinden sich auf dem Boden zweier Schächte (3), (4) im Kalorimeter. Sie sind jeweils von etwa 1300 in Reihe geschalteten Thermoelementen umgeben (Thermosäulen (5), (6)). Die inneren Lötstellen der Thermoelemente sind nur durch einen wenige Mikrometer breiten Luftspalt von den Zellen getrennt, die äußeren Lötstellen befinden sich in wärmeleitendem Kontakt mit dem Kalorimeterblock (7), der gegenüber der Umgebung gut isoliert ist (8) und der durch eine elektrische Heizung (9) in Verbindung mit einem empfindlichen PI-Regler (Typ RT 3000, Fa. Setaram) auf konstanter Temperatur gehalten wird. Die Messung der Kalorimetertemperatur erfolgt im Kalorimeterblock über ein PT-100 Widerstandsthermometer in Vierleiterschaltung in Verbindung mit einem Multimeter vom Typ 6000 der Fa. Prema.

Der zu untersuchende kalorische Effekt in der Meßzelle führt, ausgehend vom Zustand des thermischen Gleichgewichts zwischen der Meßzelle und dem Kalorimeterblock, zu einer

¹ Erste Ergebnisse der Arbeiten von Liu /72/ zeigen, daß die auf den hier getroffenen Abschätzungen beruhenden Voraussagen von Enthalpieänderungen beim partiellen Verdampfen wäßriger Formaldehydlösungen gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

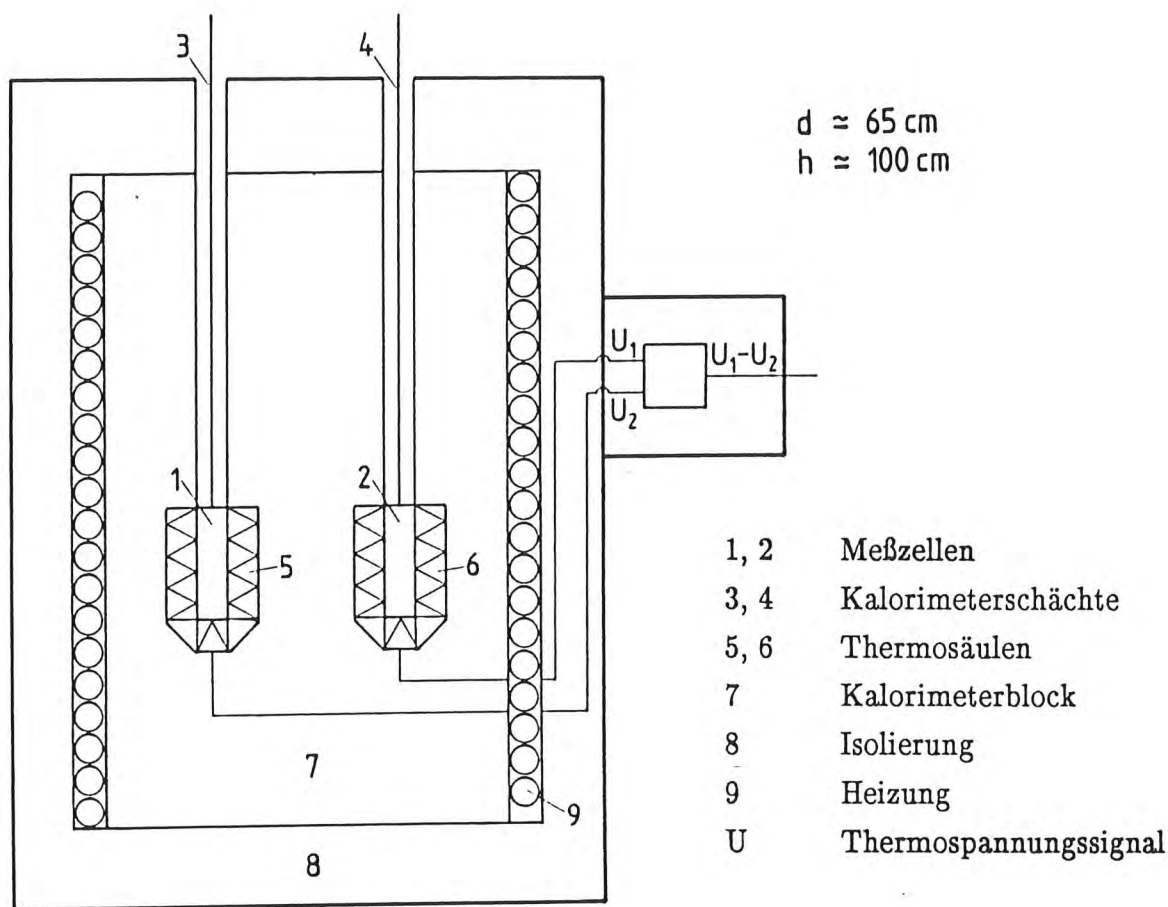


Abb.19: Wärmeflußkalorimeter nach Tian und Calvet (schematisch)

Temperaturänderung in der Meßzelle. Hierdurch kommt es zu einem Wärmestrom über die die Zelle umgebenden Thermoelemente. Die durch die Reihenschaltung der Thermoelemente ermittelte Thermospannung ist dabei zu jedem Zeitpunkt proportional zu dem Wärmestrom zwischen der Meßzelle und dem Kalorimeterblock.

Die Empfindlichkeit der Thermosäulen kann durch die Zahl der hintereinandergeschalteten Thermoelemente in drei Stufen variiert werden. Auf der empfindlichsten Stufe (~ 1300 Thermoelemente in Reihe geschaltet) führt z. B. ein Wärmestrom von nur 0.017 mW (1.4 J/Tag) noch zu einer Spannung von $1 \mu\text{V}$, die mit einem empfindlichen Voltmeter aufgelöst werden kann. Diese hohe Empfindlichkeit macht jedoch wegen der unvermeidlichen Temperaturschwankungen des Kalorimeterblocks das Arbeiten mit einer Referenzzelle erforderlich. Beispielsweise führen bei der Verwendung von nur einer der zuvor erwähnten Thermosäulen Temperaturschwankungen von $\pm 1 \text{ mK}$ zu Thermospannungen von $\pm 60 \mu\text{V}$, die in der Größenordnung der zu messenden Signale von einigen hundert Mikrovolt liegen.

Schaltet man jedoch die Signale der Thermosäulen einer Meß- und einer Referenzzelle elektrisch gegeneinander, so reduziert sich die Forderung nach der Vermeidung von Temperaturschwankungen im Kalorimeterblock auf die Forderung nach gleichen Temperaturen bzw. Temperaturschwankungen an beiden Thermosäulen. Dies läßt sich u. a. durch eine streng symmetrische Anordnung der Zellen im Kalorimeter soweit erreichen, daß die Schwankungen der Differenzspannung weit unter $1 \mu\text{V}$ liegen (entsprechend Temperaturdifferenzen von weniger als $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}$).

Zur Weiterverarbeitung wird das Differenzspannungssignal zunächst verstärkt. In dem verwendeten Meßverstärker (Typ NV 724N der Fa. Setaram) ist ein Voltmeter mit digitaler Anzeigeeinheit eingebaut. Das verstärkte Signal wird von einem Schreiber aufgezeichnet und von einem Integrator (Typ ITC der Fa. Setaram) integriert. Die vom Integrator ermittelten Einheiten sind proportional zu der zwischen der Meßzelle und dem Kalorimeterblock übertragenen Wärme. Der zugehörige Proportionalitätsfaktor muß aus Eichmessungen ermittelt werden, bei denen auf elektrischem Wege in der Meßzelle eine bestimmte Wärme freigesetzt wird (vgl. Anhang 5.2).

4.2.2 Meßzellen

Für die Mischungsversuche wurden Meßzellen entwickelt, die im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen Meßzellen die Möglichkeit einer vollständigen Befüllung mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten unter Vermeidung von Gasräumen bieten. Hierdurch werden Verdampfungs- und Kondensationseffekte in den Zellen verhindert, die bei Messungen, wie den hier durchgeführten, bei denen die Mischungsenthalpien teilweise weniger als 10 J/mol betragen, zu erheblichen Fehlern führen können.

Die Meßzellen (vgl. Abb. 20) werden durch einen beweglichen Trennkolben (1), in den eine 0.1 mm dicke Teflonmembran (2) eingespannt ist, in eine obere und eine untere Kammer ((3), (4)) geteilt. Ein in der oberen Kammer angeordneter kleiner Zylinder (5) mit beweglichem Kolben (6) erlaubt Volumenänderungen des Zelleninhalts. Ein Anschluß (7) an einen Druckluftbehälter ermöglicht die Einstellung eines Innendrucks in der Zelle, der über dem Siededruck der Flüssigkeiten bei Versuchstemperatur liegt. Die Zellen können deswegen blasenfrei mit Flüssigkeit befüllt werden ohne daß es nach dem Verschließen, z. B. infolge von Temperaturänderungen oder des Mischungsvorgangs selbst, zu starken Druckerhöhungen oder zum Auftreten von Gasräumen kommt.

Der Mischungsvorgang wird durch das Durchtrennen der Teflonmembran mit einem Stanzwerkzeug (8) eingeleitet und erfolgt dann, aufgrund des Dichteunterschiedes und der Diffusion selbsttätig. Die Vermischung unterstützende Maßnahmen, wie z. B. das Einbringen von Stahlkugeln in die Zelle und Schwenken des gesamten, drehbar aufgehängten Kalorimeters, waren nicht erforderlich.

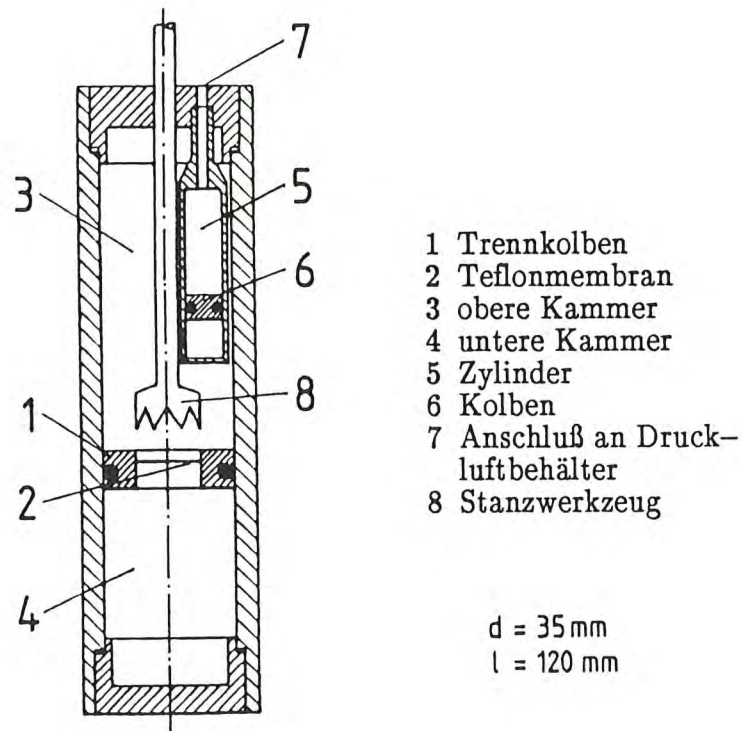


Abb. 20: Meßzelle (schematisch, Detailzeichnung vgl. Anhang 5.1)

4.2.3 Zusammenhang zwischen der gemessenen Wärme und der Mischungsenthalpie

Für das Vermischen zweier Flüssigkeiten in einer Meßzelle liefert der 1. Hauptsatz der Thermodynamik für das den Zelleninhalt umfassende System:

$$Q + W_i = U_2 - U_1. \quad (38)$$

Die hier verwendeten Meßzellen besitzen einen verschiebbaren Kolben, der Volumenänderungen des Zelleninhalts ermöglicht, daher ist der Mischvorgang in erster Näherung isobar. Für die Arbeit am inneren Zustand erhält man deswegen unter Vernachlässigung dissipativer Effekte:

$$W_i = -p (V_2 - V_1) \quad (39)$$

und somit

$$Q = U_2 - U_1 + p (V_2 - V_1) \quad (40)$$

bzw.

$$Q = H_2 - H_1. \quad (41)$$

Sind die Temperaturen vor und nach der Vermischung gleich, so ist die gemessene Wärme gleich der (isothermen, isobaren) Mischungsenthalpie:

$$Q = \Delta H_{\text{Mix}}. \quad (42)$$

Für die Vermischung zweier reiner Flüssigkeiten folgt aus der Gleichung 42 bei Normierung der Exzeßenthalpie auf die reinen flüssigen Komponenten beim Druck und der Temperatur der Mischung:

$$Q = H^E. \quad (43)$$

4.2.4 Versuchsdurchführung und qualitative Interpretation von Signalverläufen

Die Herstellung von Proben für die kalorimetrischen Messungen erfolgte nach den im Anhang 2.2 beschriebenen Verfahren. Die Formaldehydgehalte der Proben wurden titrimetrisch (vgl. Anhang 2.1.1), die Methanol- und Trioxangehalte über Einwaage auf einer Analysenwaage vom Typ H315 der Fa. Mettler (Auflösung 0.1 mg) bestimmt. Dieselbe Waage wurde auch zur Ermittlung der Massen der in die beiden Kammern der Meßzellen eingefüllten Proben (15 – 25 g) verwendet. Es wurden stets zwei identisch befüllte Meßzellen ins Kalorimeter eingesetzt. Nach dem Abklingen der durch den Einsetzvorgang hervorgerufenen Störungen wurde der Mischungsvorgang in einer der beiden Meßzellen durch das Durchtrennen der Teflonmembran mit Hilfe des Stanzwerkzeuges eingeleitet^{1, 2}.

Die Abb. 21 und 22 zeigen zwei bei solchen Mischungsvorgängen gemessene Thermospannungs-Zeit-Kurven. Die in Abb. 21 dargestellte Kurve, die bei der Verdünnung einer methanolischen Trioxanlösung mit Methanol ermittelt wurde, ist typisch für Systeme, bei denen die Wärmetönung beim Vermischen durch rein physikalische Effekte hervorgerufen wird. Das Thermospannungssignal durchläuft einige Minuten nach Versuchsbeginn einen Extremwert und nähert sich anschließend langsam der Basislinie an, die nach 1 – 2 Stunden erreicht wird. Bei Systemen, in denen bei der Vermischung neben den physikalischen Effekten chemische Reaktionen auftreten, kann es, wenn sich die Zeitkonstanten des Mischvorgangs und der chemischen Reaktionen stark unterscheiden, zu mehr als einem Extremwert in der Thermospannungs-Zeit-Kurve kommen. Dies wird in Abb. 22 am Beispiel der Verdünnung einer wäßrigen Formaldehydlösung mit Wasser gezeigt. Dabei treten zwei Extremwerte mit unterschiedlichen Vorzeichen auf. Dies bedeutet, daß die Wärmetönungen, die durch die physikalischen Effekte bei der Vermischung und durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen werden, unterschiedliche Vorzeichen besitzen.

¹ Das Abklingen der Störungen dauert, auch wenn die Zellen vor dem Einsetzen in das Kalorimeter auf Versuchstemperatur gebracht werden, zwischen 2 und 4 Stunden.

² Da die Messungen bei Temperaturen unter der Normalsiedetemperatur der untersuchten Flüssigkeiten durchgeführt wurden, war es ausreichend, den Zelleninhalt auf Umgebungsdruck zu halten.

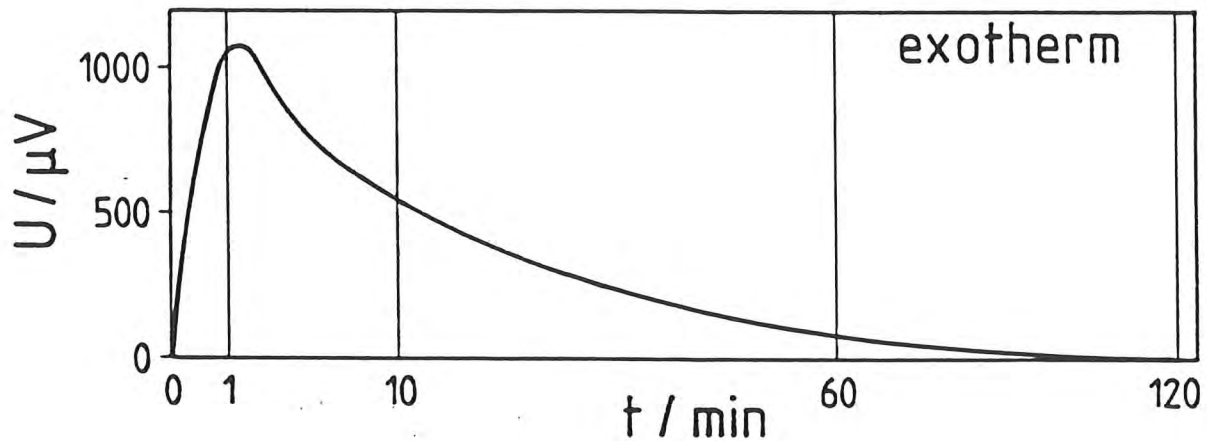


Abb.21: Qualitative Skizze einer mit dem Kalorimeter gemessenen Thermospannungs–Zeit–Kurve: Verdünnen einer methanolischen Trioxanlösung mit Methanol

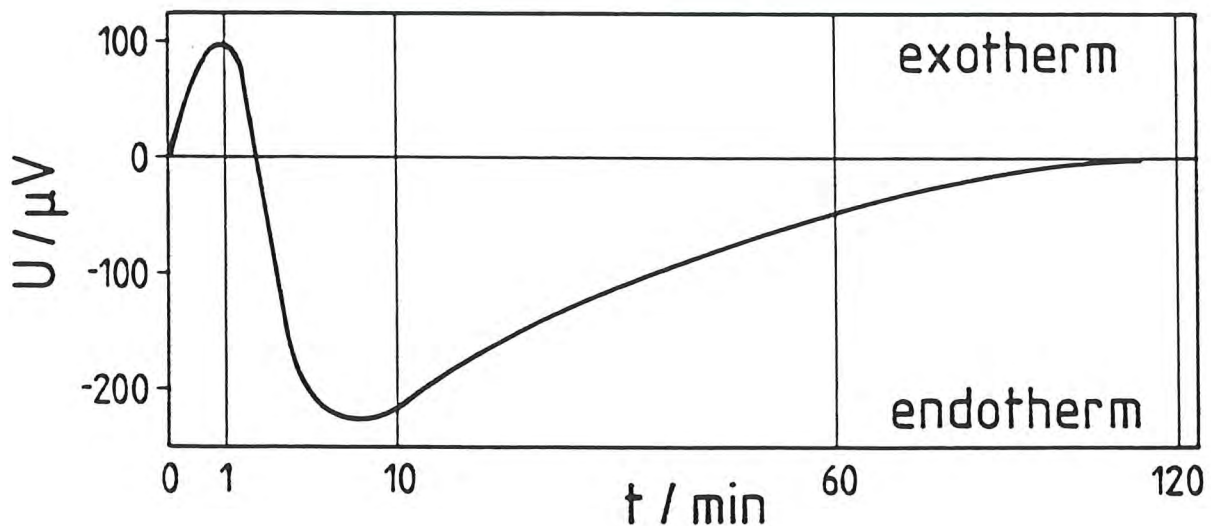


Abb.22: Qualitative Skizze einer mit dem Kalorimeter gemessenen Thermospannungs–Zeit–Kurve: Verdünnen einer wäßrigen Formaldehydlösung mit Wasser

Zur Überprüfung dieser Interpretation wurden Signalverläufe bei der Verdünnung wäßriger Formaldehydlösungen unterschiedlichen pH–Werts gemessen, da durch die Variation des pH–Werts die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen im System Formaldehyd/Wasser beeinflusst werden kann, ohne daß sich die Lage der chemischen Gleichgewichte verändert. Abb. 23 zeigt qualitativ die Ergebnisse von drei Messungen einer Versuchsreihe, bei der außer dem pH–Wert alle Versuchsparameter konstant gehalten wurden.

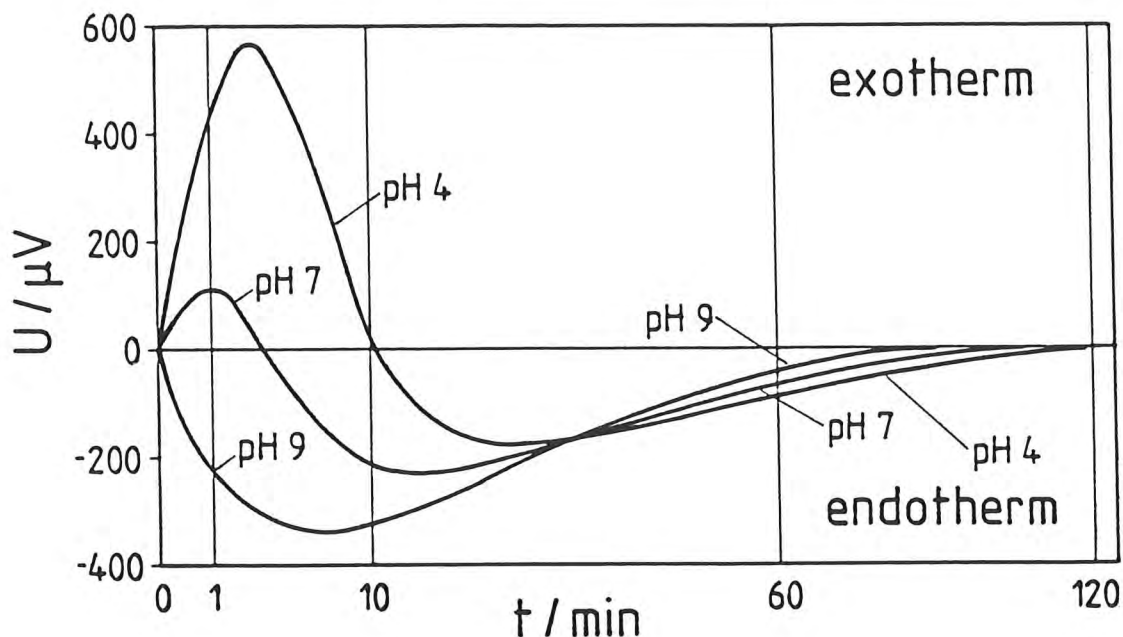


Abb.23: Thermospannungs-Zeit-Kurven beim Verdünnen wässriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei unterschiedlichen pH-Werten bei 298 K (qualitative Skizze)

Man erkennt, daß bei niedrigen pH-Werten, d. h. hier bei niedriger Reaktionsgeschwindigkeit, sowohl exotherme als auch endotherme Effekte beobachtet werden. Mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit (zunehmendem pH-Wert) werden die beobachteten exothermen Effekte kleiner, ab etwa pH 8 überwiegt von Versuchsbeginn an der endotherme Effekt. Die gemessenen Gesamtwärmen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich¹.

Diese Befunde lassen sich aus der Überlagerung eines kleineren exothermen Effekts, der auf der Änderung physikalischer Wechselwirkungen bei der Vermischung beruht, und eines größeren endothermen Effekts, der durch chemische Reaktionen hervorgerufen wird, erklären. Die Überdeckung des exothermen Effekts durch den endothermen Effekt nimmt mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit zu^{2, 3}.

¹ Dies zeigt, daß die Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktionen im System Formaldehyd/Wasser nicht von pH-Wert abhängig sind. Daß die in Abb. 23 dargestellten Flächen unter den Signalen nicht gleich groß erscheinen, liegt an der stark verzerrten Zeitachse.

² Diese Interpretation wird auch durch die Tatsache gestützt, daß die exothermen Effekte mit steigender Temperatur deutlich abnehmen und bei 363 K nicht mehr beobachtet werden. Auch Rechnungen mit dem Enthalpiemodell zeigen, daß sich allein als Folge der Verdünnung der Formaldehydlösung, ohne auftretende chemische Reaktionen, exotherme kalorische Effekte ergeben, während die nach der Verdünnung einsetzende Spaltung der Polyoxymethylenglykole endotherm ist (kalorische Daten aus Anhang 6.1 und Abschätzung der physikalischen Wechselwirkungen aus den UNIFAC-Parametern des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodells von Maurer /73/).

³ Die bei der Verdünnung methanolischer Formaldehydlösungen mit Methanol gemessenen Thermospannungs-Zeitverläufe sind denen im System Formaldehyd/Wasser ähnlich (Vorzeichen allerdings vertauscht). Die Versuchszeiten betragen jedoch für das System Formaldehyd/Methanol bei 298 K teilweise weit über 24 h, im Gegensatz zum System Formaldehyd/Wasser, für das bei dieser Temperatur keine Versuchszeiten über 4 h auftraten. Dies läßt vermuten, daß die bislang noch unbekannten reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenhemiformalbildung weit unter denen der Polyoxymethylenglykolbildung liegen.

Aus den hier anhand einiger Beispiele diskutierten Thermospannungs–Zeitverläufen werden durch Integration Flächen ermittelt, die proportional zu der zwischen der Meßzelle und dem Kalorimeterblock übertragenen Wärme sind^{1, 2}. Mit der übertragenen Wärme wird jedoch nicht nur der zu untersuchende kalorische Mischungseffekt erfaßt, sondern auch die bei der reibungsbehafteten Bewegung des Stanzwerkzeugs geleistete Arbeit. Deshalb wird nach Abschluß des Mischungsversuchs die Durchstoßbewegung wiederholt. Die bei diesem Durchstoßversuch ermittelte Wärme dient zur Korrektur des Ergebnisses des Mischungsversuchs (Korrekturen meist deutlich unter 5 %). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse der Durchstoßversuche ist mit etwa ± 25 % vergleichsweise gering. Um den Zeitaufwand bei den Durchstoßversuchen klein zu halten, wurde deshalb statt der Integration des Thermospannungs–Zeitverlaufs eine andere, schon von Calvet /25/ vorgeschlagene Auswertemethode gewählt. Diese basiert auf der Beobachtung, daß in vielen Fällen die Höhe der auftretenden Spannungsmaxima gut mit dem Betrag der gemessenen Wärmen korreliert werden kann. Eigene Messungen bestätigen dies für die Durchstoßversuche und zeigen, daß die Meßgenauigkeit des Verfahrens bei etwa ± 10 % liegt. Da das Spannungsmaximum schon 1 – 2 Minuten nach Versuchsbeginn auftritt, wird die Versuchszeit deutlich verringert.

Da stets zwei für Mischungsversuche vorbereitete Meßzellen in das Kalorimeter eingesetzt wurden, konnte unmittelbar nach dem Ende des Versuchs in einer der Zellen ein weiterer Versuch in der anderen Zelle durchgeführt werden. Wegen der identischen Befüllung der beiden Zellen ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse dieser zusammengehörigen Versuche möglich. Die Abweichungen liegen bei Wärmen unter etwa 50 J meist unter 0.5 J, bei größeren Wärmen meist unter 3 % (vgl. auch Tab. 24 – 32).

Nach der Durchführung der beiden Mischungsversuche und der zugehörigen Durchstoßversuche wurden die Zellen ausgebaut und nochmals gewogen. Die Differenz zum Ergebnis der Wägung vor dem Einbau lag nie über der Wiegegenauigkeit von ca. 0.02 g. Bei Untersuchungen an formaldehydhaltigen Systemen wurden beiden Meßzellen nach dem Versuch Proben entnommen und ihr Formaldehydgehalt titrimetrisch bestimmt. Mit den Ergebnissen dieser Analysen sowie der Formaldehydanalysen vor Versuchsbeginn und den bekannten Massen der vermischten Flüssigkeiten wurde die Massenbilanz für Formaldehyd überprüft. Tab. 22 zeigt einige Beispiele für die dabei beobachteten Bilanzfehler, die stets kleiner als die Unsicherheiten, die sich aus den möglichen Fehlern bei der Formaldehydanalyse ergeben, waren.

¹ Dabei ist zu beachten, daß es infolge kleiner Veränderungen des Temperaturprofils während des normalerweise etwa zweistündigen Versuchs zu einer Verschiebung der Basislinie um einige Mikrovolt kommen kann. Da diese von dem verwendeten Integrator nicht berücksichtigt wird, muß die ermittelte Fläche in einem solchen Fall korrigiert werden. Die Korrektur, der die Annahme eines linearen Basislinienverlaufs zwischen Versuchsbeginn und Versuchsende zugrunde liegt, betrug nur in Ausnahmefällen über 1 % des Integrationsergebnisses.

² Bestimmung des Proportionalitätsfaktors über Eichmessungen (vgl. Anhang 5.2).

Tab. 22: Formaldehydbilanzen bei kalorimetrischen Mischungsversuchen (typische Beispiele aus Versuchen, bei denen wäßrige Formaldehydlösungen mit Wasser verdünnt wurden)

m_{FAL}	m_{W}	$\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{ma, v}}$	$\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{ma, n}}$	$100 \cdot \frac{\Delta \tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{ma, v}}}{\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{ma, v}}}$
g	g	g/g	g/g	
26.3432	19.4597	0.0371	0.0214	- 0.3
26.6250	19.4023	0.1186	0.0678	+ 1.2
27.4344	19.2430	0.1883	0.1103	+ 0.3
28.1499	19.0570	0.2596	0.1541	+ 0.4

$$\Delta x_{\text{FA}}^{\text{ma, v}} = x_{\text{FA}}^{\text{ma, v}} - x_{\text{FA}}^{\text{ma, n}} \cdot (m_{\text{FAL}} + m_{\text{W}}) / m_{\text{FAL}}$$

Die wesentlichsten Fehlerquellen bei der Bestimmung der Mischungswärmen nach dem hier geschilderten Verfahren sind, wie im Anhang 5.3 gezeigt wird, die Unsicherheiten bei der Kalibrierung (etwa 1 %) und bei der Erfassung der bei der Betätigung des Stanzwerkzeuges aufgewendeten Arbeit (etwa 0.25 J), sowie der Einfluß enger Spalte in den Meßzellen (etwa 0.5 %). Ferner müssen hier kalorische Effekte, die durch Druckänderungen in der Meßzelle hervorgerufen werden, betrachtet werden. Diese können z. B. durch Volumenänderungen beim Vermischen verursacht werden, wenn sich der Kolben, der den Druckausgleich zwischen der Meßzelle und der Umgebung ermöglichen soll, aufgrund von Haftreibungseffekten nicht bewegt.

Wie in Anhang 5.4 gezeigt wird, führt eine im Endeffekt isotherme Druckänderung von p_1 auf p_2 in der Meßzelle zu einer übertragenen Wärme von

$$Q = -\alpha \cdot V \cdot T (p_2 - p_1) \quad (44)$$

worin α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

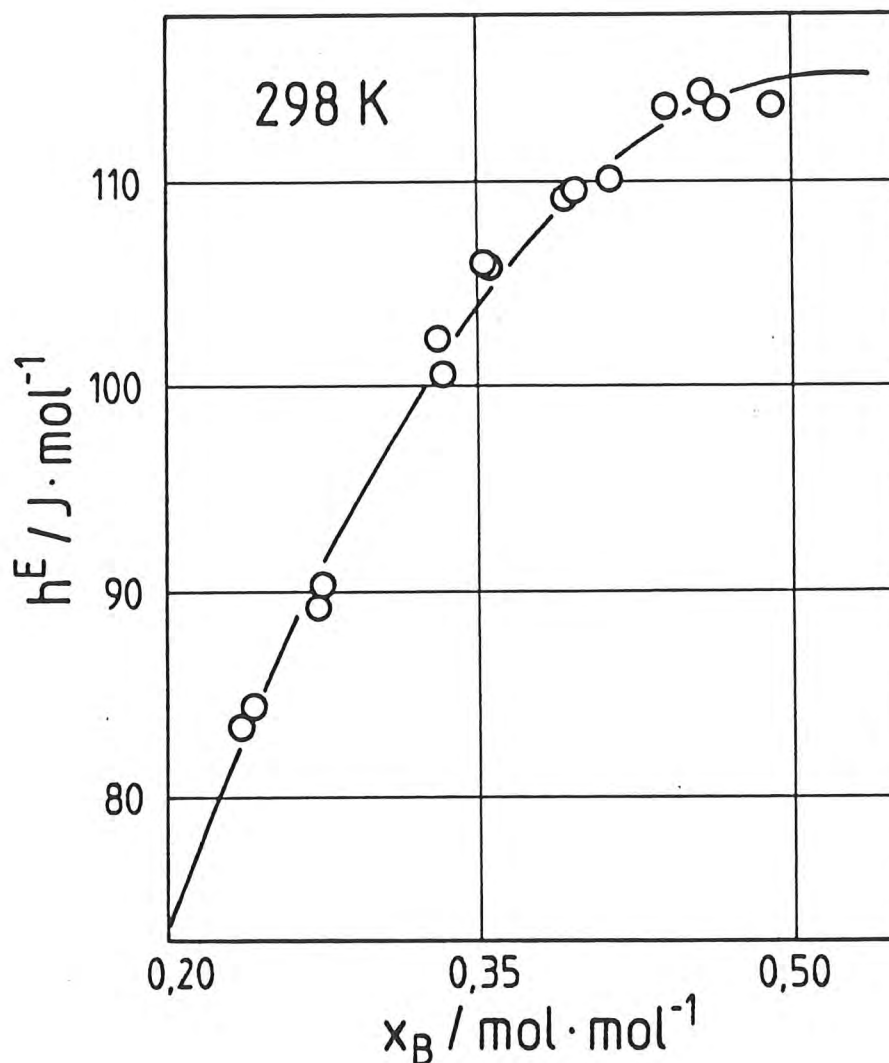
$$\alpha = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_{p, x} \quad (45)$$

und V das Volumen der in der Zelle befindlichen flüssigen Mischung bezeichnen.

Die Auswertung der Gleichung 44 liefert bei Druckänderung von 100 kPa, die bei den hier beschriebenen Messungen nicht auszuschließen sind, bei 298 K für reines Wasser eine Wärme von 0.35 J und für reines Methanol eine Wärme von 1.8 J (Zellenvolumen 50 cm³). Die Gültigkeit dieser Abschätzungen wurde experimentell überprüft (vgl. Anhang 5.4). Der durch den kalorischen Effekt aufgrund von Druckänderungen hervorgerufene Fehler dürfte jedoch meist deutlich unter den oben angegebenen Werten gelegen haben, wie u. a. die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Messungen kleiner Wärmen zeigt. Zur Abschätzung des bei den durchgeführten Messungen aufgetretenen Fehlers wird daher nur von einer Überlagerung eines relativen Fehlers von etwa 1.5 % mit einem absoluten Fehler von etwa 0.25 J ausgegangen. Durch Druckänderungen in den Meßzellen lassen sich vereinzelt beobachtete größere Streuungen erklären.

4.2.5 Messungen an Referenzsystemen

Zur Überprüfung der Meßgenauigkeit wurden bei 298 K für drei Gemische (Benzol/Tetrachlormethan, Cyclohexan/n-Hexan, p-Xylol/Tetrachlormethan), für die Vergleichswerte aus verschiedenen Quellen vorliegen, Exzeßenthalpien gemessen. Abb. 24 zeigt für das System Benzol/Tetrachlormethan einen Vergleich der eigenen Messungen mit Werten von Obdink et al. /82/, die in Form einer Redlich–Kister–Korrelation wiedergegeben werden. Die eigenen Meßwerte streuen um etwa 1 % (1 J/mol) um die Ausgleichskurve durch die Werte von Obdink et al., die mittlere Abweichung beträgt 0.05 % (0.05 J/mol). Dieser Vergleich, sowie die in Anhang 5.5 angegebenen Resultate für die beiden anderen Referenzsysteme bestätigen die zuvor durchgeführte Fehlerbetrachtung.



- Messung, diese Arbeit
- Redlich–Kister–Korrelation der Meßwerte von Obdink et al. /82/

Abb.24: Exzeßenthalpien im System Benzol/Tetrachlormethan

4.2.6 Ergebnisse der Messungen von Mischungsenthalpien in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen

Mit Ausnahme der oben beschriebenen Messungen an Referenzsystemen wurde bei den hier durchgeführten kalorimetrischen Untersuchungen nicht das Vermischen zweier reiner Flüssigkeiten untersucht, sondern (aufgrund der Stoffeigenschaften von reinem Formaldehyd bzw. Trioxan) das isotherme, isobare Verdünnen von Lösungen. Die bei diesen Versuchen ermittelten Enthalpieänderungen werden im folgenden auch kurz Verdünnungsenthalpien genannt. Bei Angabe molarer Größen wird stets die Gesamtmolzahl in der Meßzelle als Bezugsgröße verwendet (bei formaldehydhaltigen Systemen die pauschale Gesamtmolzahl).

Tab. 23 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messungen. Wäßrige Lösungen wurden mit reinem Wasser, methanolische Lösungen mit reinem Methanol verdünnt. Die Verdünnung von Mischungen, die sowohl Wasser als auch Methanol enthielten, erfolgte mit einer Mischung aus Wasser und Methanol¹.

Tab.23: Überblick über die durchgeführten Messungen von Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen formaldehyd- und trioxanhaltiger Systeme

Ausgangs- lösung	Verdünnung mit	Temperatur- bereich K	Anzahl der Messung- gen	Gemessene Enthalpieänderungen	
				$\frac{\Delta h_{\min}}{\text{J/mol}}$	$\frac{\Delta h_{\max}}{\text{J/mol}}$
FA/W	W	298 – 363	78	0	+15
FA/Me	Me	298 – 333	90	-140	0
W/Tri	W	298 – 343	30	-25	+25
Me/Tri	Me	298 – 323	20	0	+145
FA/W/Tri	W	298 – 343	24	-15	+10
FA/Me/Tri	Me	298 – 323	14	-210	+15
FA/W/Me	W/Me	298 – 323	18	-40	-20
W/Me/Tri	W/Me	298 – 323	16	-10	0
FA/W/Me/Tri	W/Me	298 – 323	16	-75	+5

¹ Eine Verdünnung mit reinem Wasser oder reinem Methanol führt bei diesen Systemen aufgrund der hohen Beträge der Exzeßenthalpien im System Wasser/Methanol ($h_{\max}^E = -890 \text{ J/mol}$ bei 298 K) in weiten Konzentrationsbereichen zum Überschreiten des Meßbereichs des Kalorimeters.

Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen der Raumtemperatur und der Normalsiedetemperatur der Lösungen, der untersuchte Konzentrationsbereich wird durch die Löslichkeitsgrenze von Formaldehyd bzw. Trioxan bei Raumtemperatur eingeschränkt. Die Messungen an den Ternärsystemen und an dem Quaternärsystem sollen im wesentlichen eine Kontrolle von Modellvoraussagen, die auf den ausführlicheren Messungen an den Binärsystemen beruhen, ermöglichen. Außer für das System Wasser/Trioxan liegen keine Vergleichswerte aus der Literatur vor¹.

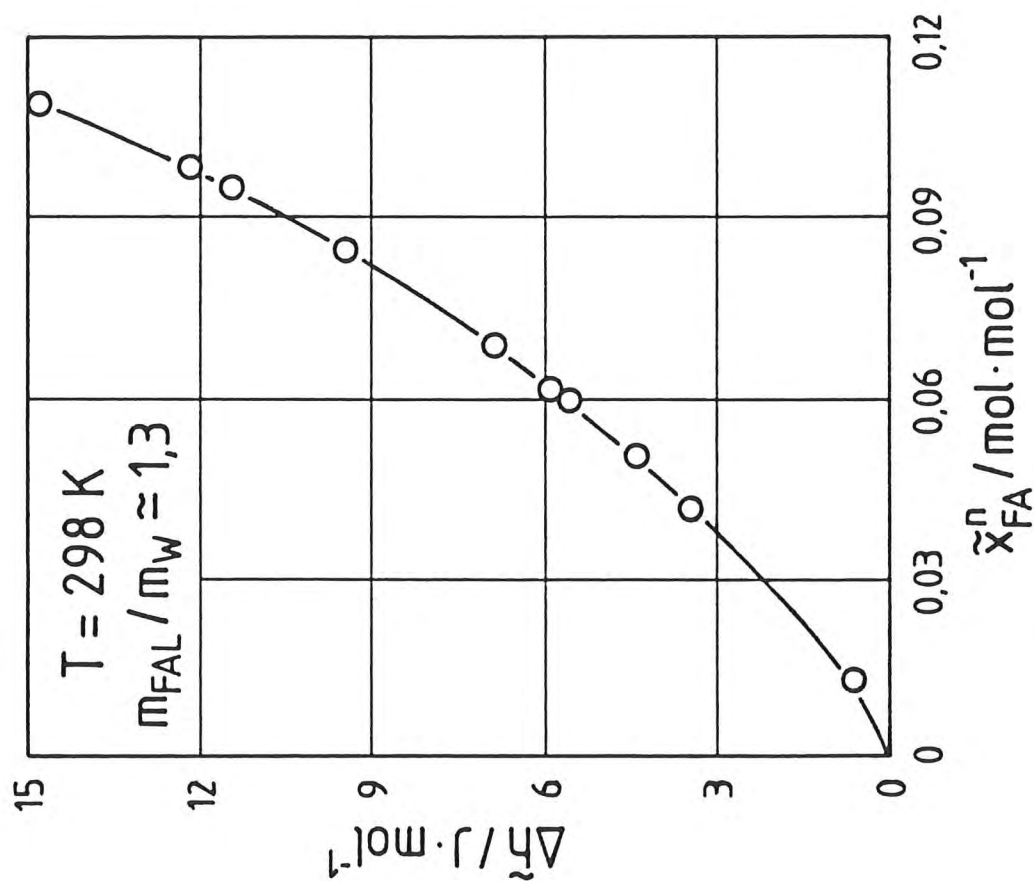
Bei den durchgeführten Meßreihen wurde jeweils nur ein Parameter variiert. Hierfür wurde bei der Untersuchung formaldehydhaltiger Lösungen die Formaldehydkonzentration der unverdünnten Lösung und ansonsten die Trioxankonzentration der unverdünnten Lösung gewählt.

In Abb. 25 sind Ergebnisse einer solchen Meßreihe für das System Formaldehyd/Wasser bei 298 K dargestellt. Die Punkte kennzeichnen jeweils mindestens zwei Einzelmessungen, die um nicht mehr als 0.3 J/mol voneinander abweichen. Die Verdünnungsenthalpien sind positiv (endotherme Effekte) und steigen mit zunehmender Formaldehydkonzentration stetig an. Bei den höchsten untersuchten Formaldehydkonzentrationen in der unverdünnten Lösung von etwa 0.2 mol/mol betragen die gemessenen Verdünnungsenthalpien ca. 15 J/mol. Abb. 26 zeigt die Ergebnisse einer Meßreihe für das System Wasser/Trioxan bei 343 K. Bei Trioxankonzentrationen in der unverdünnten Lösung von unter etwa 0.17 mol/mol sind die Verdünnungsenthalpien negativ (exotherme Effekte), darüber positiv (endotherme Effekte)². Die gemessenen Verdünnungsenthalpien liegen zwischen -14 J/mol und + 25 J/mol.

In den Tab. 24 – 32 werden die bei den hier durchgeführten Messungen ermittelten Ergebnisse getrennt nach Systemen tabellarisch wiedergegeben. Der Index L bezeichnet dabei die Lösung vor der Verdünnung, die Indizes W, Me, bzw. WM stehen für die zur Verdünnung dieser Lösung eingesetzte Flüssigkeit, n kennzeichnet den Zustand nach der Verdünnung.

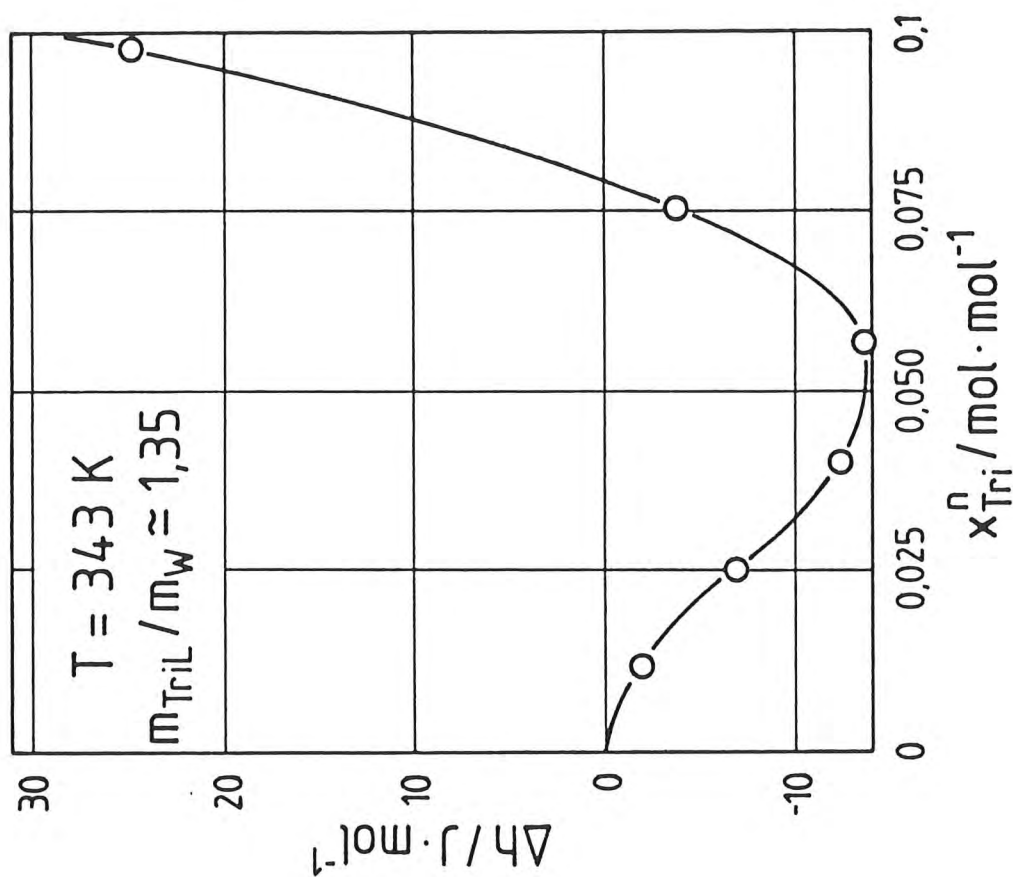
¹ Okamoto et al. /84/ und Tasker, Wood /120/ haben bei 298 K Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen wäßriger Trioxanlösungen mit sehr niedrigen Trioxangehalten ($x_{\text{Tri}} < 0.02$ mol/mol) untersucht. Die eigenen Messungen, die im wesentlichen den Bereich höherer Trioxankonzentrationen abdecken, schließen sich gut an diese Literaturangaben an. (Abweichungen in dem Konzentrationsbereich, in dem ein direkter Vergleich möglich ist, kleiner als 0.1 J/mol).

² Ein solcher Vorzeichenwechsel der Enthalpieänderungen bei isothermen Verdünnungsversuchen wird auch bei anderen stark assoziierenden Systemen beobachtet, z. B. im System Wasser/Dioxan, das dem hier untersuchten System ähnlich ist (vgl. auch Anhang 6.3).



