

Thomas Grützner

Entwicklung eines destillationsbasierten
Verfahrens zur Herstellung von Trioxan

λογος



Entwicklung eines destillationsbasierten Verfahrens zur Herstellung von Trioxan

An der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) eingereichte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Thomas Grützner

aus Nürnberg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl

Tag der mündlichen Prüfung: 09.03.2007

Institut für Technische Thermodynamik und

Thermische Verfahrenstechnik

der Universität Stuttgart

2007

Quod me nutrit me destruit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

©Copyright Logos Verlag Berlin 2007

Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-1627-7

Logos Verlag Berlin
Comeniushof, Gubener Str. 47,
10243 Berlin
Tel.: +49 030 42 85 10 90
Fax: +49 030 42 85 10 92
INTERNET: <http://www.logos-verlag.de>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart von Oktober 2001 bis April 2006. In diesen Jahren hatte ich das Glück, zusammen mit tollen Kollegen an einem hervorragend ausgestatteten Institut arbeiten zu dürfen. Ohne die tatkräftige Hilfe und Unterstützung dieser Kollegen wäre die vorliegende Arbeit nicht zustande gekommen.

So möchte ich zuvorderst Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse meinen Dank aussprechen, der die Arbeit anregte und über die gesamte Zeit mit sehr großem Engagement betreute. Ich danke ihm insbesondere für die vielen fachlichen Gespräche die mich an seinem breiten Wissen teilhaben ließen und das stets in mich gesetzte Vertrauen.

Besonders hervorheben möchte ich außerdem Herrn Dr. rer. nat. Michael Maiwald, dem ich für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die gewährten Einblicke in die NMR-Spektroskopie, die Unterstützung bei meinen Messungen, und natürlich für die vielen schönen Touren in den Bergen, herzlich danke.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. Sergei Blagov, dessen Türe immer offen stand und dessen Persönlichkeit und Fachkenntnis mich nachhaltig prägten, sowie an Herrn Dr.-Ing. Michael Ott für seine erstklassige Programmierarbeit und seine stets gewährte Hilfe.

Stellvertretend für die herzliche und kollegiale Atmosphäre am Institut möchte ich die Herren Thorsten Schnabel, Oliver Steinhof, Dr.-Ing. Jürgen Stoll und Dr.-Ing. Sascha Grob nennen, die viel dazu beitrugen, mich in Stuttgart sehr wohl zu fühlen.

Desweiteren danke ich allen Studierenden, die mich im Laufe der Zeit bei meiner Arbeit unterstützt haben: Meine Studien- und Diplomarbeiten, Christian Dahlberg, Florian Zieger, Martin Tenzer, Johanna Schell, Christian Langmaack und Bastian Speckle, deren Arbeiten ich während meiner Zeit am ITT betreuen durfte und die allesamt wesentliche Beiträge geleistet haben, sowie Frau Cunhui Wu, Frau Adriana Gomez-Mejia, Herrn Armin Lau und Herrn Pryadishi Panda für ihre Arbeit als wissenschaftliche Hilfskräfte. Auch die hervorragende Betreuung des Rechnernetzes durch Herrn Martin Bittner darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben.

Die hier vorgestellte Arbeit erfolgte in enger Kooperation mit der BASF AG in Ludwigs-
hafen, von deren Seite ich stets volle Unterstützung erfahren habe. Insbesondere sind

hier die Herren Dr.-Ing. Neven Lang, Dr. rer. nat. Eckhard Ströfer und Dr.-Ing. Markus Siegert hervorzuheben. Für seine Unterstützung bei der Arbeit mit Chemasim und die vielen beantworteten Fragen danke ich herzlich Herrn Dr. rer. nat. Roger Böttcher. Die experimentelle Arbeit im Destillationstechnikum wurde von Frau Tanja Kirchner und ihrem Team mit großem Engagement betreut.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl sei für die Übernahme des Koreferats herzlich gedankt.

Für die stets gewährte Hilfe und Unterstützung in allen Lebenslagen die vergangenen Jahre hindurch, geht ein von Herzen kommendes 'Dankeschön' an Inge und Hubert (†) Breunig. Last not Least der herzlichste Dank an meine Eltern, die immer vorbehaltlos zu mir standen und mir von klein auf in allen erdenklichen Situationen stets den Weg ebneten. Danke!

Brig, den 01. Juni 2007

Thomas Grützner

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen	ix
1 Abstract	1
2 Einführung	5
3 Grundlagen	11
3.1 Stoffsystem	11
3.1.1 Monomerer Formaldehyd	11
3.1.2 Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen	11
3.1.3 Trioxan	15
3.1.4 Nebenkomponenten	17
3.2 NMR-Spektroskopie	18
3.2.1 Physikalische Grundlagen	18
3.2.2 NMR-Messung	21
3.2.3 Quantitative NMR-Spektroskopie	26
3.2.4 Experimenteller Aufbau	29
3.3 Modellierung	31
3.3.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	34
3.3.2 Enthalpie	36
3.3.3 Dichte	36
3.3.4 Reaktionsgleichgewicht und Reaktionskinetik	36
3.3.4.1 Gleichgewicht und Kinetik der Polymerisationsreaktionen	38
3.3.4.2 Gleichgewicht und Kinetik der Trioxan- und Nebenkomponentenbildung	40
3.3.4.3 Kinetikmodell	42
3.4 Modellimplementierung in Chemasim und gPROMS	46
3.5 Reaktive Destillationslinien	47