○ Messung, diese Arbeit — Ausgleichskurve

Abb. 25: Pauschale molare Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Formaldehydlösungen mit Wasser als Funktion des pauschalen Formaldehydgehalts der entstehenden Mischung



○ Messung, diese Arbeit — Ausgleichskurve

Abb. 26: Molare Enthalpieänderung beim Verdünnen wässriger Trioxanlösungen mit Wasser als Funktion der Trioxankonzentration in der entstehenden Mischung

Tab. 24: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von wäßrigen Formaldehydlösungen mit Wasser

T K	$\bar{n}_L$ mol	n_W mol	$\bar{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\Delta \bar{h}$ J/mol	T K	$\bar{n}_L$ mol	n_W mol	$\bar{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\Delta \bar{h}$ J/mol
298.2	1.422	1.067	0.0130	0.61	323.3	1.466	1.132	0.0874	9.42
	1.440	1.080	0.0130	0.63		1.445	1.143	0.0860	9.45
	1.409	1.077	0.0418	3.47		1.450	1.141	0.0854	9.56
	1.397	1.087	0.0415	3.51		1.492	1.137	0.0995	11.23
	1.422	1.015	0.0521	4.18		1.497	1.134	0.0999	11.93
	1.372	1.103	0.0507	4.41		1.394	1.066	0.1094	13.95
	1.405	1.082	0.0500	4.43		1.386	1.082	0.1094	14.16
	1.502	1.136	0.0591	5.59	343.3	1.448	1.131	0.0286	2.57
	1.525	1.144	0.0604	5.61		1.445	1.136	0.0286	2.67
	1.495	1.129	0.0617	5.92		1.439	1.137	0.0381	3.88
	1.476	1.131	0.0615	5.94		1.464	1.135	0.0380	4.03
	1.490	1.134	0.0600	6.13		1.430	1.145	0.0568	6.77
	1.387	1.085	0.0673	6.70		1.426	1.139	0.0570	6.84
	1.409	1.068	0.0688	6.86		1.409	1.143	0.0647	8.11
	1.412	1.080	0.0689	6.93		1.413	1.142	0.0653	8.24
	1.379	1.091	0.0667	6.97		1.438	1.133	0.0761	9.71
	1.481	1.128	0.0704	7.01		1.443	1.143	0.0760	9.72
	1.475	1.126	0.0697	7.36		1.390	1.131	0.0890	12.32
	1.377	1.076	0.0850	9.43		1.384	1.131	0.0890	12.45
	1.378	1.077	0.0842	9.52		1.394	1.139	0.1002	14.65
	1.471	1.095	0.0945	11.43		1.401	1.133	0.1016	14.75
	1.471	1.132	0.0954	11.52	363.3	1.427	1.150	0.0264	3.60
	1.373	1.072	0.0984	12.13		1.425	1.142	0.0260	4.10
	1.401	1.058	0.0985	12.27		1.399	1.161	0.0304	4.97
	1.395	1.061	0.1085	14.82		1.402	1.161	0.0307	5.55
	1.389	1.061	0.1094	14.84		1.427	1.128	0.0356	6.25
323.3	1.429	1.097	0.0306	2.21		1.417	1.130	0.0354	6.73
	1.417	1.085	0.0299	2.27		1.483	1.124	0.0456	7.81
	1.451	1.146	0.0418	3.89		1.447	1.125	0.0463	8.19
	1.465	1.137	0.0426	4.02		1.428	1.156	0.0500	9.02
	1.474	1.103	0.0518	5.03		1.395	1.143	0.0562	9.63
	1.395	1.066	0.0534	5.08		1.388	1.150	0.0547	9.66
	1.474	1.127	0.0526	5.16		1.372	1.163	0.0592	10.15
	1.516	1.142	0.0595	5.73		1.419	1.125	0.0593	10.19
	1.515	1.135	0.0581	5.81		1.436	1.128	0.0602	11.13
	1.401	1.134	0.0713	7.57		1.426	1.145	0.0614	11.79
	1.420	1.134	0.0727	7.61		1.393	1.140	0.0720	12.97
	1.404	1.080	0.0820	8.82		1.376	1.154	0.0761	14.37
	1.445	1.143	0.0860	9.45		1.357	1.195	0.0768	14.60

Tab. 25: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von methanolischen Formaldehydlösungen mit Methanol

T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_{Me} mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol	T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_{Me} mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol
298.2	0.745	0.506	0.1288	-0.37	313.4	0.706	0.504	0.1042	-1.08
	0.750	0.507	0.1303	-0.63		0.749	0.503	0.1231	-1.16
	0.741	0.493	0.1243	-0.95		0.711	0.501	0.1352	-5.42
	0.738	0.505	0.1225	-1.27		0.715	0.503	0.1365	-5.58
	0.747	0.500	0.1373	-2.00		0.733	0.506	0.1583	-8.59
	0.744	0.503	0.1395	-2.16		0.742	0.501	0.1591	-8.90
	0.754	0.497	0.1377	-2.58		0.743	0.504	0.1809	-16.54
	0.751	0.498	0.1396	-2.72		0.743	0.503	0.1806	-16.56
	0.753	0.502	0.1415	-2.97		0.747	0.504	0.2025	-30.10
	0.753	0.502	0.1417	-3.22		0.753	0.501	0.2032	-30.49
	0.759	0.505	0.1499	-4.90		0.762	0.503	0.2194	-43.69
	0.761	0.504	0.1510	-5.15		0.765	0.501	0.2188	-44.02
	0.764	0.502	0.1600	-6.81		0.777	0.503	0.2457	-70.95
	0.762	0.502	0.1587	-6.86		0.779	0.503	0.2434	-71.11
	0.782	0.502	0.1887	-14.74		0.786	0.500	0.2575	-92.29
	0.786	0.499	0.1887	-14.79		0.783	0.503	0.2561	-92.41
	0.788	0.500	0.1846	-15.64		0.793	0.504	0.2682	-116.77
	0.785	0.502	0.1856	-16.82		0.806	0.504	0.2715	-116.80
	0.791	0.501	0.1994	-24.63	333.2	0.668	0.501	0.1264	-3.95
	0.788	0.502	0.1994	-24.98		0.672	0.501	0.1268	-4.83
	0.798	0.503	0.2051	-27.26		0.716	0.502	0.1555	-9.05
	0.799	0.503	0.2036	-27.27		0.715	0.505	0.1497	-9.22
	0.797	0.506	0.2056	-31.15		0.721	0.501	0.1538	-10.15
	0.796	0.505	0.2068	-32.05		0.707	0.503	0.1523	-10.24
	0.802	0.500	0.2207	-34.52		0.724	0.507	0.1532	-10.37
	0.799	0.501	0.2172	-35.20		0.704	0.499	0.1521	-10.75
	0.806	0.506	0.2287	-37.23		0.733	0.501	0.1840	-27.10
	0.800	0.502	0.2241	-37.55		0.733	0.502	0.1848	-27.15
	0.803	0.501	0.2215	-37.53		0.723	0.503	0.1959	-32.79
	0.811	0.505	0.2279	-39.53		0.731	0.502	0.1973	-33.51
	0.813	0.509	0.2312	-41.82		0.765	0.503	0.2108	-50.11
	0.809	0.504	0.2299	-41.96		0.765	0.505	0.2103	-50.67
	0.815	0.495	0.2357	-48.42		0.763	0.504	0.2348	-65.05
	0.816	0.494	0.2389	-49.16		0.758	0.503	0.2304	-66.22
	0.829	0.501	0.2490	-69.56		0.758	0.502	0.2278	-66.79
	0.826	0.502	0.2487	-69.89		0.761	0.501	0.2358	-68.44
	0.834	0.501	0.2673	-99.22		0.776	0.502	0.2398	-69.72
	0.832	0.501	0.2666	-99.80		0.770	0.507	0.2392	-72.70
	0.842	0.500	0.2733	-100.23		0.767	0.503	0.2418	-74.25
	0.841	0.501	0.2754	-100.37		0.763	0.505	0.2406	-76.43
	0.848	0.503	0.2943	-137.55		0.719	0.505	0.2488	-87.42
	0.853	0.500	0.2914	-139.65		0.779	0.500	0.2508	-91.74
313.4	0.723	0.503	0.0923	-0.23		0.775	0.500	0.2481	-95.63
	0.717	0.504	0.0942	-0.82		0.736	0.505	0.2502	-99.67
	0.686	0.504	0.1022	-1.03					
	0.748	0.504	0.1248	-1.04					

Tab. 26: Gemessene molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von wäßrigen Trioxanlösungen mit Wasser

T K	n_L mol	n_W mol	$n_{x_{Tri}}$ mol/mol	Δh J/mol	T K	n_L mol	n_W mol	$n_{x_{Tri}}$ mol/mol	Δh J/mol
298.2	1.445	1.122	0.0058	-0.82	323.3	1.055	1.133	0.0676	-15.53
	1.445	1.128	0.0058	-0.94		0.976	1.155	0.0763	-10.23
	1.383	1.138	0.0143	-4.55		0.981	1.133	0.0773	-9.73
	1.387	1.137	0.0143	-4.62	343.0	1.344	1.141	0.0118	-1.79
	1.319	1.121	0.0258	-13.46		1.355	1.135	0.0118	-1.80
	1.313	1.124	0.0257	-13.59		1.267	1.123	0.0252	-6.74
323.3	1.371	1.138	0.0147	-3.61		1.252	1.133	0.0250	-6.94
	1.373	1.140	0.0147	-3.86		1.162	1.140	0.0398	-12.24
	1.308	1.134	0.0256	-9.56		1.165	1.088	0.0408	-12.54
	1.307	1.139	0.0255	-9.61		1.063	1.127	0.0570	-13.54
	1.180	1.138	0.0400	-18.00		1.050	1.140	0.0564	-13.70
	1.189	1.125	0.0404	-18.01		0.946	1.146	0.0752	-3.80
	1.101	1.146	0.0571	-20.66		0.949	1.143	0.0755	-3.58
	1.107	1.138	0.0574	-20.82		0.834	1.134	0.0972	24.71
	1.049	1.157	0.0667	-16.85		0.840	1.129	0.0978	24.97

Tab. 27: Gemessene molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von methanolischen Trioxanlösungen mit Methanol

T K	n_L mol	n_{Me} mol	$n_{x_{Tri}}$ mol/mol	Δh J/mol
298.2	0.655	0.502	0.0116	0.94
	0.654	0.503	0.0116	1.03
	0.632	0.497	0.0392	12.12
	0.630	0.504	0.0389	12.12
	0.615	0.500	0.0566	24.33
	0.614	0.497	0.0567	24.59
	0.588	0.499	0.0837	51.30
	0.592	0.497	0.0841	52.54
	0.576	0.501	0.1036	77.69
	0.576	0.496	0.1041	77.94
323.3	0.613	0.499	0.0218	6.53
	0.610	0.501	0.0217	6.91
	0.599	0.496	0.0447	18.76
	0.599	0.501	0.0445	19.58
	0.572	0.499	0.0705	43.65
	0.573	0.497	0.0708	43.83
	0.550	0.503	0.1008	85.80
	0.551	0.504	0.1008	86.25
	0.521	0.500	0.1338	142.45
	0.527	0.497	0.1349	142.48

Tab.28: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von Mischungen aus Formaldehyd, Wasser und Trioxan mit Wasser

T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_W mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\tilde{x}_{Tri}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol
298.2	1.344	1.137	0.0293	0.0191	-10.60
	1.344	1.134	0.0293	0.0191	-10.58
	1.321	1.122	0.0591	0.0201	-6.73
	1.319	1.115	0.0593	0.0201	-6.71
	1.310	1.128	0.0787	0.0201	-0.28
	1.312	1.113	0.0793	0.0203	-0.25
	1.298	1.137	0.0926	0.0203	4.30
	1.298	1.133	0.0928	0.0203	4.31
323.3	1.330	1.144	0.0367	0.0193	-6.63
	1.331	1.139	0.0368	0.0193	-6.55
	1.311	1.144	0.0531	0.0196	-4.27
	1.312	1.137	0.0533	0.0196	-4.22
	1.307	1.138	0.0715	0.0199	-0.63
	1.306	1.143	0.0713	0.0198	-0.62
	1.294	1.129	0.0921	0.0205	4.48
	1.295	1.162	0.0910	0.0202	4.54
343.0	1.294	1.132	0.0333	0.0190	-3.79
	1.289	1.137	0.0331	0.0189	-3.52
	1.291	1.127	0.0465	0.0194	-1.84
	1.281	1.135	0.0462	0.0192	-1.82
	1.271	1.139	0.0716	0.0201	3.86
	1.259	1.146	0.0710	0.0199	3.89
	1.249	1.129	0.0877	0.0201	8.74
	1.247	1.139	0.0873	0.0200	8.84

Tab.29: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von Mischungen aus Formaldehyd, Methanol und Trioxan mit Methanol

T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_{Me} mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\tilde{x}_{Tri}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol
298.0	0.668	0.493	0.0674	0.0338	13.60
	0.669	0.493	0.0675	0.0338	14.88
	0.715	0.493	0.1316	0.0345	-1.76
	0.723	0.491	0.1324	0.0347	-2.24
	0.756	0.492	0.2045	0.0360	-61.41
	0.759	0.489	0.2054	0.0362	-63.62
	0.795	0.495	0.2836	0.0352	-183.89
	0.801	0.489	0.2858	0.0355	-188.81
323.2	0.719	0.485	0.1390	0.0347	14.33
	0.713	0.490	0.1380	0.0345	14.66
	0.762	0.488	0.2112	0.0352	-36.63
	0.749	0.497	0.2084	0.0348	-37.15
	0.797	0.501	0.2781	0.0348	-208.41
	0.795	0.499	0.2783	0.0348	-208.67

Tab. 30: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von Mischungen aus Formaldehyd, Wasser und Methanol mit Mischungen aus Wasser und Methanol

T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_{WM} mol	x_{Me}^{WM} mol/mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\tilde{x}_{Me}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol
298.2	1.424	1.101	0.0292	0.0386	0.0298	-23.36
	1.425	1.107	0.0292	0.0385	0.0298	-23.85
	1.428	1.092	0.0286	0.0420	0.0294	-24.96
	1.431	1.098	0.0286	0.0419	0.0294	-28.20
	1.408	1.101	0.0290	0.0588	0.0301	-32.52
	1.417	1.087	0.0290	0.0593	0.0301	-32.56
	1.406	1.100	0.0291	0.0758	0.0307	-36.69
	1.407	1.102	0.0291	0.0758	0.0307	-36.85
	1.384	1.103	0.0289	0.0925	0.0307	-36.28
	1.392	1.098	0.0289	0.0930	0.0307	-36.98
323.3	1.390	1.093	0.0293	0.0400	0.0301	-19.98
	1.394	1.082	0.0293	0.0402	0.0301	-20.21
	1.387	1.069	0.0293	0.0539	0.0302	-26.94
	1.382	1.078	0.0293	0.0536	0.0302	-27.16
	1.376	1.096	0.0282	0.0805	0.0298	-32.58
	1.375	1.104	0.0282	0.0802	0.0298	-33.11
	1.357	1.095	0.0292	0.0978	0.0307	-35.33
	1.346	1.102	0.0292	0.0971	0.0307	-35.94

Tab. 31: Gemessene molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von Mischungen aus Wasser, Methanol und Trioxan mit Mischungen aus Wasser und Methanol

T K	n_L mol	n_{WM} mol	x_{Me}^{WM} mol/mol	x_{Me}^n mol/mol	x_{Tri}^n mol/mol	Δh J/mol
299.8	1.391	1.074	0.0289	0.0295	0.0060	-1.06
	1.394	1.074	0.0289	0.0295	0.0060	-1.24
	1.355	1.062	0.0289	0.0303	0.0125	-3.77
	1.359	1.047	0.0289	0.0303	0.0126	-3.81
	1.319	1.056	0.0291	0.0312	0.0194	-7.86
	1.316	1.057	0.0291	0.0312	0.0194	-7.90
	1.263	1.056	0.0291	0.0321	0.0266	-12.65
	1.246	1.081	0.0291	0.0321	0.0261	-12.82
323.3	1.405	1.067	0.0287	0.0297	0.0061	-0.48
	1.385	1.090	0.0287	0.0297	0.0060	-1.39
	1.357	1.061	0.0287	0.0303	0.0125	-2.38
	1.334	1.084	0.0287	0.0302	0.0123	-2.51
	1.320	1.077	0.0287	0.0304	0.0187	-4.61
	1.312	1.065	0.0287	0.0304	0.0187	-4.78
	1.254	1.079	0.0287	0.0317	0.0261	-7.98
	1.252	1.080	0.0287	0.0317	0.0261	-8.51

Tab. 32: Gemessene pauschale molare Enthalpieänderungen beim isothermen Verdünnen von Mischungen aus Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan mit Mischungen aus Wasser und Methanol

T K	$\tilde{n}_L$ mol	n_{WM} mol	x_{Me}^{WM} mol/mol	$\tilde{x}_{FA}^n$ mol/mol	$\tilde{x}_{Me}^n$ mol/mol	$\tilde{x}_{Tri}^n$ mol/mol	$\Delta \tilde{h}$ J/mol
298.0	1.334	1.082	0.0289	0.0383	0.0311	0.0129	-29.52
	1.322	1.076	0.0289	0.0383	0.0311	0.0129	-29.70
	1.317	1.055	0.0289	0.0667	0.0317	0.0135	-42.05
	1.310	1.069	0.0289	0.0662	0.0316	0.0134	-42.28
	1.279	1.087	0.0289	0.1046	0.0323	0.0135	-38.92
	1.284	1.088	0.0289	0.1047	0.0323	0.0136	-38.67
	1.240	1.067	0.0289	0.1747	0.0338	0.0146	2.43
	1.239	1.068	0.0289	0.1745	0.0338	0.0145	3.41
323.2	1.351	1.070	0.0288	0.0191	0.0306	0.0127	-10.58
	1.340	1.083	0.0288	0.0189	0.0306	0.0126	-10.94
	1.320	1.080	0.0288	0.0384	0.0310	0.0128	-24.09
	1.337	1.065	0.0288	0.0389	0.0310	0.0130	-24.14
	1.321	1.062	0.0288	0.0594	0.0315	0.0138	-33.25
	1.309	1.076	0.0288	0.0588	0.0315	0.0136	-33.79
	1.305	1.075	0.0288	0.0804	0.0319	0.0134	-73.12
	1.302	1.076	0.0288	0.0803	0.0319	0.0134	-74.83

4.3 Modellierung der gemessenen Enthalpieänderungen

Die gemessenen Verdünnungsenthalpien werden durch Änderungen der physikalischen Wechselwirkungen beim Mischungsvorgang bzw. durch chemische Reaktionen hervorgerufen. Entsprechend mußten, um die eigenen Versuche mit dem in Kap. 4.1 beschriebenen Enthalpiemodell nachrechnen zu können, die zur Modellierung der physikalischen Wechselwirkungen notwendigen Parameter des UNIFAC-Ansatzes sowie die Reaktionsenthalpien der in flüssigen formaldehydhaltigen Lösungen auftretenden Reaktionen abgeschätzt werden. In einem ersten Schritt wurden für die Reaktionsenthalpien die aus Messungen chemischer Gleichgewichtskonstanten ermittelten Werte aus Anhang 6.1 und für die UNIFAC-Parameter die Werte aus dem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell von Maurer /73/ übernommen¹. Abb. 27 zeigt ein typisches Ergebnis einer solchen Rechnung für die Verdünnung einer wäßrigen Formaldehydlösung bei 298 K. Man erkennt, daß sich die berechnete Verdünnungsenthalpie etwa zu gleichen Teilen aus dem Beitrag der Polyoxymethylenglykolsplaltung (24.4 J/mol) und dem Beitrag der Änderungen der physikalischen Wechselwirkungen (17.8 J/mol)² zusammensetzt.

¹ Die Reaktionsenthalpien der Methylenglykol- und der Hemiformalbildung in der Flüssigphase werden in Anhang 6.1 nur indirekt über die Angabe der entsprechenden Reaktionsenthalpie in der Gasphase und der dazugehörigen Verdampfungsenthalpien festgelegt. Die so erhaltenen Zahlenwerte liegen im Rahmen der aus spektroskopischen Daten verschiedener Autoren abgeschätzten Reaktionsenthalpien (Schecker, Schulz /102/, Siling, Akselrod /107/, Zavitsas /135/).

² Dieser Beitrag umfaßt sowohl die Änderungen der physikalischen Wechselwirkungen aufgrund des Vermischungsvorgangs als auch die Änderungen der physikalischen Wechselwirkungen aufgrund der stofflichen Umsetzung bei den chemischen Reaktionen.

Demgegenüber ist der Beitrag der Methylenglykolbildung ($< 0.05 \text{ J/mol}$) trotz der verhältnismäßig hohen Reaktionsenthalpie von -28 kJ/mol zu vernachlässigen. Dies liegt an den sehr geringen Umsätzen bei der Methylenglykolbildung, die eine Folge der kleinen Konzentrationen von monomerem Formaldehyd in den betrachteten Lösungen sind. Mit insgesamt 42.3 J/mol liegt die berechnete Verdünnungsenthalpie etwa um einen Faktor 3.5 über dem gemessenen Wert von 12.3 J/mol .

Auch für die anderen untersuchten Systeme treten ähnlich hohe Abweichungen zwischen den auf dem oben dargestellten Weg abgeschätzten und den gemessenen Verdünnungsenthalpien auf. In fast der Hälfte der Fälle wird das Vorzeichen der Verdünnungsenthalpie nicht richtig vorausgesagt. Diese Fehler sind eine Folge der erheblichen Unsicherheiten bei der Abschätzung der Reaktionsenthalpien (vgl. Anhang 6.1) und der bekanntermaßen sehr unsicheren Voraussagen von Exzeßenthalpien aus Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsdaten¹.

Messung	Rechnung
$12,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$42,3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ h^E $17,8 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ $\Delta_R h_{\text{MGn}}^{\text{liq}}$ $(n \geq 2)$ $24,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ $\text{FA} + \text{W} \rightleftharpoons \text{MG}$ $\Delta_R h_{\text{MG}}^{\text{liq}} = -28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ $h^E \text{ UNIFAC}$ $\text{MG}_{n-1} + \text{MG} \rightleftharpoons \text{MG}_n + \text{W}$ $\Delta_R h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -2,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Abb.27: Enthalpieänderung beim isothermen Verdünnen einer wässrigen Formaldehydlösung mit Wasser bei 298 K ($\tilde{x}_{\text{FA}}^n = 0.099 \text{ mol/mol}$, $\tilde{n}_L/\tilde{n}_W = 1.32$).

¹ Vergleiche hierzu z. B. Nicolaidis, Eckert /81/ oder Fredenslund /39/.

Daher wurden, zunächst isothermerweise, Modellparameter an die Meßwerte für die Binärsysteme angepaßt. Es zeigte sich, daß in den Systemen Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/ Methanol i. a. sowohl die Reaktionsenthalpie der Polyoxymethylenglykolbildung bzw. der Polyoxymethylenhemiformalbildung als auch zwei UNIFAC-Wechselwirkungsparameter angepaßt werden müssen, um eine Wiedergabe der experimentellen Werte etwa im Rahmen der Meßgenauigkeit zu erreichen. Welche UNIFAC-Parameter für die Anpassung ausgewählt werden, ist unwesentlich.

Für die Binärsysteme Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan reduziert sich das Modell zur Beschreibung von Exzeßenthalpien auf den UNIQUAC-Ansatz. Mit diesem können die Meßwerte für Methanol/Trioxan etwa im Rahmen der Meßgenauigkeit wiedergegeben werden. Hingegen gelingt es mit dem (zweiparametrischen) UNIQUAC-Ansatz nicht, die im System Wasser/Trioxan gemessenen komplizierten Verläufe der Verdünnungsenthalpien in Abhängigkeit von der Trioxankonzentration (vgl. Abb. 26) zu beschreiben. Dies hängt mit allgemeinen Grenzen des UNIQUAC-Ansatzes bei der Beschreibung von Exzeßenthalpien zusammen (vgl. Anhang 6.3).

Wegen dieser Schwierigkeiten war die Einbeziehung trioxan- und wasserhaltiger Systeme in die Voraussagen auf polynäre Systeme nur im Bereich niedriger Trioxankonzentrationen möglich, der im System Wasser/Trioxan durch den UNIQUAC-Ansatz befriedigend wiedergegeben werden kann^{1, 2}. Diese auf den Binärdaten beruhenden Voraussagen zeigen eine deutlich schlechter werdende Wiedergabe der Meßwerte mit zunehmender Zahl der nicht angepaßten, sondern weiterhin aus dem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell übernommenen Parameter.

Während im System Wasser/Methanol/Trioxan die Voraussagen trotz der Schwächen der Modellierung im Binärsystem Wasser/Trioxan noch fast die Meßgenauigkeit erreichen, wird für die Systeme Formaldehyd/Wasser/Trioxan und Formaldehyd/Methanol/Trioxan nur noch die Tendenz der Verläufe der gemessenen Verdünnungsenthalpien in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration richtig wiedergegeben, während die relativen Fehler (nicht nur bei kleinen Absolutwerten) häufig 30 % übersteigen. In den Systemen Formaldehyd/Wasser/Methanol und Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan schließlich liegen die relativen Fehler meist über 60 %. Im Gegensatz zur Modellierung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte war es hier auch nicht möglich durch Anpassung von zwei weiteren, vorher nur abgeschätzten Parametern pro Ternärsystem an die jeweiligen Ternärdaten, wesentliche Verbesserungen zu erzielen.

¹ Trioxankonzentrationen in der unverdünnten Lösung unter etwa 0.05 mol/mol.

² Ein Beispiel für einen auf dem beschriebenen Weg ermittelten Parametersatz für das Enthalpiemodell wird in Anhang 6.4 angegeben.

Diese Befunde zeigen, daß die bisher beschriebenen Anpassungen vor allem wegen der großen Zahl der weiterhin verwendeten, aus Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen bestimmten UNIFAC–Parameter, rein empirischen Charakter haben. Auf die Weiterentwicklung dieser empirischen Korrelationen wurde verzichtet, da in den hier betrachteten Systemen die kalorischen Effekte in der Flüssigphase trotz der auftretenden Reaktionen so klein sind, daß sie für technische Rechnungen in aller Regel vernachlässigt werden können.

Auch die Verwendung eines von Larsen et al. /70/ entwickelten modifizierten UNIFAC–Modells, dessen Parameter auf Dampf–Flüssigkeits– Gleichgewichtsdaten und Daten über Exzeßenthalpien beruhen, lieferte keine Verbesserung, da auch hierfür die meisten benötigten Wechselwirkungsparameter abgeschätzt werden müssen¹.

Neben der Arbeit von Larsen et al. gibt es eine ganze Reihe weiterer Modifikationen des UNIFAC–Ansatzes, die eine verbesserte Wiedergabe von Exzeßenthalpien zum Ziel haben. (Nagata, Ohta /78/, Skjold–Jørgensen et al. /111/, Rupp et al. /100/, Stathis, Tassios /115/, Dang, Tassios /30/, Weidlich, Gmehling /133/). Keines dieser Modelle hat bei der Anwendung auf die hier untersuchten Systeme Vorzüge gegenüber dem Modell von Larsen. Dies trifft auch auf andere Gruppenbeitragsmethoden zur Korrelation von Exzeßenthalpien, wie z. B. die von Nguyen und Ratcliff /79, 80/, zu.

Mit den im Augenblick zur Verfügung stehenden thermodynamischen Methoden konnte so, wegen der Komplexität der untersuchten Systeme, keine physikalisch–chemisch sinnvolle Korrelation des hier vorgelegten Datenmaterials über Verdünnungsenthalpien gefunden werden. Der ermittelte umfangreiche Meßwertsatz bietet jedoch die Möglichkeit, neue Gruppenbeitragsmethoden für Exzeßenthalpien zu testen. Im Zusammenhang mit den hier durchgeführten Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen können auch Methoden zur simultanen Korrelation von Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichten und Exzeßenthalpien überprüft werden.

¹ In seinem Ansatz verwendet Larsen 6 statt wie bisher 2 Parameter pro Wechselwirkung. Daher müssen bei den hier auftretenden 9 Stoffgruppen 216 Wechselwirkungsparameter angegeben werden, von denen nur ein kleiner Teil aus der Arbeit von Larsen entnommen werden kann.

5. Reaktionskinetik in wäßrigen Formaldehydlösungen

5.1 Vorbemerkung

Für die Auslegung thermischer Trennverfahren muß neben den thermodynamischen Gleichgewichten auch die Kinetik der Stoffaustauschprozesse bekannt sein, die z. B. in die Abschätzung des Bodenwirkungsgrades von Destillationskolonnen eingeht. Sollen formaldehydhaltige Mischungen aufgearbeitet werden, müssen ferner Informationen über die Kinetik der chemischen Reaktionen vorliegen, die – vor allem bei niedrigen Temperaturen – entscheidenden Einfluß auf die Trennprozesse haben. Beispielsweise liegen die Halbwertszeiten der Polyoxymethylenglykolbildung im Minuten– bis Stundenbereich und damit in der Regel über der Verweilzeit in einer Trennstufe einer Destillations– oder Absorptionskolonne.

Obwohl die hiermit verbundenen Probleme bei der Verfahrensauslegung schon lange bekannt sind (vgl. z. B. Walker /130/, Bieber, Trümpler /12/, Ilceto /56/), fehlen bisher quantitative Aussagen über die Reaktionsgeschwindigkeiten der meisten in formaldehydhaltigen Systemen auftretenden Reaktionen. Daher können kinetische Effekte bei der Auslegung von Anlagen, in denen Formaldehyd verarbeitet wird, oft nur unzureichend berücksichtigt werden.

Bei der Betrachtung der Reaktionskinetik im System Formaldehyd/Wasser müssen folgende Reaktionen unterschieden werden:

- die Methylenglykolbildung in der Gasphase
- die Methylenglykolbildung in der Flüssigphase
und
- die Bildung der Polyoxymethylenglykole in der Flüssigphase.

Die Reaktionskinetik der Methylenglykolbildung in der Gasphase wurde bisher nicht untersucht, obwohl dies durch Anwendung spektroskopischer Methoden möglich ist (z. B. IR– oder UV–Spektroskopie). Hingegen war die Reaktionskinetik der Methylenglykolbildung in der Flüssigphase Gegenstand verschiedener Studien, über die Tab. 33 einen Überblick gibt. Über die Kinetik der Polyoxymethylenglykolbildung liegen Arbeiten von Wadano et al. /128/ und Skarbal, Leutner /109/ aus den Jahren 1934 bzw. 1937 vor.

Tab.33: Überblick über Literaturangaben zur Reaktionskinetik der Methylenglykolbildung in der Flüssigphase

Autor	Jahr	Ref.	Methode ¹
Bieber, Trümpler	1947	/12/	Polarographie
Le Hénaff	1963	/51/	Titrimetrie
Bell, Evans	1966	/5/	UV-Spektroskopie
Schecker, Schulz	1969	/102/	UV-Spektroskopie
Sutton, Downes	1972	/117/	UV-Spektroskopie
Rudnev et al.	1977	/99/	UV-Spektroskopie
Burnett	1982	/24/	Titrimetrie
Boyce, Hoffmann	1984	/17/	Titrimetrie
Warneck	1989	/132/	Titrimetrie

Wadano et al. haben die zeitliche Veränderung des Brechungsindex wäßriger Formaldehydlösungen nach Gleichgewichtsstörungen gemessen, Skarbal und Leutner die auftretenden Dichteänderungen. In beiden Arbeiten werden die (nicht im einzelnen dokumentierten) Messungen jedoch unter der Annahme mittlerweile verworfener Reaktionsmechanismen ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Arbeiten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Die Geschwindigkeit der Polyoxymethylenglykolbildung ist, wie die Geschwindigkeit der Methylenglykolbildung, stark vom pH-Wert abhängig (ausgeprägtes Minimum im Bereich von pH 3 bis 4).
- Die Halbwertszeiten der Polyoxymethylenglykolbildung können im Umgebungstemperaturbereich über 30 Minuten betragen. Damit ist die Polyoxymethylenglykolbildung wesentlich langsamer als die Methylenglykolbildung, für die die entsprechenden Zeiten im Sekundenbereich liegen.

Kinetische Effekte bei der Aufarbeitung formaldehydhaltiger Gemische dürften daher im wesentlichen durch die Kinetik der Polyoxymethylenglykolbildung bestimmt sein.

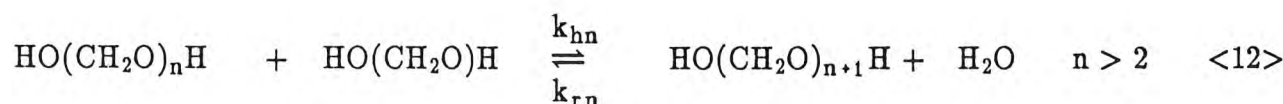
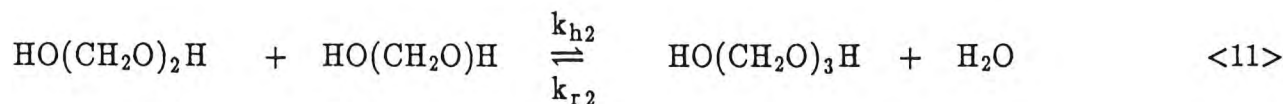
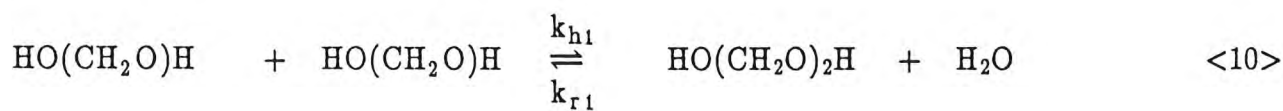
¹ Die meisten der titrimetrischen Verfahren basieren auf der Umsetzung des Formaldehyds mit Natriumsulfit (vgl. Anhang 2.1.1), bei der, wenn der Formaldehyd nur aus Methylenglykol gebildet wird, die Spaltung des Methylenglykols der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Um genauere Aussagen über die Geschwindigkeit der Polyoxymethylenglykolbildung zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit die Idee von Skarbal und Leutner wieder aufgegriffen und der zeitliche Verlauf der Dichteänderung nach der Verdünnung wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser gemessen. Die Messungen wurden mit einer speziell für dieses Problem entwickelten einfachen Gruppenbeitragsmethode und einem reaktionskinetischen Ansatz ausgewertet.

Zur Kontrolle der Ergebnisse wurden in der physikalisch-chemischen Forschungsabteilung der DEGUSSA AG in Wolfgang bei Hanau durchgeführte kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Reaktionskinetik in wäßrigen Formaldehydlösungen ausgewertet. Im folgenden wird zunächst der den Auswertungen zugrundegelegte reaktionskinetische Ansatz dargestellt. Danach werden die beiden Untersuchungsmethoden beschrieben und deren Ergebnisse verglichen.

5.2 Reaktionskinetischer Ansatz

Der Modellierung der Reaktionskinetik der Polyoxymethylenglykolbildung wurde das in Kap. 2.2 angegebene Reaktionsschema zugrundegelegt:



Die Methylenglykolbildung aus monomerem Formaldehyd und Wasser kann hier vernachlässigt werden, da sie wegen der sehr geringen Gehalte an monomerem Formaldehyd weder die Dichtemessungen noch die ausgewerteten kernresonanzspektroskopischen Signale merklich beeinflusst.

Es wird angenommen, daß die kinetischen Konstanten aller Hin- bzw. Rückreaktionen identisch sind:

$$k_{h1} = k_{h2} = \dots = k_{hn} = \dots = k_h \quad (46)$$

$$k_{r1} = k_{r2} = \dots = k_{rn} = \dots = k_r \quad (47)$$

Diese Annahme ist konsistent zu den schon bei der Erstellung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts verwendeten Angaben von Koberstein, Nonnenmacher /60/ und Kogan /64/, wonach die Gleichgewichtskonstanten der zugehörigen chemischen Reaktionen gleichgesetzt werden können.

Die Anwendung eines reaktionskinetischen Ansatzes 2. Ordnung auf das oben angegebene System gekoppelter chemischer Reaktionen liefert unter Verwendung der Gleichungen 46 und 47 ¹:

$$\begin{aligned} \frac{dx_W}{dt} = & k_h \cdot x_{MG} \cdot x_{MG} - k_r \cdot x_{MG2} \cdot x_W \\ & + k_h \cdot x_{MG2} \cdot x_{MG} - k_r \cdot x_{MG3} \cdot x_W \\ & \vdots \\ & + k_h \cdot x_{MGn} \cdot x_{MG} - k_r \cdot x_{MGn+1} \cdot x_W \\ & \vdots \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MG}}{dt} = & 2(k_r \cdot x_{MG2} \cdot x_W - k_h \cdot x_{MG} \cdot x_{MG}) \\ & + k_r \cdot x_{MG3} \cdot x_W - k_h \cdot x_{MG2} \cdot x_{MG} \\ & \vdots \\ & + k_r \cdot x_{MGn+1} \cdot x_W - k_h \cdot x_{MGn} \cdot x_{MG} \\ & \vdots \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MG2}}{dt} = & k_h \cdot x_{MG} \cdot x_{MG} - k_r \cdot x_{MG2} \cdot x_W \\ & - k_h \cdot x_{MG2} \cdot x_{MG} + k_r \cdot x_{MG3} \cdot x_W \end{aligned} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_{MGn}}{dt} = & k_h \cdot x_{MGn-1} \cdot x_{MG} - k_r \cdot x_{MGn} \cdot x_W \\ & - k_h \cdot x_{MGn} \cdot x_{MG} + k_r \cdot x_{MGn+1} \cdot x_W \end{aligned} \quad n > 2 \quad (51)$$

¹ Der reaktionskinetische Ansatz ist hier in Molenbrüchen, statt wie üblich in Molaritäten formuliert. Dies ist für das betrachtete System wegen der konstanten Gesamtmolzahl möglich. Die Umrechnung der hier ermittelten reaktionskinetischen Konstanten k auf solche, die zu einem analogen, in Molaritäten formulierten Ansatz gehören (k^*), ist wegen des annähernd konstanten molaren Volumens v über

$$k^* = v \cdot k \quad (52)$$

möglich.

Die kinetischen Konstanten der Hin- und Rückreaktionen sind über die Pseudogleichgewichtskonstante K_x der zugehörigen chemischen Reaktion gekoppelt:

$$K_x = \frac{k_h}{k_r} \quad (53)$$

Im folgenden wird für die Pseudogleichgewichtskonstante der temperaturunabhängige Zahlenwert von Koberstein, Nonnenmacher /60/ übernommen ($K_x = 3.77$), so daß mit der Bedingung der Gleichung 53 nur noch ein einziger Parameter zur Beschreibung der Kinetik der Polyoxymethylenglykolbildung verbleibt. (Im folgenden wird hierfür die kinetische Konstante der Hinreaktion k_h verwendet). Die numerische Lösung des die Reaktionskinetik beschreibenden gekoppelten Differentialgleichungssystems (Gln. 48 – 51) wird in Anhang 7.1 erläutert.

5.3 Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten aus Dichteverläufen

5.3.1 Experimentelle Untersuchungen

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Polyoxymethylenglykolbildung wurden zeitliche Verläufe von Dichteänderungen in wäßrigen Formaldehydlösungen nach dem Verdünnen mit Wasser gemessen. Dazu wurde ein hochauflösendes, auf dem Biegeschwingerprinzip beruhendes Dichtemeßgerät von Typ DMA 602 HT der Fa. Heraeus/Paar verwendet, in dessen thermostatisierten Schwinger eine wäßrige Formaldehydlösung eingespritzt wurde, die kurz zuvor bei Versuchstemperatur mit Wasser verdünnt worden war¹. Abb. 28 zeigt ein typisches Ergebnis einer solchen Messung in Form eines zeitlichen Verlaufs der Dichtedifferenz. Man erkennt eine rasche Dichteänderung zu Beginn, die nach etwa 120 Minuten abgeklungen ist. Die in diesem Versuch beobachtete gesamte Dichteänderung beträgt etwa 0.5 g/dm³, was ca. dem 200sten Teil der gemessenen Dichte entspricht und um etwa einen Faktor 200 über der Auflösung des Meßgeräts liegt.

Die gemessene Dichteänderung muß nicht ausschließlich durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen werden. So ist z. B. zu Beginn der Messung das Signal auch durch geringe, unvermeidliche Temperaturdifferenzen zwischen der eingespritzten Probe und dem Schwinger verursacht. Testmessungen, bei denen Wasser mit Wasser vermischt wurde, ergaben, daß diese Effekte nach etwa 5 Minuten abgeklungen sind. Weiterhin muß die Dichteänderung aufgrund der durch die kalorischen Mischungseffekte hervorgerufenen Temperaturänderung berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der hier durchgeführten kalorimetrischen Untersuchungen lassen eine Abschätzung dieser Dichteänderung zu, die ergibt, daß der Effekt nicht mehr als 0.03 g/cm³ (ca. 5 % der gesamten Dichteänderung) beträgt.

¹ Näheres zur Durchführung der Messungen und zur Meßgenauigkeit s. Anhang 7.2.

Es darf daher davon ausgegangen werden, daß die gemessene Dichteänderung außer in den ersten Versuchsminuten im wesentlichen durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen wird.

Einen Überblick über die insgesamt 36 durchgeführten Messungen gibt Tab. 34. Eine Dokumentation der Meßergebnisse enthält Anhang 7.3. Der hier untersuchte Temperaturbereich wird nach unten durch Eisbildung in dem zur Verdünnung eingesetzten Wasser beschränkt, nach oben durch die stark zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit, die auch die Grenzen des untersuchten pH-Wert-Bereichs festlegt.

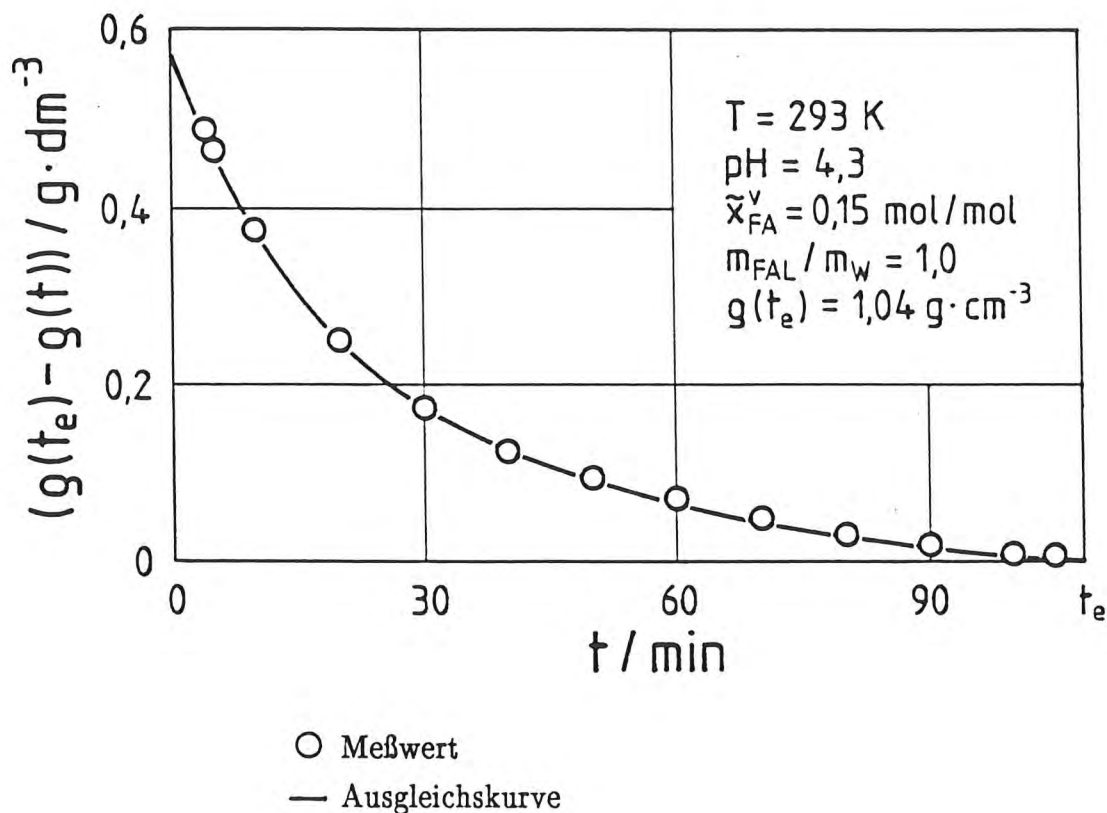


Abb.28: Beispiel für einen nach der Verdünnung einer wäßrigen Formaldehydlösung beobachteten Verlauf der Dichteänderung

Tab. 34: Überblick über die durchgeführten Messungen von Dichteänderungen nach der Verdünnung wäßriger Formaldehydlösungen

T K	pH-WertBereich	Anzahl
275	1.7 – 6.5	4
283	1.8 – 6.4	4
293	1.4 – 6.5	17
303	1.8 – 5.1	5
313	1.9 – 5.1	6

5.3.2 Korrelation

Die Ermittlung reaktionskinetischer Konstanten aus gemessenen Dichteverläufen setzt voraus, daß der Zusammenhang zwischen der Dichte und den im reaktionskinetischen Ansatz auftretenden, zeitabhängigen wahren Konzentrationen bekannt ist. Im folgenden wird hierzu eine einfache Gruppenbeitragsmethode entwickelt.

Dabei wird davon ausgegangen, daß das Volumen der wäßrigen Formaldehydlösung durch die Anzahl der in der Lösung enthaltenen "Gruppen" bestimmt wird. Es werden folgende Gruppen unterschieden:

- "freie" Wassermoleküle (Index WF)
- im Methylen glykol bzw. den Polyoxymethylen glykolen
"gebundene" Wassermoleküle (Index WG)
- CH₂O–Segmente im Methylen glykol bzw. den Polyoxymethylen glykolen (Index CH₂O).

Jeder dieser Gruppen wird ein bestimmtes molares Volumen (v_{WF} , v_{WG} , v_{CH_2O}) zugeordnet. Das Gesamtvolumen der Formaldehydlösung ergibt sich dann mit den Molzahlen n_i^* der Gruppen zu:

$$V = n_{WF}^* \cdot v_{WF} + n_{WG}^* \cdot v_{WG} + n_{CH_2O}^* \cdot v_{CH_2O} \quad (54)$$

Für eine zeitliche Volumenänderung gilt:

$$\begin{aligned} V(t) - V(t_e) = & (n_{WF}^*(t) - n_{WF}^*(t_e)) \cdot v_{WF} \\ & + (n_{WG}^*(t) - n_{WG}^*(t_e)) \cdot v_{WG} \\ & + (n_{CH_2O}^*(t) - n_{CH_2O}^*(t_e)) \cdot v_{CH_2O}. \end{aligned} \quad (55)$$

Mit den Mengenbilanzen

$$n_{CH_2O}^*(t) = n_{CH_2O}^*(t_e) \quad (56)$$

und

$$n_{WF}^*(t) + n_{WG}^*(t) = n_{WF}^*(t_e) + n_{WG}^*(t_e) \quad (57)$$

bzw.

$$n_{WF}^*(t) - n_{WF}^*(t_e) = -(n_{WG}^*(t) - n_{WG}^*(t_e)) \quad (58)$$

folgt aus der Gleichung 55:

$$V(t) - V(t_e) = (n_{WF}^*(t) - n_{WF}^*(t_e)) \cdot (v_{WF} - v_{WG}). \quad (59)$$

Nach Division durch die wahre Gesamtanzahl n_{ges} folgt mit der Abkürzung

$$\Delta v_{\text{WFG}} = v_{\text{WF}} - v_{\text{WG}} \quad (60)$$

aus der Gleichung 59:

$$v(t) - v(t_e) = (x_{\text{W}}(t) - x_{\text{W}}(t_e)) \cdot \Delta v_{\text{WFG}}. \quad (61)$$

Hieraus ergibt sich nach Umrechnung des molaren Volumens v in die spezifische Dichte ρ unter Verwendung der konstanten wahren mittleren Molmasse M der flüssigen Mischung:

$$\Delta \rho_{\text{rel}} = \frac{\rho(t_e) - \rho(t)}{\rho(t_e)} = \frac{1}{1 - \frac{M}{(x_{\text{W}}(t_e) - x_{\text{W}}(t)) \cdot \Delta v_{\text{WFG}} \cdot \rho(t_e)}} \quad (62)$$

Damit ist, da M zu einem beliebigen Zeitpunkt aus den wahren Konzentrationen ermittelt werden kann, der gesuchte Zusammenhang zwischen den Meßgrößen $\rho(t)$ und $\rho(t_e)$ und Größen, die unmittelbar aus dem kinetischen Ansatz folgen ($x_{\text{W}}(t)$ und $x_{\text{W}}(t_e)$) hergestellt. Hierbei wurde nur ein einziger zusätzlicher Parameter (Δv_{WFG}) eingeführt.

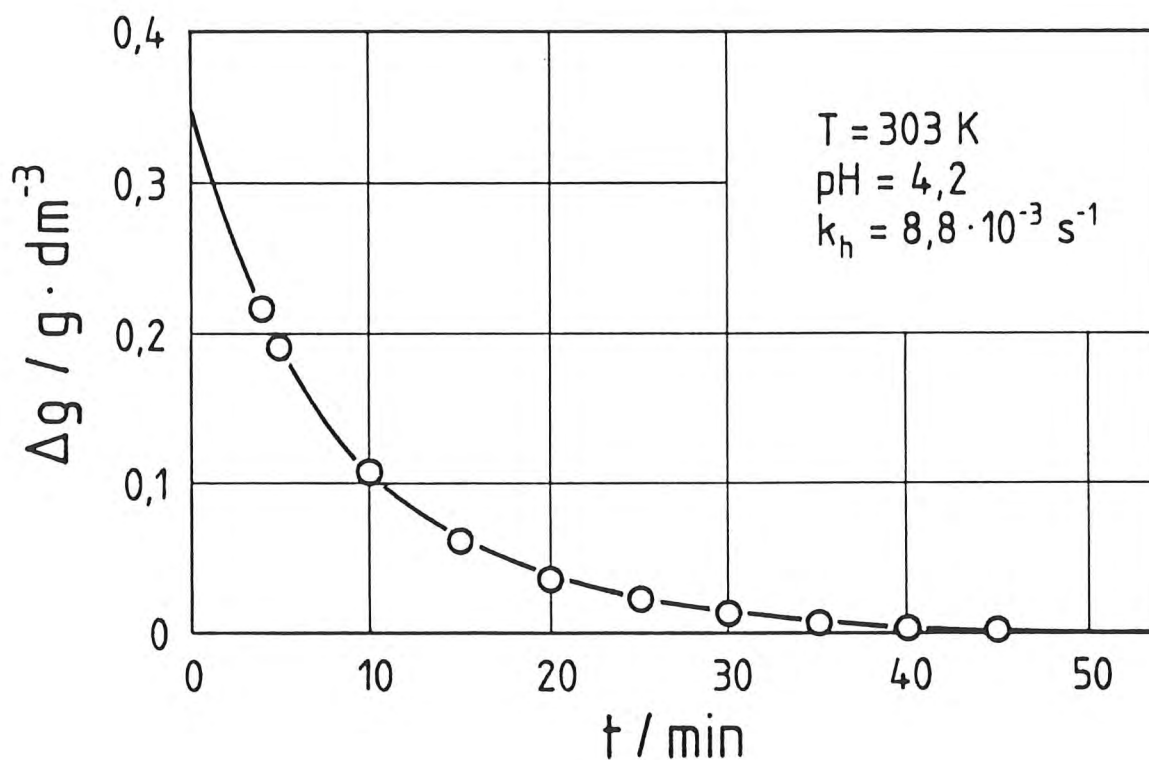
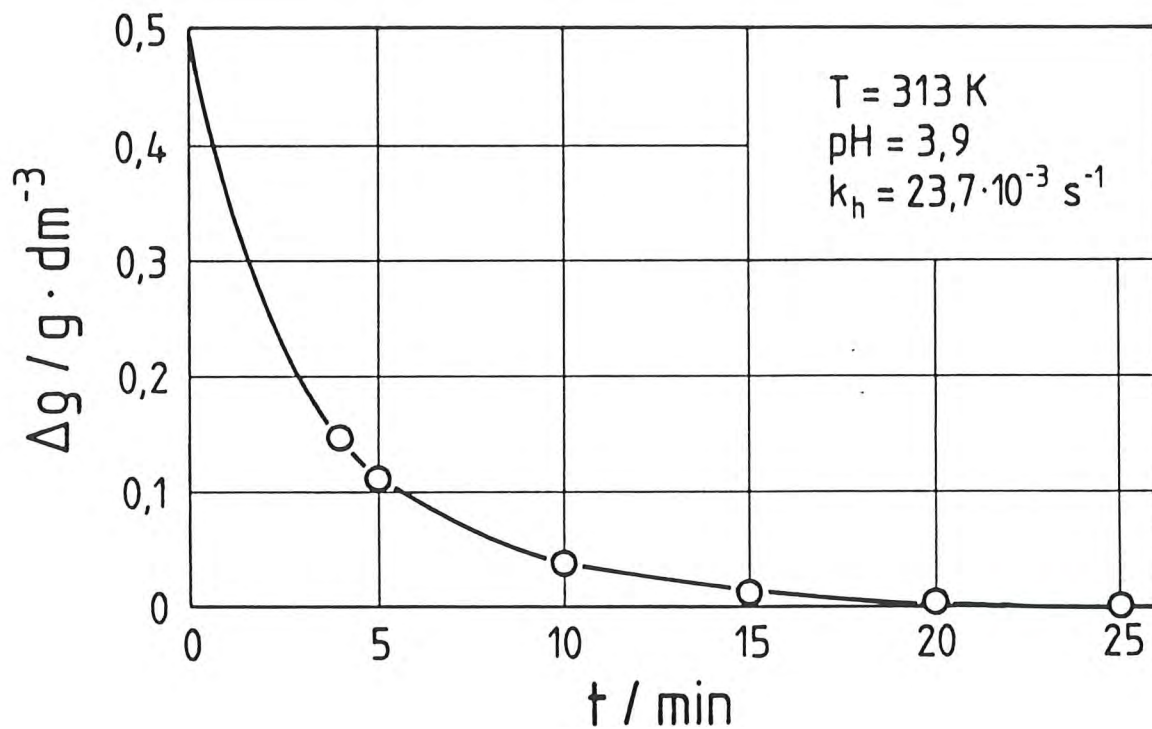
5.3.3 Reaktionskinetische Konstanten

In der Korrelation der zeitlichen Dichteänderungen treten zwei an Meßwerte anpaßbare Parameter auf:

- k_{h} die zu bestimmende, vom pH-Wert und der Temperatur abhängige kinetische Konstante und
- Δv_{WFG} der Unterschied der molaren Volumina von freiem und an Formaldehydfolgeprodukte gebundenem Wasser.

Die individuelle Anpassung dieser beiden Größen an die gemessenen Dichteverläufe ergab für Δv_{WFG} Werte von $1.05 \text{ cm}^3/\text{mol} \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (d. h. etwa 5 % des molaren Volumens von reinem Wasser). Es stellte sich heraus, daß bei einer festen Vorgabe von $\Delta v_{\text{WFG}} = 1.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ die Wiedergabe der Meßwerte durch das Modell nicht wesentlich beeinträchtigt wird und, daß die auf beiden Wegen ermittelten reaktionskinetischen Konstanten annähernd gleich sind. Für die im folgenden dokumentierte Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten wurde daher Δv_{WFG} mit $1.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ fest vorgegeben. Abb. 29 zeigt einige typische Vergleiche zwischen gemessenen und so korrelierten Dichteverläufen.

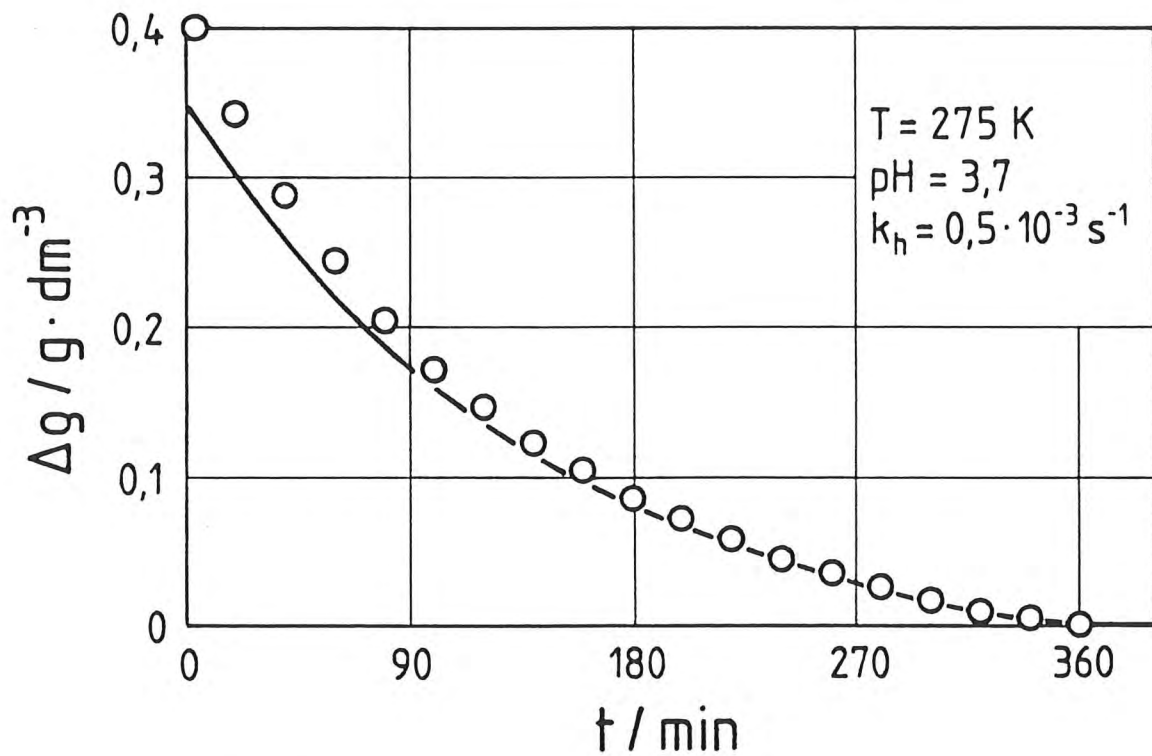
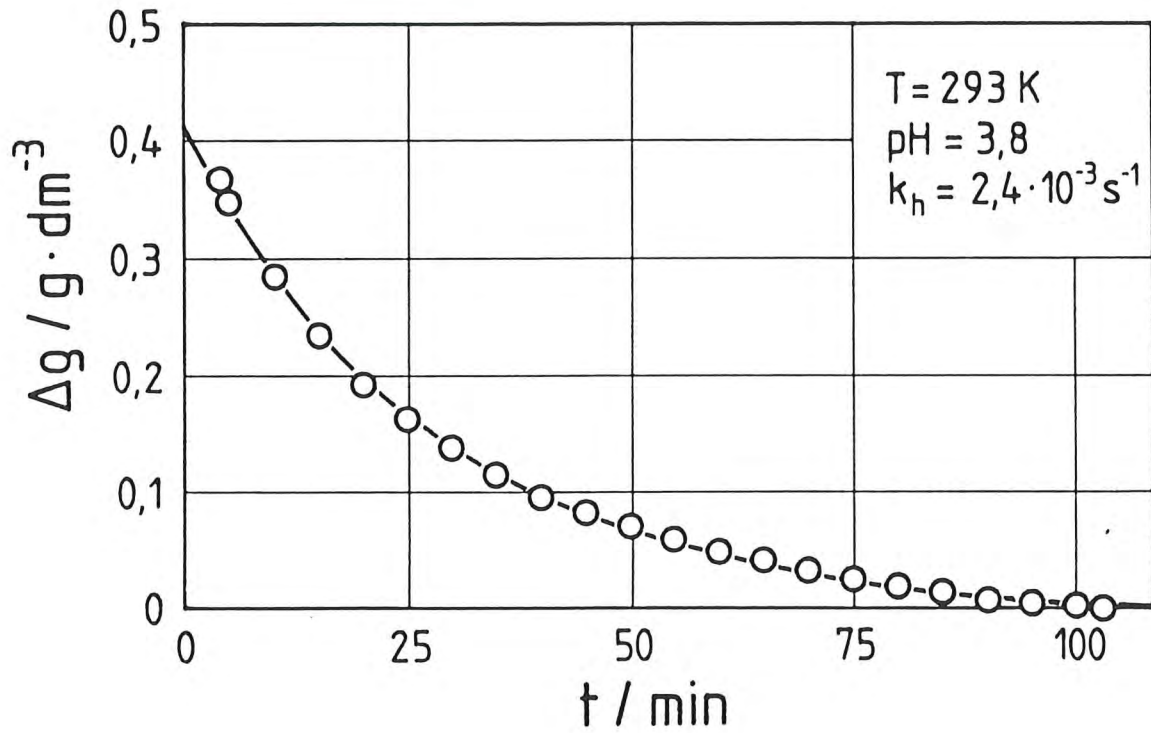
Man erkennt, daß es mit diesem sehr einfachen Modell stets gelingt, die Tendenz der Meßwerte richtig wiederzugeben. In vielen Fällen ist sogar eine Wiedergabe innerhalb der durch die Meßunsicherheiten gegebenen Grenzen von etwa $\pm 0.003 \text{ g/dm}^3$ möglich. Dies gilt für alle Versuche, d. h. für Messungen im Bereich $0.07 \leq \tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{V}}/(\text{mol/mol}) \leq 0.19$ und bei Verdünnungen der vorgelegten Formaldehydlösungen mit Wasser im Verhältnis $0.5 \leq m_{\text{FAL}}/m_{\text{W}} \leq 2$.



○ Meßwert
 — Korrelation dieser Werte

Abb.29a: Vergleich gemessener und berechneter Dichteänderungen nach der Verdünnung wässriger Formaldehydlösungen mit Wasser ($\tilde{x}_{\text{FA}}^v \sim 0.13 \text{ mol/mol}$, $m_{\text{FAL}}/m_{\text{W}} \sim 1$)¹.

¹ $\Delta\rho = \rho(t_e) - \rho(t)$



○ Meßwert
— Korrelation dieser Werte

Abb.29b: Vergleich gemessener und berechneter Dichteänderungen nach der Verdünnung wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{v}} \sim 0,13 \text{ mol/mol}$, $m_{\text{FAL}}/m_{\text{W}} \sim 1$).

Tab. 35 gibt einen Überblick über die mit der Anpassung ermittelten reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung. Graphische Darstellungen der Ergebnisse zeigen die Abb. 30 und 31. In Abb. 30 sind die reaktionskinetischen Konstanten isothermenweise zusammengefaßt und als Funktion des pH-Werts der Lösung aufgetragen. Auf allen untersuchten Isothermen ergeben sich ähnliche Verläufe, die ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit im pH-Wert-Bereich zwischen 3 und 4 aufweisen. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Wadano et al. /128/ und Skarbal und Leutner /109/. Obwohl in Einzelfällen die aus der Anpassung erhaltenen reaktionskinetischen Konstanten um mehr als 20 % von den Ausgleichskurven abweichen, sind die auftretenden Streuungen angesichts der Einfachheit der verwendeten experimentellen Methode und des zur Auswertung benutzten Modells als gering zu bezeichnen. In Abb. 31 sind für verschiedene pH-Werte die ermittelten reaktionskinetischen Konstanten als Funktion der Temperatur aufgetragen. In der gewählten Darstellung ($\ln k$ über $1/T$) ergeben sich in guter Näherung Geraden, die daraus ermittelte Aktivierungsenergie der Polyoxymethylenglykolbildung ist in erster Näherung vom pH-Wert unabhängig und beträgt ca. 75 kJ/mol.

Trotz dieser in sich schlüssigen Ergebnisse, die für die Richtigkeit des gewählten Vorgehens sprechen, ist es wegen verschiedener, nicht abgesicherter Annahmen bei der Modellierung notwendig, die Resultate der reaktionskinetischen Dichtemessungen mit einer unabhängigen Methode zu überprüfen. Hierfür ist die Kernresonanzspektroskopie, die eine direkte Bestimmung wahrer Konzentrationen in einer Lösung ermöglicht, ein geeignetes Verfahren.

Tab. 35: Aus Dichtemessungen ermittelte reaktionskinetische Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung.

T K	pH	k_h $10^{-3} \cdot 1/s$	T K	pH	k_h $10^{-3} \cdot 1/s$
275.2	1.78	1.39	292.8	4.26	2.46
	3.74	0.45		4.74	3.38
	5.06	1.15		4.94	4.96
	6.46	7.42		5.60	9.88
283.2	1.80	5.23		6.12	14.66
	3.64	1.54	303.2	6.20	33.32
	5.65	4.07		6.50	64.36
	6.39	19.15		1.87	23.79
292.8	1.44	28.98		2.47	10.80
	1.56	21.35	313.1	3.02	7.92
	2.09	7.12		4.15	8.77
	2.57	5.77		5.10	27.41
	3.21	5.08		1.93	63.75
	3.42	3.17		2.47	23.02
	3.56	2.67		3.01	18.73
	3.75	2.40		3.92	23.74
	3.85	2.09		5.02	58.13
	4.15	2.14		5.07	71.36

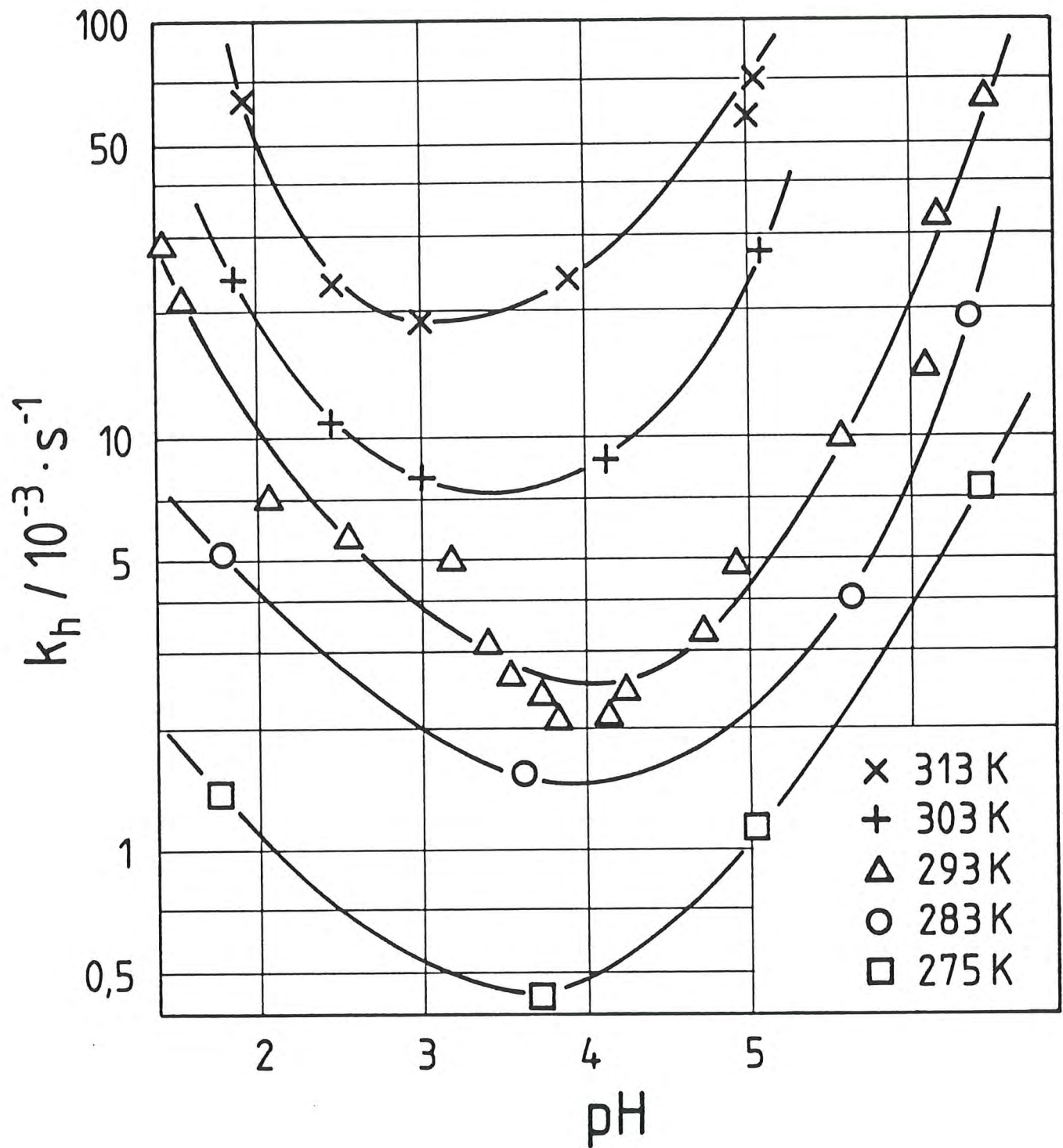


Abb.30: Reaktionskinetische Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung

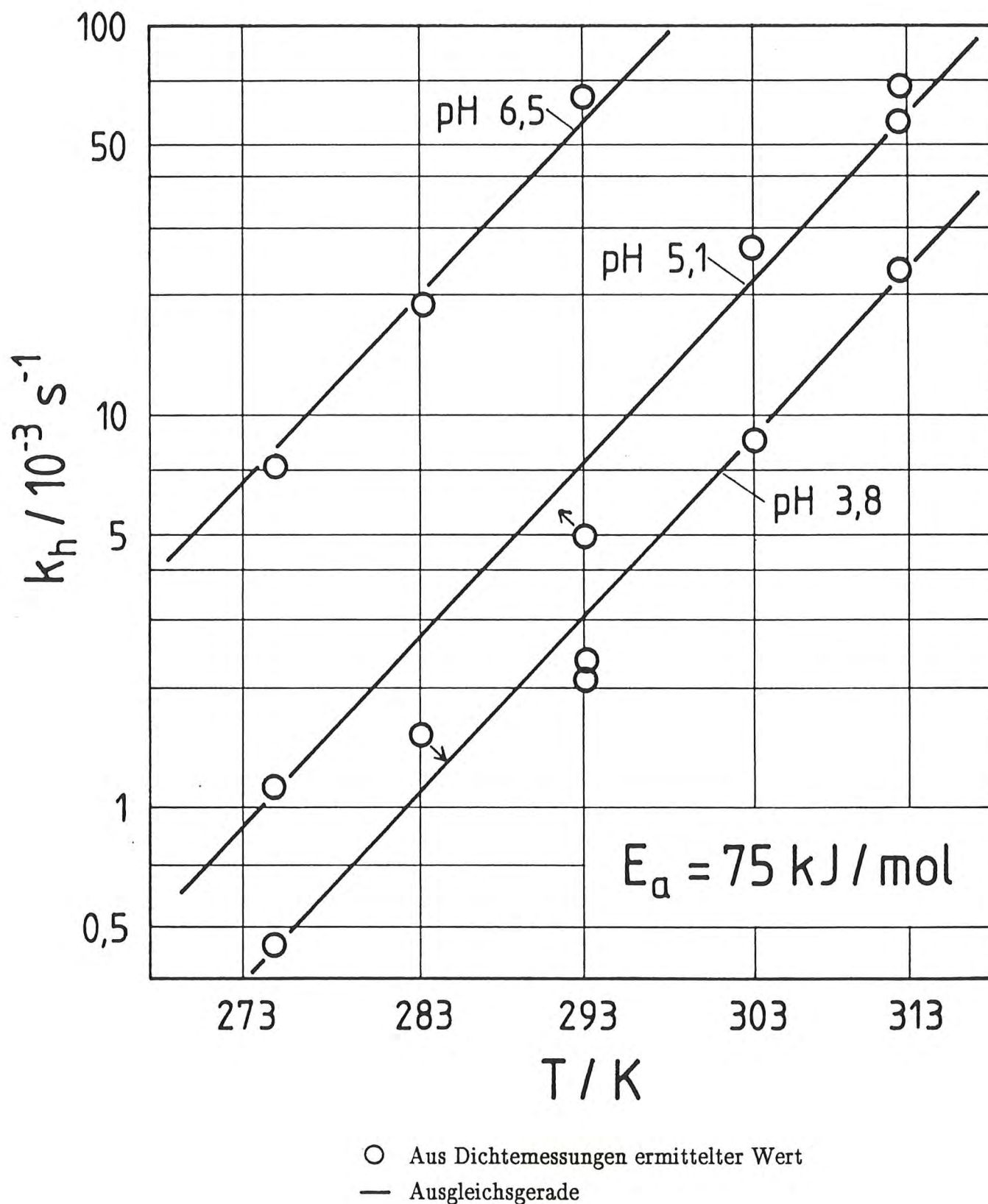


Abb.31: Temperaturabhängigkeit der reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylen-glykolbildung bei verschiedenen pH-Werten (nichtlineare Teilung der Temperaturachse, entsprechend einer Auftragung über $-1/T$)

5.4 Kernresonanzspektroskopische Bestimmung reaktionskinetischer Konstanten

5.4.1 Grundlagen

Im folgenden werden zunächst einige physikalische Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie¹ erläutert (siehe auch Pavia et al. /88/).

Alle Atomkerne mit ungerader Massen- oder Ladungszahl besitzen einen Drehimpuls (Kernspin) und damit wegen ihrer Ladung auch ein magnetisches Moment. Zu diesen Kernen zählen z. B. ${}^1_1\text{H}$, ${}^2_1\text{H}$ oder ${}^{13}_6\text{C}$. Der Kernspin bzw. das magnetische Moment sind gequantelte Größen, die durch die Spinquantenzahl gekennzeichnet werden. Ohne äußere magnetische Felder liegen alle Spinquantenzustände eines Korns auf einem Energieniveau, während sich in einem äußeren magnetischen Feld verschiedene Energieniveaus ergeben (Grundzustand und angeregte Zustände). Übergänge zwischen diesen Kernspinquantenzustände verschiedener Energie sind mit der Emission oder Absorption elektromagnetischer Wellen verbunden. Die Abstände der Energieniveaus und damit auch die Frequenz der elektromagnetischen Wellen sind proportional zur angelegten Feldstärke H_0 , d. h. es gilt:

$$\Delta E = \Gamma \cdot H_0 = h \cdot \nu \quad (63)$$

Der Proportionalitätsfaktor Γ ist dabei im wesentlichen nur von der Art des untersuchten Korns abhängig, jedoch ergeben sich auch für gleiche Kerne, wenn sie von verschiedenen Nachbarn umgeben sind, Unterschiede im Proportionalitätsfaktor in der Größenordnung von einigen ppm. Diese werden durch die unterschiedliche Abschirmung des äußeren Magnetfeldes durch die Elektronen der Nachbaratome hervorgerufen.

Ein NMR-Spektrometer (vgl. Abb. 32) besteht im wesentlichen aus einem starken, häufig supraleitenden Elektromagneten, sowie aus einem Sender und einem Empfänger elektromagnetischer Wellen im Megahertzbereich.

Für die Aufnahme eines Spektrums kann z. B. bei einer festen Feldstärke H_0 des Magneten die Frequenz ν des Senders variiert werden. Erfüllt die Senderfrequenz für eine bestimmte Kernsorte in der Probe die Bedingung der Gleichung 63, so koppeln das von Sender erzeugte und das vom Kernspin hervorgerufene elektromagnetische Feld (Kernspinresonanz). Dabei werden energiereichere Kernspinquantenzustände verstärkt besetzt. Der Rücksprung auf die Ausgangszustände erfolgt dann unter Emission elektromagnetischer Wellen der Resonanzfrequenz, die von dem Detektor erfaßt werden.

¹ Auch NMR (Nuclear-Magnetic-Resonance)-Spektroskopie genannt.

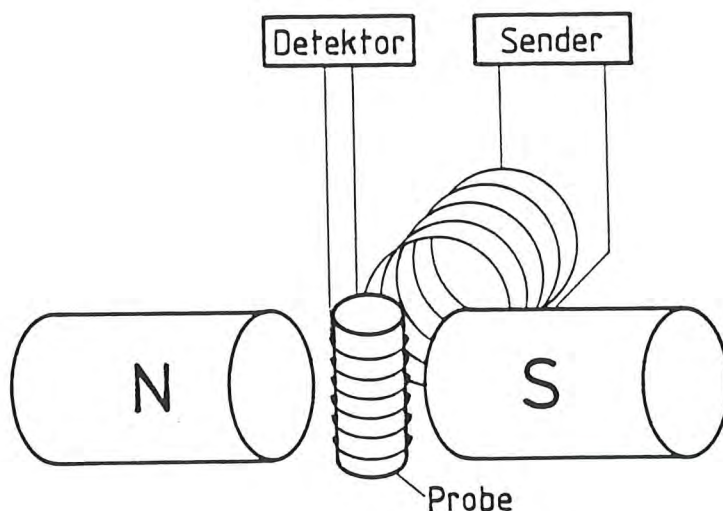


Abb.32: Prinzip NMR-Spektrometer (nach Pavia et al. /88/)

Abb. 33 zeigt ein typisches Protonenkernelnresonanzspektrum einer Formaldehyd/D₂O-Lösung. Auf der Ordinate ist der Betrag des vom Detektor gemessenen Signals aufgetragen, auf der Abszisse ein Maß für seine Frequenz, die sogenannte "chemische Verschiebung" δ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \quad \nu_0 \text{ Resonanzfrequenz der Protonen in } (\text{CH}_3)_4\text{Si.} \quad (64)$$

Die chemische Verschiebung δ ist im Gegensatz zur Resonanzfrequenz ν unabhängig von der Feldstärke des verwendeten NMR-Spektrometers (vgl. Gl. 63), jedoch ergeben sich bei höheren Feldstärken größere Beträge von $\nu - \nu_0$, was zu einem verbesserten Dispersionsvermögen führt.

Das Spektrum aus Abb. 33 zeigt im wesentlichen vier Peaks, die durch unterschiedlich gebundene Protonen in der Probe hervorgerufen werden. (Jedes Proton besitzt nur zwei Kernspinquanten-zustände und damit nur eine Resonanzfrequenz, die jedoch, wie oben erläutert, von seinem Bindungszustand abhängt). Die in Abb. 33 angegebene Zuordnung der einzelnen Peaks zu Protonen in formaldehydhaltigen Molekülen ist durch ausführliche Untersuchungen von Skell, Suhr /110/ und Gorrie et al. /42/ abgesichert.

Man erkennt neben den Resonanzen der Protonen im Methylenglykol und in den end- bzw. mittelständigen CH₂O-Gruppen der Polyoxymethylenglykole auch einen durch Protonen in OH-Gruppen hervorgerufenen Peak. Diese sind trotz der Verwendung von D₂O in Spuren vorhanden. Bei einer Untersuchung von wäßrigen Formaldehydlösungen mit dem für die Aufnahme des Spektrums aus Abb. 33 verwendeten 60 MHz-NMR-Spektrometer hätte, infolge des verhältnismäßig geringen Dispersionsvermögens des Geräts der von den Protonen in den OH-Gruppen verursachte Peak die drei anderen Peaks weitgehend überdeckt (Koberstein, Nonnenmacher /60/). Das Arbeiten mit D₂O ist, wie das mit einem 220 MHz-Gerät ermittelte Spektrum von Dankelman und Daemen /31/ zeigt, bei Untersuchungen mit NMR-Spektrometern mit höheren Resonanzfrequenzen nicht notwendig. Solche Untersuchungen sind jedoch bislang die Ausnahme (vgl. Tab. 36).

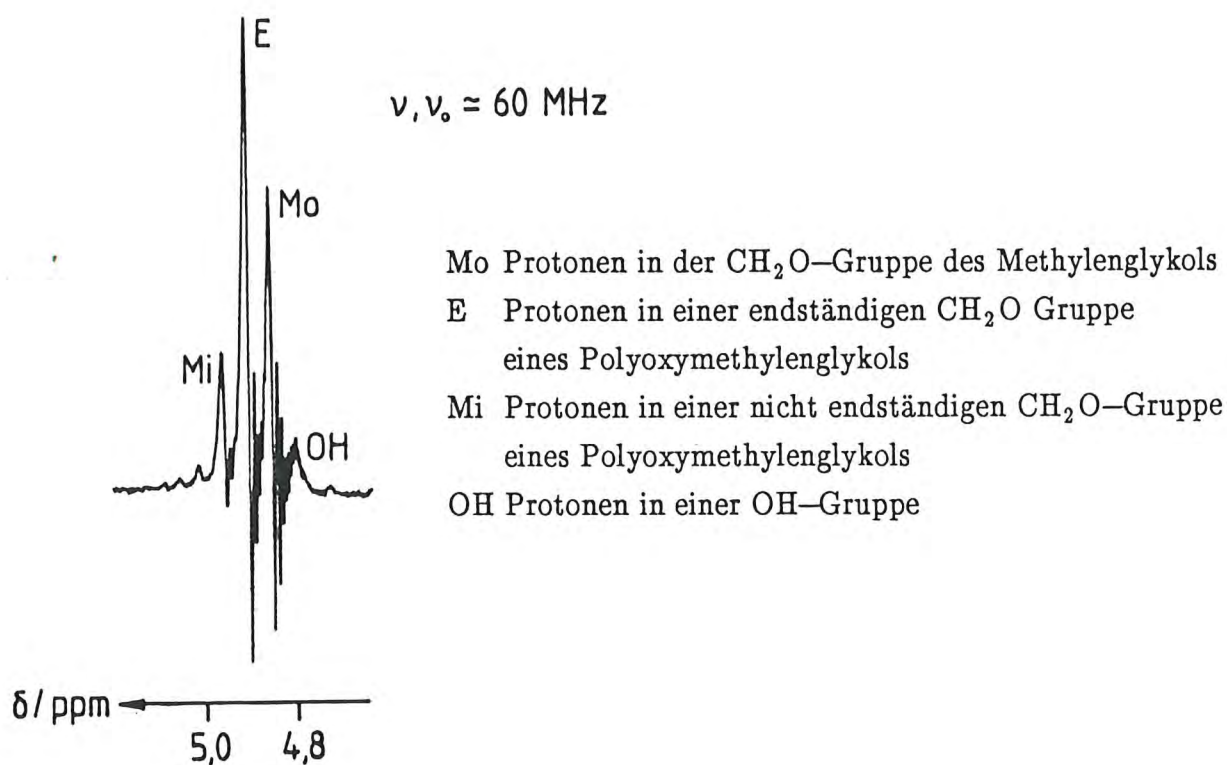


Abb.33: H-NMR-Spektrum einer Formaldehyd/ D_2O -Lösung und Zuordnung der Peaks zu Protonen in verschiedenen Gruppen (Müller, Nonnenmacher /77/)

Tab.36: Überblick über NMR-spektroskopische Untersuchungen wässriger Formaldehydlösungen im chemischen Gleichgewicht

Autoren	Jahr	Ref.	Methode	Gerät
Skell, Suhr	1961	/110/	H-NMR	60 MHz
Ihashi et al.	1965	/53/	H-NMR	60 MHz
Moedritzer, Van Wazer	1966	/76/	H-NMR	60 MHz
Hellin et al.	1967	/50/	H-NMR	60 MHz
Koberstein, Nonnenmacher	1971	/60/	H-NMR	60 MHz
Gorrie et al.	1973	/42/	H-NMR	60 MHz
Fiala, Navratil	1974	/37/	H-NMR	80 MHz
Slomin et al.	1975	/112/	^{13}C -NMR	22.6 MHz
Dankelman, Daemen	1976	/31/	H-NMR	220 MHz
Kogan	1979	/64/	H-NMR	100 MHz

Zur quantitativen Auswertung von H-NMR-Spektren geht man üblicherweise von der Annahme aus, daß die Fläche p unter einem Peak der Anzahl der Protonen des jeweiligen Typs in der Probe proportional ist. Damit ergibt sich für die drei Peaks im H-NMR-Spektrum einer Formaldehyd/Wasser bzw. einer Formaldehyd/D₂O-Lösung (vgl. Abb. 33):

$$p_{Mo} \sim n_{MG} \quad (65)$$

$$p_E \sim 2(n_{MG2} + n_{MG3} + \dots + n_{MGi} + \dots) \quad (66)$$

$$p_{Mi} \sim n_{MG3} + 2 n_{MG4} + \dots + i n_{MGi+2} + \dots \quad (67)$$

Nach einer Umrechnung auf Peakflächenanteile ζ_i

$$\zeta_{Mo} = \frac{p_{Mo}}{p_{Mo} + p_{Mi} + p_E} \quad (68)$$

$$\zeta_E = \frac{p_E}{p_{Mo} + p_{Mi} + p_E} \quad (69)$$

$$\zeta_{Mi} = \frac{p_{Mi}}{p_{Mo} + p_{Mi} + p_E} \quad (70)$$

folgt hieraus:

$$\zeta_{Mo} = \frac{x_{MG}}{s} \quad (71)$$

$$\zeta_E = \frac{2}{s} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} x_{MGi} \quad (72)$$

$$\zeta_{Mi} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=3}^{\infty} (i-2) x_{MGi}. \quad (73)$$

Hierin ist
$$s = x_{MG} + \sum_{i=2}^{\infty} i x_{MGi}. \quad (74)$$

Die Gleichungen 71 bis 74 stellen einen Zusammenhang zwischen meßbaren Größen (Peakflächenanteilen) und den wahren Konzentrationen in wäßrigen Formaldehydlösungen dar. Hieraus können u. a. die Gleichgewichtskonstanten und die reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung bestimmt werden. Direkt meßbar ist mittels der NMR-Spektroskopie auch das mittlere Molekulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle in wäßrigen Formaldehydlösungen

$$M_{POMG} = \frac{48 \zeta_{Mo} + 30 \zeta_{Mi} + 39 \zeta_E}{\zeta_{Mo} + \frac{\zeta_E}{2}} \quad (75)$$

bzw. in Formaldehyd/D₂O-Lösungen

$$M_{POMG} = \frac{50 \zeta_{Mo} + 30 \zeta_{Mi} + 40 \zeta_E}{\zeta_{Mo} + \frac{\zeta_E}{2}} \quad (76)$$

5.4.2 Experimentelle Untersuchungen

Die Tab. 36 gibt einen Überblick über die bisher veröffentlichten NMR-spektroskopischen Untersuchungen von Formaldehyd/Wasser bzw. Formaldehyd/D₂O-Lösungen. Diese betreffen ausschließlich die Zusammensetzung dieser Lösungen im chemischen Gleichgewicht, obwohl die Meßzeiten, die zur Aufnahme eines NMR-Spektrums benötigt werden (einige Sekunden), auch die Verfolgung der Reaktionskinetik erlauben. Solche NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionskinetik in Formaldehyd/D₂O-Lösungen wurden vor längerer Zeit von Müller, Nonnenmacher /77/ bei der DEGUSSA AG in Hanau durchgeführt. Die Originalunterlagen dieser Messungen wurden für die hier interessierenden reaktionskinetischen Arbeiten ausgewertet (H-NMR-Spektren aus 21 Versuchen, bei denen Formaldehyd/D₂O-Lösungen mit D₂O bei Temperaturen zwischen 310 K und 323 K und pH-Werten zwischen 2.3 und 6.5 verdünnt wurden)¹.

Die Abb. 34 zeigt anhand eines typischen Beispiels die zeitliche Veränderung dieser mit einem NMR-Spektrometer vom Typ A60 A der Fa. Varian (Resonanzfrequenz 60 MHz) aufgenommenen H-NMR-Spektren. Man erkennt, daß nach der Verdünnung die Konzentration von Methylenglykol ansteigt, während die Konzentration der Polyoxymethylenglykole sinkt. (Das Signal der Protonen im Methylenglykol wird stärker, die Signale der Protonen in den mittelständigen und den endständigen CH₂O-Gruppen der Polyoxymethylenglykole werden schwächer). Bei dem in Abb. 34 dargestellten Versuch wurde aufgrund der starken Verdünnung die Konzentration der Polyoxymethylenglykole mit mehr als zwei CH₂O-Segmenten so niedrig, daß das Signal der Protonen in den mittelständigen CH₂O-Gruppen nach einiger Zeit nicht mehr aufgelöst werden konnte.

Die Abb. 34 zeigt ferner, daß die hier interessierenden Peaks in 60 MHz-Spektren sehr schmal sind. Dies erschwert die zuverlässige Bestimmung der Flächen unter den Peaks. Daher wurden bei der Auswertung näherungsweise die Peakflächenverhältnisse durch Peakhöhenverhältnisse ersetzt. Eine eigene kernresonanzspektroskopische Messung an einer Formaldehyd/D₂O-Lösung, bei der die Auswertung über die Peakflächen erfolgen konnte (vgl. Kap. 5.4.3) zeigt, daß die zwischen beiden Auswertemethoden auftretenden Abweichungen bis zu 20 % betragen können.

¹ Für die Überlassung dieser Unterlagen sei der Fa. DEGUSSA AG, insbesondere den Herren Drs. Koberstein, Nonnenmacher und Plöcker gedankt.

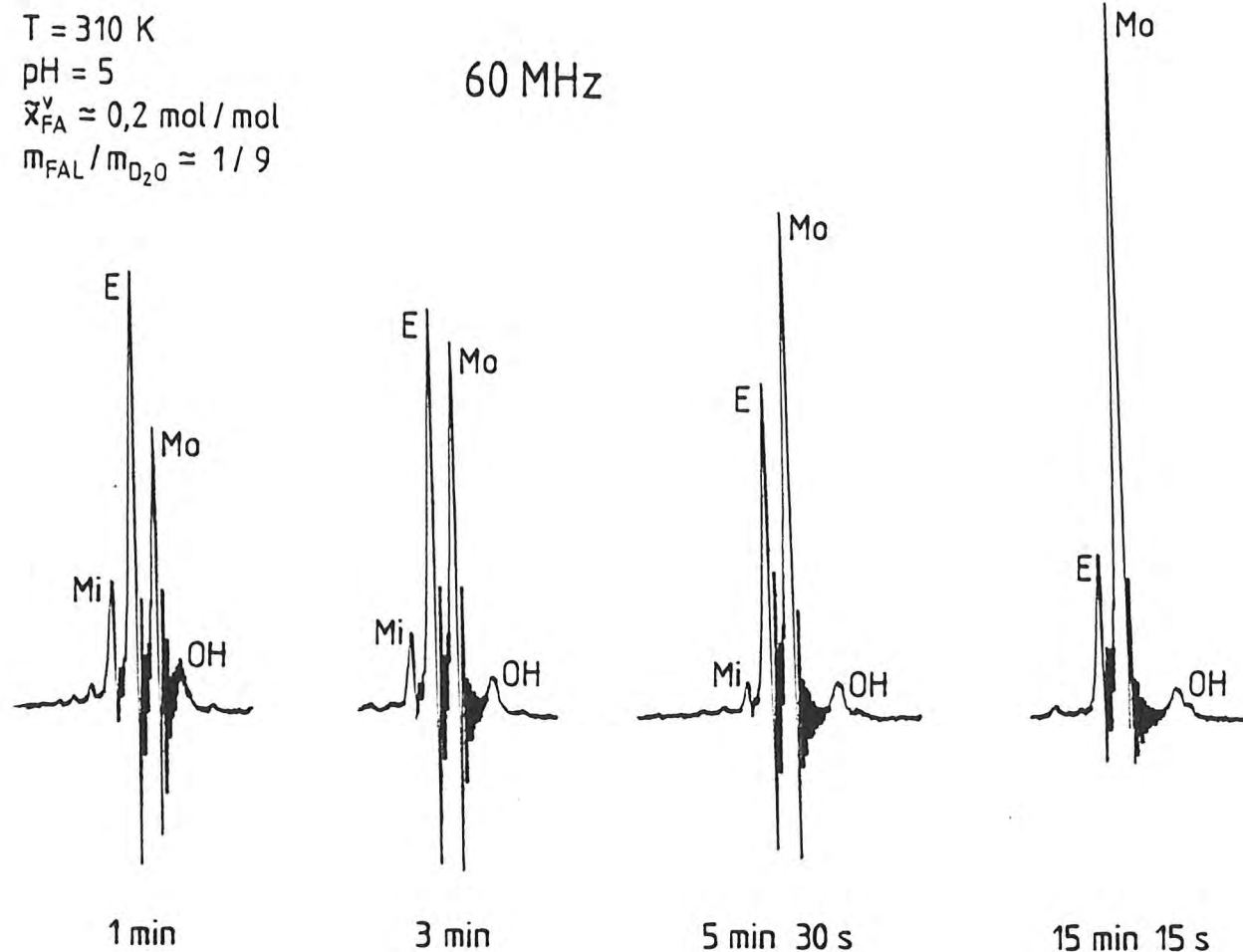


Abb.34: ^1H -NMR-Spektren, die nach der Verdünnung einer Formaldehyd/ D_2O -Lösung mit D_2O aufgenommen wurden.

5.4.3 Reaktionskinetische Konstanten und Diskussion

Zur Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung aus NMR-Spektren werden auch Angaben, die den durchgeführten Versuch charakterisieren, benötigt. Für die hier ausgewerteten Versuche, bei denen die Gleichgewichtsstörung durch die Verdünnung einer Formaldehyd/ D_2O -Lösung erfolgte, wären dies z. B. die pauschale Formaldehydkonzentration in der unverdünnten Lösung und das Verhältnis der Masse der unverdünnten Lösung zu der Masse des zugemischten D_2O . Diese Angaben fehlten jedoch. Daher wurden die pauschalen Formaldehydkonzentrationen in den unverdünnten Lösungen aus den zugehörigen NMR-Spektren zurückgerechnet. Dazu wurde mit Hilfe der von Koberstein und Nonnenmacher /60/ angegebenen Pseudogleichgewichtskonstanten der Polyoxymethylenglykolbildung ($K_x = 3.77$) der Zusammenhang zwischen dem mittleren Molekulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle und dem pauschalen Formaldehydgehalt ermittelt (vgl. Abb. 35) und damit aus den NMR-spektroskopisch bestimmten mittleren Molekulargewichten die pauschale Formaldehydkonzentration in den unverdünnten Lösungen errechnet. Es ergaben sich so Werte zwischen 0.2 und 0.26 mol/mol.

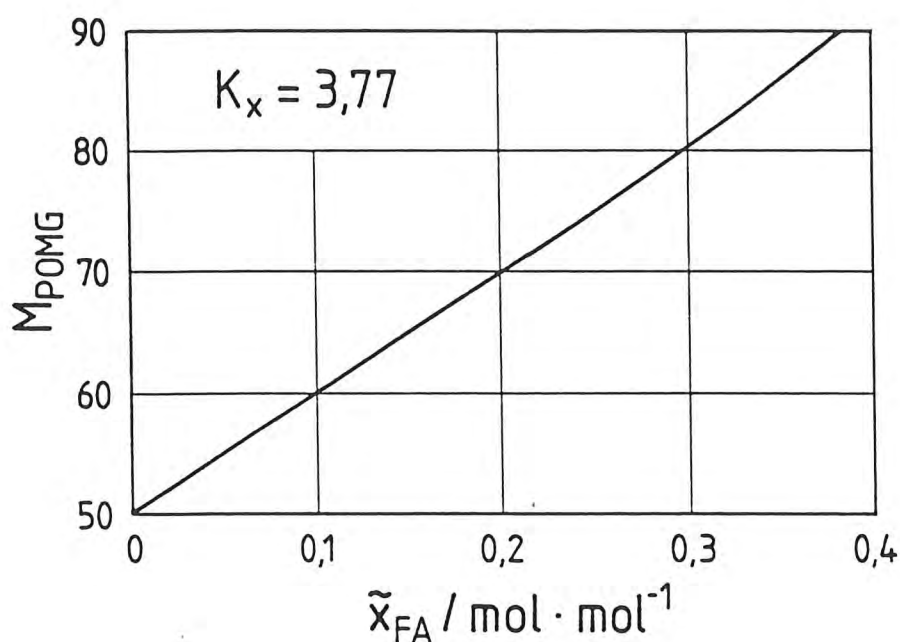


Abb.35: Mittleres Molekulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle in Formaldehyd/ D_2O -Lösungen

Über das Verhältnis der Menge der unverdünnten Formaldehydlösung zur Menge des zur Verdünnung eingesetzten D_2O war nur die dimensionslose Angabe 1:9 bekannt. Für die Ermittlung der reaktionskinetischen Konstanten wurde dieses Verhältnis als Massenverhältnis interpretiert. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der Auswertung von Versuchen, bei denen die Formaldehydkonzentration sowohl in der unverdünnten als auch in der verdünnten Lösung aus Spektren bestimmt werden konnte.

Auf der Grundlage der genannten Abschätzungen wurden die reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung aus einer Anpassung berechneter zeitlicher Verläufe des mittleren Molekulargewichts der formaldehydhaltigen Moleküle an die jeweiligen Meßwerte bestimmt. Dabei wurde der reaktionskinetische Ansatz aus Kap. 5.2 verwendet. Meßwerte für $t < 5$ Minuten blieben wegen der kurz nach dem Einsetzen der Proben in das NMR-Spektrometer auftretenden Ausgleichsvorgänge unberücksichtigt.

Abb.36 zeigt anhand von zwei typischen Beispielen die durch die Anpassung der reaktionskinetischen Konstanten erzielte Wiedergabe der Meßwerte. Die relativen Abweichungen zwischen den korrelierten und den aus den NMR-Spektren ermittelten Molmassen liegen in der Regel bei $\pm 1\%$. Die bei den Anpassungen ermittelten reaktionskinetischen Konstanten sind in Tab. 37 und in Abb. 37 zusammengestellt.