4	Verfahrensentwicklung	51
4.1	Stand der Technik	51
4.2	Entwicklung des Neuverfahrens	52
4.2.1	Verfahrensidee	53
4.2.2	Rechnergestützte Variantenentwicklung	57
4.2.2.1	∞/∞ -Analyse	58
4.2.2.2	Arbeitsweise von <i>Process Analyser Prototype</i>	59
4.2.2.3	Ergebnisse der Machbarkeitsuntersuchungen	63
5	Experimente	67
5.1	Feststofflöslichkeiten	67
5.1.1	Versuchsaufbau	69
5.1.2	Versuchsdurchführung	69
5.1.3	Ergebnisse	72
5.1.3.1	Formaldehydlöslichkeit in wässrigen Systemen	72
5.1.3.2	Trioxanlöslichkeit in Wasser	73
5.1.4	Diskussion	74
5.2	Destillation	76
5.2.1	Versuchsaufbau	76
5.2.2	Versuchsdurchführung	78
5.2.3	Ergebnisse	80
5.2.3.1	Versuche bei unendlichem Rücklauf	80
5.2.3.2	Versuche bei endlichem Rücklauf	83
5.2.4	Diskussion	87
5.3	Reaktionsgleichgewicht und Reaktionskinetik	88
5.3.1	Versuchsaufbau	90
5.3.2	Versuchsdurchführung	92
5.3.2.1	Probenvorbereitung	92
5.3.2.2	Reaktions-Monitoring	95
5.3.3	Ergebnisse der NMR-Messungen	95
5.3.3.1	Methodische Untersuchungen	96
5.3.3.2	Gleichgewicht der Trioxan- und Nebenkomponentenbildung	99
5.3.3.3	Kinetik der Haupt- und Nebenreaktionen	100
5.3.4	Ergebnisse der Vorversuche	107

5.3.5	Diskussion	107
5.4	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	109
5.4.1	Versuchsaufbau	110
5.4.2	Versuchsdurchführung	112
5.4.3	Ergebnisse	114
5.4.4	Diskussion	117
6	Modellierung und Simulation	119
6.1	Destillationsversuche	119
6.1.1	Simulation in Chemasim	119
6.1.2	Simulationsergebnisse	122
6.1.3	Parametervariation	130
6.1.4	Diskussion	130
6.2	Reaktionskinetik	132
6.2.1	Kinetikmodell	132
6.2.2	Simulationsergebnisse	138
6.2.3	Diskussion	142
6.2.4	Literaturvergleich	145
6.3	Gesamtverfahren	150
6.3.1	Aufbau der Simulation	150
6.3.2	Simulationsspezifikationen	155
6.3.3	Simulationsergebnisse	157
6.3.4	Diskussion	160
7	Zusammenfassung	161
	Literaturverzeichnis	165
A	Erweiterte Grundlagen	177
A.1	Berechnung pauschaler Konzentrationen	177
A.2	Analysenmethoden	178
A.2.1	Natriumsulfitmethode	178
A.2.2	Karl-Fischer-Titration	178
A.2.3	GC-Analyse	179
A.2.4	GC/MS-Analyse	180
A.3	Probenherstellung	181

B Modellierung	183
B.1 Dampfdrücke	183
B.2 UNIFAC Parameter	184
B.3 Enthalpiemodell	186
B.4 Dichtemodell	189
B.5 Reaktionstechnische Parameter	191
B.5.1 Gleichgewichtskonstanten	191
B.5.2 Reaktionskinetische Konstanten	192
C Experimentelle Ergebnisse	195
C.1 Langzeiteffekte	195
C.2 Feststofflöslichkeit	197
C.2.1 System Formaldehyd / Wasser	197
C.2.2 System Trioxan / Wasser	200
C.2.3 Korrelation der Löslichkeitsgrenzen	201
C.3 Destillation	203
C.4 Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht	209
C.4.1 Initialisierung des Gleichungssystems	209
C.4.2 Bildung von Methanol und Ameisensäure	210
C.4.3 Ergebnisse der NMR-Messungen	211
C.4.4 Ergebnisse der Vorversuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes	225
C.5 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	228
D Simulationsergebnisse	231
D.1 Simulation der Destillationsversuche	231

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

A, B	Korrelationsparameter
a_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
B_0	Magnetischer Fluß
C	Molarität, Korrelationsparameter
c_p	Isobare spezifische Wärmekapazität
D	Korrelationsparameter
E	Energie, Korrelationsparameter
F, G	Korrelationsparameter
h	Plancksches Wirkungsquantum
h_i	Spezifische Enthalpie der Komponente i
h_R	Spezifische Reaktionsenthalpie
h_V	Spezifische Verdampfungsenthalpie
I	Spinquantenzahl
i	Komponente i
J	Anzahl der Reaktionen
j	Reaktion j
K_i	Verteilungskoeffizient der Komponente i
K_j	Gleichgewichtskonstante der Reaktion j
\tilde{K}_x	Molare Pseudogleichgewichtskonstante
k_j, k_j^*, k_j^{**}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion j
L	Drehimpuls
M_i	Molmasse der Komponente i
m_i	Masse der Komponente i
\dot{m}	Massenstrom
N	Anzahl aller Komponenten im Stoffsystem
n_i	Molzahl der Komponente i
\tilde{n}_{FA}^0	Eingewogene pauschale Formaldehydmolzahl

\tilde{n}_i	Pauschale Molzahl der Komponente i
n_{th}	Anzahl theoretischer Stufen
p	Druck
p_0	Standarddruck (1 bar)
p_i^S	Dampfdruck der Komponente i
R	Rücklaufverhältnis, Anzahl chemischer Reaktionen, Allg. Gaskonstante
r_j, r_j^*, r_j^{**}	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j
S	Selektivität
T	Temperatur in K
T_K	Kritische Temperatur in K
T_R	Reduzierte Temperatur in K
t	Zeit, Temperatur in °C
U	Umsatz
V	Volumen
v	Molares Volumen
x_i	Molanteil der Komponente i
\hat{x}_i	Pseudo-Molanteil der Komponente i
$x_i^{(m)}$	Massenanteil der Komponente i
$\bar{x}_i^{(m)}$	Pauschaler Massenanteil der Komponente i
y_i	Molanteil der Komponente i in der Gasphase
Z_R	Rackett Parameter

Griechische Buchstaben

α	relative Abweichung, Richtungsvektor der Magnetisierung
γ	magnetogyrisches Verhältnis
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
Δ	Abweichung
δ_i	chemische Verschiebung der Komponente i
μ	Magnetisches Moment
ν	Frequenz
ν_0	Lamorfrequenz
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j
ρ	Molare Dichte

Indizes (hochgestellt)

0	Startzeitpunkt
\ominus	Referenzzustand
+	Hinreaktion
-	Rückreaktion
*	Salzfrei, Referenzwert
<i>Exp</i>	Messung
<i>E</i>	Exzess
<i>F</i>	Feed
(<i>m</i>)	Massenbezogen
<i>L</i>	Liquid
<i>V</i>	Vapor

Indizes (tiefgestellt)

<i>a</i>	Aktivitätsbezogen
<i>AS</i>	Ameisensäure
<i>AZ</i>	Angeregter Zustand
<i>c</i>	Kritische Größe
<i>DMSO</i>	Dimethylsulfoxid
<i>F</i>	Feed
<i>FA</i>	Formaldehyd
<i>ges</i>	Gesamt
<i>GG</i>	Gleichgewichtszustand
<i>GZ</i>	Grundzustand
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>IS</i>	Interner Standard
<i>j</i>	Reaktion <i>j</i>
<i>K</i>	Kopf
<i>MeFo</i>	Methylformiat, Reaktion zu Methylformiat
<i>MeOH</i>	Methanol
<i>m</i>	Mischung
<i>min</i>	Minimum
<i>MG_i</i>	Methylenglykol mit <i>i</i> CH ₂ O-Gruppen,
<i>S</i>	Sumpf, Standardsubstanz

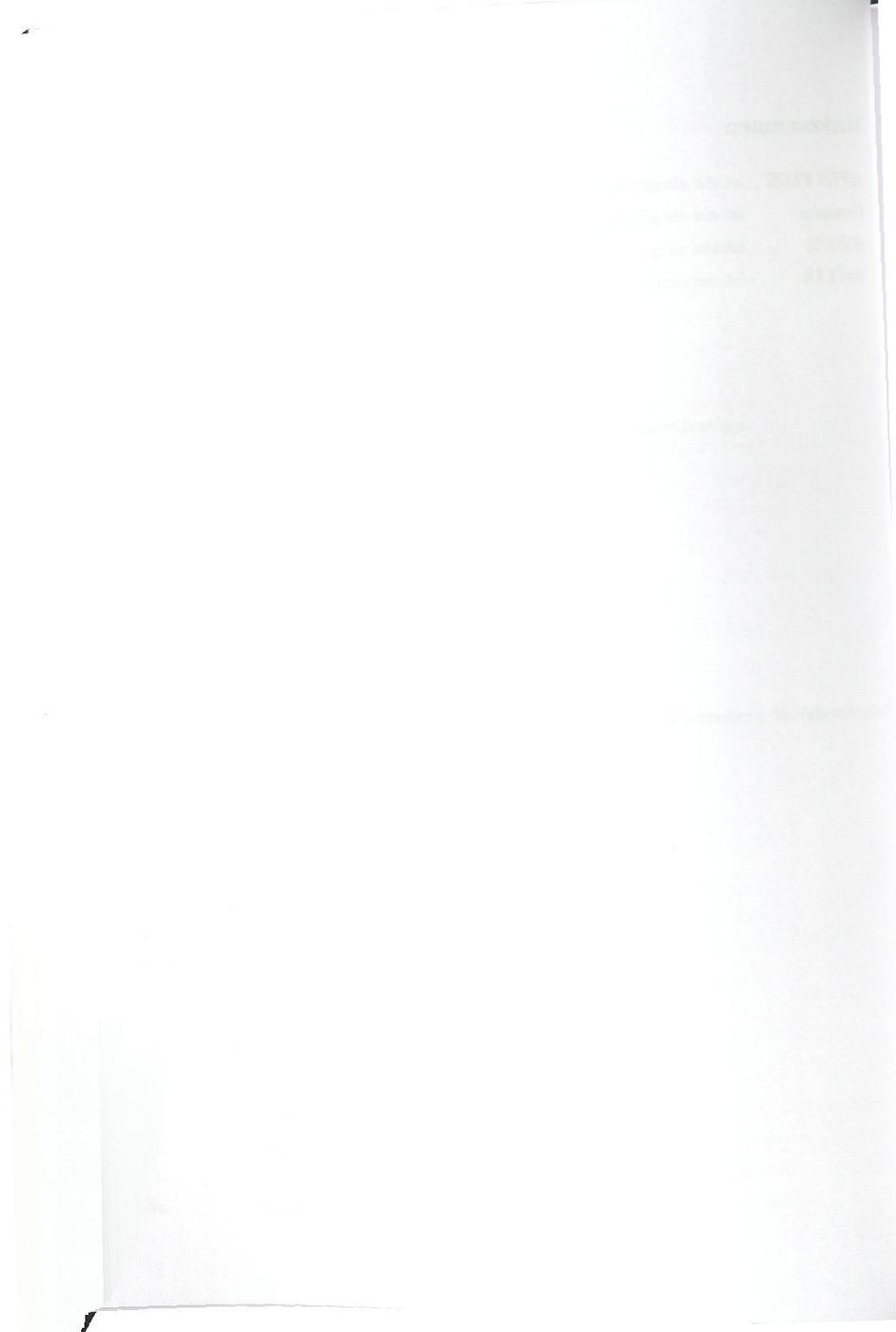
<i>SAC</i>	Schwefelsäure
<i>Tri</i>	Trioxan
<i>Wa</i>	Wasser
<i>x</i>	Molbezogen