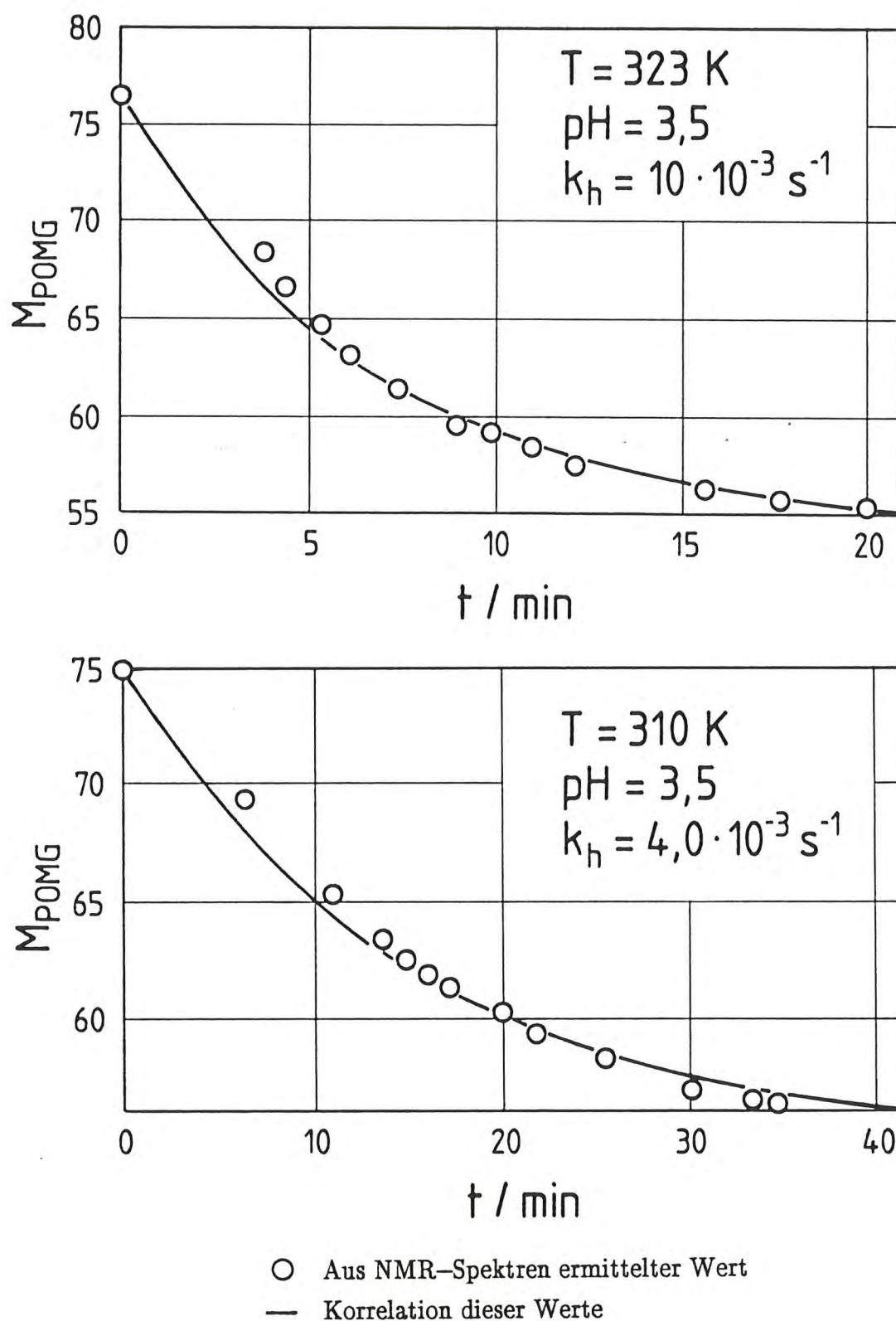


Abb.36: Vergleich gemessener und berechneter zeitlicher Verläufe des mittleren Molekulargewichts in Formaldehyd/D₂O-Lösungen nach der Verdünnung mit D₂O. ($\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{v}} \sim 0.25 \text{ mol/mol}$; $m_{\text{FAL}}/m_{\text{D}_2\text{O}} \sim 1/9$)

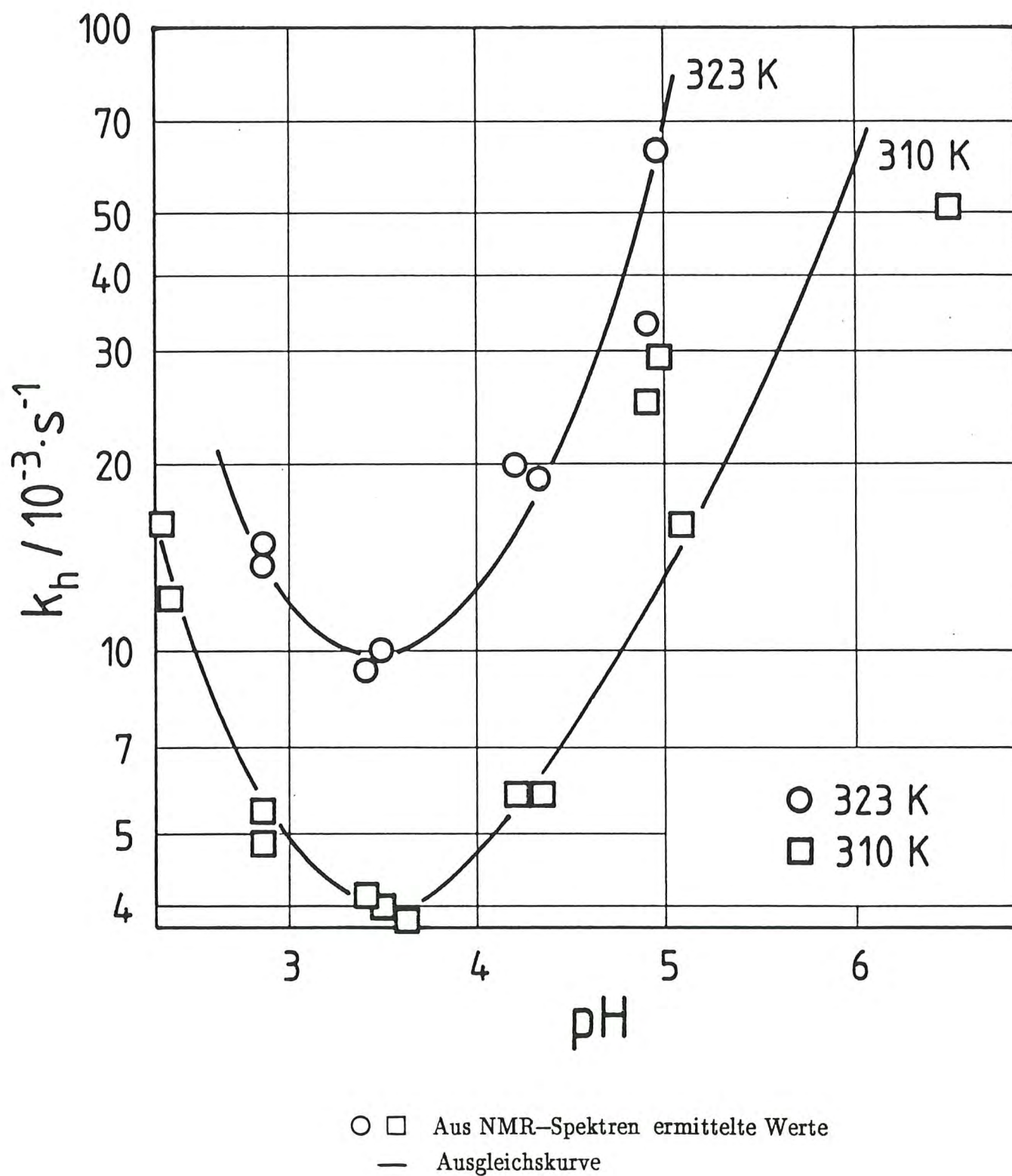


Abb.37: Reaktionskinetische Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung

Die aus den NMR-Messungen bestimmten reaktionskinetischen Konstanten zeigen bei beiden untersuchten Temperaturen die schon bei den Dichtemessungen beobachtete typische Abhängigkeit vom pH-Wert mit einem Minimum bei pH 3.5. Die Streuung der Meßwerte um die Ausgleichskurve ist bei den NMR-Messungen größer als bei den Dichtemessungen. Die aus den NMR-Messungen ermittelten Aktivierungsenergien liegen zwischen 40 kJ/mol und 80 kJ/mol und stimmen damit im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aus den Dichtemessungen ermittelten Wert von etwa 75 kJ/mol überein. Allerdings ergeben sich für die Zahlenwerte der reaktionskinetischen Konstanten systematische Abweichungen zwischen den Ergebnissen der NMR- und der Dichtemessungen.

Zum Beispiel zeigt ein Vergleich der Ergebnisse bei 310 K, daß die aus den Dichtemessungen ermittelten reaktionskinetischen Konstanten etwa das 2 – 3fache des aus den NMR-Messungen ermittelten Werts betragen. Diese Abweichungen sind vermutlich größer als die Unsicherheiten aufgrund der verschiedenen bei der Auswertung der NMR-Messungen getroffenen Annahmen.

Um Hinweise zur Klärung dieser Unterschiede zu erhalten, wurde eine detailliertere Betrachtung der bei der DEGUSSA AG aufgenommenen NMR-Spektren, sowie eine eigene NMR-Messung bei 293 K mit einem 400 MHz-Gerät vom Typ A400 der Fa. Bruker durchgeführt^{1, 2}. Dabei ergaben sich Widersprüche zwischen dem hier verwendeten Ansatz zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts in wässrigen Formaldehydlösungen ($K_x = 3.77$ für alle Einzelreaktionen der Polyoxymethylenglykolbildung) und den Meßwerten.

Die bei dem eigenen Versuch gemessenen Peakflächenanteile und das mittlere Molekulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle werden in Tab. 38 mit Rechenwerten verglichen, die sich aus dem bisher verwendeten Modell und der analytisch bestimmten pauschalen Formaldehydkonzentration ergeben. Das mittlere Molarkulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle wird durch das Modell sehr gut beschrieben, während die Fehler bei der Berechnung der Peakflächenanteile mit 10 – 20 % weit größer als die Meßunsicherheiten sind, die stets unter 5 % liegen.

Auch allein aus den uns zur Verfügung gestellten NMR-Spektren von Formaldehydlösungen unbekannter pauschaler Zusammensetzung ergeben sich Widersprüche zu dem bisher verwendeten einfachen Modell. Beispielsweise erhält man unter der hier verwendeten Annahme von $K_x = 3.77$ für alle Reaktionen der Polyoxymethylenglykolbildung für die relative Peakhöhe ζ_E einen Maximalwert von 0.5 (bei einer pauschalen Formaldehydkonzentration von 0.3 mol/mol). Die aus den Spektren der Lösungen vor der Verdünnung ermittelten Werte für ζ_E liegen jedoch ausnahmslos über 0.5, d. h. sie sind überhaupt nicht modellierbar.

¹ Diese Messung wurde von Herrn Prof. Dr. Kreiter am Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern vorgenommen, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

² Spektrum s. Anhang 7.4.

Tab.37: Ergebnisse der Bestimmung der reaktionkinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung aus NMR-Messungen

T K	pH	k_h $10^{-3} \cdot 1/s$	T K	pH	k_h $10^{-3} \cdot 1/s$
310.1	2.33	16.2	323.0	2.87	13.9
	2.38	12.3		2.87	15.0
	2.87	5.6		3.41	9.4
	2.87	5.0		3.50	10.0
	3.41	4.2		4.20	20.1
	3.50	4.0		4.33	19.0
	3.62	3.8		4.90	33.8
	4.20	6.0		4.96	63.6
	4.33	6.0			
	4.90	25.0			
	4.96	29.0			
	5.08	16.1			
	6.49	51.6			

Tab.38: Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Größen, die das chemische Gleichgewicht in Formaldehyd/D₂O-Lösungen charakterisieren.

Größe	eigene NMR-Messung	aus $\bar{x}_{FA}$ über K_x berechneter Wert	$100 \cdot D$
M_{POMG}	68.0	66.9	- 2
ζ_{Mo}	0.36	0.41	+ 14
ζ_E	0.53	0.46	- 13
ζ_{Mi}	0.11	0.13	+ 18

M_{POMG} Mittleres Molekulargewicht der formaldehyd-
haltigen Moleküle

ζ_i Peakflächenanteile

$\bar{x}_{FA} = 0.167 \text{ mol/mol}$; $K_x = 3.77$

Tab.39: Aus NMR-Messungen ermittelte Pseudogleichgewichts-
konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung

	eigene Messung	Messungen der DEGUSSA AG
Bildung MG_2	6.1	4.6
Bildung MG_n $n > 2$	3.5	3.7

Diese Befunde zeigen, daß das hier bisher zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts in Formaldehyd/Wasser— bzw. Formaldehyd/D₂O—Lösungen verwendete Modell für die quantitative Auswertung von NMR—Messungen nicht ausreicht. Eine einfache Modifikation des Modells ist die unterschiedliche Behandlung der Bildung von Polyoxymethylenglykolen verschiedener Längen, die auch schon in der Literatur vorgeschlagen wurde (vgl. z. B. Skell, Suhr /110/ oder Ihashi et al. /53/). Eine dahingehende Auswertung der uns vorliegenden Spektren ergab, daß eine Differenzierung zwischen der Bildung des Polyoxymethylenglykols mit zwei CH₂O—Segmenten und den restlichen Reaktionen der Polyoxymethylenglykolbildung ausreichend ist.

Für die beiden zugehörigen Pseudogleichgewichtskonstanten konnten Werte gefunden werden, die entweder die eigene NMR—Messung oder die uns zur Verfügung gestellten Messungen im Rahmen der jeweiligen Meßgenauigkeit beschreiben, und zwar sowohl was das mittlere Molekulargewicht der formaldehydhaltigen Moleküle als auch was alle drei relativen Peakhöhen bzw. Peakflächen angeht (Zahlenwerte vgl. Tab. 39).

Eine konsistente Beschreibung des hier durchgeführten Einzelversuchs und der in der DEGUSSA AG durchgeführten Meßreihen gelang jedoch nicht. Der Grund hierfür ist im wesentlichen die Verwendung unterschiedlicher Auswertemethoden (Peakflächen bzw. Peakhöhen), deren Ergebnisse sich, wie eine Auswertung der eigenen Messung nach beiden Verfahren ergab, um bis zu 20 % unterscheiden. Die für eine besser abgesicherte Überarbeitung des Gleichgewichtsmodells notwendigen umfangreicheren NMR—Messungen mit einem leistungsfähigen Gerät, wie dem für die eigene Messung verwendeten, konnten jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden.

Ohne die Überarbeitung der Modellierung des chemischen Gleichgewichts ist jedoch auch die Weiterentwicklung des hier vorgeschlagenen einfachen reaktionskinetischen Modells für die Polyoxymethylenglykolbildung nicht sinnvoll. Diese wiederum dürfte die Voraussetzung für eine konsistente Beschreibung der Dichte— und NMR—Messungen sein. Ferner scheint eine Ergänzung der vorliegenden, nicht vollständig dokumentierten und mit einem mittlerweile veralteten Gerät durchgeführten reaktionskinetischen NMR—Messungen angebracht zu sein.

Die hier angegebenen, aus den Dichte— bzw. den NMR—Messungen ermittelten reaktionskinetischen Konstanten der Polyoxymethylenglykolbildung können bis zum Abschluß dieser Arbeiten dazu dienen, reaktionskinetische Effekte im System Formaldehyd/Wasser abzuschätzen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden in Weiterführung einer früheren Arbeit von Maurer /73/ Stoffeigenschaften formaldehydhaltiger Systeme untersucht, die für die Auslegung thermischer Trennverfahren von Bedeutung sind. In diesen Systemen tritt eine Vielzahl chemischer Reaktionen auf, die die Beschreibung der Phasengleichgewichte und der kalorischen Zustandsgrößen beträchtlich erschweren. Um eine vorhandene Modellierung überprüfen und erweitern zu können, wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen durchgeführt.

Auf dem Gebiet der Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte wurden mit einer Drehwendelapparatur und einer Umlaufapparatur etwa 140 Messungen an formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen vorgenommen. Auf der Grundlage dieser Messungen konnte das Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodell von Maurer so erweitert werden, daß in dem technisch wichtigen Zustandsbereich (Temperaturen zwischen etwa 323 K und 373 K, Drücke bis zu etwa 400 kPa) die Beschreibung aller fluiden Systeme, die sich aus Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan zusammensetzen, möglich ist. Dabei zeigte sich, daß bei den hier betrachteten komplexen Mischungen die Kenntnis binärer Randsysteme allein nicht immer ausreicht, um Gleichgewichte in Ternär- oder Quaternärsystemen vorauszusagen. Der Hauptgrund hierfür ist, daß wichtige Reaktionsprodukte des Formaldehyds nicht isolierbar sind und deswegen die zugehörigen Binärsysteme nicht experimentell untersucht werden können.

Ferner wurde das Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodell auf den umweltschutztechnisch wichtigen Umgebungstemperaturbereich erweitert. Dazu wurden mit einer nach der Mitführungsmethode arbeitenden Versuchsanlage etwa 40 Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmessungen an formaldehyd-, wasser- und methanolhaltigen Systemen bei Temperaturen zwischen 293 K und 313 K vorgenommen. Durch die Verwendung der Mitführungsmethode konnten Fehler aufgrund reaktionskinetischer Effekte vermieden werden, die eine wesentliche Ursache für Widersprüche zwischen verschiedenen in der Literatur angegebenen Meßwerten für Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichte formaldehydhaltiger Systeme im Umgebungstemperaturbereich sind.

Aufbauend auf dem Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodell wurde ein Enthalpiemodell für flüssige und gasförmige formaldehydhaltige Mischungen entwickelt. Zur genaueren Festlegung zunächst nur abgeschätzter Parameter wurden mit einem Wärmeflußkalorimeter etwa 300 Messungen von Mischungsenthalpien in formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen im Temperaturbereich zwischen 298 K und 363 K durchgeführt. Die dabei ermittelten Enthalpieänderungen liegen trotz der auftretenden chemischen Reaktionen in der Regel unter 100 J/mol und sind damit für die meisten technischen Anwendungen von untergeordneter Bedeutung.

Es wurde versucht, diese Meßwerte mit einer an die Modellierung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsmodells angelehnten Gruppenbeitragsmethode so zu beschreiben, daß eine Voraussage von Mischungsenthalpien in Mehrkomponentensystemen möglich ist. Dies gelang nicht, da sich die untersuchten Gruppenbeitragsmethoden für diesen Zweck als ungeeignet erwiesen und die Erstellung einer eigenen Gruppenbeitragsmethode für die zahlreichen zu berücksichtigenden Gruppen aus Zeitgründen nicht möglich war. Hingegen zeigen neuere experimentelle Untersuchungen von Liu /72/, daß die technisch wichtigen Enthalpieänderungen beim Verdampfen bzw. Kondensieren formaldehydhaltiger Mischungen durch das Modell gut vorausgesagt werden.

Die Untersuchungen von Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichten und Enthalpieänderungen wurden durch Arbeiten zur Reaktionskinetik ergänzt. Da in technischen Apparaten – vor allem im Umgebungstemperaturbereich – die Verweilzeit in der Regel nicht zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts ausreicht, sind solche Untersuchungen für die Auslegung von Trennapparaten wichtig. Es wurden bei Temperaturen zwischen 273 K und 313 K etwa 40 Messungen des zeitlichen Dichteverlaufs nach der Verdünnung wäßriger Formaldehydlösungen durchgeführt. Aus diesen Messungen konnten die bisher weitgehend unbekannten reaktionskinetischen Konstanten der wichtigsten Reaktionen im System Formaldehyd/Wasser (Bildung der Polyoxymethylen–glykole) bestimmt werden. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit älteren, bislang unveröffentlichten kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen der physikalisch–chemischen Forschungsabteilung der DEGUSSA AG verglichen. Die nach den beiden Verfahren ermittelten reaktionskinetischen Konstanten unterscheiden sich um etwa einen Faktor 2. Die Differenzen beruhen wahrscheinlich auf Mängeln einer auch in der Literatur häufig verwendeten, stark vereinfachten Modellierung des chemischen Gleichgewichts in wäßrigen Formaldehydlösungen, die dem reaktionskinetischen Ansatz zugrundeliegt. Verbesserungen dieser Modellierung setzen genauere kernresonanzspektroskopische Untersuchungen voraus.

Die hier vorgestellten Arbeiten sind Beispiele für die Korrelation von Stoffdaten komplexer Systeme mit physikalisch–chemisch begründeten Modellen. Die Modellierung des Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichts in formaldehydhaltigen Systemen zeigt, daß auch für komplexe Systeme extrapolierbare Beschreibungen der Stoffdaten möglich sind, wenn die wesentlichen physikalischen und chemischen Effekte berücksichtigt werden und die unvermeidlichen anpaßbaren Parameter aus verschiedenartigen Messungen bestimmt werden können. Für viele Anwendungsfälle, bei denen Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsdaten benötigt werden, dürften die Extrapolationen mit dem hier verwendeten Modell ausreichend genau sein, jedoch sollten sie bei kritischen Trennaufgaben experimentell überprüft werden.

Hingegen konnte für die in der Flüssigphase formaldehydhaltiger Systeme auftretenden kleinen kalorischen Effekte keine zufriedenstellende Modellierung entwickelt werden. Diese Effekte sind jedoch für die Anwendung nur von untergeordneter Bedeutung. Die wichtigeren, durch die chemischen Reaktionen verursachten kalorischen Effekte beim Verdampfen bzw. Kondensieren formaldehydhaltiger Mischungen werden allein auf der Basis von Reinstoffdaten und chemischen Gleichgewichtskonstanten durch das hier entwickelte Modell gut vorausgesagt. In weiterführenden Arbeiten ist deshalb vor allem die Kinetik der chemischen Reaktionen in formaldehydhaltigen Systemen genauer zu untersuchen und die Voraussagefähigkeit des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodells bei kritischen Trennaufgaben für weitere, technisch wichtige Mehrkomponentengemische zu überprüfen.

Anhang

A 1 Ergänzung der Grundlagen

A 1.1 Kopplung von wahren und pauschalen Molanteilen über Mengenbilanzen

Betrachtet: System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan

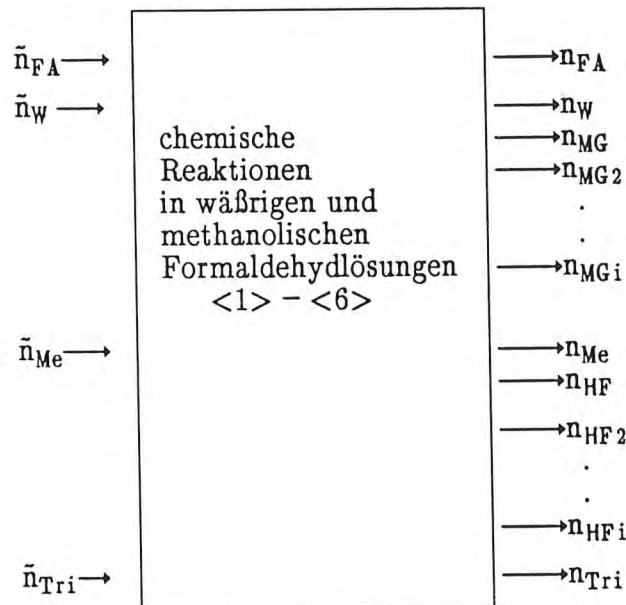


Abb.*1: Reaktor in dem die in wäßrigen und methanolischen Formaldehydlösungen auftretenden Reaktionen <1> - <6> ablaufen (zur Veranschaulichung der Kopplung von pauschalen und wahren Molzahlen über Mengenbilanzen)

Mengenbilanzen:

$$\tilde{n}_{FA} = n_{FA} + n_{MG} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot n_{MGi} + n_{HF} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot n_{HFi} \quad (*1)$$

$$\tilde{n}_W = n_W + n_{MG} + \sum_{i=2}^{\infty} n_{MGi} \quad (*2)$$

$$\tilde{n}_{Me} = n_{Me} + n_{HF} + \sum_{i=2}^{\infty} n_{HFi} \quad (*3)$$

$$\tilde{n}_{Tri} = n_{Tri} \quad (*4)$$

Pauschale Gesamtanzahl $\tilde{n}_{\text{ges}}$:

$$\tilde{n}_{\text{ges}} = \tilde{n}_{\text{FA}} + \tilde{n}_{\text{W}} + \tilde{n}_{\text{Me}} + \tilde{n}_{\text{Tri}} \quad (*5)$$

Wahre Gesamtanzahl n_{ges} :

$$n_{\text{ges}} = n_{\text{FA}} + n_{\text{W}} + n_{\text{MG}} + \sum_{i=2}^{\infty} n_{\text{MG}i} + n_{\text{Me}} + n_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} n_{\text{HF}i} + n_{\text{Tri}} \quad (*6)$$

Zusammenhang $\tilde{n}_{\text{ges}}, n_{\text{ges}}$:

$$\tilde{n}_{\text{ges}} = n_{\text{ges}} + n_{\text{MG}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot n_{\text{MG}i} + n_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot n_{\text{HF}i} \quad (*7)$$

Wahre Molenbrüche x_i :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{ges}}} \quad (*8)$$

Pauschale Molenbrüche $\tilde{x}_i$:

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_{\text{ges}}} \quad (*9)$$

Zusammenhang $\tilde{x}_i, x_i$:

$$\tilde{x}_{\text{FA}} = \frac{1}{s} (x_{\text{FA}} + x_{\text{MG}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot x_{\text{MG}i} + x_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot x_{\text{HF}i}) \quad (*10)$$

$$\tilde{x}_{\text{W}} = \frac{1}{s} (x_{\text{W}} + x_{\text{MG}} + \sum_{i=2}^{\infty} x_{\text{MG}i}) \quad (*11)$$

$$\tilde{x}_{\text{Me}} = \frac{1}{s} (x_{\text{Me}} + x_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} x_{\text{HF}i}) \quad (*12)$$

$$\tilde{x}_{\text{Tri}} = \frac{1}{s} x_{\text{Tri}} \quad (*13)$$

$$s = 1 + x_{\text{MG}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot x_{\text{MG}i} + x_{\text{HF}} + \sum_{i=2}^{\infty} i \cdot x_{\text{HF}i} \quad (*14)$$

A 1.2 Algorithmen zur Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsberechnung

A 1.2.1 Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen und der Temperatur

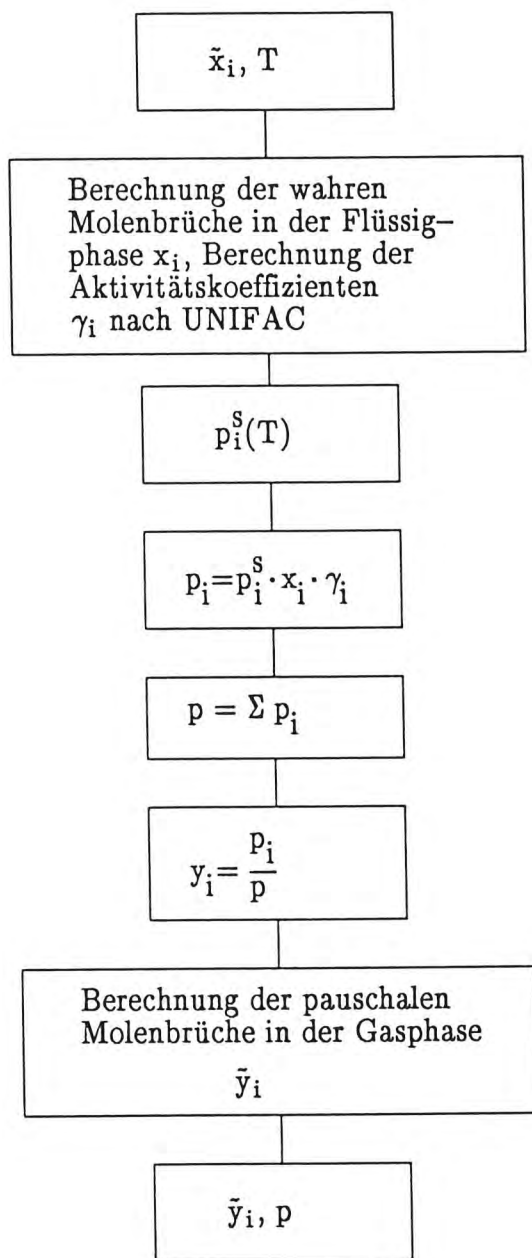


Abb.*2: Algorithmus zur Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsberechnung bei
Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen und der Temperatur

Außer dem im folgendem näher erläuterten Block, in dem die wahren Molenbrüche in der Flüssigphase ermittelt werden, besteht der Algorithmus aus einer einfachen sukzessiven Auswertung expliziter Gleichungen. Die Berechnungen der pauschalen Molenbrüche in der Gasphase aus den wahren Molenbrüchen erfolgt über die Mengenbilanzen (Gln. *10 – *14). Die wahren Molenbrüche in der Flüssigphase werden, wie Abb.*3 zeigt, iterativ aus den chemischen Gleichgewichtsbedingungen und den Mengenbilanzen berechnet.

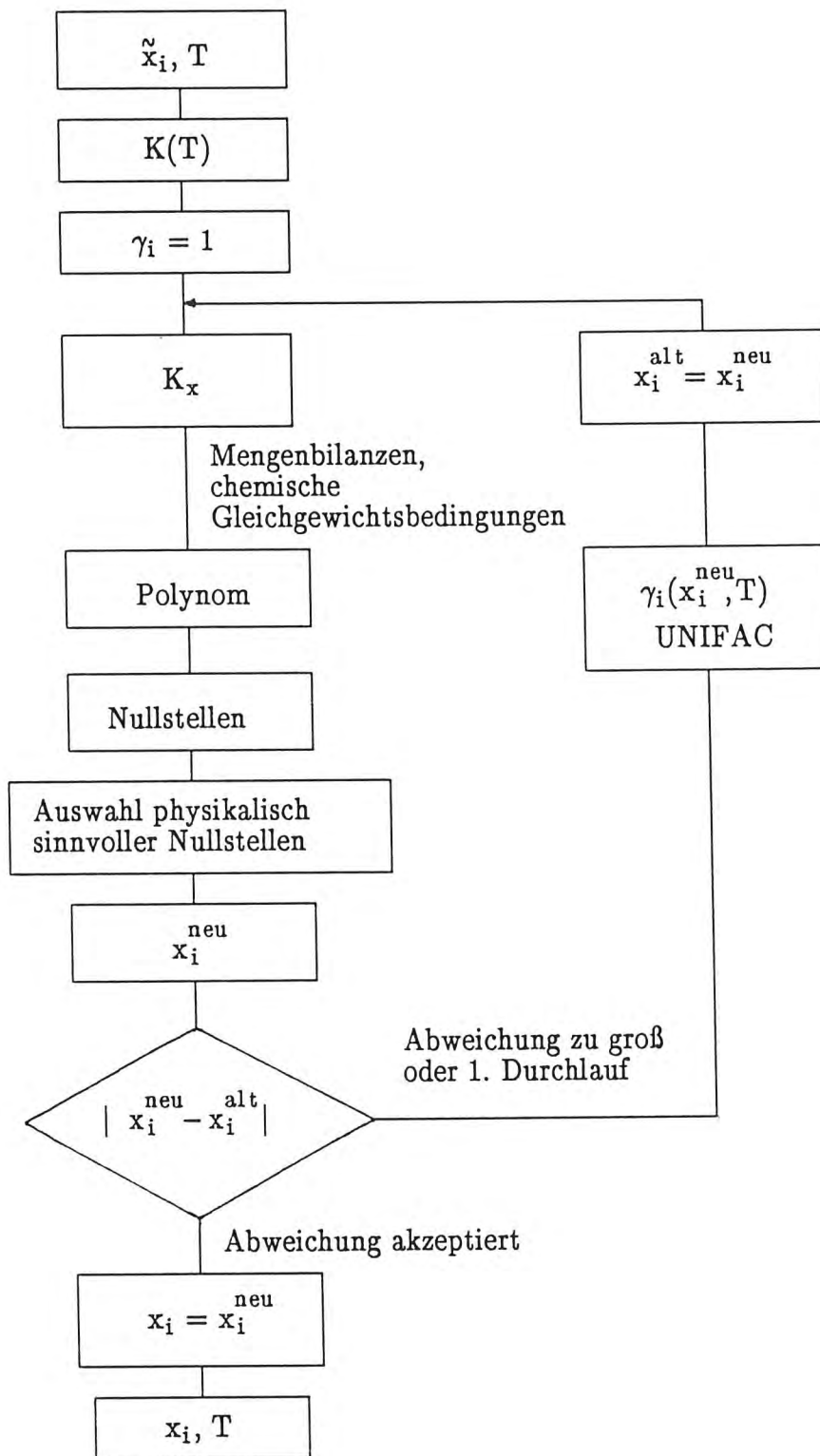


Abb.*3: Iterative Berechnung der wahren Konzentrationen x_i aus pauschalen Konzentrationen $\tilde{x}_i$ und Angaben über das chemische Gleichgewicht

Dabei werden die chemischen Gleichgewichtsbedingungen über Pseudogleichgewichtskonstanten K_x formuliert:

$$K_{xMG} = \frac{x_{MG}}{x_{FA} \cdot x_W} \quad (*15)$$

$$K_{xHF} = \frac{x_{HF}}{x_{FA} \cdot x_W} \quad (*16)$$

$$K_{xMGn} = \frac{x_{MGn} \cdot x_W}{x_{MGn-1} \cdot x_{MG}} \quad (*17)$$

$$K_{xHF n} = \frac{x_{HF n} \cdot x_{Me}}{x_{HF n-1} \cdot x_{HF}} \quad (*18)$$

Die Zahlenwerte für die Pseudogleichgewichtskonstanten K_x für die betrachtete flüssige Mischung sind zu Beginn der Rechnung unbekannt, jedoch ergeben sich mit $\gamma_i = 1$ (für alle Stoffe) aus den vorgegebenen Werten für die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ ausreichend gute Startwerte.

Das zu lösende nichtlineare Gleichungssystem aus den Stoffmengenbilanzen (Gln. *10 – *14) und den chemischen Gleichgewichtsbedingungen (Gln. *15 – *18) umfaßt wegen der im Prinzip unbegrenzten Anzahl von Reaktionsprodukten unendlich viele nichtlineare Gleichungen. Unter Ausnutzung von Reihenansätzen läßt sich dieses nichtlineare Gleichungssystem auf ein Polynom reduzieren (Sitta /108/)¹. Für das System Formaldehyd/Wasser/Methanol ist das Polynom 7.Grades, für die Systeme Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Methanol 4.Grades². Die physikalisch sinnvolle Nullstelle des Polynoms kann eindeutig bestimmt werden. Aus dieser folgen die gesuchten wahren Konzentrationen durch Auswertung expliziter Gleichungen (Näheres s. Sitta /108/).

¹ Dabei werden gegenüber den Angaben von Maurer /73/ vereinfachende Annahmen getroffen:

$$K_{MGn+1} = K_{MGn} \quad n \geq 3$$

$$K_{HF n+1} = K_{HF n} \quad n \geq 3$$

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsberechnung nach Maurer /73/ und Rechnungen mit diesen Annahmen sind vernachlässigbar.

² Inerte Stoffe stellen kein Problem dar, da im Algorithmus statt mit Molenbrüchen mit Molzahlen gearbeitet wird (Wahre Molzahl = pauschale Molzahl für Inerte).

A 1.2.2 Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentration und des Drucks

Der verwendete Algorithmus zur Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsberechnung bei Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen $\bar{x}_i$ und des Drucks p beruht auf dem in Anhang 1.2.1 beschriebenen Algorithmus für die Phasengleichgewichtsberechnung bei Vorgabe der pauschalen Flüssigphasenkonzentrationen $\bar{x}_i$ und der Temperatur T . Zunächst wird mit einer fest vorgegebenen Temperatur T_0 (333.15 K) und der gegebenen pauschalen Flüssigphasenkonzentration eine Rechnung mit $\bar{x}$, T -Vorgabe durchgeführt, deren Ergebnisse für die wahren Konzentrationen x_i und die Aktivitätskoeffizienten γ_i dazu verwendet werden, einen Schätzwert T^* für die gesuchte Gleichgewichtstemperatur T zu finden. Dazu wird iterativ die Nullstelle T^* von

$$p^{\text{calc}}(T, x_i, \gamma_i) - p^{\text{sol}} = 0 \quad (*19)$$

alle x_i , γ_i fest

bestimmt. T^* ist oft nicht weiter als 5 K von der wahren Lösung entfernt. Mit T^* wird eine weitere Rechnung mit $\bar{x}$, T -Vorgabe durchgeführt. Damit sind für das gegebene $\bar{x}$ die zu T_0 bzw. T^* gehörenden Gleichgewichtsdrücke p_0 bzw. p^* bekannt. Mit den beiden Wertepaaren (T_0, p_0) , (T^*, p^*) kann ein Nullstellenfinder (Gonnet /41/) für

$$p^{\text{calc}}(T, x_i, \gamma_i) - p^{\text{sol}} = 0 \quad (*20)$$

$$x_i = x_i(T) \quad \gamma_i = \gamma_i(x_i, T)$$

effektiv initialisiert werden. Wegen der guten, aber nicht rechenzeitaufwendigen Initialisierung bedarf es zum Auffinden der Lösung von Gleichung *20 nur weniger Iterationszyklen.

A 1.3 Berechnung von wahren Konzentrationen in gasförmigen formaldehydhaltigen Mischungen

Betrachtet: System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan im chemischen Gleichgewicht

Vorgabe: pauschale Gasphasenkonzentrationen $\bar{y}_i$, Temperatur T , Druck p .

Rechenweg: s. Abb. *4.

Anmerkungen:

- Das Arbeiten mit Molzahlen vereinfacht die Berechnungen, insbesondere wenn inerte Komponenten auftreten.
- Bei allen durchgeführten Rechnungen wurde stets nur eine physikalisch sinnvolle Nullstelle gefunden.

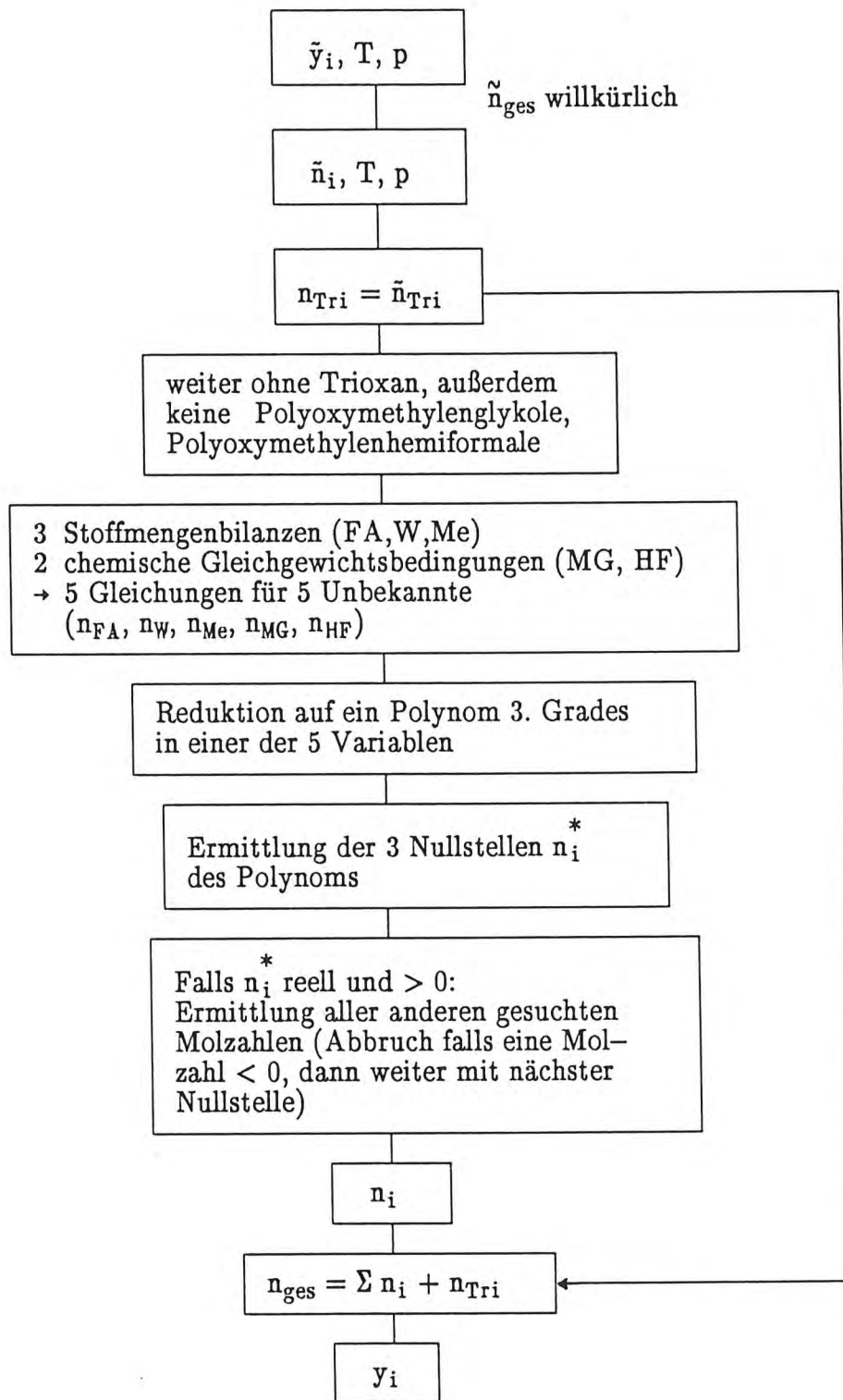
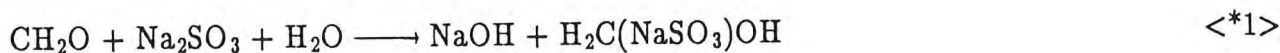


Abb.*4: Berechnung von wahren Konzentrationen in gasförmigen Mischungen aus Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan

A 2 Experimentelle TechnikenA 2.1 AnalyseverfahrenA 2.1.1 Formaldehydanalyse nach der Natriumsulfitmethode

Bei der Formaldehydanalyse nach der Natriumsulfitmethode handelt es sich um ein titrimetrisches Verfahren, bei dem Formaldehyd mit Natriumsulfit und Wasser umgesetzt wird. Pro Mol Formaldehyd entsteht ein Mol Natronlauge, die zurücktitriert wird.



Neben dem monomeren Formaldehyd wird bei der Reaktion <*1> auch der im Methylenglykol und den Polyoxymethylenglykolen bzw. im Hemiformal und den Polyoxymethylenhemiformalen gebundene Formaldehyd erfaßt¹. Trioxan wird nicht gespalten.

Vorgehensweise:

In einen 250 ml Erlenmeyerkolben wird die zu untersuchende formaldehydhaltige Probe eingewogen (typischerweise 0.5 g – 1 g) und mit etwa 50 ml vollentsalztem Wasser verdünnt. In einem zweiten Kolben wird eine 1-molare Natriumsulfitlösung in – bezogen auf die grob abgeschätzte Formaldehydmenge in der Probe – großem Überschuß vorgelegt und mit voll entsalztem Wasser auf etwa 50 ml aufgefüllt. Anschließend werden beide Lösungen nach Zugabe von je 3 – 4 Tropfen einer Indikatorlösung (0.01g/g Thymolphthalein in Ethanol) auf den Umschlagpunkt des Indikators (Farbänderung von klar nach schwach blau etwa bei pH 10) eingestellt. Nach Zugabe der Natriumsulfitlösung zur formaldehydhaltigen Probe entsteht eine tiefblaue Mischung, die mittels 0.1 normaler Schwefelsäure unter Rühren auf den Indikator-Umschlagpunkt zurücktitriert wird. Der Formaldehydgehalt der Probe ergibt sich aus dem dabei verbrauchten Säurevolumen V_s und der bei der Einwaage bestimmten Probenmasse m_p über

$$x_{\text{FA}}^{\text{ma}} = \frac{V_s \cdot N_s \cdot M_{\text{FA}}}{m_p} \quad (*21)$$

M_{FA} Molmasse Formaldehyd (30.026 g/mol)

N_s Normalität der Säure

Außer in Einzelfällen, in denen nur geringe Probenmengen zur Verfügung standen, wurde der Formaldehydgehalt jeder Probe mindestens zweimal (häufig dreimal) bestimmt. Angegebene Formaldehydkonzentrationen sind die arithmetischen Mittelwerte der Einzelanalysen. Die Standardabweichungen der Ergebnisse liegen unter 2 % des Mittelwerts.

¹ Die Reaktion <*1> ist auch als "Formaldehyde clock reaction" bekannt und wurde von verschiedenen Autoren zur Bestimmung der Kinetik der Methylenglykolspaltung benutzt (s. z. B. Burnett /24/ und Warneck /132/).

Berücksichtigt man den Ablesefehler an der Bürette, die Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des Umschlagpunkts und Wiegefehler in einer Fehlerfortpflanzungsrechnung, ergeben sich für den relativen Fehler in der Formaldehydkonzentration ebenfalls Werte um 2 %.

A.2.1.2 Gaschromatographische Methanol- und Trioxananalyse

A.2.1.2.1 Vorgehen, Auswertung und Fehlerabschätzung

Bei der gaschromatographischen Analyse wurde die sogenannte "Interne Standard Methode" angewendet. Dazu wird in eine bekannte Menge der zu analysierenden Probe ein weiterer, gegenüber den Probeninhaltsstoffen inerte Stoff, der sogenannte interne Standard, eingewogen.

Da die bei einer Einspritzung ermittelte Fläche unter dem Peak eines Stoffs sowohl für Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD) als auch für Flammenionisationsdetektoren (FID) proportional zur Masse des am Detektor vorbeigeströmten Stoffs ist, sind die Massen- und Flächenverhältnisse für den zu analysierenden Stoff i und den internen Standard IS über

$$\frac{m_i}{m_{IS}} = \alpha_i \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \quad (*22)$$

miteinander verknüpft.

Bei bekanntem Proportionalitätsfaktor α_i folgt für den Massenanteil des Stoffes i in der zu analysierenden Probe x_i^{ma} :

$$x_i^{\text{ma}} = \frac{m_i}{m_p} = \alpha_i \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{IS}}{m_p} \quad (*23)$$

Der Proportionalitätsfaktor α_i muß aus Eichmessungen bestimmt werden:

$$\alpha_i = \frac{A_{IS}}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_{IS}} \quad (*24)$$

Bei den Untersuchungen der einzelnen Stoffsysteme wurde jeweils der gesamte zu analysierende Konzentrationsbereich durch Eichproben abgedeckt (typischerweise 5 – 10 Eichproben pro System). Die Eichfaktoren wurden über die Mittelung der Ergebnisse von mindestens fünf Einspritzungen jeder Eichprobe bestimmt und auf systematische Abhängigkeiten von der Probenzusammensetzung untersucht. In der Regel waren sie von der Probenzusammensetzung unabhängig oder nur schwach von der Konzentration des zu analysierenden Stoffes abhängig. In den Fällen, in denen systematische Abhängigkeiten festgestellt wurden, wurden diese in Diagrammen erfaßt, die dann bei der Auswertung der eigentlichen Analysen benutzt wurden. Abb.*5 zeigt ein typisches Beispiel eines solchen Diagramms.

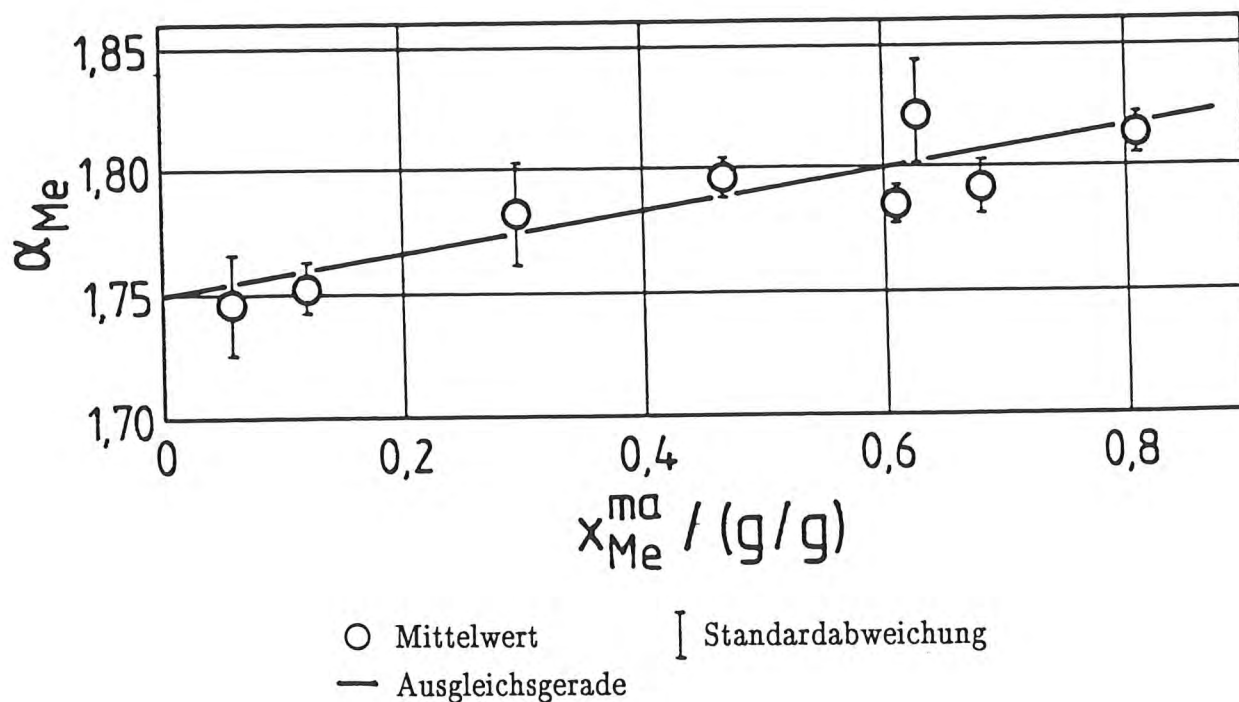


Abb.*5: Abhängigkeit der Eichfaktoren von Methanol für die Methanolanalyse im System Wasser/Methanol/Trioxan von der Methanolkonzentration in der Probe

Bei den Analysen von Proben unbekannter Zusammensetzung wurde jede Probe mindestens dreimal eingespritzt. Der arithmetische Mittelwert der dabei nach Gleichung *23 ermittelten Massenanteile x_i^{ma} ist das Analyseergebnis für den Stoff i.