Abkürzungen

AS	Ameisensäure
DMSO	Dimethylsulfoxid
ERETIC	Electronic Reference to Access in Vivo Concentrations
Exp	Experiment
FA	Formaldehyd
FID	Free Induction Decay
GC	Gaschromatograph
GC/MS	Gaschromatograph-Massenspektrometer
HF ₁	Hemiformal
HF _n	Poly(oxymethylen)hemiformal
IS	Interner Standard
ITT	Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
MeFo	Methylformiat
MeOH	Methanol
MG ₁	Methylenglykol
MG _i	Poly(oxymethylen)glykol mit <i>i</i> CH ₂ O-Gruppen
MG _n	Poly(oxymethylen)glykol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
pH	pH-Wert
ppm	Parts Per Million
POM	Polyoxymethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
RF	Relative Responsefaktor
SAC	Schwefelsäure
TIC	Total Ion Chromatogram
Tri	Trioxan
VR	Virtuelle Referenz
Wa	Wasser

Markennamen

- ASPEN PLUS ist ein eingetragener Warenname der Aspen Technology Inc., USA
- Chemasin ist ein eingetragener Warenname der BASF AG, Ludwigshafen
- gPROMS ist ein eingetragener Warenname der Process Systems Enterprise Ltd., UK
- MATLAB ist ein eingetragener Warenname der The Mathworks Inc., USA



1 Abstract

The aim of the present work is the development of a process for the production of trioxane ($C_3H_6O_3$), the cyclic trimer of formaldehyde (CH_2O). Trioxane is synthesised from aqueous formaldehyde solutions using concentrated sulfuric acid as a catalyst [122], and is mainly used as a raw material for the polymerisation of the high performance polymer polyoxymethylene (POM). Unlike the highly reactive formaldehyde, which is technically used in aqueous solutions, trioxane is stable under neutral and alkaline conditions, and represents the only substance that can be used for a long term storage of formaldehyde without water. POM – also known as acetal – shows exceptional features in terms of mechanical, chemical and temperature stability [32, 122], and is used for high performance appliances, e. g. valves or gear boxes. POMs are available as homopolymers and copolymers [122]. The first are produced from highly purified formaldehyde, the latter from pure trioxane. The copolymers usually are preferred in applications as they have advanced properties, such as improved chemical resistance [97, 122]. This work deals solely with the trioxane process, finally leading to the copolymeric POMs.

The fact that the POM market grows with 5 % p. a. as an average during the past decade [61], forces the trioxane producers to expand their production capabilities in order to satisfy the trioxane demand on a competitive basis. The state-of-the-art trioxane process however is complex, and comprises an extraction step [122], that makes tedious solvent recovery necessary [42, 114, 122], so that it would be highly desirable having other options.

The development of the new trioxane process presented here, was carried out on the basis of a fundamental understanding of the physical and chemical behaviour of aqueous formaldehyde solutions, that was gained during the past two decades. Formaldehyde and water react yielding methylene glycol and poly(oxymethylene) glycols. This is why aqueous formaldehyde solutions always are complex reacting mixtures, that are neither theoretically nor experimentally easy to study. Only with the introduction of NMR spec-

troscopy for analyzing formaldehyde solutions the development of reliable vapor-liquid equilibrium models became possible. No other analytical technique allows the quantification of the different formaldehyde species, that is necessary for model development. The most significant work on this field stems from the group of Maurer at University of Kaiserslautern [77, 78] from 1986 and was further improved and developed by Hasse [55], Hasse et al. [52, 54, 56], Hahnenstein et al. [50, 49], Albert [4], Albert et al. [1, 2, 3, 5, 6] and Kuhnert [64]. Other work stems from Kogan [63], Brandani et al. [21] and Olson and Svenson [86]. *The models from Maurers group explicitly consider the reactions leading to the different oligomers in chemical equilibrium. Chemical and phase equilibria are coupled in a thermodynamic consistent manner, using activities. The latest model stems from Kuhnert [64] and allows an accurate discription of the vapor-liquid equilibria as well as the chemical equilibria of aqueous and methanolic formaldehyde solutions. Ott [87, 89] extended the work of Kuhnert in 2004 to process development. The major advance of Ott's model is a kinetic discription of the reactions leading to the different formaldehyde oligomers. His work closed the gap that existing models were unable to describe processes, e. g. absorption, in which it is not adaquate to assume that chemical equilibrium is reached on a theoretical stage. Ott validated his model using distillation experiments with formaldehde / water / methanol mixtures.*

In the present work, the models by Kuhnert and Ott [64, 89] where extended to the inert component trioxan taken from the model of Albert [4] and implemented in the process simulation tool Chemasim to carry out all incidental calculations within the scope of this work. Thus for the first time a reliable computer aided design of the trioxane process became possible. In a first step, this software tool was used for studies of the phase behaviour of formaldehyde / water / trioxane mixtures using distillation line diagrams. The system exhibits a complex topology. There is a low-boiling azeotrope in the binary system formaldehyde / water, another low-boiling azeotrope in the binary system trioxane / water as well as an overall low-boiling azeotrope in the ternary system. The resulting distillation boundaries seperate the system into three distillation regions, which cannot be overcome by simple distillation processes. However, the calculations showed a sufficient pressure dependence of the distillation boundaries that led to the principle idea of a pressure swing distillation process for producing pure trioxane. The basic process contains a reactor for trioxane synthesis, followed by a distillation train consisting of three columns, operated at different pressures.

Distillation experiments were carried out, in order to validate simulation results, namely the pressure dependence of the azeotropic points, the distillation boundaries and to prove the feasibility of the separations in each column. The experimental findings verified the simulation results. After this proof of feasibility, an ∞/∞ -analysis approach was used to identify feasible and optimal separation trains for the process. For that purpose the software *Process Analyser Prototype*, a development of the Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering at the University of Stuttgart, was used [99]. With this tool the feasibility of any given separation train can be studied based on rigorous thermodynamics by solving the mass balances, considering the thermodynamic constraints of distillation boundaries and azeotropes. Two promising column trains are discussed within this work. Both processes are simulated rigorously using the Chemasim process simulator. The simulation results proved the applicability of the ∞/∞ -analysis.

Besides the above mentioned work on conceptual process design, other experimental and theoretical work was carried out in order to achieve a thorough understanding of the process. Highly concentrated aqueous formaldehyde solutions are technically preferred, since the amount of water that has to be handled in the process should be as small as possible. However, the higher the formaldehyde concentration, the greater is the risk that solid precipitation occurs. Solid precipitation is a serious problem in process operation and has to be avoided. Regarding the importance of aqueous formaldehyde it is surprising, that the literature contains only few, contradictory data on formaldehyde solubility in aqueous solutions [127, 29]. The present work closes this gap. The solubility of formaldehyde in aqueous solutions was studied in experiments. The influence of temperature, overall formaldehyde concentration and the addition of sulfuric acid and methanol was investigated. The study covers also the solubility of trioxane in aqueous solutions. The experimental data on solubility was correlated by simple polynomial functions.

Moreover, a reliable kinetic model for the trioxane synthesis was developed. Existing literature data in this field is contradictory and not reliable [9, 11, 12, 34, 57, 59, 81, 101]. The kinetic model also covers the most important side reactions, i. e. the formation of formic acid and methyl formate. Here the number and quality of available data is poor as well [35, 41, 47, 58, 84, 85, 106, 130]. ^1H NMR spectroscopy was used for reaction monitoring. For the signal quantification a novel technique was applied, in which

electronically generated NMR signals are used as reference. Mainly highly concentrated formaldehyde solutions were studied, due to their technical importance. The measurements led to a reliable set of experimental data on reaction kinetics which was used for the development of a kinetic model. The model takes the different oligomers occurring in aqueous formaldehyde into account, and allows reliable predictions in a wide range of composition and temperature.

The presence of an electrolyte, such as sulfuric acid, in a distillation column causes a higher volatility of trioxane with respect to water, leading to a higher trioxane fraction in the distillate. Based on that finding, vapor-liquid equilibrium measurements were carried out to study the influence of salts on the phase equilibrium in the systems trioxane / water and formaldehyde / water. Both, the trioxane as well as the formaldehyde volatility are raised by addition of salts.