Zur Abschätzung des relativen Analysefehlers $(\Delta x^{ma}/x^{ma})_i$ werden die bei den wiederholten Einspritzungen der Eichproben und der zu analysierenden Proben ermittelten Standardabweichungen betrachtet. Die Standardabweichungen werden auf den Mittelwert der jeweils untersuchten Größe (Eichfaktor bzw. Konzentration des Stoffs i) bezogen und addiert:

$$\left[\frac{\Delta x^{ma}}{x^{ma}} \right]_i = \left[\frac{S_\alpha}{\alpha} \right]_i + \left[\frac{S_{x^{ma}}}{\bar{x}^{ma}} \right]_i. \quad (*25)$$

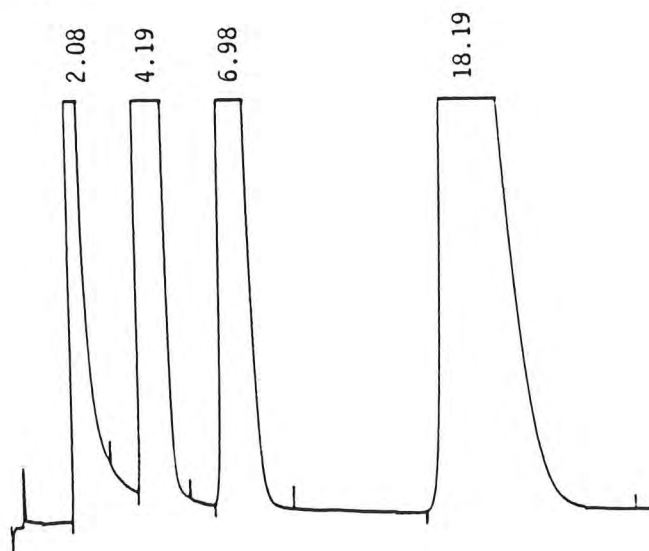
Die beiden Einzeltherme auf der rechten Seite der Gleichung *25 sind in aller Regel kleiner als 2 %. Damit liegt der geschätzte relative Fehler bei der gaschromatographischen Analyse unter 4 %. Im folgenden werden die verschiedenen angewendeten gaschromatographischen Analyseverfahren dargestellt und diskutiert.

A.2.1.2.2 Gepackte Trennsäule Porapak T

Gaschromatograph:	Hewlett–Packard 8540 A
Detektor:	WLD
Trennsäule:	l = 2,5 m, d = 1/8", Edelstahl
Packung:	Porapak T, mesh 80 – 100
Referenzsäule:	s. Trennsäule, leer
Trärgas:	Helium, 30 ml/min
Einspritzblocktemperatur:	473 K
Einspritzvolumen:	0,5 µl
Interner Standard:	Tetrahydrofuran

System Methanol/Trioxan

Ofentemperatur:	438 K
Trennbeispiel ¹ :	



Retentionszeittabelle:

2.08 min	Methanol
4.19 min	Aceton
6.98 min	Tetrahydrofuran
18.19 min	Trioxan

Bemerkungen:

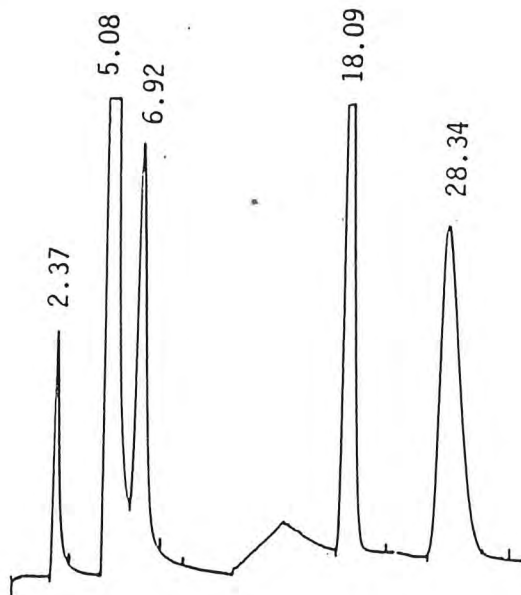
- Aceton zur Vermeidung von Trioxanfeststoffausfall zugesetzt. (Für künftige Analysen besser anderen Stoff verwenden, da nach mehrtägiger Lagerung bei Raumtemperatur Reaktionsprodukte von Methanol mit Aceton nachweisbar sind. Dieses Problem ist jedoch bei der Ermittlung der hier dokumentierten Analysenergebnisse nicht aufgetreten).
- Gute Trennung aller Peaks.
- Auf den Mittelwert bezogene Standardabweichungen bei der Eichung und Analyse sowohl für Trioxan als auch für Methanol meist kleiner als 2 %.

¹ Neben dem Signalverlauf sind in den Trennbeispielen auch die Anfangs- und Endmarken der Integration zu erkennen. Die in den Trennbeispielen angegebenen Zahlenwerte sind die Retentionszeiten der Peaks.

System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan¹

Ofentemperatur:	12 min	393 K
	6 min	Aufheizen
	12 min	448 K

Trennbeispiel:



Retentionszeittabelle:

2.37 min Formaldehyd

5.08 min Wasser

6.92 min Methanol

Aufheizperiode

18.09 min Tetrahydrofuran

28.34 min Trioxan

Bemerkungen:

- Wasser und Methanol trotz niedriger Anfangstemperatur nicht getrennt.
- Trioxanpeak trotz hoher Endtemperatur erst nach ca. 29 min (breiter, flacher Peak).
- Schlechte Langzeitstabilität der Eichung, Überprüfung mindestens alle 2 Wochen notwendig (vermutlich mitbedingt durch Temperaturprogramm).
- Auf den Mittelwert bezogene Standardabweichungen bei der Eichung und Analyse in der Regel unter 2 %, für kleine Methanol- und Trioxangehalte bis ca. 5 %.
- Bestimmung des Formaldehyd- und Wasseranteils der Proben wegen streuender Eichfaktoren mit relativen Fehlern von ca. 10 % behaftet (möglicher Grund: Überlagerungen des Methylenglykol- bzw. Hemiformalpeaks mit dem Wasserpeak); keine Auswertung für Formaldehyd und Wasser.
- Die beiden anderen getesteten gaschromatographischen Analyseverfahren für Proben aus dem betrachteten System sind zuverlässiger (vgl. Anhänge 2.1.2.3 und 2.1.2.4).

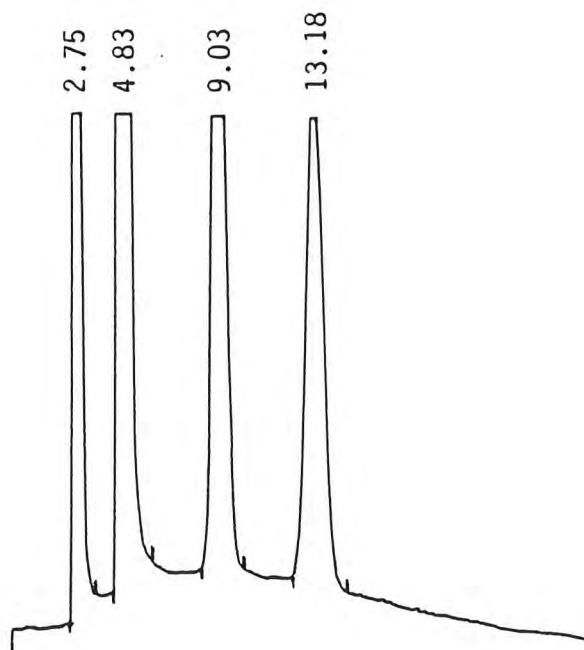
¹ Für Analysen in diesem System wurden drei verschiedene gaschromatographische Analyseverfahren verwendet; neben Unterschieden in deren Leistungsfähigkeit gibt es dafür auch rein pragmatische Gründe (vgl. erster Absatz, Anhang 3.1).

A.2.1.2.3 Gepackte Trennsäule Lutensol AP20

Gaschromatograph:	Becker Delft "research gaschromatograph type 409"
Detektor:	WLD
Trennsäule:	l = 4 m, d = 2 mm, Glas
Packung:	Lutensol AP20 auf Teflonträger
Referenzsäule:	s. Trennsäule, leer
Trärgas:	Helium, 30 ml/min
Ofentemperatur:	363 K
Einspritzblocktemperatur:	433 K
Detektortemperatur:	433 K
Einspritzvolumen:	0,6 µl
Interner Standard:	Dioxan
Integrator:	Spectraphysics "Minigrator"

System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan

Trennbeispiel:



Retentionszeittabelle:

2.75 min	Methanol
4.83 min	Wasser
9.03 min	Dioxan
13.18 min	Trioxan

Bemerkungen:

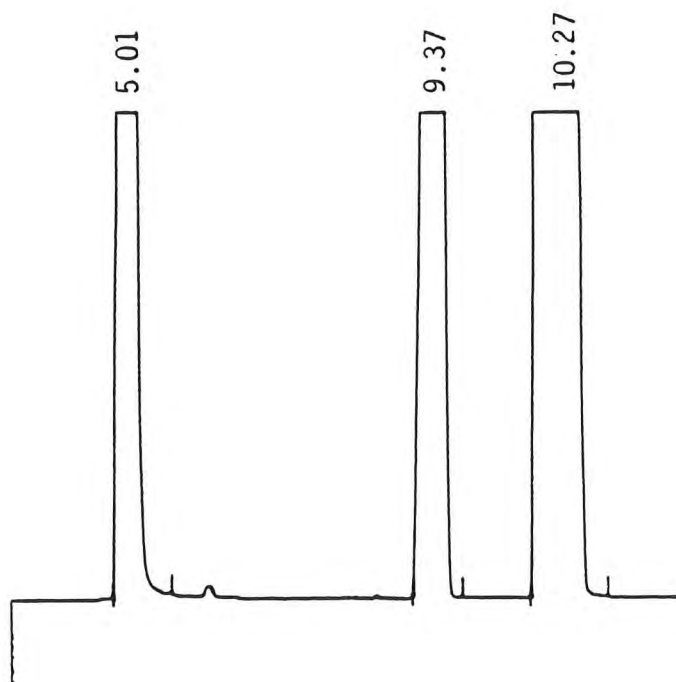
- Alle Peaks Aufsetzer auf einem sehr breiten, flachen Peak, der nur bei formaldehydhaltigen Proben auftritt (vermutlich Formaldehyd bzw. Formaldehydfolgeprodukte).
- Interessierende Peaks gut voneinander getrennt.
- Auf den Mittelwert bezogene Standardabweichungen bei der Eichung und Analyse sowohl für Methanol als auch für Trioxan meist unter 2 %.
- Methanoleichfaktor α_{Me} hängt geringfügig von der Formaldehydkonzentration der Probe ab: $|\alpha_{\text{Me}}^{\text{max}} - \alpha_{\text{Me}}^{\text{min}}| / \alpha_{\text{Me}}^{\text{max}} \leq 0.03$.

A.2.1.2.4 Kapillartrennsäule

Gaschromatograph:	Hewlett–Packard 5890 A
Detektor:	FID
Kapillartrennsäule:	Hewlett–Packard "ultra 2, fused silica capillary column crosslinked 5 % phenyl–methyl–silicone" Filmdicke 0.33 μm , $l = 50 \text{ m}$, $d = 0,2 \text{ mm}$
Trärgas:	Helium
Volumenströme:	Trärgas/Säule 0,6 ml/min ¹ Trärgas/Split 40 ml/min Make-up-Gas (Helium)/FID 25 ml/min Wasserstoff/FID 35 ml/min synthetische Luft/FID 450 ml/min
Ofentemperatur:	333 K
Einspritzblocktemperatur:	493 K
Detektortemperatur:	493 K
Einspritzvolumen:	0,4 μl
Interner Standard:	Dioxan (teilweise Tetrahydrofuran)
Integrator:	Hewlett–Packard 3390 A

Systeme ohne Formaldehyd

Trennbeispiel (System Wasser/Methanol/Trioxan):



Retentionszeittabelle:

5.01 min	Methanol
9.37 min	Trioxan
10.27 min	Dioxan

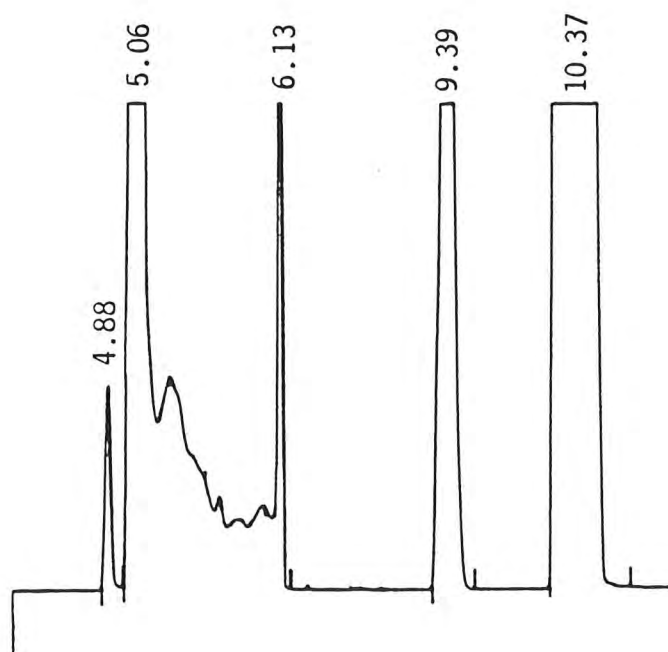
¹Druck am Säulenkopf 200 kPa

Bemerkungen:

- Wasser liefert im FID kein Signal.
- Alle Peaks gut getrennt.
- Gesamtdauer der Analyse unter 11 min.
- Auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung bei der Eichung und Analyse sowohl für Methanol als auch für Trioxan meist deutlich unter 2 %.

Systeme mit Formaldehyd

Trennbeispiel (System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan):



Retentionszeittabelle:

4.88 min	Formaldehyd
5.06 min	Methanol
6.13 min	Reaktionsprodukt von Formaldehyd und Methanol
9.39 min	Trioxan
10.37 min	Dioxan

Bemerkungen:

- Formaldehyd liefert im FID nur ein schwaches, für quantitative Analysen ungeeignetes Signal, Wasser liefert kein Signal.
- Auffälliger Signalverlauf im Anschluß an den Methanolpeak. Die Flächenverhältnisse sind in dem Trennbeispiel aufgrund der hohen Auflösung bei kleinen Signalen nur schlecht erkennbar: Die Fläche des Methanolpeaks verhält sich zu der Fläche des Peaks bei 6.13 min etwa wie 85:1. Bei Proben aus Formaldehyd und Wasser treten im Anschluß an den Formaldehydpeak ebenfalls Abweichungen von der Nulllinie auf, die jedoch weit weniger ausgeprägt sind und keine deutlichen Peaks zeigen. Die Auffälligkeiten des Signalverlaufs im Anschluß an den Methanolpeak, werden daher vermutlich durch Reaktionsprodukte von Formaldehyd und Methanol hervorgerufen. Bei der Auswertung wurde das gesamte Signal vom Beginn des Methanolpeaks bis zum Ende des Peaks bei 6.13 min dem Methanol zugeordnet, womit sich konzentrationsunabhängige, gut reproduzierbare Eichfaktoren für Methanol ergaben.

- Auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung bei der Eichung und Analyse für Methanol meist unter 2 %, für Trioxan meist deutlich unter 2 %.
- Wegen der kurzen Analysezeiten, der besseren Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, sowie der verhältnismäßig einfachen Entwicklung von Analyseroutinen hat sich das Arbeiten mit der Kapillarsäule am besten bewährt.

A 2.1.3 Wassergehaltsbestimmung durch Karl–Fischer–Titration

Titrierautomat: Metrohm E 547 mit Dosimat E 535
 Reagenzien: Hydranal Solvent (Fa. Riedel de Haen)
 Hydranal Titrant 5 (Fa. Riedel de Haen)
 Eichung durch Einwaage von Wasser in das Solvent.
 Meßablauf siehe Riedel de Haen /97/ S. 28 ff.

Die Karl–Fischer–Titration von Proben aus den Systemen Wasser/Trioxan und Wasser/Methanol/Trioxan ist unproblematisch, ihre Genauigkeit liegt jedoch unter der der gaschromatographischen Analyse, weshalb sie bei Analysen von Proben aus diesen Systemen nur zu Kontrollzwecken eingesetzt wurde. Scholz /105/ weist auf verschiedene Schwierigkeiten bei der Untersuchung aldehydhaltiger Proben hin. Deswegen wurde die Karl–Fischer–Titration in formaldehydhaltigen Systemen nur bei der Bestimmung des Restwassergehalts in methanolischen Formaldehydlösungen eingesetzt. Zuvor wurde das Verfahren an zwei Proben aus den Systemen Formaldehyd/Wasser und Formaldehyd/Wasser/Methanol mit bekannten Formaldehyd- und Methanolgehalten überprüft, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Karl–Fischer–Titration mit den Ergebnissen der anderen Analyseverfahren ergab (Abweichungen unter 1 %).

A.2.2 Probenherstellung

A.2.2.1 Verwendete Chemikalien

Benzol, min. 99.7 % (GC)	Fa. Merck
Cyclohexan, min. 99.7 % (GC)	Fa. Merck
n–Hexan, min. 99 % (GC)	Fa. Merck
Methanol, getrocknet zur Analyse, min. 99,5 % (GC)	Fa. Merck
Molekularsieb 0.3 nm, Perlform, d $\approx$ 2 mm	Fa. Riedel de Haen
Natriummethylat zur Synthese, $\approx$ 97 % (acidimetrisch)	Fa. Merck
Natronlauge, 0.1 normal	Fa. BASF oder Fa. Merck (Fixanal)

Paraformaldehyd, reinst	Fa. Merck
Tetrachlormethan, min. 99.7 % (GC)	Fa. Riedel de Haen
1,3,5 Trioxan zur Synthese, min. 99 % (GC)	Fa. Merck oder Fa. Ultraform
Wasser, voll entsalzt	Fa. BASF oder Universität Kaiserslautern
p-Xylol, min. 99.5 (GC)	Fa. Riedel de Haen

A.2.2.2 Herstellung wäßriger Formaldehydlösungen

Zur Herstellung wäßriger Formaldehydlösungen wurde Paraformaldehyd¹ 10 – 15 Minuten lang in vollentsalztem Wasser unter Zugabe von etwa 4 Tropfen 0.1 normaler Natronlauge pro 100 ml Lösung (zur Erhöhung der Depolymerisationsgeschwindigkeit des Paraformaldehyds) gekocht. Die nach dem Kochen noch trübe Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und abfiltriert. Die so hergestellten klaren Lösungen wiesen bei gaschromatographischen Untersuchungen mit den in Anhang 2.1.2 beschriebenen Verfahren außer Spuren von Methanol keine Verunreinigungen auf. Die Herstellung von Proben mit pauschalen Formaldehydgehalten bis zu 0.2 mol/mol ist auf dem geschilderten Weg unproblematisch. Bei Proben mit höheren pauschalen Formaldehydgehalten (bis zu 0.4 mol/mol sind erreichbar) kommt es bei Lagerung bei Raumtemperatur zu Feststoffausfall.

A.2.2.3 Herstellung methanolischer Formaldehydlösungen

Die Herstellung von methanolischen Formaldehydlösungen erfolgte analog zur Herstellung wäßriger Formaldehydlösungen (Verwendung von Methanol statt Wasser, Zugabe von 10 – 20 Tropfen 0.1 molarer methanolischer Natriummethylatlösung statt Natronlauge). Das klare Filtrat enthielt noch etwa 0.01 – 0.02 g/g Wasser (Kettenenden des Paraformaldehyds, Feuchtigkeit des Paraformaldehyds, Methanols und der Umgebungsluft). Der Wassergehalt wurde durch 1 – 2 stündiges Lagern der Lösungen auf Molekularsieb (0,3 nm) auf Werte um 0.002 g/g gesenkt (Wassergehaltsbestimmungen über Karl–Fischer–Titration, vgl. Anhang 2.1.3). Bei der Lagerung auf dem Molekularsieb verfärbte sich die Lösung meist schwach gelb. Gaschromatographische Analysen (nach Anhang 2.1.2.4) ergaben, daß der die Gelbfärbung verursachende unbekannte Stoff nur in Spuren vorhanden war.

¹ Paraformaldehyd ist eine Mischung aus langkettigen Polyoxymethylenglykolen (typischerweise 8 – 100 CH₂O–Segmente, Ullmann /125/)

A.2.2.4 Herstellung von Proben anderer Zusammensetzung

- Wasser/Trioxan:
Lösen von kristallinem Trioxan in Wasser (unter Rühren, teilweise bei leichter Erwärmung)
- Methanol/Trioxan:
analog zu Wasser/Trioxan
- Wasser/Methanol/Trioxan:
analog zu Wasser/Trioxan
- Formaldehyd/Wasser/Trioxan:
Lösen von kristallinem Trioxan in wäßriger Formaldehydlösung
- Formaldehyd/Methanol/Trioxan:
analog zu Formaldehyd/Wasser/Trioxan
- Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan:
Zugabe von Methanol und Trioxan zu wäßriger Formaldehydlösung (in Einzelfällen: Zugabe von Wasser und Trioxan zu nicht getrockneter methanolischer Formaldehydlösung).

A.2.3 Lagerung formaldehydhaltiger Proben

Formaldehydhaltige Proben sollten wegen der möglichen Bildung unerwünschter Stoffe (vgl. Kap. 2.2) nicht unnötig lange gelagert werden. Zwischen der Herstellung einer Probe und ihrer Untersuchung in einer der Apparaturen lagen deshalb in aller Regel nicht mehr als 1 – 2 Tage, nie jedoch mehr als 5 Tage. Analysen erfolgten meist unmittelbar nach dem Versuch, nur in Einzelfällen mußten die verschlossenen Proben 1 – 2 Wochen gelagert werden.

Bei den gaschromatographischen Analysen wurden nur bei einigen Proben, die zum Zweck der Einstellung des chemischen Gleichgewichts für etwa 18 Stunden bei 343 K gelagert worden waren, Nebenreaktionsprodukte in quantifizierbarem Umfang nachgewiesen. Dabei handelte es sich um Methylal und Dimethoxydimethylether (Massenanteile unter 0.006 g/g).

A 2.4 Kalibrierung der Temperaturmeßeinrichtungen

Für die Temperaturmessung in den Anlagen wurden Platinwiderstandsthermometer oder Thermoelemente in Verbindung mit Multimetern eingesetzt. Zur Kalibrierung dieser Temperaturmeßeinrichtungen diente ein bei der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig geeichtes PT 25 Widerstandsthermometer in Verbindung mit einer 7-dekadigen Widerstandsmeßbrücke (Fa. Automatic Systems Laboratories). Die Genauigkeit der Referenztemperaturmessung genügt der IPTS 68.

Der zu kalibrierende Meßfühler und das Referenzthermometer wurden in Bohrungen eines thermostatisierten Kupferklotzes eingebracht. Die örtlichen und zeitlichen Temperaturunterschiede in dem Kupferklotz waren nicht größer als 0.02 K. Kalibriert wurde stets die gesamte Meßkette bestehend aus Meßfühler, Leitungen und Anzeigeinstrument, sowie im Fall von Thermoelementen der Vergleichsstelle. Zur Auswertung der Kalibrierung wurde über lineare Regression der Zusammenhang zwischen dem angezeigten Widerstand bzw. der Thermospannung und der Temperatur ermittelt. Die lineare Beschreibung war ausreichend, da das bei der Kalibrierung erfaßte Temperaturintervall nie breiter als 50 K war.

Die Unterschiede zwischen den gemessenen Referenztemperaturen und den über die Ausgleichsgeraden ermittelten Temperaturen lagen in aller Regel unter 0.05 K. Dieser Wert wird hier als Maß für die Unsicherheiten bei der Kalibrierung angesehen.

Ein Teil der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen wurde in der Technischen Entwicklungsabteilung der BASF AG, Ludwigshafen durchgeführt. Dabei erfolgte die Kalibrierung der Temperaturmeßeinrichtungen in ähnlicher Weise wie zuvor beschrieben.

A 3 Ergänzungen zur Einbeziehung von Trioxan in das Dampf-Flüssigkeits-GleichgewichtsmodellA 3.1 Geräteliste zu den Untersuchungen mit der Drehwendelapparatur

Die Untersuchungen mit der Drehwendelapparatur wurden zunächst im Bereich Technische Entwicklung der BASF AG, Ludwigshafen durchgeführt und dann in den Labors des Lehrstuhls für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern fortgesetzt. Durch die mit dem Wechsel des Untersuchungsorts verbundenen Umstellungen erklärt sich die ungewöhnlich große Zahl benutzter peripherer Geräte.

Druckregelung:

- Zweipunktregler (Eigenentwicklung der BASF-Elektrotechnik) in Verbindung mit einem Magnetventil der Fa. Müller, Ingelfingen (Typ 102) oder
- Regeleinheit der Fa. MKS-Instruments (Typen: 170M-48A, 170M-6B, 310BHS1000) in Verbindung mit einem piezoelektrischen Ventil der Fa. Veeco.

Druckmessung:

- einseitig evakuiertes U-Rohr-Quecksilber-Manometer oder
- Einschenkel-Quecksilber-Manometer der Fa. Wallace & Tiernan (Typ FA 135) in Verbindung mit einem Barometer der Fa. Lambrecht (Typ 604).

Temperaturmessung:

- Pt-100 Widerstandsthermometer in Zweileiterschaltung in Verbindung mit einem Widerstandsmeßgerät mit digitaler Temperaturanzeige der Fa. MGW Lauda (Typ R44/2) oder
- Chromel/Alumel Thermoelement in Verbindung mit einem Multimeter der Fa. Schlumberger (Typ Solatron 7055) bzw. der Fa. Prema (Typ 6000); Vergleichsstelle des Thermoelements in einem mit einer Eis-Wasser (liq.)-Mischung befüllten Dewar-Gefäß; Temperaturkontrolle über ein Quecksilber-Nullpunktsthermometer mit einer Auflösung von 0.01 K.

Zulaufeinrichtungen:

- Doppelkolbenpumpe der Fa. Labokron, Sinsheim (Typ Labomatic MDP 160, Volumenstromkonstanz $\pm 0,1 \%$) oder
- Feindosierventil in Verbindung mit einem verschiebbaren Vorratsbehälter bei dem die Höhendifferenz zwischen Flüssigkeitsspiegel und Anlage manuell konstant gehalten werden konnte (Volumenstromkonstanz besser als $\pm 1 \%$) oder
- Membranpumpe der Fa. Lewa (Typ FLMK 1)

Bei der Verwendung der Membranpumpe ergaben sich aufgrund von Kavitation im Einlaßventil Schwierigkeiten. Die Kavitation im Einlaßventil wird dadurch hervorgerufen, daß die gesamte Zulaufeinrichtung auf Versuchstemperatur gehalten wird (vgl. Kap. 3.2.3.2) und der im Vorratsbehälter herrschende Umgebungsdruck häufig nur wenig über dem Siededruck bei Versuchstemperatur liegt.

A 3.2 Ermittlung von Parametern des UNIQUAC-Ansatzes aus Grenzaktivitätskoeffizienten

Für die Grenzaktivitätskoeffizienten in einem binären Gemisch liefert die UNIQUAC-Gleichung (Abrams, Prausnitz /1/):

$$\ln \gamma_1^{\infty} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} + l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 + q_1 (1 - \tau_{12} - \ln \tau_{21}) \quad (*26)$$

$$\ln \gamma_2^{\infty} = \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{q_2 r_1}{q_1 r_2} + l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 + q_2 (1 - \tau_{21} - \ln \tau_{12}) \quad (*27)$$

mit

$$\tau_{12} = \exp(-a_{12}/T) \quad (*28)$$

$$\tau_{21} = \exp(-a_{21}/T) \quad (*29)$$

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (*30)$$

$$l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1). \quad (*31)$$

Hieraus folgt für die Temperaturabhängigkeit der Grenzaktivitätskoeffizienten:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1^{\infty}}{\partial T} = -\frac{q_1}{T^2} \left[a_{12} \tau_{12} + a_{21} \right] \quad (*32)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2^{\infty}}{\partial T} = -\frac{q_2}{T^2} \left[a_{21} \tau_{21} + a_{12} \right]. \quad (*33)$$

Gl.*26 läßt sich unter Verwendung von Gl. *28 nach a_{12} auflösen. Man erhält so eine Gleichung von Typ:

$$a_{12} = a_{12}(\gamma_1^{\infty}, T_1, r_1, r_2, q_1, q_2, a_{21}) \quad (*34)$$

worin T_1 die zu γ_1^{∞} gehörige Temperatur ist.

Aus dieser Gleichung ergibt sich durch Einsetzen in Gl. *27 unter Verwendung von Gl. *28 und Gl.*29 ein Ausdruck der Form:

$$f(\gamma_1^{\infty}, T_1, \gamma_2^{\infty}, T_2, r_1, r_2, q_1, q_2, a_{21}) = 0 \quad (*35)$$

worin T_2 die zu γ_2^{∞} gehörige Temperatur ist.

Gl. *35 kann nicht nach a_{21} aufgelöst werden. Daher muß sie, um bei Vorgabe von r_1 , r_2 , q_1 und q_2 aus den Meßwerten γ_1^0 , T_1 , γ_2^0 , T_2 den gesuchten Parameter a_{21} zu ermitteln, iterativ gelöst werden. Der Parameter a_{12} folgt dann aus Gl. *34.

Die zur Bestimmung der UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter in den Systemen Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan verwendeten Wertepaare (γ_i^0, T_i) sind in Tab. *1 angegeben. Die Wertepaare wurden durch Extrapolation von Aktivitätskoeffizienten aus den in Tab. *1 angegebenen Quellen¹ auf den Zustand unendlicher Verdünnung ermittelt. Die Streuung der Meßwerte für die Aktivitätskoeffizienten läßt einen gewissen Spielraum bei der Festlegung der Grenzaktivitätskoeffizienten zu. Dieser wurde ausgenutzt, um die Wiedergabe der Trioxan-konzentration in der Gasphase im Ternärsystem Wasser/Methanol/Trioxan zu verbessern.

Tab.*1: Für die Bestimmung von UNIQUAC-Wechselwirkungsparametern in den Systemen Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan (vgl. Tab.15) verwendete Grenzaktivitätskoeffizienten

System	Grenzaktivitäts-koeffizient	Temperatur K	Quelle
W/Tri	$\gamma_{\text{Tri}}^0 = 13.0$	373.15	Eigene Messungen und Werte von Kovac /68/und Serebrennaya /106/
	$\gamma_{\text{W}}^0 = 6.0$	387.40	
Me/Tri	$\gamma_{\text{Tri}}^0 = 4.8$	333.15	Eigene Messungen
	$\gamma_{\text{Me}}^0 = 2.4$	384.79	

¹ Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten aus Gl. 11 unter Verwendung der Dampfdruckkurven nach Maurer /73/.

A 3.3 Vergleich von Meßwerten mit der modifizierten Modellrechnung

In den Tab. *2 – *8 werden gemessene Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewichtsdaten mit der nach Tab. 15 modifizierten Modellrechnung nach Maurer /73/ verglichen.

Tab.*2: Dampf–Flüssigkeits–Gleichgewicht im System Methanol/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung
a) Umlaufapparat b) Drehwendelapparat

a)

P	XME	XTRI	YME			YTRI			T		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
kPa	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	K		%
93.33	0.995	0.005	0.996	0.996	0.0	0.004	0.004	1.3	335.7	335.6	0.0
93.33	0.972	0.028	0.982	0.981	0.0	0.018	0.019	2.5	335.9	335.8	0.0
93.33	0.942	0.058	0.966	0.965	-0.1	0.034	0.035	1.9	336.1	336.0	0.0
93.33	0.907	0.093	0.951	0.951	0.0	0.049	0.049	-0.4	336.4	336.3	0.0
93.33	0.881	0.119	0.943	0.943	0.0	0.057	0.057	-0.2	336.7	336.5	0.0
93.33	0.850	0.150	0.934	0.934	0.1	0.066	0.066	-1.1	337.0	336.8	-0.1
93.33	0.825	0.175	0.927	0.928	0.1	0.073	0.072	-1.6	337.4	337.0	-0.1
93.33	0.815	0.185	0.925	0.926	0.1	0.075	0.074	-1.4	337.3	337.1	-0.1
93.33	0.765	0.235	0.913	0.917	0.4	0.087	0.083	-4.7	338.0	337.5	-0.1
93.33	0.698	0.302	0.898	0.906	0.9	0.102	0.094	-7.9	338.7	338.1	-0.2
93.33	0.618	0.382	0.890	0.894	0.4	0.110	0.106	-3.3	339.6	338.9	-0.2
93.33	0.588	0.412	0.884	0.889	0.6	0.116	0.111	-4.3	340.0	339.3	-0.2
93.33	0.517	0.483	0.873	0.877	0.5	0.127	0.123	-3.4	341.1	340.3	-0.2
93.33	0.471	0.529	0.856	0.868	1.4	0.144	0.132	-8.1	341.9	341.1	-0.2
93.33	0.459	0.541	0.854	0.865	1.3	0.146	0.135	-7.7	342.2	341.3	-0.3
93.33	0.371	0.629	0.829	0.841	1.4	0.171	0.159	-7.0	344.5	343.5	-0.3
93.33	0.341	0.659	0.814	0.830	2.0	0.186	0.170	-8.7	345.6	344.4	-0.3
93.33	0.277	0.723	0.784	0.800	2.1	0.216	0.200	-7.5	347.9	347.0	-0.3
93.33	0.191	0.809	0.712	0.735	3.2	0.288	0.265	-8.0	353.5	352.2	-0.4
93.33	0.173	0.827	0.693	0.716	3.3	0.307	0.284	-7.5	354.6	353.6	-0.3
93.33	0.080	0.920	0.503	0.529	5.3	0.497	0.471	-5.3	365.7	364.8	-0.3
93.33	0.076	0.924	0.498	0.518	4.0	0.502	0.482	-3.9	365.9	365.4	-0.1
93.33	0.064	0.936	0.461	0.472	2.3	0.539	0.528	-2.0	367.9	367.6	-0.1
93.33	0.046	0.954	0.382	0.388	1.6	0.618	0.612	-1.0	371.4	371.3	0.0
93.33	0.024	0.976	0.234	0.242	3.8	0.766	0.758	-1.2	377.2	377.0	-0.1
$\bar{D}$	(%)		1.4			-3.6			-0.2		
S_D	(%)		1.5			3.5			0.1		

b)

T	XME	XTRI	YME			YTRI			P		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
333.2	0.990	0.010	0.992	0.993	0.0	0.008	0.007	-2.3	82.89	84.66	2.1
333.1	0.989	0.011	0.992	0.992	0.0	0.008	0.008	-2.2	82.71	84.25	1.9
333.1	0.980	0.020	0.986	0.986	0.0	0.014	0.014	-1.0	82.66	83.97	1.6
333.1	0.972	0.028	0.981	0.981	0.0	0.019	0.019	-0.4	82.27	83.94	2.0
333.2	0.967	0.033	0.978	0.978	0.1	0.022	0.022	-2.4	81.04	84.03	3.7
$\bar{D}$	(%)		0.0			-1.7			2.3		
S_D	(%)		0.0			0.9			0.8		

Tab.*3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser/Trioxan:
 Vergleich von Meßwerten mit der modifizierten Modellrechnung
 a) Kovac, Ziak /68/ und Serebrennaya, Byk /106/ b) diese Arbeit.

a)

P	XW	XTRI	YW			YTRI			T		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
kPa	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	K		%
101.33	0.048	0.952	0.320	0.304	-4.9	0.680	0.696	2.3	383.1	377.6	-1.4
101.33	0.094	0.906	0.386	0.440	13.9	0.614	0.560	-8.8	377.8	372.3	-1.5
101.33	0.151	0.849	0.424	0.528	24.6	0.576	0.472	-18.1	374.9	368.5	-1.7
101.33	0.250	0.750	0.495	0.600	21.2	0.505	0.400	-20.8	369.0	365.4	-1.0
101.33	0.384	0.616	0.632	0.636	0.6	0.368	0.364	-1.0	365.8	364.0	-0.5
101.33	0.539	0.461	0.668	0.644	-3.6	0.332	0.356	7.2	364.8	363.8	-0.3
101.33	0.657	0.343	0.673	0.642	-4.6	0.327	0.358	9.4	364.6	363.8	-0.2
101.33	0.684	0.316	0.684	0.642	-6.2	0.316	0.358	13.4	364.5	363.8	-0.2
101.33	0.859	0.141	0.721	0.664	-7.9	0.279	0.336	20.3	364.8	364.3	-0.2
101.33	0.871	0.129	0.742	0.671	-9.7	0.258	0.329	27.9	364.9	364.4	-0.1
101.33	0.951	0.049	0.762	0.774	1.5	0.238	0.226	-4.9	365.8	367.2	0.4
101.33	0.950	0.050	0.790	0.771	-2.4	0.210	0.229	8.9	366.6	367.1	0.1
101.33	0.958	0.042	0.800	0.793	-0.9	0.200	0.207	3.5	367.1	367.7	0.2
101.33	0.975	0.025	0.837	0.854	2.0	0.163	0.146	-10.3	368.1	369.4	0.3
101.33	0.985	0.015	0.912	0.902	-1.1	0.088	0.098	11.5	370.3	370.7	0.1
101.33	0.988	0.012	0.929	0.919	-1.0	0.071	0.081	13.0	370.8	371.1	0.1
101.33	0.991	0.009	0.941	0.936	-0.4	0.059	0.064	6.8	371.8	371.6	-0.1
101.33	0.996	0.004	0.972	0.972	0.0	0.028	0.028	1.1	372.8	372.5	-0.1
101.33	0.019	0.981	0.169	0.155	-8.4	0.831	0.845	1.7	382.4	382.7	0.1
101.33	0.031	0.969	0.229	0.225	-2.0	0.771	0.775	0.6	380.1	380.4	0.1
101.33	0.064	0.936	0.337	0.362	7.4	0.663	0.638	-3.8	376.4	375.4	-0.3
101.33	0.132	0.868	0.445	0.505	13.4	0.555	0.495	-10.8	371.7	369.5	-0.6
101.33	0.244	0.756	0.540	0.597	10.6	0.460	0.403	-12.5	368.1	365.5	-0.7
101.33	0.340	0.660	0.592	0.628	6.2	0.408	0.372	-9.0	366.1	364.3	-0.5
101.33	0.499	0.501	0.644	0.644	0.0	0.356	0.356	0.0	365.0	363.8	-0.3
101.33	0.564	0.436	0.650	0.644	-0.9	0.350	0.356	1.7	364.7	363.8	-0.2
101.33	0.661	0.339	0.661	0.642	-2.9	0.339	0.358	5.6	364.5	363.8	-0.2
101.33	0.753	0.247	0.675	0.642	-4.7	0.325	0.358	9.8	364.9	363.8	-0.3
101.33	0.812	0.188	0.689	0.649	-5.8	0.311	0.351	12.8	365.2	364.0	-0.4
101.33	0.909	0.091	0.733	0.702	-4.2	0.267	0.298	11.6	366.3	365.2	-0.3
101.33	0.944	0.056	0.777	0.757	-2.5	0.223	0.243	8.6	367.2	366.8	-0.1
101.33	0.963	0.037	0.824	0.807	-2.0	0.176	0.193	9.6	368.1	368.1	0.0
101.33	0.982	0.018	0.875	0.884	1.0	0.125	0.116	-7.3	369.3	370.2	0.2
101.33	0.996	0.004	0.969	0.970	0.1	0.031	0.030	-2.9	372.2	372.4	0.0
$\bar{D}$	(%)		0.8			2.3			-0.3		
S_0	(%)		7.9			10.7			0.5		

b)

T	XW	XTRI	YW			YTRI			P		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
342.9	0.999	0.001	0.992	0.991	-0.1	0.008	0.009	14.7	30.89	31.15	0.8
343.2	0.999	0.001	0.987	0.986	-0.1	0.013	0.014	7.6	30.80	31.62	2.7
342.9	0.997	0.003	0.976	0.973	-0.3	0.024	0.027	11.6	31.35	31.63	0.9
343.2	0.996	0.004	0.969	0.965	-0.4	0.031	0.035	14.1	31.47	32.28	2.6
342.9	0.994	0.006	0.949	0.946	-0.4	0.051	0.054	7.6	32.01	32.38	1.1
343.1	0.992	0.008	0.936	0.930	-0.6	0.064	0.070	9.0	32.38	33.16	2.4
$\bar{D}$	(%)		-0.3			10.8			1.8		
S_0	(%)		0.2			3.2			0.9		

Tab. *4: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser/Methanol/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XW	XME	XTRI	YW			YME			YTRI			P		
K	mol/mol			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
				mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
						%			%			%			%
323.2	0.763	0.218	0.019	0.374	0.355	-5.1	0.575	0.603	4.9	0.051	0.042	-17.7	27.41	28.19	2.8
323.1	0.653	0.323	0.024	0.276	0.277	0.4	0.678	0.687	1.3	0.046	0.036	-21.5	32.00	32.59	1.8
323.1	0.517	0.454	0.029	0.247	0.205	-16.8	0.712	0.763	7.0	0.041	0.032	-21.4	36.97	37.34	1.0
323.1	0.279	0.689	0.032	0.112	0.105	-6.8	0.858	0.869	1.5	0.030	0.026	-16.2	44.35	45.36	2.3
323.2	0.379	0.588	0.033	0.179	0.145	-19.1	0.787	0.826	5.0	0.034	0.029	-15.6	41.53	42.07	1.3
343.2	0.908	0.080	0.012	0.595	0.582	-2.1	0.354	0.368	3.8	0.051	0.050	-2.2	49.52	49.21	-0.6
343.2	0.930	0.052	0.018	0.656	0.644	-1.8	0.260	0.271	4.3	0.084	0.085	0.9	44.97	45.41	1.0
343.3	0.793	0.184	0.023	0.387	0.411	6.2	0.552	0.536	-2.9	0.061	0.053	-13.1	64.23	63.66	-0.9
343.2	0.721	0.254	0.025	0.322	0.347	7.6	0.627	0.610	-2.7	0.051	0.043	-15.0	70.16	70.46	0.4
343.3	0.617	0.355	0.028	0.253	0.278	10.0	0.704	0.686	-2.6	0.043	0.036	-15.6	78.21	79.40	1.5
343.2	0.500	0.469	0.031	0.204	0.216	5.8	0.759	0.752	-0.9	0.037	0.032	-14.2	85.30	88.26	3.5
343.2	0.910	0.051	0.039	0.609	0.609	0.0	0.242	0.238	-1.7	0.149	0.153	2.6	46.26	47.43	2.5
343.3	0.904	0.054	0.042	0.582	0.599	2.9	0.251	0.243	-3.2	0.167	0.158	-5.4	46.86	48.21	2.9
343.3	0.809	0.143	0.048	0.423	0.445	5.3	0.461	0.445	-3.4	0.116	0.109	-5.8	59.33	59.91	1.0
343.2	0.695	0.255	0.050	0.324	0.339	4.7	0.595	0.586	-1.7	0.081	0.075	-6.4	72.47	70.90	-2.2
343.2	0.738	0.206	0.056	0.339	0.378	11.2	0.551	0.526	-4.3	0.110	0.096	-13.2	64.88	66.33	2.2
343.2	0.504	0.426	0.070	0.213	0.227	6.6	0.716	0.709	-1.1	0.071	0.064	-9.2	83.76	85.52	2.1
343.2	0.399	0.527	0.074	0.171	0.175	2.0	0.765	0.768	0.5	0.064	0.057	-11.2	91.42	93.13	1.9
363.1	0.966	0.029	0.005	0.796	0.786	-1.2	0.173	0.182	5.3	0.031	0.032	1.3	88.34	86.22	-2.4
363.2	0.972	0.021	0.007	0.824	0.822	-0.2	0.132	0.134	1.4	0.044	0.044	-0.3	82.70	83.22	0.6
363.1	0.943	0.048	0.009	0.707	0.700	-0.9	0.249	0.254	1.9	0.044	0.046	4.6	95.36	94.77	-0.6
363.6	0.961	0.025	0.014	0.787	0.773	-1.8	0.141	0.149	5.7	0.072	0.078	8.2	87.81	88.84	1.2
363.6	0.957	0.022	0.021	0.771	0.760	-1.5	0.127	0.128	0.9	0.102	0.112	10.2	90.17	90.20	0.0
$\bar{D}$	(%)			0.2			0.8			-7.7			1.0		
S_D	(%)			7.4			3.4			9.4			1.6		

Tab.*5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan:
Vergleich von Meßwerten von Maurer /73/ mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XW	XTRI	YFA			YW			YTRI			P		
K	mol/mol			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
				mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
						%			%			%			%
369.7	0.028	0.953	0.019	0.042	0.038	-9.1	0.865	0.853	-1.4	0.093	0.109	16.7	100.50	100.45	0.0
366.5	0.073	0.867	0.060	0.070	0.067	-4.1	0.715	0.714	-0.2	0.215	0.219	2.0	100.70	100.07	-0.6
369.0	0.066	0.908	0.026	0.072	0.074	2.2	0.805	0.796	-1.1	0.123	0.130	5.6	101.90	101.21	-0.7
366.4	0.076	0.873	0.051	0.073	0.071	-2.6	0.733	0.729	-0.6	0.194	0.200	3.3	99.19	97.86	-1.3
370.0	0.076	0.907	0.017	0.087	0.087	0.5	0.821	0.820	-0.2	0.092	0.093	0.9	102.10	101.78	-0.3
368.4	0.139	0.838	0.023	0.133	0.126	-4.7	0.742	0.766	3.2	0.125	0.108	-13.8	99.19	97.50	-1.7
369.7	0.167	0.816	0.017	0.144	0.149	2.9	0.768	0.767	-0.1	0.088	0.084	-4.1	99.99	100.45	0.5
368.5	0.177	0.797	0.026	0.154	0.147	-4.6	0.730	0.737	1.0	0.116	0.116	-0.2	99.70	98.37	-1.3
366.6	0.226	0.709	0.065	0.150	0.152	1.1	0.654	0.642	-1.7	0.196	0.206	4.9	100.19	98.19	-2.0
369.1	0.294	0.674	0.032	0.200	0.202	0.9	0.666	0.669	0.6	0.134	0.129	-4.1	100.39	100.17	-0.2
367.9	0.388	0.539	0.073	0.229	0.224	-2.4	0.550	0.555	1.0	0.221	0.221	0.1	101.19	100.39	-0.8
369.9	0.332	0.643	0.025	0.240	0.226	-6.1	0.654	0.667	2.1	0.106	0.107	0.9	101.30	100.78	-0.5
368.3	0.437	0.495	0.068	0.240	0.248	3.6	0.546	0.535	-2.0	0.214	0.217	1.1	100.61	99.65	-0.9
369.3	0.028	0.950	0.022	0.039	0.037	-4.2	0.853	0.839	-1.7	0.108	0.124	14.9	99.19	100.38	1.2
368.2	0.067	0.898	0.035	0.068	0.070	3.6	0.796	0.770	-3.2	0.136	0.160	17.0	101.79	100.72	-1.1
366.1	0.075	0.859	0.066	0.071	0.066	-6.5	0.699	0.704	0.6	0.230	0.230	0.1	100.70	99.64	-1.0
369.5	0.077	0.901	0.022	0.087	0.085	-1.4	0.812	0.804	-1.1	0.101	0.111	10.5	101.99	101.44	-0.5
368.9	0.097	0.884	0.019	0.096	0.101	4.8	0.803	0.801	-0.2	0.101	0.098	-2.9	99.79	98.17	-1.6
368.7	0.146	0.832	0.022	0.131	0.132	0.1	0.745	0.764	2.6	0.124	0.104	-15.6	99.99	98.14	-1.8
368.8	0.165	0.814	0.021	0.142	0.144	1.2	0.759	0.758	-0.1	0.099	0.098	-0.6	99.39	98.00	-1.4
368.0	0.175	0.798	0.027	0.141	0.144	2.1	0.725	0.736	1.4	0.134	0.120	-9.9	99.70	97.01	-2.7
366.2	0.224	0.698	0.078	0.148	0.147	-0.7	0.645	0.627	-2.8	0.207	0.226	9.2	100.10	98.44	-1.7
367.4	0.360	0.568	0.072	0.213	0.210	-1.0	0.586	0.571	-2.7	0.201	0.219	9.0	101.19	99.12	-2.1
369.6	0.316	0.660	0.024	0.232	0.218	-5.8	0.658	0.678	2.9	0.110	0.104	-5.3	100.79	99.78	-1.0
368.5	0.327	0.646	0.027	0.257	0.218	-15.2	0.600	0.667	11.2	0.143	0.115	-19.7	101.39	95.99	-5.3
367.9	0.445	0.471	0.084	0.242	0.248	2.2	0.531	0.510	-3.9	0.227	0.242	6.8	100.61	99.53	-1.1
$\bar{D}$	(%)			-1.7			0.1			1.0			-1.2		
S_o	(%)			4.6			2.9			9.3			1.2		

Tab.*6: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XW	XTRI	YFA			YW			YTRI			P		
K	mol/mol			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
				mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
				%			%			%			%		
343.2	0.037	0.957	0.006	0.035	0.031	-10.6	0.916	0.918	0.2	0.049	0.051	4.6	32.49	32.75	0.8
343.2	0.060	0.935	0.005	0.051	0.048	-4.9	0.917	0.917	-0.1	0.032	0.035	11.3	32.06	32.21	0.5
343.2	0.108	0.887	0.005	0.080	0.076	-5.1	0.882	0.888	0.6	0.038	0.036	-3.7	31.96	31.93	-0.1
343.2	0.139	0.857	0.004	0.098	0.092	-6.5	0.870	0.878	1.0	0.032	0.030	-6.1	31.56	31.46	-0.3
$\bar{D}$	(%)			-6.8			0.4			1.5			0.2		
S_D	(%)			2.7			0.5			7.9			0.5		