2 Einführung

In den letzten Jahrzehnten dringen technische Kunststoffe aufgrund ihrer kontinuierlich verbesserten Produkteigenschaften und niedrigen Preise immer weiter in Anwendungsgebiete vor, die bisher metallischen Werkstoffen vorbehalten waren. Eine wichtige Klasse dieser Kunststoffe sind die thermoplastischen Polyoxymethylene (POM), die auch als Polyacetale bezeichnet werden. Polyoxymethylene zeichnen sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften, wie hohe Abriebfestigkeit, Schlagzähigkeit und Formbeständigkeit sowie eine sehr gute thermische und chemische Beständigkeit aus [32, 122]. Aus ihnen werden in der Feinmechanik und im Apparatebau mechanisch hochbeanspruchte Bauteile gefertigt, wie beispielsweise Getriebe, Ventile oder Skibindungen. Man unterscheidet zwischen den homopolymeren und den copolymeren Acetalkunststoffen. Erstere werden aus hochreinem Formaldehyd, letztere aus wasserfreiem Trioxan ($C_3H_6O_3$), dem zyklischen Trimeren des Formaldehyds, synthetisiert [97, 122]. In vielen technischen Anwendungen werden die copolymeren Polyoxymethylene bevorzugt, da sie gegenüber den homopolymeren POM überlegene Eigenschaften, wie beispielsweise eine bessere chemische Beständigkeit, zeigen [122].

Das zur Herstellung der copolymeren POM benötigte Trioxan wird säurekatalysiert aus wässrigen Formaldehydlösungen gewonnen, wobei meist konzentrierte Schwefelsäure als Katalysator zum Einsatz kommt [122]. Trioxan ist stabil in neutralen und alkalischen Lösungen, läßt sich aber in saurer Umgebung fast vollständig zu Formaldehyd depolymerisieren. Es ist die einzige Substanz, in der Formaldehyd wasserfrei gespeichert werden kann, eine Eigenschaft, die immer dann vonnöten ist, wenn bereits Spuren von Wasser im Prozeß negative Auswirkungen zeigen. Dies trifft auf die Polymerisation der POM zu, wo bereits die Anwesenheit weniger ppm Wasser zu einem Abbruch der Kettenreaktion führt. Aus diesem Grund wird fast die gesamte Weltjahresproduktion an Trioxan, rund 400.000 t [122], zur Herstellung dieser Kunststoffe herangezogen.

Da der Markt für POM weltweit jährlich mit ca. 5 % wächst [61], sehen sich die Hersteller von Trioxan veranlasst ihre Produktionskapazitäten auszubauen. Die reine Erweiterung bestehender Anlagen scheidet dabei oft aus. Die derzeit betriebenen Trioxanprozesse beinhalten eine Extraktionsstufe zur Trioxanabtrennung, die eine aufwändige Lösemittelaufbereitung erforderlich macht [42, 114, 122]. Die Trioxanproduzenten können ihre Kosten durch die Nutzung von Optimierungspotentialen senken, oder nach einem neuen, vereinfachten Verfahrensweg suchen, um Trioxan auch in Zukunft wettbewerbsfähig herzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in enger Kooperation mit der BASF AG, Ludwigshafen, ein neues Verfahren zur Herstellung von Trioxan entwickelt. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Altverfahren besteht in dem Verzicht auf die Extraktionsstufe und einer rein destillativen Produktaufbereitung.

Im globalen Wettbewerb der chemischen Industrie werden kurze Entwicklungszyklen immer wichtiger. Dies wird durch eine mehrstufige, evolutionäre Verfahrensentwicklung erreicht, deren einzelne Arbeitsstufen sich ergänzen und nicht chronologisch, sondern zeitlich überlappend ausgeführt werden [25, 123]. Bei der Verfahrensentwicklung werden mehrere Phasen unterschieden [25]:

- Während der Phase der Prozeßsynthese wird die grundlegende Verfahrensidee erarbeitet und orientierende Simulationen und Experimente durchgeführt.
- In der Ausarbeitungsphase ist das gewählte Verfahrenskonzept abzusichern. Dies geschieht in der Regel durch Versuche in Kleinanlagen (Miniplants), sowie durch rigorose, detaillierte Prozeßsimulation.
- In der dritten und letzten Phase geht es um das scale-up von der Kleinanlage auf den Betriebsmaßstab sowie um die genaue Auslegung der technischen Ausrüstung (detailed engineering).

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den ersten beiden Phasen der Verfahrensentwicklung. Die Möglichkeit einer solchen Verfahrensentwicklung eröffnete sich erst durch die in den letzten zwei Jahrzehnten erzielten Fortschritte im Verständnis der physikalisch-chemischen Eigenschaften wässriger Formaldehydlösungen, dem Edukt der Trioxansynthese. Reiner Formaldehyd liegt unter Normalbedingungen als farbloses, stechend riechendes, brennbares und hochreaktives Gas vor und ist technisch praktisch bedeutungslos. Er wird deshalb meist in wässrigen Lösungen mit Formaldehydanteilen zwischen 20 und 50 Gew.-%, gehandhabt, die aufgrund des Herstellverfahrens noch Reste an

Methanol enthalten. Methanol wird darüber hinaus aufgrund seiner stabilisierenden Wirkung den Lösungen auch gezielt zugesetzt, um den Ausfall festen Formaldehyds zu vermeiden [127]. Aufgrund seiner hohen Reaktivität liegt Formaldehyd in diesen Lösungen nicht als Reinstoff vor, sondern reagiert sowohl mit Wasser als auch mit Methanol unter Bildung von Oligomeren (vgl. Abschnitt 3.1). Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen sind also komplexe, reagierende Multikomponentensysteme, die weder experimentell noch theoretisch einfach zu untersuchen sind. Erst mit dem Einsatz der NMR-Spektroskopie zur Analyse dieser Lösungen konnten die unterschiedlichen Oligomere getrennt voneinander quantifiziert werden. Die daraus gewonnenen Ergebnisse bildeten die Grundlage für die Entwicklung von Modellen zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Phasengleichgewichtes. Arbeiten hierzu stammen insbesondere aus der Gruppe von Maurer an der Universität Kaiserslautern. Die grundlegenden Arbeiten von Maurer [77, 78] aus dem Jahr 1986 wurden in den Jahren danach von Hasse [55], Hasse et al. [52, 54, 56], Hahnenstein et al. [50, 49], Albert [4] Albert et al. [1, 2, 3, 5, 6] und Kuhnert [64] kontinuierlich fortentwickelt. Daneben existieren noch Arbeiten von Kogan [63], Brandani et al. [21] sowie von Olson und Svenson [86]. Alle Modelle aus der Gruppe von Maurer berücksichtigen explizit die Oligomerbildungsreaktionen als Gleichgewichtsreaktionen. Phasen- und chemisches Gleichgewicht werden unter Verwendung von Aktivitäten thermodynamisch konsistent modelliert. Die jüngste Fortentwicklung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle stammt von Kuhnert [64] aus dem Jahr 2004.

Ebenfalls im Jahr 2004 erweiterte Ott [87, 89] das Modell von Kuhnert um thermische Trennprozesse simulieren zu können. Da die Verwendung von Gleichgewichtsmodellen bei der Simulation von Prozessen, wie z. B. der Absorption, zu Problemen führt, wenn aufgrund niedriger Temperaturen oder kurzer Verweilzeiten nicht davon ausgegangen werden kann, daß chemisches Gleichgewicht auf den theoretischen Stufen erreicht wird, erweiterte Ott das Modell von Kuhnert um eine kinetisch kontrollierte Betrachtung der Oligomerbildungsreaktionen. Mit dem Modell von Ott, das sowohl für wässrige als auch für methanolische Formaldehydlösungen verwendet werden kann, gelang es zum ersten Mal auch komplexere, von der Verweilzeit beeinflusste Prozesse mit guter Genauigkeit berechnen zu können, wie Ott am Beispiel der Simulation realer Konzentrationsprofile aus Destillationsversuchen zeigen konnte [88, 89]. Die Implementierung dieser Stoffdatenmodelle in Softwaretools zur Prozeßsimulation ermöglicht erstmals ein rechnergestütztes Verfahrensdesign im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan.

Als Simulator wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Chemasim verwendet, da sich zu Beginn der Arbeiten große Konvergenzprobleme bei der Simulation mit ASPEN PLUS abzeichneten. Zur Implementierung in den Simulator Chemasim wurde das Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [64] sowie das reaktionskinetische Modell von Ott [89] um die inerte Komponente Trioxan aus der Arbeit von Albert [4] erweitert.

Die Entwicklung der grundlegenden Verfahrensidee erfolgte auf Basis einer Analyse des Phasenverhaltens im betrachteten Stoffsystem. Zunächst wurden die reaktiven Destillationslinien im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan berechnet. Es zeigt sich eine komplexe Topologie des Stoffsystems mit mehreren binären Azeotropen und einem ternären Azeotrop. Dies führt zu einer Gliederung in drei durch Destillationsgrenzen voneinander getrennte Destillationsgebiete. Die aus den Rechnungen erhaltenen Befunde führten zu einer Verfahrensidee, bei der Trioxan rein destillativ mit einem Druckwechselverfahren hergestellt werden kann. Das Verfahren benötigt keine weitere Extraktionsstufe zur Aufreinigung des Trioxans. Die Identifizierung realisierbarer Verfahrensvarianten erfolgte mit Hilfe eines am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart entwickelten Programms zum rechnergestützten Prozeßdesign auf Basis der ∞/∞ -Analyse, *Process Analyser Prototype* [99]. Mit Hilfe dieses Tools wurden mehrere aussichtsreiche Prozeßvarianten generiert, von denen zwei im Rahmen der vorliegenden Arbeit vertieft behandelt werden. Parallel zu den Arbeiten zum Prozeßdesign wurden Destillationsversuche in einem Technikum der BASF AG zur experimentellen Absicherung der Simulationsergebnisse durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche dienen der Validierung der Rechnungen, insbesondere der Lage und Druckabhängigkeit der Azeotrope und Destillationsgrenzen und bestätigten die Simulationsergebnisse. Aufbauend auf diesen positiven Befunden erfolgte in einem weiteren Schritt die geschlossene, rigorose Simulation der beiden aussichtsreichsten Verfahrensvarianten mit dem Simulationswerkzeug Chemasim.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells zur Beschreibung der Trioxanbildung sowie der Bildung der wichtigsten Nebenprodukte Ameisensäure und Methylformiat. Frühere Versuche aus der Literatur, das chemische Gleichgewicht und die Kinetik der Trioxanbildung zu messen und zu beschreiben [9, 11, 12, 34, 57, 59, 81, 101], sind schlecht dokumentiert – sie enthalten meist keine tabellierten Ergebnisse – widersprüchlich und können für die Verfahrens-

entwicklung so nicht herangezogen werden. Auch zur Nebenkomponentenbildung gibt es in der Literatur nur wenige Daten [35, 41, 47, 58, 84, 85, 106, 130]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher eigene Messungen zur Schaffung einer belastbaren Datenbasis durchgeführt. Dazu erfolgten mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zahlreiche Experimente, in denen die Reaktionskinetik und die Lage des chemischen Gleichgewichts gemessen wurden. Bei diesen Untersuchungen wurde eine neuartige Methode zur Referenzierung des Analytenpeaks angewendet und mit der herkömmlichen Methode des internen Standards systematisch verglichen. An die Ergebnisse wurde im Rahmen der Arbeit ein neu entwickeltes reaktionskinetisches Modell angepasst. Das Modell erlaubt eine deutlich verbesserte Auslegung des Trioxanreaktors als dies auf Basis der bisher in der Literatur veröffentlichten Studien möglich war.