Tab.*7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Methanol/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XME	XTRI	YFA			YME			YTRI			P		
K	mol/mol			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
				mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
				%			%			%			%		
333.2	0.148	0.765	0.087	0.033	0.030	-6.5	0.915	0.918	0.2	0.052	0.052	0.4	68.25	69.75	2.2
333.3	0.263	0.672	0.065	0.070	0.072	3.7	0.880	0.879	-0.2	0.050	0.049	-0.9	56.94	57.81	1.5
333.1	0.395	0.542	0.063	0.146	0.152	4.0	0.789	0.782	-0.8	0.065	0.066	1.0	39.27	40.42	2.9
333.1	0.159	0.721	0.120	0.033	0.034	2.2	0.899	0.899	0.0	0.068	0.067	-1.6	65.77	67.01	1.9
$\bar{D}$	(%)			0.8			-0.2			-0.3			2.1		
S_D	(%)			5.0			0.5			1.2			0.6		

Tab.*8a: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XW	XME	XTRI	YFA			YW			YME			YTRI			P		
K	mol/mol				exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
					mol/mol			mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
							%			%			%			%			%
343.0	0.037	0.925	0.025	0.013	0.032	0.031	-5.1	0.786	0.770	-2.0	0.110	0.121	10.3	0.072	0.078	8.2	36.32	37.35	2.9
343.1	0.041	0.924	0.021	0.014	0.036	0.033	-7.9	0.796	0.784	-1.4	0.088	0.097	9.5	0.080	0.086	7.0	37.56	36.89	-1.8
343.1	0.042	0.930	0.016	0.012	0.038	0.034	-8.5	0.808	0.811	0.3	0.081	0.079	-2.4	0.073	0.076	3.1	36.70	35.84	-2.3
343.0	0.051	0.254	0.654	0.041	0.012	0.011	-6.0	0.124	0.117	-5.4	0.831	0.840	1.0	0.033	0.032	-2.9	99.50	97.88	-1.6
343.1	0.055	0.878	0.061	0.006	0.040	0.043	5.9	0.736	0.681	-7.4	0.193	0.244	26.0	0.031	0.032	5.2	41.13	40.76	-0.9
343.2	0.058	0.560	0.356	0.026	0.019	0.020	5.2	0.312	0.285	-8.6	0.630	0.660	4.7	0.039	0.035	-9.1	76.45	73.67	-3.6
343.0	0.062	0.202	0.663	0.073	0.013	0.013	0.1	0.121	0.097	-19.9	0.816	0.841	3.0	0.050	0.049	-1.2	99.53	98.88	-0.7
343.2	0.064	0.253	0.578	0.105	0.015	0.015	-4.9	0.144	0.128	-11.4	0.765	0.788	3.2	0.076	0.069	-9.7	92.34	93.27	1.0
343.1	0.069	0.460	0.458	0.013	0.021	0.021	-0.1	0.231	0.227	-1.9	0.731	0.737	0.9	0.017	0.015	-11.6	87.22	81.03	-7.1
342.9	0.073	0.902	0.021	0.004	0.062	0.057	-7.5	0.837	0.824	-1.6	0.077	0.090	16.3	0.024	0.029	21.7	34.10	34.10	0.0
343.0	0.075	0.907	0.012	0.006	0.062	0.058	-7.4	0.856	0.849	-0.8	0.046	0.049	8.0	0.036	0.044	22.4	33.25	33.39	0.4
343.0	0.078	0.838	0.065	0.019	0.059	0.053	-10.5	0.666	0.650	-2.2	0.188	0.217	15.0	0.087	0.080	-8.4	40.66	41.27	1.5
343.1	0.079	0.246	0.578	0.097	0.019	0.019	-2.9	0.160	0.127	-20.5	0.752	0.788	4.9	0.069	0.066	-4.8	93.05	91.85	-1.3
343.1	0.091	0.447	0.445	0.017	0.027	0.028	6.0	0.208	0.233	12.1	0.742	0.719	-3.1	0.023	0.020	-14.4	78.82	78.12	-0.9
343.1	0.095	0.301	0.567	0.037	0.024	0.024	1.1	0.153	0.154	0.3	0.787	0.789	0.3	0.036	0.033	-8.6	89.73	88.58	-1.3
343.1	0.104	0.778	0.102	0.016	0.070	0.064	-8.8	0.610	0.587	-3.7	0.256	0.291	13.6	0.064	0.058	-9.8	43.11	43.74	1.5
343.1	0.111	0.231	0.642	0.016	0.028	0.027	-3.6	0.140	0.118	-15.4	0.816	0.841	3.0	0.016	0.014	-10.6	93.65	92.97	-0.7
343.1	0.112	0.843	0.030	0.015	0.082	0.073	-10.7	0.756	0.752	-0.6	0.080	0.095	18.6	0.082	0.080	-2.0	36.46	35.96	-1.4
343.0	0.116	0.784	0.077	0.023	0.078	0.070	-10.1	0.652	0.629	-3.6	0.175	0.212	21.2	0.095	0.089	-6.2	40.66	41.01	0.8
343.2	0.118	0.833	0.038	0.011	0.085	0.078	-7.3	0.744	0.747	0.4	0.110	0.118	6.9	0.061	0.057	-6.9	36.31	36.14	-0.5
343.2	0.138	0.529	0.317	0.016	0.055	0.055	-0.5	0.402	0.328	-18.3	0.516	0.591	14.6	0.027	0.026	-4.9	59.88	62.65	4.6
343.2	0.156	0.225	0.576	0.043	0.041	0.043	3.7	0.152	0.131	-13.7	0.768	0.789	2.8	0.039	0.037	-5.1	83.79	84.96	1.4
343.1	0.158	0.697	0.129	0.016	0.100	0.087	-13.4	0.586	0.557	-4.8	0.259	0.305	17.6	0.055	0.051	-7.9	42.20	43.13	2.2
343.1	0.161	0.762	0.056	0.021	0.104	0.092	-11.7	0.652	0.678	4.0	0.138	0.137	-1.0	0.106	0.093	-11.8	37.77	37.43	-0.9
343.2	0.180	0.618	0.192	0.010	0.099	0.091	-8.3	0.495	0.475	-4.2	0.375	0.407	8.8	0.031	0.027	-11.9	47.23	47.27	0.1
343.2	0.205	0.679	0.106	0.010	0.130	0.111	-14.4	0.631	0.614	-2.7	0.194	0.235	21.0	0.045	0.040	-11.3	38.04	38.63	1.5
343.2	0.218	0.203	0.562	0.017	0.068	0.068	-0.9	0.150	0.133	-11.7	0.764	0.782	2.5	0.018	0.017	-4.3	77.92	78.17	0.3
343.2	0.235	0.219	0.494	0.052	0.075	0.079	4.7	0.196	0.158	-19.3	0.676	0.711	5.3	0.053	0.052	-2.2	70.51	71.31	1.1
343.2	0.242	0.125	0.527	0.106	0.077	0.078	1.1	0.067	0.096	43.1	0.770	0.744	-3.2	0.086	0.082	-5.7	74.62	74.68	0.1
343.2	0.246	0.082	0.653	0.019	0.071	0.073	2.7	0.063	0.056	-11.7	0.848	0.853	0.7	0.018	0.018	-4.1	82.34	84.08	2.1
343.2	0.247	0.206	0.450	0.097	0.085	0.087	3.0	0.155	0.164	5.7	0.665	0.661	-0.6	0.095	0.088	-8.0	66.17	66.97	1.2
343.2	0.250	0.135	0.598	0.017	0.075	0.078	4.8	0.104	0.094	-9.9	0.803	0.811	0.9	0.018	0.017	-3.7	78.23	78.65	0.5
343.2	0.250	0.127	0.563	0.060	0.078	0.079	1.9	0.074	0.093	25.0	0.792	0.775	-2.1	0.056	0.053	-5.5	75.80	76.47	0.9
343.2	0.300	0.094	0.587	0.019	0.097	0.102	6.1	0.103	0.074	-28.6	0.780	0.804	3.1	0.020	0.020	-1.0	72.48	73.37	1.2
$\bar{D}$	(%)				-3.1			-4.1			6.8			-3.7			0.0		
S_o	(%)				6.3			13.0			7.9			8.4			2.1		

Tab. *8b: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Trioxan:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XW	XME	XTRI	YFA			YW			YME			YTRI			P		
K	mol/mol				exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
					mol/mol			mol/mol			mol/mol			mol/mol			kPa		
							%			%			%			%			%
363.1	0.038	0.914	0.035	0.013	0.040	0.041	3.5	0.775	0.747	-3.8	0.127	0.149	18.0	0.058	0.063	9.7	86.73	86.28	-0.5
363.2	0.051	0.913	0.029	0.007	0.058	0.056	-2.8	0.764	0.784	2.4	0.124	0.119	-3.4	0.054	0.041	-23.9	82.29	82.27	0.0
363.1	0.057	0.885	0.052	0.006	0.057	0.058	2.6	0.727	0.716	-1.5	0.185	0.196	5.7	0.031	0.030	-3.6	88.86	87.62	-1.4
363.2	0.059	0.894	0.030	0.017	0.058	0.060	2.9	0.772	0.747	-3.1	0.095	0.111	16.0	0.075	0.082	9.7	90.90	85.01	-6.5
363.1	0.096	0.805	0.089	0.010	0.080	0.079	-1.5	0.640	0.631	-1.4	0.241	0.252	4.9	0.039	0.038	-3.2	92.80	93.35	0.6
363.2	0.118	0.840	0.027	0.015	0.105	0.103	-2.3	0.750	0.752	0.2	0.072	0.075	4.1	0.073	0.070	-4.3	87.19	81.16	-6.9
363.0	0.127	0.835	0.029	0.009	0.115	0.112	-2.3	0.752	0.766	1.8	0.085	0.078	-8.6	0.048	0.044	-6.8	80.64	79.42	-1.5
363.0	0.138	0.811	0.040	0.011	0.119	0.115	-3.5	0.726	0.732	0.9	0.104	0.104	-0.9	0.051	0.049	-3.2	82.19	80.85	-1.6
363.1	0.173	0.714	0.102	0.011	0.128	0.122	-4.9	0.622	0.616	-1.0	0.210	0.224	6.9	0.040	0.038	-4.7	88.94	89.12	0.2
363.1	0.175	0.683	0.127	0.015	0.123	0.117	-5.6	0.584	0.571	-2.1	0.245	0.266	8.4	0.048	0.046	-3.4	93.22	93.62	0.4
363.2	0.222	0.733	0.035	0.010	0.169	0.160	-5.7	0.705	0.726	2.9	0.079	0.069	-12.4	0.047	0.045	-2.9	79.09	77.75	-1.7
363.1	0.236	0.580	0.161	0.023	0.147	0.139	-5.6	0.537	0.517	-3.8	0.257	0.284	10.6	0.059	0.060	2.6	93.77	94.60	0.9
363.1	0.257	0.689	0.038	0.016	0.172	0.171	-0.7	0.695	0.694	-0.1	0.063	0.064	2.7	0.070	0.071	0.6	84.26	78.57	-6.8
363.2	0.294	0.501	0.176	0.029	0.171	0.164	-4.1	0.529	0.484	-8.4	0.235	0.280	19.1	0.065	0.072	10.3	91.37	92.58	1.3
363.0	0.310	0.537	0.125	0.028	0.188	0.177	-6.0	0.565	0.546	-3.2	0.171	0.193	12.8	0.076	0.084	10.1	85.54	85.48	-0.1
$\bar{D}$					-2.3			-1.4			5.6			-0.9			-1.6		
S_o					3.2			2.9			9.2			8.9			2.8		

A 4 Ergänzungen zur Untersuchung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im Umgebungstemperaturbereich

A 4.1 Kinetische Effekte bei Messungen nach der Mitführmethode

Eigene Untersuchungen am System Formaldehyd/Wasser ergaben, daß die bei Messungen nach der Mitführmethode ermittelten Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd in bestimmten Bereichen stark vom Trägergasvolumenstrom abhängen. Einige Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb.*5 zusammengefaßt. Die dort dargestellten, bei 293 K und einer pauschalen Formaldehydkonzentration in der Flüssigphase von 0.16 mol/mol durchgeführten Messungen zeigen bei Trägergasvolumenströmen über etwa 120 ml/min einen deutlichen Abfall des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd mit zunehmendem Trägergasvolumenstrom: Bei Trägergasvolumenströmen unter 120 ml/min beträgt der Verteilungskoeffizient etwa 0.27, bei einem Trägergasvolumenstrom von 640 ml/min nur noch 0.09. Drei Messungen bei Volumenströmen von etwa 450 ml/min und pH-Werten von 2.8, 5.2 bzw. 10.1 deuten auf eine pH-Wert Abhängigkeit der bei hohen Volumenströmen gemessenen Verteilungskoeffizienten hin (0.22 bei pH 2.8, 0.14 bei pH 5.2, 0.18 bei pH 10.1; d. h. niedriger Verteilungskoeffizient bei mittleren pH-Werten und höherer Verteilungskoeffizient im stärker sauren bzw. stärker alkalischen Bereich). Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Angaben von Bieber und Trümpler /12/, die ähnliche Versuche durchgeführt haben.

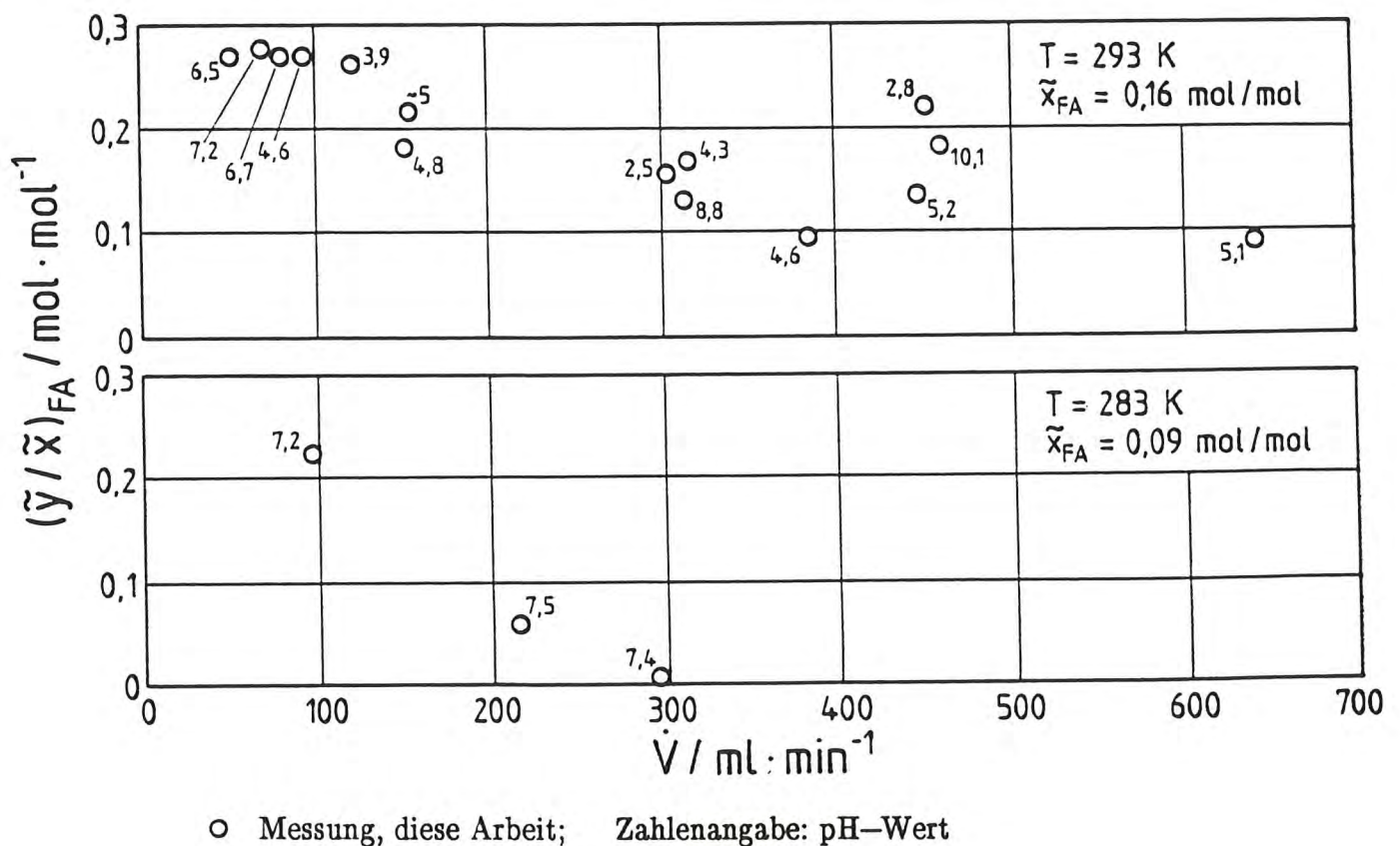


Abb.*6: Abhängigkeit der nach der Mitführmethode im System Formaldehyd/Wasser ermittelten Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd vom Trägergasvolumenstrom

Auch die ebenfalls in Abb. *6 dargestellten Messungen bei 283 K und einer pauschalen Formaldehydkonzentration in der Flüssigphase von 0.09 mol/mol zeigen einen Abfall des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd mit zunehmendem Trägergasvolumenstrom. Dieser ist jedoch weitaus deutlicher ausgeprägt als der bei 293 K: Bei einem Trägergasvolumenstrom von 100 ml/min beträgt der Verteilungskoeffizient noch 0.22, bei einem Trägergasvolumenstrom von 300 ml/min nur noch 0.005.

Es liegt nahe, zu versuchen, diese temperatur- und pH-Wert-abhängigen Befunde als Ergebnis reaktionskinetischer Effekte zu interpretieren, insbesondere, da die pH-Wert-Abhängigkeit den für die Reaktionsgeschwindigkeit sämtlicher Flüssigphasenreaktionen im System Formaldehyd/Wasser typischen Verlauf hat (niedrige Geschwindigkeit bei mittleren pH-Werten, hohe Geschwindigkeit im stärker sauren und stärker alkalischen Bereich)¹.

An den Stoffaustauschvorgängen zwischen flüssiger und gasförmiger Phase sind nur Formaldehyd, Wasser und Methylenglykol beteiligt (vgl. Kap. 3.1). In der Flüssigphase bleiben die Konzentrationen von Methylenglykol und Wasser, deren Mengen stets viel größer als die gesamte mitgeführte Probenmenge sind, allein aus Mengenbilanzgründen beim Abdampfvorgang praktisch unverändert. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Flüssigphase beim Abdampfvorgang an monomerem Formaldehyd verarmt, wenn die Dehydratationsgeschwindigkeit von Methylenglykol im Vergleich zur Abdampftrate klein ist. Die bekannte Temperatur- und pH-Wert-Abhängigkeit der Dehydratationsgeschwindigkeit von Methylenglykol (vgl. z. B. Schecker u. Schulz /102/) würde dann die beobachteten Änderungen des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd in Abhängigkeit vom Volumenstrom, der Temperatur und dem pH-Wert erklären. Beim Versuch, diese hier qualitativ formulierte Arbeitshypothese (ähnlich zu der von Bell und Evans /5/ verwendeten Argumentation) zu quantifizieren, treten jedoch Widersprüche zu den bisher gemessenen kinetischen Konstanten der Methylenglykolbildung auf (z. B. Sutton, Downes /117/; Schecker, Schulz /102/). Danach ist diese Reaktion so schnell, daß bei den hier untersuchten Trägergasvolumenströmen noch keinerlei kinetische Effekte zu beobachten sein dürften.

Angesichts dieser Widersprüche und der zur Zeit noch in den Anfängen stehenden Untersuchungen zur Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Systemen (z. B. gibt es keinerlei Angaben über die Geschwindigkeit der Methylenglykolbildung in der Gasphase) wird hier auf die weitere Interpretation der beobachteten kinetischen Effekte verzichtet.

¹ Vgl. auch Kap. 5.

Um eine Beeinträchtigung der eigenen Gleichgewichtsmessungen durch die kinetischen Effekte auszuschließen, wurden mit Trägergasvolumenströmen von deutlich unter 100 ml/min gearbeitet, d. h. in einem Bereich, in dem die gemessenen Trennfaktoren unabhängig von kleinen Änderungen des Trägergasvolumenstromes sind. Auf Untersuchung bei Temperaturen unter 293 K wurde verzichtet.

A 4.2 Fehlerbetrachtung Druckmessung

Zur Überprüfung der Genauigkeit der Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks mit der nach der Mitführmethode arbeitenden Anlage wurde eine Reihe von Dampfdruckmessungen von reinem Wasser und reinem Methanol bei 293 K und 313 K durchgeführt. Die dabei ermittelten Dampfdrücke liegen durchschnittlich etwa 3 % unter Literaturangaben.

Diese Abweichungen werden von verschiedenen kleineren Fehlerquellen verursacht, von denen hier nur die wichtigsten genannt werden:

- Die Rohrleitung zwischen der letzten Beladungssäule und dem Manometer zur Gesamtdruckmessung ist (zwischen der Beladungssäule und dem in Abb. 10 dargestellten Absperrventil (16)) eine "kalte Stelle", an der Beladung auskondensieren kann. Mögliche Fehler hierdurch sind nur schwer quantifizierbar, sie dürften jedoch, da der Vorgang diffusionskontrolliert ist, nicht groß sein.
- In den zum Ausfrieren verwendeten Kältemischungen können, da die Mischungen nicht gerührt wurden, größere Temperaturgradienten aufgetreten sein, die möglicherweise Kondensatorverluste bewirkt haben¹.
- Beim Auswiegen der Kühlfallen kann es, insbesondere durch die Tatsache, daß beim Wiederaufheizen der zunächst verschlossenen Kühlfallen ein Druckausgleich mit der Umgebung durchgeführt wurde und daß auch die in den Kühlfallen verbleibende gasförmige Probenmenge das Wiegeergebnis verfälscht, zu Fehlern von bis zu 0.03 g kommen (bei Kondensatmassen von typischerweise 2 g relativer Fehler von 1.5 %).
- Bei der Temperaturmessung im Bubble-Flowmeter können wegen Temperaturgradienten und -schwankungen im Abzug Fehler von etwa 2 K auftreten, was Fehler in der Molenstrombestimmung des Trägergases von 0.7 % nach sich zieht.

¹ Bei den Versuchen an Mischungen sind die Abweichungen im Druck mit den Abweichungen in der Gasphasenkonzentration jedoch in keiner Weise korreliert, woraus geschlossen werden darf, daß die Kondensatorverluste nicht groß gewesen sein können.

Bei den Gleichgewichtsmessungen in formaldehydhaltigen Systemen konnten aus Gründen der Versuchsdurchführung (manche Versuche dauerten über 40 Stunden) nicht immer diesselben Bedingungen wie bei den eben diskutierten Testmessungen an Reinstoffen eingehalten werden, z. B. liegen die Kondensatmassen teilweise nur bei 1 g.

Ferner wirken sich bei den Untersuchungen an Mischungen Analysenfehler auf die Ermittlung des Gleichgewichtsdrucks aus, da dieser über die Molzahlen in der Gasphase, aus Wiege- und Analyseergebnissen bestimmt wird (vgl. Gl. 21). Die dadurch auftretenden zusätzlichen Unsicherheiten können bis zu 2 % betragen. Der aufgrund der Bestimmung der wahren Molzahlen aus den (pauschalen) Analyseergebnissen vorhandene Einfluß der chemischen Gleichgewichtskonstanten der Methylenglykol- und Hemiformalbildung auf die ermittelten Gleichgewichtsdrücke ist verhältnismäßig gering. Variationen der Gleichgewichtskonstanten um 20 % bewirken im errechneten Gleichgewichtsdruck auch in ungünstigen Fällen nur Änderungen von etwa 0.5 %.

Insgesamt dürfte der Maximalfehler bei der Bestimmung des Gleichgewichtsdrucks in den formaldehydhaltigen Systemen bei den nach der Mitführmethode durchgeführten Untersuchungen etwa 5 % betragen. Durch kleinere Modifikationen der Anlage und des Meßvorgangs, deren Zweckmäßigkeit erst im Lauf der Messungen erkannt wurde, dürften Verbesserungen in der Größenordnung von 2 % möglich sein. Wegen des hohen Aufwands bei der Versuchsdurchführung wurde auf eine Wiederholung von Versuchen allein zur Verbesserung der Genauigkeit der Druckmessung verzichtet.

A 4.3 Geräteliste

- Temperaturmessung:
Kalibriertes PT 100 Widerstandsthermometer in Vierleiterschaltung in Verbindung mit einem Multimeter Typ 191 der Fa. Keithley
- Druckmessung:
Differenzdruck Säulenkopf-Umgebung mit wassergefülltem U-Rohr-Manometer;
Umgebungsdruck mit Barometer Typ 604 der Fa. Lambrecht
- Massenbestimmung:
Analysenwaage Typ H315 der Fa. Mettler
- Thermostat:
Typ K4R mit PID-Regler R325 der Fa. MGW Lauda
- Druckminderer:
Typ HBS 300/8 der Fa. L'Air Liquide.

A 4.4 Anmerkungen zum Vergleich der eigenen Meßwerte mit denen von Ledbury und Blair

Die Messungen von Ledbury und Blair /14, 71/ wurden 1925 mit einer nach der Mitführungsmethode arbeitenden Anlage durchgeführt. Als Ergebnis der Messungen werden (in Abhängigkeit von der Temperatur und der Flüssigphasenkonzentration) Maße für die in einer bestimmten Trägergasmenge mitgeführte pauschale Formaldehydmenge angegeben. Die vom Trägergas mitgeführte pauschale Formaldehydmenge hängt jedoch auch vom Gesamtdruck in der Beladungsstrecke ab, über den Ledbury und Blair keine Angaben machen. Bei niedrigem Gesamtdruck wird (bei ansonsten gleichen Bedingungen) pro Mol Trägergas mehr Formaldehyd mitgeführt als bei hohem Gesamtdruck.

Der Vergleich der eigenen Messungen mit denen von Ledbury und Blair in Abb. 12 setzt also etwa gleichen Gesamtdruck in den Beladungsstrecken voraus, wovon bei üblichen Umgebungsdrukschwankungen und geringen Druckverlusten durch die Strömung zwischen den Beladungsstrecken und der Umgebung ausgegangen werden kann.

Die Mehrzahl der eignen Messungen erfolgte bei 292.5 K, also 0.5 K unter der von Ledbury und Blair untersuchten Isotherme. Deswegen wurden diese Meßwerte für die Auftragung in Abb. 12 auf 293 K hochgerechnet. Dabei wurden, um die Temperaturabhängigkeit von $\bar{n}_{FA}/n_{TG}$ zu erfassen, die Unterschiede zwischen den eigenen Meßwerten bei 292.5 K und bei 312.5 K zugrundegelegt und eine lineare Abhängigkeit von $\bar{n}_{FA}/n_{TG}$ von der Temperatur angenommen. Da die so ermittelten Korrekturen nur bei etwa 7 % der bei 292.5 K gemessenen Werte liegen, dürfte der aus dieser Abschätzung resultierende Fehler gering sein.

A 4.5 Vergleich von Meßwerten mit der modifizierten Modellrechnung

In den Tab. *9 – *11 werden gemessene Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit der durch eine Neuanpassung der Dampfdruckkurven von Methylenglykol und Hemiformal (vgl. Tab. 21) modifizierten Modellrechnung nach Maurer /73/ verglichen.

Tab.*9: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser: Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

a) Mitführmethode b) Drehwendelapparatur

a)

T	XFA	XW	YFA			YW			P		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
292.6	0.059	0.941	0.019	0.017	-13.1	0.981	0.983	0.3	2.02	2.15	6.5
292.6	0.091	0.909	0.029	0.025	-13.0	0.971	0.975	0.4	1.99	2.10	5.6
293.1	0.133	0.867	0.037	0.037	0.0	0.963	0.963	0.0	2.15	2.10	-2.6
292.6	0.156	0.844	0.043	0.043	-1.3	0.957	0.957	0.1	1.87	2.00	6.9
292.6	0.162	0.838	0.044	0.044	1.0	0.956	0.956	0.0	1.91	1.99	4.3
292.6	0.164	0.836	0.044	0.045	2.0	0.956	0.955	-0.1	1.88	1.99	5.7
292.6	0.167	0.833	0.046	0.046	0.6	0.954	0.954	0.0	1.90	1.98	4.4
312.6	0.033	0.967	0.016	0.015	-6.3	0.984	0.985	0.1	6.53	7.05	7.9
312.6	0.062	0.938	0.027	0.028	2.1	0.973	0.972	-0.1	N.N.	6.94	-
312.6	0.083	0.917	0.039	0.036	-7.6	0.961	0.964	0.3	N.N.	6.87	-
312.6	0.121	0.879	0.053	0.049	-7.8	0.947	0.951	0.4	6.99	6.73	-3.8
312.6	0.132	0.868	0.051	0.053	4.0	0.949	0.947	-0.2	N.N.	6.69	-
313.1	0.134	0.866	0.059	0.054	-8.6	0.941	0.946	0.5	6.46	6.87	6.3
312.6	0.160	0.840	0.061	0.062	1.7	0.939	0.938	-0.1	6.51	6.59	1.2
312.6	0.162	0.838	0.061	0.062	2.3	0.939	0.938	-0.1	6.73	6.58	-2.3
312.6	0.163	0.837	0.064	0.063	-0.9	0.936	0.937	0.1	6.09	6.57	7.9
$\bar{D}$	(%)		-2.8			0.1			4.2		
S_0	(%)		5.7			0.2			3.7		

b)

T	XFA	XW	YFA			YW			P		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
323.2	0.013	0.987	0.009	0.008	-4.0	0.991	0.992	0.0	12.17	12.30	1.1
323.1	0.032	0.968	0.021	0.019	-9.4	0.979	0.981	0.2	12.10	12.18	0.6
323.1	0.036	0.964	0.023	0.021	-6.6	0.977	0.979	0.2	12.04	12.17	1.1
323.2	0.042	0.958	0.028	0.024	-11.7	0.972	0.976	0.3	12.06	12.17	0.9
323.1	0.106	0.894	0.059	0.054	-8.9	0.941	0.946	0.6	11.70	11.83	1.1
323.2	0.109	0.891	0.057	0.055	-3.8	0.943	0.945	0.2	11.83	11.84	0.1
323.3	0.119	0.881	0.062	0.059	-4.7	0.938	0.941	0.3	11.84	11.87	0.2
323.1	0.130	0.870	0.066	0.063	-4.9	0.934	0.937	0.3	11.67	11.71	0.3
323.1	0.193	0.807	0.085	0.086	0.1	0.915	0.914	0.0	N.N.	11.33	-
323.2	0.294	0.706	0.118	0.120	2.1	0.882	0.880	-0.3	10.70	10.77	0.6
343.3	0.019	0.981	0.020	0.019	-4.7	0.980	0.981	0.1	31.36	31.36	0.0
343.2	0.078	0.922	0.063	0.062	-1.0	0.937	0.938	0.1	31.16	31.12	-0.1
343.3	0.091	0.909	0.070	0.070	-1.1	0.930	0.930	0.1	30.58	31.09	1.7
343.1	0.101	0.899	0.079	0.075	-4.2	0.921	0.925	0.4	30.92	30.86	-0.2
343.1	0.119	0.881	0.089	0.085	-5.3	0.911	0.915	0.5	30.35	30.73	1.3
343.1	0.121	0.879	0.087	0.086	-1.3	0.913	0.914	0.1	31.11	30.72	-1.2
343.0	0.128	0.872	0.094	0.089	-4.8	0.906	0.911	0.5	30.54	30.53	-0.1
343.0	0.128	0.872	0.091	0.089	-2.0	0.909	0.911	0.2	30.60	30.52	-0.3
343.1	0.159	0.841	0.110	0.104	-5.5	0.890	0.896	0.7	30.54	30.43	-0.3
343.0	0.164	0.836	0.109	0.106	-2.9	0.891	0.894	0.4	29.96	30.23	0.9
$\bar{D}$	(%)		-4.2			0.2			0.4		
S_0	(%)		3.3			0.2			0.7		

Tab.*10: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Methanol:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XME	YFA			YME			P		
			exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol		mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
292.6	0.122	0.878	0.017	0.015	-7.6	0.983	0.985	0.1	10.69	11.05	3.3
292.9	0.227	0.773	0.038	0.037	-2.0	0.962	0.963	0.1	8.68	9.49	9.3
292.7	0.324	0.676	0.069	0.068	-1.8	0.931	0.932	0.1	6.98	7.49	7.3
292.6	0.328	0.672	0.066	0.070	6.1	0.934	0.930	-0.4	6.99	7.40	5.8
292.8	0.416	0.584	0.114	0.112	-1.2	0.886	0.888	0.2	5.80	5.67	-2.3
292.7	0.500	0.500	0.172	0.162	-6.0	0.828	0.838	1.2	N.N.	4.12	-
292.7	0.502	0.498	0.167	0.162	-2.8	0.833	0.838	0.6	3.81	4.09	7.5
312.6	0.113	0.887	0.018	0.017	-5.6	0.982	0.983	0.1	N.N.	30.76	-
310.6	0.126	0.874	0.017	0.019	12.0	0.983	0.981	-0.2	27.86	27.53	-1.2
312.7	0.225	0.775	0.043	0.045	4.9	0.957	0.955	-0.2	24.71	26.00	5.2
312.3	0.227	0.773	0.045	0.045	0.6	0.955	0.955	0.0	24.73	25.50	3.1
312.7	0.321	0.679	0.080	0.082	2.4	0.920	0.918	-0.2	19.99	21.17	5.9
312.6	0.329	0.671	0.078	0.086	10.0	0.922	0.914	-0.8	19.83	20.67	4.3
312.6	0.421	0.579	0.132	0.138	4.1	0.868	0.862	-0.6	14.64	15.80	7.9
312.6	0.490	0.510	0.196	0.185	-5.6	0.804	0.815	1.4	N.N.	12.40	-
$\bar{D}$	(%)		0.5			0.1			3.5		
S_D	(%)		6.0			0.6			4.7		

Tab.*11: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Formaldehyd/Wasser/Methanol:
Vergleich eigener Meßwerte mit der modifizierten Modellrechnung

T	XFA	XW	XME	YFA			YW			YME			P		
				exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D	exp	calc	D
K	mol/mol			mol/mol		%	mol/mol		%	mol/mol		%	kPa		%
293.1	0.096	0.841	0.063	0.048	0.037	-21.7	0.757	0.678	-10.4	0.195	0.285	45.8	2.53	2.94	16.2
293.1	0.108	0.691	0.201	0.044	0.034	-22.1	0.414	0.392	-5.4	0.542	0.574	5.9	3.95	4.54	15.0
293.1	0.124	0.484	0.392	0.031	0.027	-11.6	0.210	0.221	5.2	0.759	0.752	-1.0	6.67	6.47	-3.0
293.1	0.141	0.238	0.621	0.025	0.023	-6.6	0.114	0.097	-14.7	0.861	0.880	2.1	8.08	8.60	6.4
313.1	0.094	0.845	0.061	0.057	0.047	-16.9	0.737	0.702	-4.7	0.206	0.251	21.5	8.10	9.07	11.9
313.2	0.109	0.690	0.201	0.051	0.043	-15.9	0.437	0.421	-3.6	0.512	0.536	4.7	11.99	13.43	12.0
313.1	0.125	0.488	0.387	0.036	0.035	-4.2	0.214	0.249	16.6	0.750	0.716	-4.5	17.24	18.36	6.5
313.1	0.142	0.241	0.617	0.029	0.029	0.3	0.108	0.113	4.2	0.863	0.858	-0.5	23.02	23.97	4.1
$\bar{D}$	(%)			-12.3			-1.6			9.3			8.7		
S_D	(%)			8.3			9.9			16.7			6.4		

A 5 Ergänzungen zur Beschreibung der kalorimetrischen Versuche

A 5.1 Zusammenbauzeichnung der Meßzelle

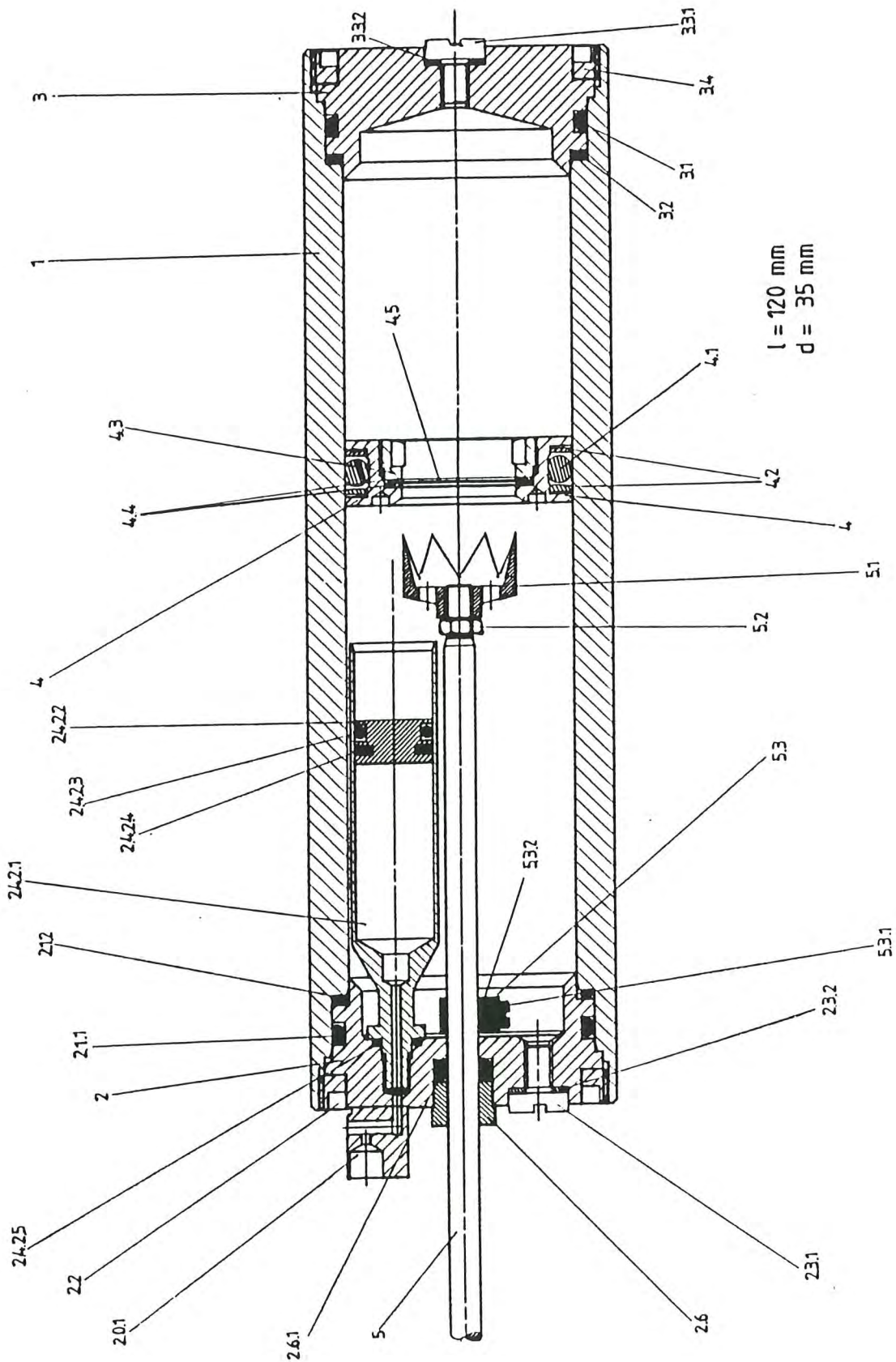


Abb. *7: Zusammenbauzeichnung der Batch-Mischungszelle (Stückliste s. Tab. *12)

Tab.*12: Stückliste zu der in Abb.*7 dargestellten Batch-Mischungszelle

Pos.	Benennung	Werkstoff	Maße
1	Gehäuse	1.4122	ø 35x120
2	Deckel	1.4571	ø 32x15
2.0.1	Anschweißstück	1.4571	ø 7x8
2.1.1	O-Ring	FKM/EPDM	ø 26x2
2.1.2	O-Ring	FKM/EPDM	ø 26x1.5
2.2	Mutter	2.0402/26	ø 33x4
2.3.1	Schraube	1.4571	M3
2.3.2	Dichtscheibe	PTFE	ø 6.8x1
2.4.1.1	Einschraubrohr	1.4571	ø 6.6x24.5
2.4.1.2	O-Ring	FKM/EPDM	ø 3.5x1.0
2.4.1.3	O-Ring	FKM/EPDM	ø 3.5x1.5
2.4.2.1	Einschraubzylinder	1.4122	ø 10x50.5
2.4.2.2	Kolben	1.4571	ø 9x4.9
2.4.2.3	O-Ring	FKM/EPDM	ø 6x1.5
2.4.2.4	Stützring	PTFE	ø 9x2.05x1
2.4.2.5	O-Ring	FKM/EPDM	ø 3.5x1
2.6	Stopfbuchsbrille	1.4571	7.2x20x5
2.6.1	O-Ring	FKM/EPDM	ø 3.5x2
2.6.2	Schraube	Edelstahl	M3
3	Deckel	1.4571	ø 32x15
3.1	O-Ring	FKM/EPDM	ø 26x2
3.2	O-Ring	FKM/EPDM	ø 26x1.5
3.3.1	Schraube	1.4571	M3
3.3.2	Dichtscheibe	Teflon	ø 6.8x1
3.4	Mutter	2.0402/26	ø 33x4
4	Kolben	1.4122	ø 25.8x7.4
4.1	O-Ring	FKM/EPDM	ø 20.2x3
4.2	Stützring SRA	PTFE	ø 26x2.6x1
4.3	Mutter	1.4122	ø 18x4.5
4.4	Scheibe	PTFE	ø 16.9x0.5
4.5	Membran	PTFE	ø 16.9x0.1
5	Stange	1.4571	ø 3.5x125
5.1	Stanzwerkzeug	1.4571	ø 12.8x9.5
5.2	Mutter	Edelstahl	M3
5.3	Haltering	1.4571	ø 10x4
5.3.1	Madenschraube	1.4571	M3x3.0
5.3.2	Druckplättchen	PTFE, glasgefüllt	ø 2x0.5

Werkstoffnummern nach DIN 17007

FKM Fluor-Kautschuk (Viton)

EPDM Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

PTFE Polytetrafluorethylen (Teflon)

A 5.2 Kalibrierung

Zur Kalibrierung wird in die mit Versuchssubstanz gefüllten Meßzellen statt des Stanzwerkzeugs ein Kalibriermodul eingebracht, der im wesentlichen aus einem mit Kühlrippen versehenen Edelstahlrohr besteht, in dem sich ein Ohmscher Widerstand von etwa 1 k Ω befindet. Im Kalibrierversuch wird durch diese elektrische Heizung über eine bestimmte Zeit ein konstanter Wärmestrom erzeugt.

$$Q = \frac{U^2}{R} \Delta t \quad (*36)$$

Der Spannungsabfall U und der Widerstand R werden mit einem Multimeter vom Typ 6000 der Firma Prema (Auflösung besser als 0.01 % des gemessenen Wertes) ermittelt¹. Die Bestimmung des Zeitintervalls Δt erfolgt mit einer Quarzuhr (Auflösung 0.01 s). Der Heizstrom wird von einer Konstantstromquelle vom Typ EJP 30 der Fa. Setaram erzeugt.

Der Quotient aus der zugeführten Wärme Q und der vom Integrator ausgegebenen Fläche IE wird als Kalibrierfaktor β bezeichnet².

$$\beta = \frac{Q}{IE} \quad (*37)$$

Tab.*13 zeigt an einigen typischen Beispielen, daß die ermittelten Kalibrierfaktoren nicht signifikant

- vom Betrag der freigesetzten Wärme,
- vom zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung
- von der Temperatur oder
- von der Befüllung der Zelle mit verschiedenen Versuchsstoffen

abhängen. Auch die Verwendung verschiedener baugleicher Zellen mit verhältnismäßig engen Toleranzen für die entscheidenden Größen (z. B. Außendurchmesser 34.9 mm, +0.02 mm/–0.04 mm) wirkt sich nicht erkennbar auf den Kalibrierfaktor aus, solange die Zellen immer in Verbindung mit derselben Thermosäule benutzt werden.

Hingegen hat die Position des Heizwiderstands in der Zelle einen deutlichen Einfluß auf den Kalibrierfaktor. Ein Verschieben des Heizwiderstandes in der Zelle führt zu systematischen Änderungen des Kalibrierfaktors um etwa 2 %. Zur Bestimmung der bei der Auswertung von

¹ Die Zuleitungswiderstände von weniger als 0.1 Ω können gegenüber dem Heizwiderstand vernachlässigt werden.

² Der vom Integrator ermittelte Zahlenwert IE (Integratoreinheiten) wird als dimensionslose Größe betrachtet.

Mischungsversuchen verwendeten Kalibrierfaktoren wurde eine Position des Heizwiderstandes auf Höhe des Trennkolbens (etwas unterhalb der Zellenmitte) gewählt. Die zur Auswertung verwendeten Kalibrierfaktoren wurden stets aus mehreren Einzelmessungen bestimmt. Die Kalibrierung wurde in mehrmonatigen Abständen wiederholt, wobei sich in der Regel keine über die Streuung von etwa 1 % hinausgehenden Abweichungen ergaben.

Tab.*13: Unter verschiedenen Bedingungen ermittelte Kalibrierfaktoren

1. Reihe: Einfluß von Temperatur, Betrag der Wärme, Füllung Empfindlichkeit: MS I = $\sqrt{30}$ mA				
Füllung	T K	Q J	β J	
I	298	8.3	2.786	$\bar{\beta} = 2.805 \text{ J} \quad \frac{S}{\bar{\beta}} = 0.9 \%$
I	298	18.4	2.828	
I	313	18.4	2.828	
I	313	43.7	2.831	
I	333	18.4	2.800	
II	298	15.4	2.801	
II	343	18.4	2.762	
I Formaldehyd/Methanol ($\bar{x}_{FA} \sim 0.3 \text{ mol/mol}$) II Formaldehyd/Wasser ($\bar{x}_{FA} \sim 0.1 \text{ mol/mol}$)				
2. Reihe: Einfluß des zeitlichen Verlaufs der Wärmefreisetzung Füllung: Benzol/Tetrachlormethan ($x_B \sim 0.3 \text{ mol/mol}$) Empfindlichkeit: PS				
I mA	Δt s	Q J	β J	
10	360	36.8	9.272	$\bar{\beta} = 9.255 \text{ J} \quad \frac{S}{\bar{\beta}} = 0.2 \%$
$\sqrt{30}$	1200	36.8	9.247	
$\sqrt{10}$	3600	36.8	9.246	

MS mittlere Empfindlichkeit

PS niedrige Empfindlichkeit

A 5.3 Fehlerbetrachtung

Im folgenden werden zunächst die wichtigsten Fehlerquellen getrennt diskutiert. Anschließend wird eine zusammenfassende Wertung vorgenommen.

a) Kalibrierung

Die größte Unsicherheit (etwa $\pm 1\%$) stellt hier, wie in Anhang 5.2 erläutert, die Positionierung des Heizwiderstandes in der Zelle dar.

b) Arbeit bei der Betätigung des Stanzwerkzeuges

Die gegen die Reibungskräfte in der Stanzwerkzeugdichtung geleistete Arbeit beträgt im allgemeinen weniger als 1 J. Sie wird getrennt vom Mischungsversuch mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 25\%$ bestimmt. Das Ergebnis des Mischungsversuchs wird entsprechend korrigiert. Hieraus ergibt sich ein möglicher Maximalfehler in der gemessenen Wärme von etwa ± 0.25 J.

c) Gasräume und unvollständige Mischung

Die Zellen haben ein Innenvolumen von ca. 45 cm^3 . Knapp 0.5% hiervon fallen auf enge Spalte im Bereich der O-Ring-Abdichtungen. Diese Spalte werden u. U. nicht mit Flüssigkeit gefüllt. Ferner ist nicht sichergestellt, daß dort, falls sie Flüssigkeit enthalten, eine vollständige Vermischung stattfindet. Der daraus resultierende Fehler wird auf ca. 0.5% geschätzt.

d) Druckänderung in der Meßzelle

Wie in Kap. 4.2.2 dargestellt, besitzt die Meßzelle einen in einem Rohr geführten beweglichen Kolben, um z.B. beim Betätigen des Stanzwerkzeugs oder bei Änderungen des Flüssigkeitsvolumens beim Vermischen einen Druckausgleich mit der Umgebung herzustellen. Da der Spalt zwischen dem Kolben und dem ihn führenden Rohr mit einem O-Ring abgedichtet ist, müssen zur Bewegung des Kolbens Reibungskräfte überwunden werden. Die hierzu notwendige Druckdifferenz ist gleichzeitig die Obergrenze für Druckänderungen in der Meßzelle. Sie liegt typischerweise um 100 kPa , kann aber in Einzelfällen bis zu 300 kPa betragen. Große Druckdifferenzen sind dabei vor allem einem Aufquellen der O-Ringe in den teilweise aggressiven Medien zuzuschreiben¹.

Im Anhang 5.4 wird gezeigt, daß Druckänderungen in der genannten Größenordnung zu erheblichen Fehlern bei der Messung kleiner Mischungswärmen führen können. Die dort hergeleitete Gleichung 47 ermöglicht die quantitative Abschätzung dieser Fehler.

¹ Insbesondere für konzentrierte Formaldehydlösungen bei höherer Temperatur ist es schwierig, befriedigende elastische Dichtmaterialien zu finden. Am besten bewährt hat sich Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM).

Die untersuchten flüssigen Mischungen lassen sich für diese Abschätzung grob in zwei Klassen aufteilen:

- Mischungen mit hohem Wassergehalt, deren Stoffwerte hier durch die von Wasser angenähert werden und
- Mischungen mit hohem Methanolgehalt, deren Stoffwerte hier durch diejenigen von Methanol angenähert werden.

Für Mischungen mit hohem Wassergehalt muß die Temperaturabhängigkeit der infolge von Druckänderungen auftretenden Fehler wegen der starken Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Wasser berücksichtigt werden. Die so für Mischungen mit hohem Wassergehalt unter der Annahme von Druckänderungen von 100 kPa abgeschätzten Fehler liegen bei 0.13 J/mol bei 298 K und bei 0.45 J/mol bei 363 K. Für Mischungen mit hohem Methanolgehalt betragen sie 1.4 J/mol.

e) Zusammenfassende Wertung

Aus den oben aufgeführten Betrachtungen ergeben sich für typische Versuche mit Mischungsenthalpien von rund 40 J relative Fehler von etwa 2 %, wenn man die Unsicherheiten aufgrund möglicher Druckänderungen in der Zelle nicht berücksichtigt. Diese betragen nochmals ca. 3 % der genannten Mischungsenthalpie¹. Insgesamt würde die Addition aller möglichen Einzelfehler im betrachteten Beispiel somit auf einen Gesamtfehler von ca. 5 % oder 2 J führen. Diese Angabe liegt weit über der beobachteten Reproduzierbarkeit solcher Messungen, die typischerweise etwa 0.5 J beträgt. Dies spricht dafür, daß Druckänderungen in der Zelle bei den hier durchgeführten Versuchen meist keine wesentliche Rolle gespielt haben. Sie könnten jedoch für vereinzelt beobachtete größere Streuungen verantwortlich sein. So ist z. B. die Reproduzierbarkeit der Messungen im System Formaldehyd/Wasser bei 363 K mit etwa 1.5 J deutlich schlechter als bei niedrigeren Temperaturen.

Bisher wurden nur Fehlerquellen bei der Bestimmung der Enthalpieänderung im Mischungsversuch diskutiert. Zu diesen kommen noch die Unsicherheiten in der Konzentrationsbestimmung, die im wesentlichen von den Analysefehlern bei der Bestimmung des Formaldehydgehalts herrühren, da die anderen Konzentrationen über die Einwaage festgelegt werden. Obwohl diese Analysefehler 2 % nicht überschreiten, können sie bei den teilweise auftretenden starken Abhängigkeiten der gemessenen Enthalpieänderungen vom Formaldehydgehalt zu erheblichen Fehlern bei der Angabe der Mischungsenthalpie führen. Diese können in Extremfällen wie beim System Formaldehyd/Methanol bei hohen Formaldehydgehalten die Größenordnung von 10 J/mol erreichen.

¹ Typische Molzahlen in den Meßzellen:
Mischungen mit hohem Wassergehalt: 2.5 mol
Mischungen mit hohem Methanolgehalt: 1 mol

A 5.4 Kalorischer Effekt bei Druckänderungen in Flüssigkeiten

Im folgenden wird gezeigt, daß schon Druckänderungen in der Größenordnung von einigen hundert kPa bei genauen Messungen kalorischer Eigenschaften von Flüssigkeiten zu merklichen Fehlern führen können.

Betrachtet wird eine Druckänderung in einer im Kalorimeterblock befindlichen vollständig mit Flüssigkeit befüllten Meßzelle. Der Weg der Zustandsänderung, für den die übertragene Wärme berechnet werden soll, wird hier in zwei Teilstücke zerlegt:

(1) → (2) Isentrope Kompression von p_1, T_1 auf p_2, T_2

(2) → (3) Isobare Abkühlung auf $T_3 = T_1$.

Dieser Prozeß nähert die Vorgänge in der verwendeten Meßzelle nach einer plötzlichen Druckänderung (beispielsweise als Folge des Mischungsvorgangs bei feststehendem Ausgleichskolben) an: Die schnelle Druckänderung, die näherungsweise als adiabatisch und reversibel betrachtet wird, ruft eine kleine Temperaturänderung der Flüssigkeit hervor. Durch isobare Wärmeaufnahme oder -abgabe gleicht sich anschließend die Temperatur der Flüssigkeit wieder der Kalorimetertemperatur, d. h. der Anfangstemperatur, an.

Für die isentrope Kompression gilt:

$$dh = v dp \quad (*38)$$

woraus unter Verwendung von

$$dh = c_p dT + \left[v - T \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_p \right] dp \quad (*39)$$

mit $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial T} \right]_p \quad (*40)$

folgt: $0 = c_p dT - \alpha \cdot T \cdot v \cdot dp. \quad (*41)$

Diese Beziehung kann umgeschrieben werden zu:

$$\left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_s = \frac{\alpha \cdot v \cdot T}{c_p}. \quad (*42)$$

Mit der für Flüssigkeiten bei den hier betrachteten sehr kleinen Temperatur- und mäßigen Druckänderungen guten Näherung:

$$\frac{\alpha \cdot v \cdot T}{c_p} = \text{konst.} \quad (*43)$$

folgt für die isentrope Kompression:

$$T_2 - T_1 = \frac{\alpha \cdot v \cdot T}{c_p} (p_2 - p_1). \quad (*44)$$

Für die sich anschließende isobare Abkühlung ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$Q_{23} = H_3 - H_2 \quad (*45)$$

oder (da keine Druckänderung auftritt)

$$Q_{23} = n \cdot c_p \cdot (T_3 - T_2). \quad (*46)$$

Die Kopplung dieser Beziehung mit dem Ergebnis der Betrachtung der isentropen Kompression (Gl.*44) führt wegen $T_3 = T_1$ auf:

$$Q_{23} = -\alpha \cdot V \cdot T (p_2 - p_1). \quad (*47)$$

In Tab.*14 werden für vier Reinstoffe die auf die Molzahl n bezogenen Meßwerte der übertragenen Wärmen bei Druckänderungen um 500 kPa mit den nach der Gleichung *47 berechneten Werten verglichen. Die bei den Meßwerten angegebenen Toleranzen kennzeichnen die bei wiederholten Versuchsdurchführungen beobachteten Streuungen.

Tab.*14: Kalorischer Effekt aufgrund von Druckänderungen von 500 kPa in reinen Flüssigkeiten bei 298 K

Stoff	α 10^{-6} K^{-1}	v cm^3/mol	$ q_{\text{calc}} $ J/mol	$ q_{\text{exp}} $ J/mol
Wasser	238	18.0	0.64	0.7 ± 0.1
Ethylenglykol	620	55.9	5.2	4.8 ± 0.4
Benzol	1060	88.8	14.0	12.2 ± 2.5
Tetrachlormethan	1220	96.7	17.6	14.1 ± 5.4
Methanol	1190	40.4	7.2	—

Rechnung und Messung stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. Man erkennt, daß der Effekt vor allem bei Flüssigkeiten mit hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und molaren Volumina, zu denen viele organische Lösungsmittel gehören, bei kalorischen Messungen von erheblicher Bedeutung sein kann. Der Effekt ist, wie sich aus Gleichung *47 ergibt, temperaturabhängig. Dabei muß auch die teilweise starke Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten beachtet werden. Beispielsweise ergibt sich für Wasser bei einer Druckänderung von 500 kPa bei 363 K $Q_{23}/n = 2.3 \text{ J/mol}$; dieser Wert liegt um einen Faktor 3.5 über dem bei 298 K.

A 5.5 Dokumentation und Diskussion der Messungen an Referenzsystemen

Zur Überprüfung des Meßverfahrens wurden bei 298 K Messungen von Exzeßenthalpien an drei Referenzsystemen durchgeführt.

System I:	Benzol/Tetrachlormethan	$(h_{\max}^E = 116 \text{ J/mol bei } 298 \text{ K})$
System II:	Cyclohexan/n-Hexan	$(h_{\max}^E = 216 \text{ J/mol bei } 298 \text{ K})$
System III:	p-Xylol/Tetrachlormethan	$(h_{\max}^E = -80 \text{ J/mol bei } 298 \text{ K})$

Über die Exzeßenthalpien in den Systemen I und II gibt es, u. a. deshalb, weil diese Systeme häufig für Referenzmessungen benutzt werden, zahlreiche Literaturangaben (vgl. auch Krug /69/). Die bei der Untersuchung dieser Systeme gemessenen Wärmen liegen in der Größenordnung der Wärmen, die bei den Messungen an formaldehyd- und trioxanhaltigen Systemen beobachtet wurden. Das System I zeichnet sich gegenüber dem System II durch hohe Dichteunterschiede der reinen Komponenten aus, die eine konvektive Durchmischung fördern. Das System III ist eines der wenigen von mehreren Autoren vermessenen Systeme, in denen bei isothermen Mischungsversuchen verhältnismäßig kleine exotherme Effekte beobachtet werden. In den Tabellen *15 – *17 werden die eigenen Messungen mit den Literaturangaben verglichen, wobei die Ergebnisse aus der Literatur mit Hilfe des Redlich–Kister–Ansatzes auf die Konzentrationen der hier durchgeführten Messungen umgerechnet wurden.

Im System Benzol/Tetrachlormethan ist die mittlere Abweichung zwischen den eigenen Meßwerten und den Literaturwerten von Obdink et al. /82/, die gut mit zahlreichen anderen Quellen übereinstimmen, mit 0.05 % (0.05 J/mol) deutlich kleiner als die Streuung der Meßwerte von 1 % (1 J/mol). Im System Cyclohexan/n-Hexan liegen die eigenen Meßwerte bei einer Streuung von 0.6 % im Mittel 0.6 % (1.2 J/mol) tiefer als die Werte von Grolier /45/. Diese Abweichungen liegen jedoch in der Größenordnung, in der auch verschiedene neuere Literaturangaben (z. B. Grolier /45/, Grolier et al. /44/ und Tanaka /119/) differieren.

Im System p-Xylol/Tetrachlormethan liegen die Beträge der vier eigenen Meßwerte im Mittel 2.3 % (1.5 J/mol) tiefer als die Ergebnisse der ausführlichen Untersuchung von Handa und Benson /48/. Außer den Werten von Handa und Benson liegen bei 298 K noch mehrere Meßwerte von Rastogi et al. /94/ und Howell und Stubley /52/ und eine Einzelmessung von Schmack et al. /103/ vor. Die von Rastogi et al. angegebenen Exzeßenthalpien betragen nur etwa ein Drittel der Werte von Handa und Benson und werden als Fehlmessungen eingestuft. Der Meßwert von Schmack et al. liegt im Betrag 2.6 J/mol (3.5 %) über dem entsprechenden Wert von Handa und Benson. Howell und Stubley geben die Ergebnisse der vier von ihnen durchgeführten Messungen graphisch und in Form einer Ausgleichsfunktion wieder. Diese Angaben lassen nur Aussagen mit einer Genauigkeit von etwa 2 – 3 J/mol zu, im Rahmen derer diese Messungen sowohl mit den hier ermittelten Ergebnissen als auch den Werten von Handa und Benson übereinstimmen. Die systematische Abweichung der eigenen Werte von den Angaben von Handa und Benson, die an der Obergrenze der möglichen Meßfehler liegt, muß mithin nicht unbedingt als systematischer Fehler gedeutet werden.

Tab.*15: Molare Exzeßenthalpien im System Benzol (1)/Tetrachlormethan (2) bei 298 K: Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben von Obdink et al. /82/

x_1 mol/mol	h^E /(J/mol)		D_{abs} J/mol	100 · D
	diese Arbeit	Obdink et al.		
0.2344	83.4	82.4	+ 1.0	+ 1.2
0.2410	84.4	84.0	+ 0.4	+ 0.5
0.2724	89.2	90.9	- 1.7	- 1.9
0.2741	90.3	91.2	- 0.9	- 1.0
0.3296	102.3	101.1	+ 1.2	+ 1.2
0.3320	100.6	101.5	- 0.9	- 0.9
0.3522	106.0	104.4	+ 1.6	+ 1.5
0.3540	105.9	104.6	+ 1.3	+ 1.2
0.3903	109.1	108.9	+ 0.2	+ 0.2
0.3953	109.5	109.4	+ 0.1	+ 0.1
0.4124	110.1	111.0	- 0.9	- 0.8
0.4393	113.6	112.9	+ 0.7	+ 0.6
0.4561	114.3	113.8	+ 0.5	+ 0.4
0.4636	113.5	114.1	- 0.6	- 0.5
0.4888	113.7	114.9	- 1.2	- 1.0

$$\bar{D}_{\text{abs}} = 0.05 \text{ J/mol} \quad \bar{D} = 0.05 \%$$

$$S_{D_{\text{abs}}} = 1.0 \text{ J/mol} \quad S_D = 1.0 \%$$

Tab.*16: Molare Exzeßenthalpien im System n-Hexan (1)/Cyclohexan (2)
bei 298 K: Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben
von Grolier /45/

x_1 mol/mol	$h^E/(J/mol)$		D_{abs} J/mol	100 · D
	diese Arbeit	Grolier		
0.2643	192.8	194.9	– 2.1	– 1.1
0.2693	193.5	196.5	– 3.0	– 1.5
0.3319	212.0	211.9	+ 0.1	0.0
0.3469	212.8	214.4	– 1.6	– 0.7
0.3699	216.9	217.4	– 0.5	– 0.2
0.3941	219.5	219.5	0.0	0.0

$$\bar{D}_{abs} = 1.2 \text{ J/mol} \quad \bar{D} = -0.6 \%$$

$$S_{Dabs} = 1.3 \text{ J/mol} \quad S_D = 0.6 \%$$

Tab.*17: Molare Exzeßenthalpien im System p-Xylol (1)/Tetrachlormethan (2)
bei 298 K: Vergleich eigener Messungen mit Literaturangaben von
von Handa und Benson /48/

x_1 mol/mol	$h^E/(J/mol)$		D_{abs} J/mol	100 · D
	diese Arbeit	Handa und Benson		
0.3178	–62.0	–63.8	– 1.8	– 2.8
0.3186	–62.3	–63.9	– 1.6	– 2.5
0.3832	–69.1	–69.8	– 0.7	– 1.0
0.3911	–68.5	–70.4	– 1.9	– 2.7

$$\bar{D}_{abs} = -1.5 \text{ J/mol} \quad \bar{D} = -2.3 \%$$

$$S_{Dabs} = 0.6 \text{ J/mol} \quad S_D = 0.8 \%$$

A 6 Ergänzungen zur Modellierung von EnthalpieänderungenA 6.1 Parameter des EnthalpiemodellsA 6.1.1 Reinstoffdaten

Viele der im folgenden angegebenen Daten beruhen auf Abschätzungen, da direkte Messungen fehlen. Einen Überblick über die meisten der hier verwendeten Methoden zur Abschätzung von Reinstoffdaten geben Reid et al. /96/, Abschätzungen von Verdampfungsenthalpien erfolgen über die zugehörigen Dampfdruckkurven mittels der Clausius–Clapeyron–Gleichung¹.

Wasser, Methanol

Für Wasser und Methanol geben Touloukian und Makita /121/ Korrelationen für die Wärmekapazitäten im Zustand des reinen idealen Gases und für die reine Flüssigkeit an, die auf der Auswertung von zahlreichen Literaturangaben beruhen und hier übernommen werden:

$$\begin{aligned} c_{pW}^{\text{id. Gas}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 3.4074 \cdot 10^1 \\ &\quad - 9.7368 \cdot 10^{-3} (T/\text{K}) \\ &\quad + 3.1421 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 \\ &\quad - 1.5100 \cdot 10^{-8} (T/\text{K})^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{pW}^{\text{liq}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 1.6123 \cdot 10^2 \\ &\quad - 7.2947 \cdot 10^{-1} (T/\text{K}) \\ &\quad + 2.0234 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 \\ &\quad - 1.8245 \cdot 10^{-6} (T/\text{K})^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{p\text{Me}}^{\text{id. Gas}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 2.5406 \cdot 10^1 \\ &\quad + 4.8515 \cdot 10^{-2} (T/\text{K}) \\ &\quad + 7.2535 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 \\ &\quad - 5.9415 \cdot 10^{-8} (T/\text{K})^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{p\text{Me}}^{\text{liq}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 7.8123 \cdot 10^1 \\ &\quad - 5.0381 \cdot 10^{-2} (T/\text{K}) \\ &\quad - 2.2511 \cdot 10^{-4} (T/\text{K})^2 \\ &\quad + 1.4245 \cdot 10^{-6} (T/\text{K})^3 \end{aligned}$$

¹ Annahmen: Ideale Gasphase, Vernachlässigung des Volumens der Flüssigkeit gegenüber dem des Gases.

Für die molare Verdampfungsenthalpie von reinem Wasser bei $T_0 = 273.15 \text{ K}$ wird der mit Hilfe einer vielparametrischen individuellen Zustandsgleichung ermittelte Wert von Schmidt /104/ verwendet:

$$\Delta h_{vW}(273.15 \text{ K}) = 45.07 \text{ kJ/mol.}$$

Für die molare Verdampfungsenthalpie von Methanol bei $T_0 = 273.15 \text{ K}$ folgt aus den bei 298.15 K ermittelten Werten von Wadsö /129/ und Svoboda et al. /118/ unter Verwendung der oben angegebenen Korrelationsfunktionen für die Wärmekapazitäten c_p :

$$\Delta h_{vMe}(273.15 \text{ K}) = 38.31 \text{ kJ/mol.}$$

Formaldehyd

Walker /130/ zitiert auf spektroskopischen Daten basierende Werte von Kobe und Pennington /59/ und des Joint Army Navy Air Force Thermodynamic Panel /58/ für die molare Wärmekapazität c_p von reinem Formaldehyd im Zustand des idealen Gases. Das Polynom

$$\begin{aligned} c_{pFA}^{\text{id. Gas}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 3.3144 \cdot 10^1 \\ &- 1.1829 \cdot 10^{-2} (T/\text{K}) \\ &+ 6.6532 \cdot 10^{-5} (T/\text{K})^2 \end{aligned}$$

gibt diese Werte im Temperaturbereich zwischen 200 K und 500 K mit einer Genauigkeit von besser als 0.6 % wieder.

Für die Wärmekapazität c_p von reinem flüssigem Formaldehyd liegen keine Meßwerte vor. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelte Korrelation beruht auf den in Tab. *18 aufgeführten, mit zwei verschiedenen Methoden abgeschätzten Werten. Beide Methoden sind, angewandt auf flüssigen Formaldehyd, nicht sehr zuverlässig. Die Unsicherheiten der Abschätzung haben jedoch auf technische Rechnungen wegen der sehr kleinen Gehalte an monomerem Formaldehyd in der Flüssigphase nur geringe Auswirkungen.

$$\begin{aligned} c_{pFA}^{\text{liq}} / (\text{J/mol} \cdot \text{K}) &= 4.1631 \cdot 10^2 \\ &- 2.6391 (T/\text{K}) \\ &+ 4.9840 \cdot 10^{-3} (T/\text{K})^2 \end{aligned}$$

Für die molare Verdampfungsenthalpie von reinem Formaldehyd bei 273.15 K wird der aus der von Maurer /73/ angegebenen Dampfdruckkurve folgende Wert verwendet¹:

$$\Delta h_{vFA}(273.15 \text{ K}) = 23.15 \text{ kJ/mol.}$$

¹ Dampfdruckkurve basiert auf Meßwerten von Spence und Wild /114/.

Tab.*18: Abgeschätzte molare Wärmekapazitäten c_p von reinem flüssigem Formaldehyd

T/K	248.15	273.15	298.15	373.15	383.15
$c_{pFA}^{liq}/(J/(mol \cdot K))$	66.8	69.5	72.7	119.95	141.45
Methode	I	I	I	II	II

I: Gruppenbeitragsmethode von Missenard /75/¹

II: Auf dem Korrespondenzprinzip beruhende Methode von Rowlinson /98/ in Verbindung mit den ebenfalls abgeschätzten Angaben von Reid et al. /96/: $T_{cFA} = 408 \text{ K}$; $\omega_{FA} = 0.253$

Trennung in zwei Temperaturbereiche gemäß den Empfehlungen von Reid /96/

Trioxan

Aus Werten, die mit der Gruppenbeitragsmethode von Benson /9/ abgeschätzt wurden, ergibt sich für die molare Wärmekapazität von Trioxan im Zustand des idealen Gases:

$$c_{pTri}^{id.Gas}/(J/mol \cdot K) = 6.903 + 2.631 \cdot 10^{-1} (T/K)$$

Vergleiche mit Berechnungen nach anderen von Reid et al. /96/ zitierten Gruppenbeitragsmethoden (Yoneda /134/, Joback /57/) zeigen Abweichungen von typischerweise 3 – 4 %.

Aus Werten, die mit einer auf dem Korrespondenzprinzip beruhenden Methode von Rowlinson /98/ ermittelt wurden, ergibt sich für die molare Wärmekapazität c_p von flüssigem Trioxan mit den Abschätzungen $T_{cTri} = 604 \text{ K}$, $\omega_{Tri} = 0.3307$ von Daubert und Danner /32/:

$$\begin{aligned} c_{pTri}^{liq}/(J/mol \cdot K) &= 1.3883 \cdot 10^2 \\ &\quad - 1.1416 \cdot 10^{-1} (T/K) \\ &\quad + 4.7371 \cdot 10^{-4} (T/K)^2 \end{aligned}$$

Die Abweichungen gegenüber der Gruppenbeitragsmethode von Missenard /75/ betragen ca. 15 %. Angaben über die molare Wärmekapazität c_p von reinem flüssigem Dioxan aus dem VDI-Wärmeatlas /127/ werden durch die hier verwendete Methode von Rowlinson befriedigend wiedergegeben (Abweichungen 4 – 5 %).

Die Normierungstemperatur ($T_0 = 273.15 \text{ K}$) liegt unter der Schmelztemperatur von Trioxan (335 K). Daher muß die Verdampfungsenthalpie von Trioxan bei der Normierungstemperatur aus

¹ Ergebnisse stimmen auf ca. 5 % mit denen der Gruppenbeitragsmethode von Chueh und Swanson /27, 28/ überein.

Werten bei höheren Temperaturen abgeschätzt werden. Hierzu wurde aus der von Maurer /73/ angegebenen Dampfdruckkurve von Trioxan, die auf Meßwerten von Serebrennaya und Byk /106/ beruht, die Verdampfungsenthalpie bei 363 K, einem Wert, der etwa in der Mitte des interessierenden Temperaturintervalls liegt, ermittelt und hieraus unter Verwendung der oben angegebenen Korrelationen für die Wärmekapazitäten c_p die Verdampfungsenthalpie bei 273.15 K bestimmt:

$$\Delta h_{v\text{Tri}} (273.15 \text{ K}) = 45.07 \text{ kJ/mol.}$$

Methylenglykol und Hemiformal

Aus den in Tab. 21 angegebenen Dampfdruckkurven, die auf Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten der Systeme Formaldehyd/Wasser bzw. Formaldehyd/Methanol beruhen, erhält man

$$\Delta h_{v\text{MG}} (T) / (\text{kJ/mol}) = \frac{33.261}{(1 - \frac{57.72}{T/\text{K}})^2}$$

$$\Delta h_{v\text{HF}} (T) / (\text{kJ/mol}) = 46.57.$$

A 6.1.2 Reaktionsenthalpien

Die Bestimmung der Reaktionsenthalpien erfolgt hier aus chemischen Gleichgewichtskonstanten über

$$\Delta_R h = -R \cdot \frac{d(\ln K)}{d(1/T)} \quad (*48)$$

Zur Korrelation der chemischen Gleichgewichtskonstanten wird

$$\ln K(T) = A + \frac{B}{T} \quad (*49)$$

verwendet, wobei die Terme für A und B entweder aus der Literatur übernommen oder im Rahmen dieser Arbeit aus temperaturabhängigen Meßwerten ermittelt werden.

Aus den Gleichungen *48 und *49 folgt:

$$\Delta_R h = -R \cdot B \quad (*50)$$

A 6.1.2.1 GasphaseMethylenglykolbildung

Es liegen verschiedene, auf Gasdichtemessungen beruhende Literaturangaben über die chemische Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion vor (Hall, Piret /47/ und Kogan /63/).

Die Angaben von Hall und Piret basieren auf einer graphischen Auswertung von Gasdichtemeßwerten, deren Genauigkeit von Iliceto /55/ angezweifelt wird. Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Korrelation der Meßwerte von Hall und Piret ergab in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Iliceto:

$$\ln K_{\text{MG}} = -19.303 + \frac{6269.4}{T/\text{K}}$$

und damit

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MG}}^{\text{gas}} = -52.12 \text{ kJ/mol.}$$

Hall und Piret geben hingegen an:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MG}}^{\text{gas}} = -61.95 \text{ kJ/mol.}$$

Aus den Messungen von Kogan folgt:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MG}}^{\text{gas}} = -43.51 \text{ kJ/mol.}$$

Dieser Wert stimmt gut mit einem auf indirektem Weg aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmeßwerten des Systems Formaldehyd/Wasser ermittelten Wert von Iliceto /55/ überein:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MG}}^{\text{gas}} = -43.12 \text{ kJ/mol}$$

Im folgenden wird der Wert von Kogan weiterverwendet.

Hemiformalbildung

Auch für diese Reaktion machen Hall und Piret /47/ und Kogan /63/ Angaben über die chemische Gleichgewichtskonstante, die auf Gasdichtemeßwerten beruhen. Eine im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Korrelation der Meßwerte von Hall und Piret ergab

$$\ln K_{\text{HF}} = -14.755 + \frac{5969.4 \cdot 10^3}{(T/\text{K})}$$

und damit

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{HF}}^{\text{gas}} = -49.31 \text{ kJ/mol.}$$

Hall und Piret geben hingegen an:

$$\Delta_R h_{\text{HF}}^{\text{gas}} = -61.95 \text{ kJ/mol}^1.$$

Aus den Messungen von Kogan folgt mit befriedigender Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert

$$\Delta_R h_{\text{HF}}^{\text{gas}} = -53.73 \text{ kJ/mol.}$$

Der Wert von Kogan wird im folgenden weiter verwendet.

A 6.1.2.2 Flüssigphase

Direkt experimentell bestimmbar sind in der Flüssigphase nur Pseudogleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen K_x (vgl. Gln.*15 – *18). Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien $\Delta_R h^{\text{liq}}$ werden jedoch die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten K benötigt, deren Berechnung aus den Meßwerten für K_x die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Stoffe in der betrachteten Mischung voraussetzt. Die Berechnung dieser Aktivitätskoeffizienten könnte z. B. mit der UNIFAC-Methode erfolgen. Jedoch ist bekannt, daß die Temperaturabhängigkeit der nach UNIFAC berechneten Aktivitätskoeffizienten oft ungenügend ist². Gerade diese Temperaturabhängigkeit ist aber für die hier interessierende Ermittlung der Reaktionsenthalpien mit entscheidend. Daher wird für die folgende Betrachtung in erster Näherung angenommen:

$$K = K_x$$

Auch einige Testrechnungen, bei denen aus gemessenen Pseudogleichgewichtskonstanten K_x mittels der von Maurer /73/ verwendeten UNIFAC-Parameter über Aktivitätskoeffizienten thermodynamische Gleichgewichtskonstanten K ermittelt wurden, sprechen dafür, daß diese Näherung hier sinnvoll ist: Die so ermittelten Reaktionsenthalpien liegen noch innerhalb des Streubereichs der direkt aus den K_x -Werten verschiedener Autoren berechneten Reaktionsenthalpien. Im folgenden werden nur Quellen mit Angaben für K_x bei verschiedenen Temperaturen, die auf Meßwerten der jeweiligen Autoren beruhen, ausgewertet³.

¹ Identisch mit dem von diesen Autoren für die Reaktionsenthalpie der Methylenglykolbildung bestimmten Wert.

² Vgl. z. B. Skjold-Jørgensen /111/.

³ Die Auswertung der von Maurer /73/ angegebenen thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ erscheint hier nicht angebracht, da von Maurer gerade die Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen für $K(T)$ dazu benutzt wurde, Mängel in der Temperaturabhängigkeit der mit dem UNIFAC-Ansatz berechneten Aktivitätskoeffizienten im Sinne einer besseren Wiedergabe von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten zu kompensieren.

Polyoxymethylenglykolbildung

Einige Autoren unterscheiden bei der Polyoxymethylenglykolbildung zwischen der Bildung des Methylenglykols mit zwei CH_2O -Segmenten und der Bildung längerkettiger Polyoxymethylen-glykole. Aus den Angaben von Bezzi et al. /10, 11/, die auf einer titrimetrischen Formaldehydgehaltsbestimmung in Verbindung mit der Ermittlung des mittleren Molekulargewichts über Gefrierpunktserniedrigung beruhen, folgt:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -3.27 \text{ kJ/mol} \quad n = 2$$

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -3.14 \text{ kJ/mol} \quad n > 2$$

Daneben liegen mehrere kernresonanzspektroskopische Untersuchungen von wäßrigen Formaldehydlösungen vor, aus denen Reaktionsenthalpien abgeleitet werden können:

Ihashi et al. /53/:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -2.00 \text{ kJ/mol} \quad n = 2$$

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -3.59 \text{ kJ/mol} \quad n > 2$$

Koberstein, Nonnenmacher /60/:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = 0 \quad n \geq 2$$

Kogan /64/:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{MGn}}^{\text{liq}} = -2.76 \text{ kJ/mol} \quad n \geq 2.$$

Der Wert von Kogan wird hier weiter verwendet.

Polyoxymethylenhemiformalbildung

Über die Gleichgewichtskonstanten der Polyoxymethylenhemiformalbildung liegen nur die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen von Kogan /64/ vor, aus denen folgt:

$$\Delta_{\text{R}}h_{\text{HFn}}^{\text{liq}} = -7.00 \text{ kJ/mol} \quad n \geq 2.$$

A 6.2 Beschreibung von Exzeßenthalpien mit dem UNIFAC-Ansatz

Aus dem von Fredenslund /38/ entwickelten UNIFAC-Ansatz folgt für die molare Exzeßenthalpie h^E einer Mischung, die sich aus N Stoffen (Index i) mit insgesamt M Gruppen (Index j) zusammensetzt:

$$h^E = \sum_{i=1}^N x_i (h^E - h_i^E) \sum_{j=1}^M \nu_{ij} \quad (*51)$$

Hierin ist h^E die molare Exzeßenthalpie bei freier Vermischung aller (in der betrachteten Mischung) vorhandenen Gruppen und h_i^E die molare Exzeßenthalpie bei freier Vermischung aller im Reinstoff i vorhandenen Gruppen. ν_{ij} ist die Anzahl der im Stoff i vorhandenen Gruppen vom Typ j .

Für h^E liefert der UNIFAC-Ansatz:

$$\frac{h^E}{R} = \sum_{j=1}^M x_j^* q_j \left[\sum_{k=1}^M \Theta_{kj} \cdot a_{kj} \right]. \quad (*52)$$

Hierin gilt für den Kontaktbruch Θ_{kj} :

$$\Theta_{kj} = \frac{1}{\Theta_j} q_k x_k^* \exp \left[-\frac{a_{kj}}{T} \right]. \quad (*53)$$

Darin ist

$$\Theta_j = \sum_{l=1}^M q_l x_l^* \exp \left[-\frac{a_{lj}}{T} \right]. \quad (*54)$$

Der Molenbruch x_j^* der Gruppe j berechnet sich aus:

$$x_j^* = \frac{\sum_{i=1}^N x_i \nu_{ij}}{\sum_{i=1}^N x_i \sum_{k=1}^M \nu_{ik}}. \quad (*55)$$

Für die molare Exzeßenthalpie bei freier Vermischung aller im Reinstoff i vorhandenen Gruppen h_i^E gelten die zu den Gleichungen *52 – *55 analogen Ausdrücke.

A 6.3 Grenzen des UNIQUAC-Ansatzes bei der Beschreibung von Exzeßenthalpien

Im Zusammenhang mit den beobachteten Problemen bei der Korrelation der Verdünnungsenthalpien im System Wasser/Trioxan mit dem UNIQUAC-Ansatz wurden die Grenzen dieser Methode bei der Beschreibung von Exzeßenthalpien in Binärsystemen genauer betrachtet.

Obergrenze für h^E

Christensen et al. /26/ äußern die Vermutung, daß mit dem UNIQUAC-Ansatz keine wesentlich größeren Exzeßenthalpien als 1000 J/mol modelliert werden können, wobei sie sich auf Aussagen von Skjold-Jørgensen et al. /111/ stützten. Im folgenden wird die Frage nach der Obergrenze der mit dem UNIQUAC-Ansatz modellierbaren Exzeßenthalpien genauer untersucht. Dabei wird nur der ursprüngliche, von Abrams und Prausnitz /1/ vorgeschlagene UNIQUAC-Ansatz betrachtet, aus dem für die Exzeßenthalpie in einer binären Mischung folgt:

$$\frac{h^E}{R} = x_1 q_1 \Theta_{21} a_{21} + (1 - x_1) q_2 \Theta_{12} a_{12} \quad (*56)$$

Hierin sind

$$\Theta_{21} = \frac{1}{\frac{\Theta_1}{\Theta_2} \cdot \exp \left[\frac{a_{21}}{T} \right] + 1} \quad (*57)$$

$$\Theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + (1 - x_1) q_2} \quad (*58)$$

$$\Theta_{12} = \frac{1}{\frac{\Theta_2}{\Theta_1} \cdot \exp \left[\frac{a_{12}}{T} \right] + 1} \quad (*59)$$

$$\Theta_2 = \frac{(1 - x_1) q_2}{x_1 q_1 + (1 - x_1) q_2} \quad (*60)$$

Die Exzeßenthalpie ist demnach eine Linearkombination von zwei, jeweils nur von einem der Parameter a_{12} und a_{21} abhängigen Anteilen. Es gilt:

$$h^E = h_{12}^E + h_{21}^E \quad (*61)$$

Hierin sind:

$$\frac{h_{21}^E}{R} = x_1 q_1 \Theta_{21} a_{21} \quad (*62)$$

$$\frac{h_{12}^E}{R} = (1 - x_1) q_2 \Theta_{12} a_{12} \quad (*63)$$

Der Verlauf von h_{12}^E bzw. h_{21}^E in Abhängigkeit von den zugehörigen Parametern a_{12} bzw. a_{21} weist jeweils einen Maximalwert auf (vgl. Abb.*8).

Da sich h^E nach der Gleichung *61 durch Addition aus h_{12}^E und h_{21}^E ergibt, folgt hieraus, daß es in Abhängigkeit von der Temperatur, der Zusammensetzung und den Oberflächenparametern einen Maximalwert für die mit dem UNIQUAC-Ansatz modellierbare Exzeßenthalpie gibt. Einen Minimalwert (Beschränkung der Modellierung negativer Exzeßenthalpien) gibt es hingegen nicht.

Die zu dem Maximalwert gehörenden Parameter a_{12} und a_{21} können aus folgenden Bedingungen bestimmt werden:

$$\left[\frac{\partial h_{12}^E}{\partial a_{12}} \right]_{q_1, q_2, x_1, T} = 0 \quad (*64)$$

$$\left[\frac{\partial h_{21}^E}{\partial a_{21}} \right]_{q_1, q_2, x_1, T} = 0. \quad (*65)$$

Die Auswertung der Gleichungen *64 und *65 liefert je eine implizite Gleichung für a_{12} bzw. a_{21} :

$$\left[\frac{1}{x_1} - 1 \right] \frac{q_2}{q_1} = \left[\frac{a_{21}}{T} - 1 \right] \exp \left[\frac{a_{21}}{T} \right] \quad (*66)$$

$$\left[\frac{1}{(1-x_1)} - 1 \right] \frac{q_1}{q_2} = \left[\frac{a_{12}}{T} - 1 \right] \exp \left[\frac{a_{12}}{T} \right]. \quad (*67)$$

Mit den Lösungen a_{12} und a_{21} dieser Gleichungen kann für gegebene q_1, q_2, x_1, T der Maximalwert der Exzeßenthalpie aus der Gleichung *56 ermittelt werden.

Die Tab.*19 zeigt anhand einiger Beispiele, daß die eingangs zitierte Vermutung von Christensen et al., daß mit der UNIQUAC-Gleichung keine wesentlich größeren Exzeßenthalpien als 1000 J/mol modelliert werden können, nicht zutrifft. Bei den Testrechnungen wurde kein System gefunden, für das die maximale gemessene Exzeßenthalpie nicht mit dem UNIQUAC-Ansatz modelliert werden konnte.

Wiedergabe komplizierter Verläufe von h^E

Für viele Binärsysteme ergeben sich bei der Auftragung der Exzeßenthalpie über der Konzentration der Mischung Kurven ohne Nulldurchgänge und Wendepunkte. Diese können in der Regel mit der (zweiparametrischen) UNIQUAC-Gleichung befriedigend wiedergegeben werden, wie Abb.*9a am Beispiel des schon oben betrachteten Systems Dioxan/Cyclohexan bei 298 K zeigt (maximaler relativer Fehler unter 4 %).

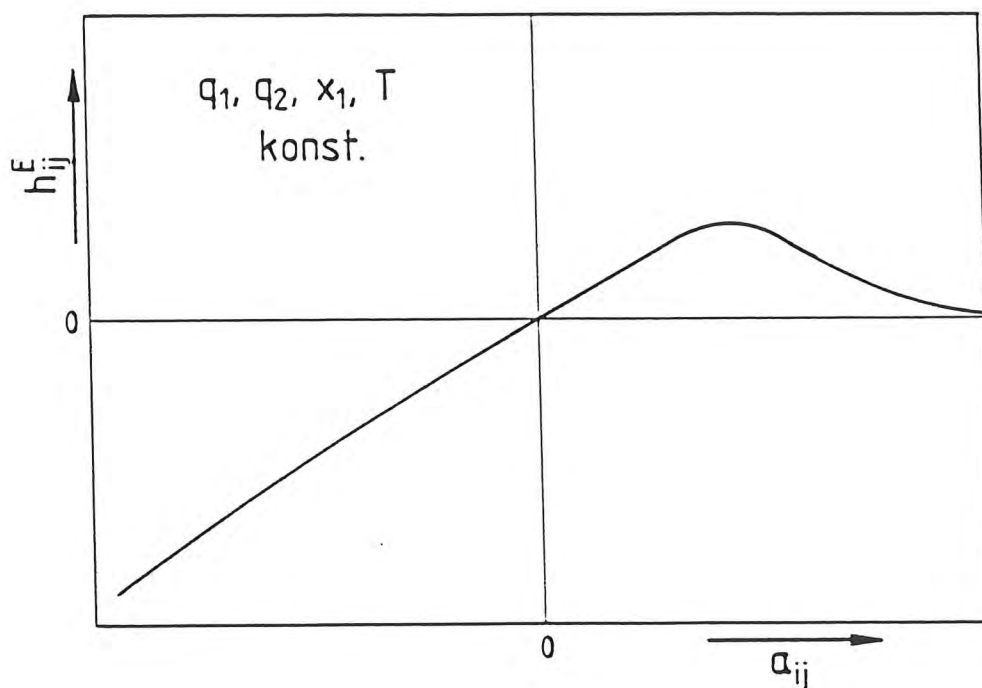


Abb.*8: Skizze des Verlaufs von h_{12}^E bzw. h_{21}^E in Abhängigkeit von a_{12} bzw. a_{21} .

Tab.*19: Maximale mit dem UNIQUAC-Ansatz modellierbare Exzeßenthalpien und Vergleich mit Meßwerten

System	Meßwerte ¹				UNIQUAC		
	T K	x_1 mol/mol	h_{exp}^E J/mol	Quelle	q_1	q_2	h_{max}^E J/mol
Tetrachlormethan (1) Nitromethan (2)	318	0.564	1407	/22/	2.91	1.87	1681
Dioxan (1) Cyclohexan (2)	298	0.500	1564	/3/	3.28	3.24	2250 ²
2-Butanol (1) Acetophenon (2)	298	0.504	2265	/74/	3.05	3.89	2375

¹ Alle Werte zitiert in Christensen et al. /26/

² Skjold-Jørgensen geben an: $h_{\text{max}}^E < 1000$ J/mol.

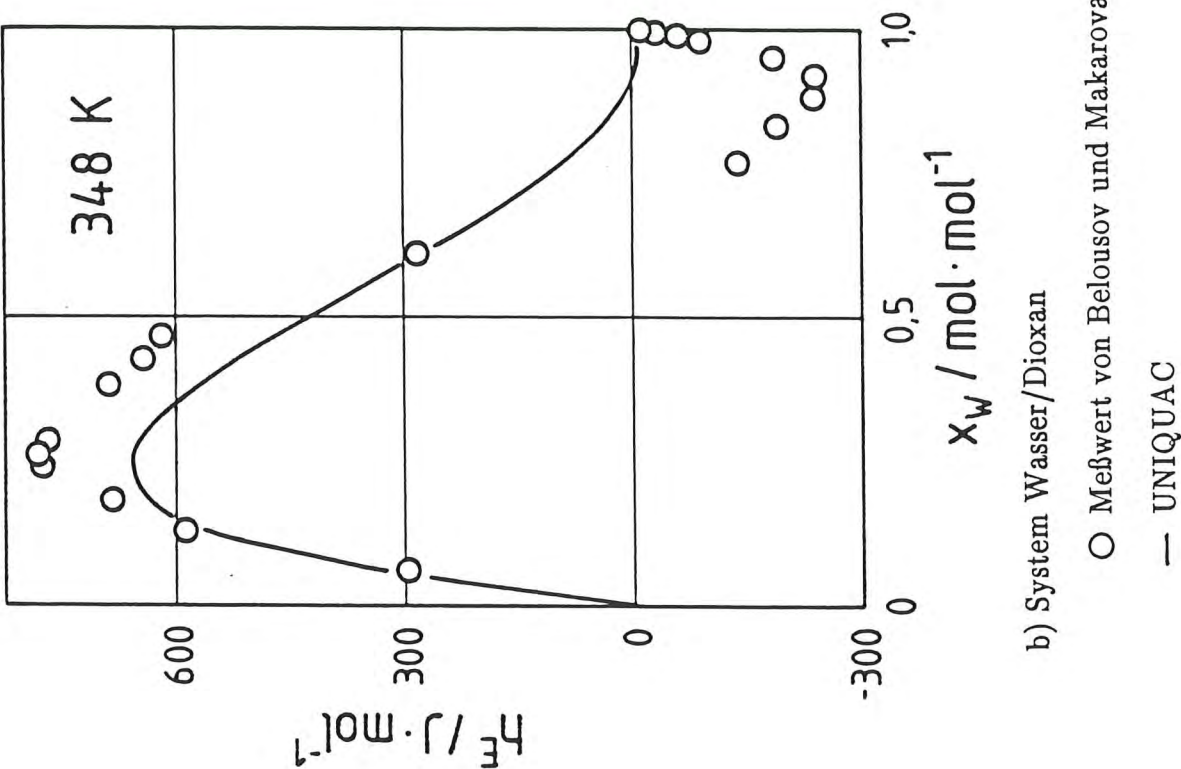
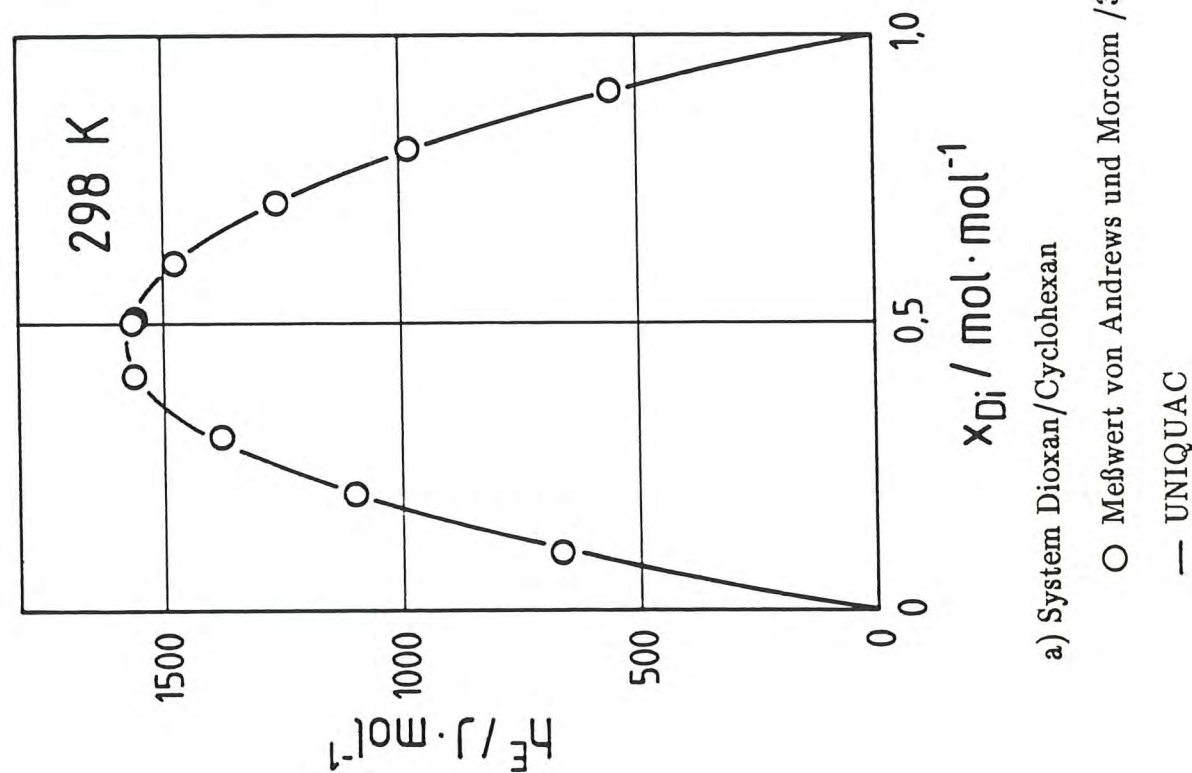


Abb.*9: Wiedergabe gemessener Exzeßenthalpien durch die UNIQUAC-Gleichung¹

¹ Anpassung der beiden Wechselwirkungsparameter an die jeweils dargestellten Meßwerte, Meßwerte zitiert in Christensen et al. /26/.

Jedoch werden häufig auch kompliziertere Verläufe der Exzeßenthalpien beobachtet, deren Beschreibung mit der UNIQUAC-Gleichung nicht mehr möglich ist. Dies gilt z. B. für die Exzeßenthalpien im System Wasser/Dioxan, deren Verlauf zwei Extremwerte und einen Nulldurchgang aufweist (vgl. Abb.*9b)¹.

Es kann davon ausgegangen werden, daß die schlechte Wiedergabe der für das System Wasser/Trioxan gemessenen Verdünnungsenthalpien durch das UNIQUAC-Modell auf den komplizierten Verlauf der Exzeßenthalpie in diesem System zurückzuführen ist, der dem im System Wasser/Dioxan ähnlich sein dürfte. Hierfür spricht die chemische Verwandtschaft von Dioxan und Trioxan und der Befund, daß sich bei Verdünnungsversuchen an verschiedenen konzentrierten Wasser/Dioxan-Lösungen genau wie im System Wasser/Trioxan Vorzeichenwechsel in der Verdünnungsenthalpie ergeben können.

A 6.4 Beispiel für einen Modellparametersatz

Es wurde versucht, jeweils isothermenweise aus den kalorimetrisch ermittelten Binärdaten Parameter des Enthalpiemodells so festzulegen, daß mit dem Modell Voraussagen auf Verdünnungsenthalpien in Mehrkomponentensystemen möglich sind. Verschiedene untersuchte Möglichkeiten der Auswahl der angepaßten Wechselwirkungsparameter brachten hinsichtlich der Wiedergabe der Binärdaten ähnliche, stets befriedigende Ergebnisse. Jedoch waren die Extrapolationen auf Mehrkomponentensysteme in keinem Fall erfolgreich. Ein typisches Beispiel für einen dieser Parametersätze, bei dessen Bestimmung aus Binärdaten auch verschiedene Analogien zwischen auftretenden Gruppen berücksichtigt wurden, zeigt Tab.*20.

Die dort angegebenen Parameter wurden bestimmt aus: eigenen Messungen an den Systemen Formaldehyd/Wasser, Formaldehyd/Methanol, Wasser/Trioxan und Methanol/Trioxan sowie Messungen von Belousov, Panov /7/, Benjamin, Benson /8/ und Heintz, Lichtenthaler /49/ am System Wasser/Methanol (zitiert in Christensen et al. /26/). Die restlichen Parameter wurden aus dem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodell von Maurer /73/ mit den in Kap. 3 beschriebenen Modifikationen bzw. aus den Angaben aus Anhang 6.1 übernommen. Die Berechnung der Gleichgewichtsverteilung in den formaldehydhaltigen Systemen erfolgte mit den Parametern des modifizierten Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmodells.

¹ Verläufe von Exzeßenthalpien, die mehrere Extremwerte, Nulldurchgänge oder Wendepunkte zeigen, sind typisch für Systeme, in denen Wasserstoffbrückenbindungen auftreten.

Tab.*20: Ergebnis einer Bestimmung von Parametern des Enthalpiemodells aus Binärdaten bei 298 K

a_{ij}/K		j						
		CH ₂ O	CH ₃ O	W	MG	Me	CH ₂ OH	Tri
i	CH ₂ O	—	—	185.67	185.67	1957.22	1957.22	—
	CH ₃ O	—	—	185.67	185.67	1957.22	1957.22	—
	W	4.91	4.91	—	—	222.62	222.62	87.31
	MG	4.91	4.91	—	—	222.62	222.62	87.31
	Me	82.85	82.85	-297.47	-297.47	—	—	103.10
	CH ₂ OH	82.85	82.85	-297.47	-297.47	—	—	103.10
	Tri	—	—	-178.86	-178.86	226.62	226.62	—

$$\Delta_R h_{MGn} = -0.234 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_R h_{HF_n} = +3.62 \text{ kJ/mol}$$

Analogien: W – MG, Me – CH₂OH, CH₂O – CH₃O

A 7 Ergänzungen zur Beschreibung der reaktionskinetischen UntersuchungenA 7.1 Lösung des reaktionskinetischen Differentialgleichungssystems

Das nichtlineare Differentialgleichungssystem (Gln. 48 – 51) beschreibt den Übergang eines Systems von einem frei vorgebbaren Anfangszustand $\underline{x}(t_0)$ in den chemischen Gleichgewichtszustand $\underline{x}_{GG}$. Es ist bei gegebenen reaktionskinetischen Konstanten durch ein einfaches Schrittverfahren lösbar, da bei bekanntem $\underline{x}(t)$ die zeitlichen Ableitungen aller Molenbrüche explizit gegeben sind:

$$\frac{d\underline{x}(t)}{dt} = f(\underline{x}(t)) \quad (*)68$$

Beim Übergang auf diskrete Zeitschritte folgt aus der Gleichung *68:

$$\frac{\underline{x}(t+\Delta t) - \underline{x}(t)}{\Delta t} = f(\underline{x}(t)) \quad (*)69$$

oder

$$\underline{x}(t + \Delta t) = \underline{x}(t) + f(\underline{x}(t)) \cdot \Delta t. \quad (*)70$$

Für ein gegebenes $\underline{x}(t_0)$ können so sukzessive alle $\underline{x}(t_0 + i \Delta t)$, $i \in \mathbb{N}$ bestimmt werden¹.

Da der chemische Gleichgewichtszustand $\underline{x}_{GG}$ erst für $t \rightarrow \infty$ erreicht wird, ist ein geeignetes Abbruchkriterium, z. B.

$$|x_n(t + \Delta t) - x_n(t)|_{\max} < \epsilon \quad (*)71$$

n Index Inhaltsstoffe

vorzusehen. Ferner muß die Zahl der chemischen Reaktionen begrenzt werden. Die Berücksichtigung von 40 Polyoxymethylenglykolen hat sich hierbei als ausreichend erwiesen.

Anmerkung:

Bei der Bestimmung von wahren Gleichgewichtskonzentrationen in chemisch reagierenden Systemen müssen, wie in dieser Arbeit für formaldehydhaltige Systeme gezeigt, teilweise komplizierte nichtlineare Gleichungssysteme gelöst werden. Dies führt häufig zu Konvergenzproblemen.

¹ Der Startwert $\underline{x}(t_0)$ kennzeichnet für die hier durchgeführten Versuche den Zustand der Lösung unmittelbar nach der Verdünnung. Zur Berechnung von $\underline{x}(t_0)$ wurden zunächst über die pseudochemische Gleichgewichtskonstante $K_x = 3.77$ (Koberstein, Nonnenmacher /60/) die wahren Konzentrationen in der unverdünnten Lösung bestimmt. Hieraus wurde über das Verhältnis der miteinander vermischten Mengen der gesuchte Anfangszustand $\underline{x}(t_0)$ ermittelt.

Solche Konvergenzprobleme können vermieden werden, wenn statt der direkten Lösung des durch die chemischen Gleichgewichtsbedingungen und die Mengenbilanzen gegebenen nichtlinearen Gleichungssystems das zugehörige reaktionskinetische Differentialgleichungssystem bearbeitet wird. Letzteres konvergiert, wie die Erfahrungen im System Formaldehyd/Wasser zeigen, von beliebigen Anfangskonzentrationen (Startwerten) ausgehend zuverlässig auf den zugehörigen Gleichgewichtszustand.

A 7.2 Beschreibung der Dichtemessungen

Für die Dichtemessungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik der Polyoxymethylenglykolbildung wurde ein nach dem Biegeschwingerprinzip arbeitendes Meßgerät vom Typ DMA 602 HT der Fa. Heraeus/Paar verwendet, mit dem noch Dichteänderungen von etwa 0.003 g/dm^3 aufgelöst werden können. Die Genauigkeit der Bestimmung der absoluten Dichte wird bei diesem Gerät im wesentlichen durch die Eichung bestimmt und ist für die hier durchgeführten Messungen besser als $\pm 0.05 \%$ ($\pm 0.5 \text{ g/dm}^3$). Zur Thermostatisierung des Schwingers des Dichtemeßgeräts wurde ein Thermostat vom Typ F3C der Fa. Haake verwendet. Die Temperaturmessung erfolgte in der Nähe des Schwingers mit einem Platin-Widerstandsthermometer in Zweileiterschaltung in Verbindung mit einem Multimeter vom Typ Solatron 7055 der Fa. Schlumberger mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0.15 \text{ K}$.

Der pH-Wert wurde sowohl in der unverdünnten Formaldehydlösung als auch in dem zur Verdünnung eingesetzten Wasser mittels 0.1 n Natronlauge bzw. 0.1 n Schwefelsäure oder reiner Ameisensäure eingestellt und nach Versuchsende kontrolliert. Die Messung des pH-Werts erfolgte potentiometrisch mit einer AgCl/KCl Elektrode in Verbindung mit einem pH-Meter vom Typ 531 der Fa. Wissenschaftlich Technische Werkstätten (WTW). Die Genauigkeit der pH-Wert Bestimmung liegt bei etwa $\pm 0.15 \text{ pH}$.

Die Verdünnung der Formaldehydlösung erfolgte in einem auf Versuchstemperatur thermostatisierten Reagenzglas. Durch Einwaage der Formaldehydlösung in das Reagenzglas und Auswiegen der zur Zugabe des Wassers verwendeten, ebenfalls thermostatisierten Spritze vor und nach dem Versuch wurden die miteinander vermischten Mengen bestimmt (Genauigkeit ca. $\pm 0.001 \text{ g}$). Die in das Meßrohr des Biegeschwingers eingespritzte Probe wurde dem Reagenzglas unmittelbar nach der Vermischung entnommen. Die in den Tabellen in Anhang 7.3 angegebenen Zeiten sind die Zeitintervalle zwischen der Vermischung und der jeweiligen Messung.

Es wurden in der Regel nur Formaldehydanalysen der unverdünnten Proben durchgeführt. Bei einigen Versuchen erfolgten zusätzlich Analysen der verdünnten Probe. Mit diesen Analyseergebnissen wurden die Massenbilanzen überprüft. Die Bilanzfehler waren dabei stets kleiner als der Analysefehler von 2% .

A 7.3 Ergebnisse der DichtemessungenTab. *21: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei 275.2 K

pH	1.78	3.74	5.06	6.46
$\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{v}} / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.1139	0.1179	0.1182	0.1191
$m_{\text{FAL}} / \text{g}$	5.2287	5.2035	5.1223	5.2603
m_{W} / g	5.5840	5.6142	5.5728	5.6086
$\rho(t_{\text{e}}) / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.0397	1.0362	1.0346	1.0354

t/min	$(\rho(t_{\text{e}}) - \rho(t)) / 0.1 \cdot \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$			
4	4.58	4.00	4.76	3.00
5	4.35	3.93	4.59	2.62
10	3.48	3.74	4.04	1.53
20	2.53	3.42	3.16	0.53
30	1.97	3.14	2.51	0.19
40	1.58	2.88	1.97	0.07
50	1.23	2.65	1.56	0.02
60	1.00	2.44	1.23	0.00
70	0.84	2.23	0.98	
80	0.70	2.04	0.77	
90	0.58	1.88	0.60	
100	0.48	1.72	0.47	
110	0.40	1.58	0.35	
120	0.31	1.46	0.28	
130	0.24	1.35	0.21	
140	0.19	1.23	0.15	
150	0.14	1.14	0.09	
160	0.10	1.05	0.06	
170	0.07	0.95	0.02	
180	0.02	0.86	0.00	
190	0.00	0.79		
200		0.72		
210		0.65		
220		0.58		
230		0.51		
240		0.44		
250		0.39		
260		0.35		
270		0.30		
280		0.26		
290		0.21		
300		0.16		
310		0.12		
320		0.09		
330		0.07		
340		0.05		
350		0.02		
360		0.00		

Tab.*22: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehyd-lösungen mit Wasser bei 283.2 K

pH	1.80	3.64	5.65	6.39
$\tilde{x}_{FA}^v$ /mol·mol ⁻¹	0.1139	0.1179	0.1182	0.1191
m_{FAL}/g	5.2630	5.2754	5.2917	5.2743
m_W/g	5.5738	5.5690	5.6233	5.5500
$\rho(t_e)$ /g·cm ⁻³	1.0390	1.0340	1.0311	1.0347

Tab.*23a: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei 292.8 K

pH	1.44	1.56	2.09	2.57	3.21	3.42
$\tilde{x}_{FA}^v$ /mol·mol ⁻¹	0.1597	0.1293	0.1336	0.1059	0.1382	0.1382
m_{FAL}/g	5.6215	5.5303	4.3944	5.3268	5.0322	4.9679
m_W/g	5.4939	5.5044	4.3244	5.6969	2.1382	4.3363
$\rho(t_e)$ /g·cm ⁻³	1.0681	1.0506	1.0331	1.0298	1.0432	1.0326

t/min	$(\rho(t_e) - \rho(t))/0.1 \cdot g \cdot dm^{-3}$			
4	2.81	3.16	3.78	1.47
5	2.56	3.09	3.50	1.15
10	1.74	2.76	2.41	0.38
20	0.95	2.25	1.16	0.06
30	0.58	1.83	0.60	0.01
40	0.35	1.51	0.30	0.00
50	0.21	1.25	0.16	
60	0.12	1.02	0.07	
70	0.07	0.86	0.02	
80	0.02	0.72	0.00	
90	0.00	0.60		
100		0.49		
110		0.39		
120		0.32		
130		0.26		
140		0.19		
150		0.14		
160		0.07		
170		0.02		
180		0.00		

t/min	$(\rho(t_e) - \rho(t))/0.1 \cdot g \cdot dm^{-3}$					
4	1.59	1.37	2.90	2.55	2.28	3.48
5	1.22	1.09	2.62	2.25	2.12	3.32
10	0.47	0.42	1.62	1.39	1.56	2.62
15	N.N.	N.N.	1.14	N.N.	1.16	2.09
20	0.09	0.07	0.81	0.65	0.88	1.67
25	0.05	N.N.	0.58	N.N.	0.65	1.37
30	0.02	0.02	0.42	0.32	0.46	1.11
35	0.00	0.00	0.30	N.N.	0.33	0.90
40			0.21	0.12	0.21	0.74
45			0.12	N.N.	0.09	0.58
50			0.07	0.02	0.02	0.44
55			0.02	0.00	0.00	0.35
60			0.00			0.26
65						0.16
70						0.07
75						0.00

Tab.*23b: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei 292.8 K

pH	3.56	3.75	3.85	4.15	4.26	4.74	4.94	5.60	6.12	6.20	6.50
$\tilde{x}_{FA}/\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$	0.1382	0.1270	0.0762	0.0796	0.1510	0.1175	0.1388	0.2010	0.1294	0.1972	0.1326
m_{FAL}/g	2.6969	5.3910	5.2814	5.2151	5.3998	5.3663	4.2472	5.3865	5.7608	5.4248	4.2937
m_W/g	4.2877	5.5877	5.5035	5.6281	5.4663	5.5382	4.3946	5.6039	5.5516	5.5606	4.2971
$\rho(t_e)/g\cdot\text{cm}^{-3}$	1.0229	1.0282	1.0166	1.0185	1.0378	1.0288	1.0302	1.0426	1.0333	1.0580	1.0305

t/min	$\rho(t_e) - \rho(t)/0.1\cdot g\cdot\text{dm}^{-3}$										
4	3.66	3.73	1.80	1.94	4.90	3.08	3.92	5.09	2.09	1.96	0.26
5	3.52	3.52	1.71	1.83	4.67	2.80	3.55	4.56	1.74	1.49	0.14
10	2.87	2.87	1.43	1.43	3.76	2.27	2.39	2.70	0.74	0.42	0.00
15	2.36	2.36	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	1.60	N.N.	0.32	N.N.	
20	1.92	1.95	0.90	0.90	2.51	1.25	1.09	0.95	0.16	0.02	
25	1.60	1.64	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	0.74	N.N.	0.07	0.00	
30	1.32	1.39	0.58	0.60	1.74	0.70	0.49	0.35	0.02		
35	1.09	1.16	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	0.32	N.N.	0.00		
40	0.88	0.97	0.37	0.37	1.25	0.32	0.19	0.12			
45	0.72	0.83	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	0.09	0.07			
50	0.58	0.72	0.23	0.23	0.95	0.16	0.05	0.02			
55	0.46	0.60	N.N.	N.N.	N.N.	N.N.	0.00	0.00			
60	0.32	0.49	0.14	0.12	0.72	0.02					
65	0.25	0.42	N.N.	N.N.	N.N.						
70	0.16	0.32	0.05	0.02	0.49						
75	0.09	0.25	N.N.	0.00	N.N.						
80	0.00	0.19	0.00		0.30						
85		0.14			N.N.						
90		0.07			0.19						
95		0.05			N.N.						
100		0.02			0.05						
105		0.00			0.00						

Tab.*24: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei 303.2 K

pH	1.87	2.47	3.02	4.15	5.10
$\tilde{x}_{FA}^v / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.1320	0.1326	0.1279	0.1105	0.1376
m_{FAL}/g	5.1758	5.2091	5.1351	5.0493	5.1473
m_W/g	5.5859	5.5958	5.5766	5.6549	5.5866
$\rho(t_e) / g \cdot \text{cm}^{-3}$	1.0291	1.0275	1.0238	1.0210	1.0263

t/min	$(\rho(t_e) - \rho(t))/0.1 \cdot g \cdot \text{dm}^{-3}$				
4	1.25	2.06	2.45	2.15	1.25
5	1.04	1.85	2.22	1.90	0.93
10	0.56	1.09	1.45	1.06	0.23
15	0.19	0.69	N.N.	0.60	0.09
20	0.09	0.46	0.65	0.35	0.02
25	0.02	0.32	N.N.	0.21	0.00
30	0.00	0.21	0.32	0.12	
35		0.14	N.N.	0.05	
40		0.07	0.14	0.01	
45		0.02	N.N.	0.00	
50		0.00	0.02		
55			0.00		

Tab.*25: Ergebnisse der Messungen von Dichteänderungen nach dem Verdünnen wäßriger Formaldehydlösungen mit Wasser bei 313.1 K

pH	1.93	2.47	3.01	3.92	5.02	5.07
$\tilde{x}_{FA}^v / \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	0.1320	0.1326	0.1279	0.1385	0.1377	0.1377
m_{FAL}/g	5.0379	5.2011	5.0774	5.1955	5.2508	5.1578
m_W/g	5.5851	5.5626	5.5860	5.5883	5.5708	5.5572
$\rho(t_e) / g \cdot \text{cm}^{-3}$	1.0227	1.0216	1.0198	1.0212	1.0216	1.0215

t/min	$(\rho(t_e) - \rho(t))/0.1 \cdot g \cdot \text{dm}^{-3}$					
4	0.28	1.34	1.50	1.50	0.32	0.14
5	0.19	1.09	1.27	1.09	0.25	0.12
10	0.02	0.40	0.62	0.37	0.12	0.02
15	0.00	N.N.	0.32	0.12	0.05	0.00
20		0.05	0.18	0.02	0.00	
25		0.00	0.09	0.00		
30			0.02			
35			0.00			

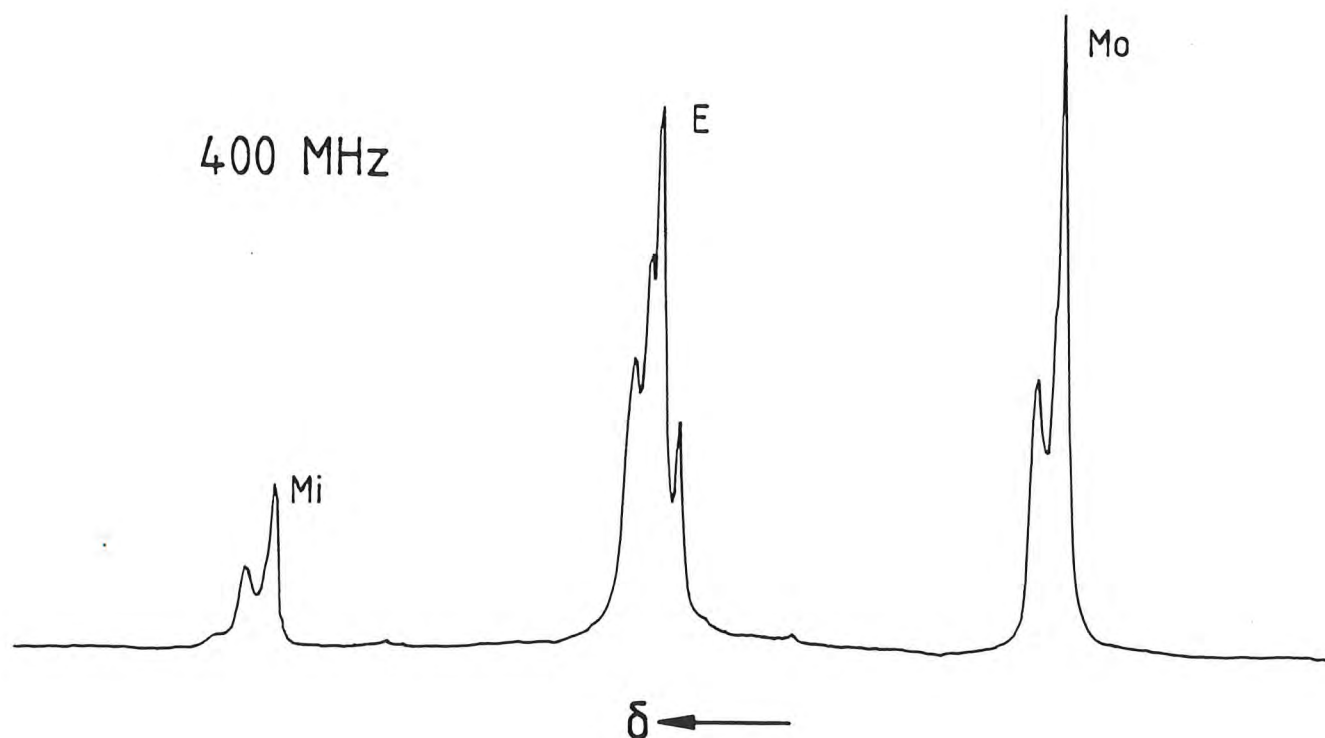
A 7.4 NMR-Spektrum einer Formaldehyd/D₂O-Lösung

Abb.*10: ¹H-NMR-Spektrum einer Formaldehyd/D₂O-Lösung (eigene Messung).
Zuordnung der einzelnen Peaks zu verschieden gebundenen Protonen vgl.
Abb.33, Feinstruktur bisher ungeklärt.

A 8 Literaturverzeichnis

- /1/ D. S. Abrams, J. M. Prausnitz: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A new Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems; *AIChE-J.* 21, 1(1975) 116 – 128.
- /2/ T. F. Anderson, D. S. Abrams, E. A. Grens: Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models; *AIChE-J.* 24, 1(1978) 20 – 29.
- /3/ A. W. Andrews, K. W. Morcom: Thermodynamic Properties of some Hydrocarbon + Cyclic Ether Mixtures, 2. Enthalpies of Mixing; *J. Chem. Thermodyn.* 3 (1971) 519 – 525.
- /4/ R. B. Bell: The Reversible Hydration of Carbonyl Compounds; *Adv. Phys. Org. Chem.* 4(1966) 1 – 29.
- /5/ R. P. Bell, P. G. Evans: Kinetics of the Dehydration of Methylene Glycol in Aqueous Solution; *Proc. Roy. Soc. A.* 291 (1966) 297 – 323.
- /6/ V. P. Belousov, I. L. Makarova: Heats of Mixing of Liquids; VIII. Heats of Mixing in Ethyl Alcohol–Water, Dioxane–Water and Dioxane–Ethyl Alcohol Binary Systems; *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.* 44(1970) 101 – 107.
- /7/ V. P. Belousov, M. Y. Panov: Thermodynamic Properties of Dilute Aqueous Solutions of Methyl, n–Butyl and Tert–Butyl Alcohols in a Wide Temperature Range; *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.* 49, 5(1975) 1348 – 1349.
- /8/ L. Benjamin, G. C. Benson: A Deuterium Isotope Effect on the Excess Enthalpy of Methanol–Water Solutions; *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 858 – 861.
- /9/ S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*; Wiley & Sons New York (1968).
- /10/ S. Bezzi, A. Iliceto: Sul sistema aqua formaldeide I: Costituzione delle soluzioni acquose di formaldeide; *La Chimica e l'Industria* 33, 4(1951) 212 – 217.
- /11/ S. Bezzi, N. Dallaporta, G. Giacometti, A. Iliceto: Cinetica di formazione e scissione di macromolecole lineari ed equilibri fra monomero e suoi polimeri; *Gazz. Chim. Ital.* 81 (1951) 915 – 932.
- /12/ R. Bieber, G. Trümpler: Über die polarographische Reduktion der aliphatischen Aldehyde I: Das polarographische Verhalten von Formaldehyd; *Helv. Chim. Acta* 30, 3 (1947) 706 – 733.
- /13/ R. Bieber, G. Trümpler: Angenäherte spektrographische Bestimmung der Hydratationsgleichgewichtskonstanten wässriger Formaldehydlösungen; *Helv. Chim. Acta* 30, 6 (1947) 1860 – 1865.
- /14/ E. W. Blair, W. Ledbury: The Partial Formaldehyde Vapour Pressures of Aqueous Solutions of Formaldehyde. Part I; *J. Chem. Soc. London* (1925) 26 – 40.
- /15/ Yu. M. Blazhin, L. V. Kogan, L. K. Vagina; V. E. Pastor, A. I. Morozova, S. K. Ogorodnikov: Liquid–Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol–Water under Atmospheric and Reduced Pressure; *Zhur. Prikl. Khim.* 49, 1(1976) 174 – 178.
- /16/ Yu. M. Blazhin, K. I. Valuev, L. V. Kogan, T. N. Tyvina, A. A. Kharchenko: Liquid–Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Water under Increased Pressure; *Zhur. Prikl. Khim.* 50, 1(1977) 39 – 42.
- /17/ S. D. Boyce, M. R. Hoffmann: Kinetics and Mechanism of the Formation of Hydroxy–methanesulfonic Acid at Low pH; *J. Phys. Chem.* 88, 20(1984) 4740 – 4746.
- /18/ V. Brandani, G. Di Giacomo, P. U. Foscolo: Termodinamica delle soluzioni acquose di formaldeide : Equilibri in fase liquida; *La Chimica e l'Industria* 58, 2(1976) 99 – 100.

- /19/ V. Brandani, G. Di Giacomo, P. U. Foscolo: Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for the Water-Formaldehyde System. A Predictive Thermodynamic Model; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 19, 1(1980) 179 – 185.
- /20/ V. Brandani, G. Di Giacomo: Effect of Small Amounts of Methanol on the Vapor-Liquid Equilibrium for the Water-Formaldehyde-System; *Fluid Phase Equilibria* 24(1985) 307 – 333.
- /21/ V. Brandani, G. Di Giacomo, V. Mucciante: Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde-Water-Methanol Mixtures; *La Chimica e l'Industria*, 69, 9(1987) 2 – 4 (Suppl.).
- /22/ I. Brown, W. Fock: Heats of mixing, II. Acetonitrile and Nitromethane Systems; *Austr. J. Chem.* 9(1956) 180 – 183.
- /23/ W. M. Bryant, J. B. Thompson: Chemical Thermodynamics of Polymerization of Formaldehyde in an Aqueous Environment; *J. Poly. Sci. Part A-1*, 9(1971) 2523 – 2540.
- /24/ M. G. Burnett: The Mechanism of the Formaldehyde Clock Reaction; *J. Chem. Ed.* 59, 2(1982) 160 – 162.
- /25/ E. Calvet, H. Prat: *Récent Progrès en Microcalorimétrie*; Dunod Paris (1958); *Recent Progress in Microcalorimetry*; Pergamon Press Oxford (1963).
- /26/ C. Christensen, J. Gmehling, P. Rasmussen, U. Weidlich: Heats of Mixing Data Collection, Binary System; DECHEMA Chemistry Data Series Vol. III, Part 1.; DECHEMA Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Frankfurt/Main (1984).
- /27/ C. F. Chueh, A. C. Swanson: Estimating Liquid Heat Capacity; *Chem. Eng. Prog.* 69, 7(1973) 83 – 85.
- /28/ C. F. Chueh, A. C. Swanson: Estimation of Liquid Heat Capacity; *Can. J. Chem. Eng.* 51 (1973) 596 – 600.
- /29/ L. Credali, L. Mortillaro, G. Galiuzzo, M. Russo, C. De Checci: Pressione di vapore sul sistema H_2O-CH_2O liquido e solido; *La Chimica e l'Industria* 47, 7(1965) 732 – 736.
- /30/ D. Dang, D. P. Tassios: Prediction of Enthalpies of Mixing with a UNIFAC-Model; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 25(1986) 22 – 31.
- /31/ W. Dankelman, J. M. Daemen: Gas Chromatographic and Nuclear Magnetic Resonance Determination of Linear Formaldehyde Oligomers in Formalin; *Anal. Chem.* 48, 2(1976) 401 – 404.
- /32/ T. E. Daubert, R. P. Danner: Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds; American Institute of Chemical Engineers New York (1985).
- /33/ M. Delépine: Chaleurs de formation de l'aldéhyde formique dissous et gazeux; *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 124 (1897) 816 – 819.
- /34/ L. L. Dobrosderov, V. P. Ilina: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in Formaldehyd-Wasser-Salz Systemen bei Atmosphärendruck; *Leningrad Inst. Tekst. Legk. Prom.* 11 (1971) 181 – 185.
- /35/ S. Duras: Determination of Vapor-Liquid Equilibria of the System Water-Trioxane; *Chem. Zvest.* 21 (1967) 177 – 182.
- /36/ M. I. Faberov, V. A. Speranskaya: Concentrating Dilute Formaldehyde Solutions under Pressure; *Zhur. Prikl. Khim.* 28(1955) 222 – 225.
- /37/ Z. Fiala, M. Navratil: NMR Study of Water-Methanol Solutions of Formaldehyde; *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* 39(1974) 2200 – 2205.

- /38/ Aa. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz: Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures; *AIChE-J.* 21, 6(1975) 1086 – 1099.
- /39/ Aa. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen: Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC, a Group Contribution Method; Elsevier Amsterdam (1977).
- /40/ J. Gmehling, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 21(1982) 118 – 127.
- /41/ G. H. Gonnet: On the Structure of Zero Finders; *BIT* 17 (1977) 170 – 183.
- /42/ T. M. Gorrie, S. K. Raman, H. K. Rouette, H. Zollinger: NMR-Investigations of the Formaldehyde Addition and Oligomerisation Equilibria in the System Formaldehyde/Water/Acetic Acid/Hydrochloric Acid; *Helv. Chim. Acta* 56,1(1973) 175 – 195.
- /43/ S. J. Green, R. E. Vener: Vapor-Liquid Equilibria of Formaldehyd-Methanol-Water; *Ind. Eng. Chem.* 47 (1955) 103 – 109.
- /44/ J. P. Grolier, G. C. Benson, P. Picker: Enthalpies of Mixing of Organic Liquids Measured Directly as a Function of Composition by Means of Scanning Dynamic Flow Microcalorimetry; *J. Chem. Thermodyn.* 7(1975) 89 – 95.
- /45/ J. P. Grolier: Détermination des enthalpies de mélange de non-électrolytes a l'aide du microcalorimètre Picker a écoulement continu; *Thermochemica Acta* 16 (1976) 27 – 38.
- /46/ L. C. Gruen, P. T. McTigue: Hydration Equilibria of Aliphatic Aldehydes in H_2O and D_2O ; *J. Chem. Soc. London* (1963) 5217 – 5229.
- /47/ M. W. Hall, E. L. Piret: Distillation Principles of Formaldehyde Solutions; *Ind. Eng. Chem.* 41, 6(1949) 1277 – 1286.
- /48/ Y. P. Handa, G. C. Benson: Thermodynamic Properties of Binary Liquid Mixtures Involving Weak Specific Interactions; Part I. Excess Enthalpies of Binary Mixtures of Tetrachloromethane With Some Aromatic Hydrocarbons at 298.15 K; *Fluid Phase Equilibria* 4(1980) 261 – 268.
- /49/ A. Heintz, R. N. Lichtenthaler: An Isothermal Flow Calorimeter for Pressures to 600 bar; *Ber. Buns. Ges.* 83(1979) 853 – 856.
- /50/ M. Hellin, J. Delmau, F. Coussemant: Etude par résonance magnétique nucléaire des états du formol en solution aqueuse, en l'absence et en la présence d'acide sulfurique; *Bull. soc. chim. France* 5, 9 (1967) 3355 – 3360.
- /51/ P. Le Hénaff: Sur la vitesse de la déshydratation du méthylène-glycol en formaldéhyde; *Comp. Rend. Acad. Sci. Paris* 256(1963) 1752 – 1754.
- /52/ P. J. Howell, D. Stubbley: Enthalpies of Mixing and Complex Formation of Carbon Tetrachloride with some Methyl-substituted Benzenes. Part II; *J. Chem. Soc. A* (1969) 2489 – 2493.
- /53/ Y. Ihashi, K. Sawa, S. Morita: Studies of the Dissolved Formaldehyde in Deuterium Oxide by the High Resolution Proton Magnetic Resonance; *Kogyo Kagaku Zasshi* 68(1965) 1427 – 1430.
- /54/ A. Iliceto: Sul sistema acqua-formaldeide. Nota IV. Tonalità termica della polimerizzazione; *Gazz. Chim. Ital.* 81(1951) 786 – 794.
- /55/ A. Iliceto: Sul sistema acqua-formaldeide. Nota VI. Equilibri delle fasi liquida e gassosa; *Gazz. Chim. Ital.* 84(1954) 536 – 552.

- /56/ A. Iliceto: Sul sistema acqua-formaldeide. Nota VII. Distillazione delle soluzioni acquose di formaldeide; *La Chimica e l'Industria* 36, 7(1954) 523 – 528.
- /57/ K.G. Joback: Thesis; Massachusetts Institute of Technology Cambridge Massachusetts (1984).
- /58/ Joint Army Navy Air Force (JANAF) Thermochemical Panel: Interim Thermodynamic Tables, Thermal Laboratory, The Dow Chemical Co., Midland Michigan March 31 (1961).
- /59/ K. A. Kobe; R. E. Pennington: *Petroleum Refiner* 29, 9(1950) 135 – 138.
- /60/ E. Koberstein, K. P. Müller, G. Nonnenmacher: Molekulargewichtsverteilung von Formaldehyd in wäßrigen Lösungen; *Ber. Buns. Ges.* 75, 6(1971) 549 – 553.
- /61/ L. V. Kogan, Yu. M. Blazhin, S. K. Ogorodnikov, V. V. Kafarov: Liquid–Vapor–Equilibrium in the System Formaldehyde–Water (Thermodynamic Verification with Chemical Interaction in the Liquid Phase taken into Account); *Zhur. Prikl. Khim.* 50, 12(1977) 2682 – 2687.
- /62/ L. V. Kogan: Mathematical Description of Phase Behavior of Systems whose Components enter into Polymerisation Reactions; *Zhur. Prikl. Khim.* 52, 9(1979) 2149 – 2151.
- /63/ L. V. Kogan: State of the Vapor Phase above Solutions of Formaldehyde in Water and Methanol; *Zhur. Prikl. Khim.* 52, 12(1979) 2722 – 2725.
- /64/ L. V. Kogan: NMR–Study of the State of Aqueous Methanol Solutions of Formaldehyde; *Zhur. Prikl. Khim.* 52, 12(1979) 2725 – 2730.
- /65/ L. V. Kogan, S. K. Ogorodnikov: Liquid–Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol; *Zhur. Prikl. Khim.* 53, 1(1980) 115 – 119.
- /66/ L. V. Kogan, S. K. Ogorodnikov: Liquid–Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol–Water; *Zhur. Prikl. Khim.* 53, 1(1980) 119 – 124.
- /67/ P. P. Korzhev, I. M. Rossinskaya: Über die Konzentrierung von Formaldehydlösungen; *Zhur. Khim. Prom.* 12(1935) 610 – 614.
- /68/ A. Kovac, J. Ziak: Rovnovaha Kvapalinia – Para Sustavy Trioxan – Voda: *Petrochémia* 10, 2(1970) 77 – 80.
- /69/ J. Krug: Experimentelle Untersuchung von Exzessenthalpien und Exzessvolumen binärer Flüssigkeitsgemische; Dissertation am Fachbereich 10 (Verfahrenstechnik) der Technischen Universität Berlin (1985).
- /70/ B. L. Larsen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund: A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing; *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(1987) 2274 – 2286.
- /71/ W. Ledbury, E. W. Blair: The Partial Formaldehyde Vapour Pressures of Aqueous Solutions of Formaldehyde. Part II; *J. Chem. Soc. London* (1925) 2832 – 2839.
- /72/ Y. Liu: Dissertation, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern, in Vorbereitung.
- /73/ G. Maurer: Vapor–Liquid Equilibrium of Formaldehyde– and Water–Containing Multicomponent Mixtures; *AIChE–J.* 32, 6(1986) 932 – 948.
- /74/ K. J. Miller, J. Wu: Heat of Mixing and Vapor–Liquid Equilibrium of the Acetophenone–2–Butanol System; *J. Chem. Eng. Data* 18(1973) 262 – 263.
- /75/ F. A. Missenard: Méthode additive pour la détermination de la chaleur molaire des liquides; *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* 260, 5(1965) 5521 – 5523.

- /76/ K. Moedritzer, J. R. Van Wazer: Equilibria between Cyclic and Linear Molecules in Aqueous Formaldehyde; *J. Phys. Chem.* 70, 6(1966) 2025 – 2029.
- /77/ K. P. Müller, G. Nonnenmacher: Molekulargewichtsverteilung, Polymerisations-, Depolymerisationskinetik, Dampfdruck und Destillationsverhalten wäßriger Formaldehydlösungen; Interner Bericht der DEGUSSA AG, Fachbericht Chemie Physikalisch, Wolfgang bei Hanau.
- /78/ I. Nagata, T. Ohta: Prediction of the Excess Enthalpies of Mixing of Mixtures Using the UNIFAC-Method; *Chem. Eng. Sci.* 33(1978) 177 – 182.
- /79/ T. H. Nguyen, G. A. Ratcliff: Prediction of Heats of Mixing of Liquid Mixtures by an Analytical Group Solution Model; *Can. J. Chem. Eng.* 52(1974) 641 – 644.
- /80/ T. H. Nguyen, G. A. Ratcliff: Heats of Mixing of Binary Systems of Isopentanol and n-Pentanol with Hexane Isomers at 25 °C: Measurement and Prediction by Analytical Group Solution Model; *J. Chem. Eng. Data* 20, 3(1975) 256 – 258.
- /81/ G. L. Nicolaides, C. A. Eckert: Optimal Representation of Binary Liquid Mixtures Nonidealities; *Ind. Eng. Chem. Fund.* 17, 4(1978) 331 – 340.
- /82/ J. H. Obdink, J. C. van Miltenburg, G. J. van den Berg: An Isothermal Displacement Calorimeter for Positive Excess Enthalpies; *J. Chem. Thermodyn.* 10(1978) 691 – 699.
- /83/ A. E. Obraztsov, M. P. Shashalevich, E. A. Pronina, E. F. Orlova, M. P. Kataeva, T. A. Onishchenko: Liquid-Vapor Phase Equilibrium in the Formaldehyde-Water System; *Zhur. Prikl. Khim.* 42, 10(1969) 2393 – 2394.
- /84/ B. Y. Okamoto, R. H. Wood; J. E. Desnoyers, G. Perron, L. Delorme: Freezing Points and Enthalpies of Dilute Aqueous Solutions of Tetrahydropyran, 1,3-Dioxane, 1,4-Dioxane, and 1,3,5-Trioxane. Free Energies and Enthalpies of Solute-Solute Interactions; *J. Soln. Chem.* 10, 2(1981) 139 – 152.
- /85/ T. Okita, S. Ohta, M. Uchiyama, J. Abe, Y. Nambu: Determination of Air-Water Henry's Law Constants for Low Concentration of Hydrogen Peroxide and Aldehydes; *Taiki-osen-kenkyu-kyokai: Taiki-osen-gakkai-shi* 18, 6(1983) 491 – 495.
- /86/ V. M. Olevsky, I. F. Golubev: Vapor-Liquid Equilibrium in the System Water-Methanol-Formaldehyde; *Tr. Giap. Vyp.* 4(1954) 36 – 59.
- /87/ B. Olsson, S. G. Svensson: Formalin Distillation: Vapour-Liquid-Equilibria and Tray Efficiencies; *Trans. Inst. Chem. Eng.* 53, 2(1975) 97 – 105.
- /88/ D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz: Introduction to Spectroscopy: A Guide for Students of Organic Chemistry; Saunders Philadelphia (1979).
- /89/ P. Petrov, V. Tsochev, D. Elenko: Liquid-Vapor Equilibrium in the Three-Component System Water-Formaldehyde-Trioxane; *Zhur. Prikl. Khim.* 44, 11(1971) 2482 – 2487.
- /90/ E. L. Piret, M. W. Hall: Distillation Principles of Formaldehyde Solutions; *Ind. Eng. Chem.* 40, 4(1948) 661 – 672.
- /91/ J. M. Prausnitz, T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, J. P. O'Connell; Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria; Prentice-Hall Englewood Cliffs New Jersey (1980).
- /92/ C. Pyle, J. A. Lane: Formaldehyde Concentration; US Patent 2 527 654 (1950).
- /93/ L. Rafflenbeul, H. Hartmann: Eine dynamische Apparatur zur Bestimmung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten; *Chemie-Technik* 7, 4(1978) 145 – 148.

- /94/ R. P. Rastogi, J. Nath, J. Misra: Thermodynamics of Weak Interactions in Liquid Mixtures, I. Mixtures of Carbon Tetrachloride, Benzene, Toluene and p-Xylene; J. Phys. Chem. 71(1967) 1277 – 1286.
- /95/ R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood: The Properties of Gases and Liquids; 3rd ed. McGraw Hill New York (1977).
- /96/ R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling: The Properties of Gases and Liquids; 4th ed. McGraw Hill New York (1987).
- /97/ Riedel-de-Haen AG: Hydranal-Praktikum, Wasserreagenzien nach Eugen Scholz für die Karl-Fischer-Titration; Riedel-de-Haen AG Seelze (1987).
- /98/ J. S. Rowlinson: Liquids and Liquid Mixtures; 2nd ed. Butterworth London (1969).
- /99/ A. V. Rudnev, E. P. Kalyazin, K. S. Kalugin, G. V. Kovalev: Formaldehyde. II. Kinetics of the Desolvation of Formaldehyde in Aqueous and Methanolic Solutions, Russ. J. Phys. Chem. 51, 10(1977) 1519 – 1521.
- /100/ W. Rupp, S. Hetzel, I. Ojini, D. Tassios: Prediction of Enthalpies of Mixing with Group Contribution Models: Primary Parameters; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 23(1984) 391 – 400.
- /101/ M. L. Sagu, J. Swarup, K. M. Sharan, K. K. Bhattacharyya: Solubility of Trioxane in Some Common Solvents; J. Chem. Eng. Data 28(1983) 81 – 83.
- /102/ H. G. Schecker, G. Schulz: Untersuchungen zur Hydratationskinetik von Formaldehyd in wäßriger Lösung; Z. Phys. Chem. NF 65(1965) 221 – 224.
- /103/ G. Schmack, M. Rother, H.-J. Bittrich: Zu Viskositätsmessungen in den Systemen Tetrachlormethan-Aromaten; Z. Phys. Chem. 253, 5/6(1973) 401 – 405.
- /104/ E. Schmidt: Properties of water and steam in SI-units 0–800 °C, 0–1000 bar Zustandsgrößen von Wasser und Wasserdampf in SI-Einheiten 0–800 °C, 0–1000 bar; 3., enl. print. Springer Berlin (1982).
- /105/ E. Scholz: Karl-Fischer-Titration, Methoden zur Wasserbestimmung; Springer Berlin (1984).
- /106/ I. I. Serebrennaya, S. Sh. Byk: Liquid-Vapor Equilibrium in the System Trioxane-Water under Atmospheric Pressure; Zhur. Prikl. Khim. 39, 8(1966) 1869 – 1872.
- /107/ M. I. Siling, B. Ya. Akselrod: Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonation of Formaldehyde; Russ. J. Phys. Chem. 42, 11(1968) 1479 – 1482.
- /108/ H. P. Sitta: Erstellung eines FORTRAN-Programms zur Berechnung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System Formaldehyd/Wasser/Methanol/Inerte; Studienarbeit am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern (1989).
- /109/ A. Skarbal, R. Leutner: Über den Depolymerisierungsvorgang in Formaldehydlösungen; Österr. Chem. Z. 40, 10(1937) 235 – 236.
- /110/ P. Skell, H. Suhr: Untersuchungen an wäßrigen Formaldehydlösungen; Chem. Ber. 94 (1961) 3317 – 3327.
- /111/ S. Skjold-Jørgensen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund: On the Temperature Dependence of the UNIQUAC/UNIFAC Models; Chem. Eng. Sci. 35(1980) 2389 – 2403.
- /112/ I. Ya. Slomin, S. G. Aleksejeva, B. Ya. Akselrod, Ya. G. Urman: ¹³C-NMR spektroskopische Untersuchungen der Molekulargewichtsverteilung der Polyoxymethylenglykole in wäßrigen Formaldehydlösungen; Vysokomolekuljarnyj Soedinenija/Ser. B. = Kratie

- /113/ O. D. Soboleva, S. V. Kazakova, Yu. Blazhin, S. K. Ogorodnikov: Liquid-Vapor-Equilibrium in the Formaldehyde-Water System (Pseudoazeotropism); Zhur. Prikl. Khim. 57, 4(1984) 860 – 865.
- /114/ R. Spence, W. Wild: The Vapour-Pressure Curve of Formaldehyde and Some Related Data; J. Chem. Soc. London (1935) 506 – 509.
- /115/ P. J. Stathis, D. P. Tassios: Prediction of Enthalpies of Mixing for Systems Containing Alcohols with a UNIFAC/Association Model; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24(1985) 701 – 707.
- /116/ V. A. Stepanov, A. N. Nikonov: Equilibrium Distribution of Formaldehyde between Liquid and Vapor in Formaldehyde-Water and Formaldehyde-Potassium Hydroxide Aqueous Solution Systems; Khim. Tekhnol. Pererab. Nefti i Gaza, Kazan (1980) 52 – 54.
- /117/ H. C. Sutton, T. M. Downes: Rate of Hydration of Formaldehyde in Aqueous Solution; J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1972) 1 – 2.
- /118/ V. Svoboda, F. Vesely, R. Holub, J. Pick: Enthalpy Data of Liquids. II. The Dependence of Heats of Vaporization of Methanol, Propanol, Butanol, Cyclohexane, Cyclohexene and Benzene on Temperature; Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 38 (1973) 3539 – 3543.
- /119/ R. Tanaka, S. Murakami, R. Fujishiro: An Isothermal Displacement Calorimeter for Measuring Enthalpies of Mixing; Bull. Chem. Soc. Jap. 45 (1972) 2107 – 2110.
- /120/ I. R. Tasker, R. H. Wood: Interactions of Ether Groups with Saccharides. Enthalpy of Dilution of Aqueous Systems Containing S-Trioxane and Inositol, Mannitol or Cyclohexanol; J. Soln. Chem. 11, 7(1982) 469 – 480.
- /121/ Y. S. Touloukian, T. Makita: Specific Heat Nonmetallic Liquids and Gases (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 6); IFI/Plenum New York 1970.
- /122/ V. Tsochev, P. Petrov: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser/Formaldehyd; Z. Phys. Chem. 252, 5–6(1973) 337 – 344.
- /123/ M. Tsuge, T. Miyabayashi, S. Tanaka: Characterization of Polymethylene Oxide Oligomers Involved in Aqueous Formaldehyde Solutions by Gel Permeation Chromatography; Nihon Kagaku Kaishi 5(1973) 958 – 962.
- /124/ S. P. Tunik, O. A. Larova, T. M. Lesteva: Liquid-Vapor Phase Equilibria in Formaldehyde-Water-Alcohol Systems II. A Method for the Interpretation of Liquid-Vapor-Equilibrium Data for the Methanol Formaldehyde Water System with a Chemical Reaction; Zhur. Fiz. Khim. 51(1977) 2707.
- /125/ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Vol. A Alphabetically Arranged Articles, 11 Fibers, Synthetic Inorganic to Formaldehyde; 5th comp. rev. ed. VCH Weinheim (1988).
- /126/ P. Valenta: Oszillographische Strom-Spannungs-Kurven III. Untersuchung des Formaldehyds in gepuffertem Milieu; Coll. Czechoslov. Chem. Comm. 25(1960) 853 – 861.
- /127/ Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, 5. erweiterte Auflage, VDI-Verlag Düsseldorf (1988).
- /128/ M. Wadano, C. Trogus, K. Hess: Kinetische Untersuchungen an wäßrigen Formaldehyd-Lösungen; Chem. Ber. 67(1934) 174 – 190.
- /129/ I. Wadsö: Heats of Vaporization for a Number of Organic Compounds at 25 °C; Acta Chem. Scand. 20, 2(1966) 544 – 552.

- /130/ J. F. Walker: Formaldehyde; ACS Monograph Series 3rd ed. Reinhold New York (1964).
- /131/ J. F. Walker: Some Properties of Anhydrous Formaldehyde; J. Am. Chem. Soc. 55(1933) 2821 – 2825.
- /132/ P. Warneck: The Formaldehyde–Sulfite Clock Reaction Revisited; J. Chem. Ed. 66, 4(1989) 334 – 335.
- /133/ U. Weidlich, J. Gmehling: A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^{∞} ; Ind. Eng. Chem. Res. 26(1987) 1372 – 1381.
- /134/ Y. Yoneda: An Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds in the Ideal Gas State. I. Acyclic Compounds and Cyclic Compounds with a Ring of Cyclopentane, Cyclohexane, Benzene, or Naphtalene; Bull. Chem. Soc. Japan 52(1979) 1297 – 1314.
- /135/ A. A. Zavitsas, M. Coffiner, T. Wiseman, L. R. Zavitsas: The Reversible Hydration of Formaldehyde. Thermodynamic Parameters; J. Phys. Chem. 74, 14(1970) 2746 – 2750.

Lebenslauf

Geburtsdatum: 27.03.1960
Geburtsort: Landau/Pfalz
Familienstand: verheiratet, 1 Kind

Ausbildung:

1966 – 69 Grundschole, Frankenthal/Pfalz
1969 – 77 Gymnasium, Frankenthal/Pfalz
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife (Juni 1977)
1977 – 84 Universität Karlsruhe, Studium des Maschinenbaus
Förderung des Studiums durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes
Senator–Dr. Koch–Preis (April 1980)
Auslandspraktika in Polen und Korea
Abschluß: Diplomhauptprüfung (Februar 1984)
1984 – 85 Zivildienst
1985 – 90 Universität Kaiserslautern, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik
(Prof. Dr.–Ing. G. Maurer).