Untersuchungen der Reaktionskinetik auf Basis des neuentwickelten Modells ergaben darüber hinaus, daß aus reaktionskinetischer Sicht die in technischen Prozessen hohen zugegebenen Mengen an Schwefelsäure ($0,10 - 0,13 \text{ g g}^{-1}$) nicht erforderlich sind. Die Anwesenheit eines Elektrolyten, wie beispielsweise des Katalysators Schwefelsäure, im System zeigt allerdings eine positive Auswirkung auf die Trioxan-Destillation. Es kommt zu einer relativen Erhöhung der Trioxanflüchtigkeit, ein Befund, der auf den Aussalzeffekt zurückzuführen ist. Hierzu wurden Versuche mit Mischungen aus Formaldehyd, Wasser und Salz sowie Trioxan, Wasser und Salz in einer Drehwendelapparatur durchgeführt, die Aufschluß über die Möglichkeit der Säuresubstitution durch Salze geben sollten. Sie bestätigen die Erhöhung der Trioxanflüchtigkeit durch Elektrolytzugabe.

Darüber hinaus wurden Grundlagenuntersuchungen zur Feststofflöslichkeit wässriger Formaldehyd- und Trioxanmischungen durchgeführt. Trotz der großen Bedeutung wässriger Formaldehydlösungen für die chemische Industrie gibt es bisher nur zwei, sich widersprechende Veröffentlichungen, in denen der Versuch unternommen wurde, die Feststofflöslichkeit zu messen [127, 29]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden in Abhängigkeit von pauschaler Formaldehydkonzentration, Säuremenge, Methanolmenge, Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit, die Feststofflöslichkeit gemessen. Die Korrelation der Ergebnisse erfolgte mit einfachen Polynomansätzen. Die erzielten Ergebnisse erlauben das Vermeiden von Feststoffausfall im Labor und im späteren Prozess.

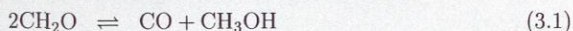
Die vorliegende Arbeit umfasst somit alle theoretischen und praktischen Untersuchungen, die zur Bewertung der Machbarkeit des neuentwickelten Verfahrens erforderlich sind und kommt zu einer positiven Bewertung der Durchführbarkeit.

3 Grundlagen

3.1 Stoffsystem

3.1.1 Monomerer Formaldehyd

Formaldehyd (CH_2O) zählt zu den reaktivsten organischen Verbindungen [122] und ist in der chemischen Industrie einer der wichtigsten und häufig nicht substituierbaren C-1 Bausteine. Seine Bedeutung spiegelt sich in der Weltjahresproduktion von ca. 12 Millionen Tonnen wider [122]. Bei Umgebungsbedingungen liegt monomerer Formaldehyd als ein farbloses, stechend riechendes und reizendes Gas vor und ist in dieser Form aufgrund seiner Reaktivität und seines Aggregatzustandes technisch praktisch bedeutungslos. Monomerer Formaldehyd reagiert sowohl mit Wasser als auch mit Alkoholen unter Bildung von Oligomeren. Seine Normalsiedetemperatur beträgt 254 K, bei Temperaturen ab ca. 423 K beginnt die thermische Zersetzung gemäß Gleichung 3.1.

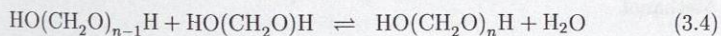


3.1.2 Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen

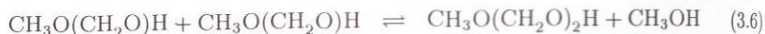
Technisch wird Formaldehyd meist in wässrigen Lösungen gehandhabt, die aufgrund des Herstellungsprozesses oder zur Vermeidung von Feststoffausfall noch Anteile von Methanol enthalten. In wässrigen Lösungen liegt nur ein kleiner Teil des Formaldehyds monomer vor (vgl. Abbildung 3.1), der überwiegende Anteil reagiert mit Wasser unter Bildung von Methylenglykol (Gleichung 3.2) und weiter zur homologen Reihe der Poly(oxymethylen)glykole (Gleichungen 3.3 und 3.4).

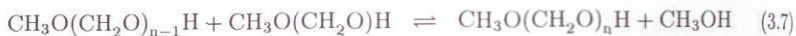


⋮



Analog verhält sich Formaldehyd in methanolischer Lösung, wo er mit Methanol zu Hemiformal (Gleichung 3.5) und weiter zur homologen Reihe der Poly(oxymethylen)-hemiformale reagiert (Gleichungen 3.6 und 3.7).



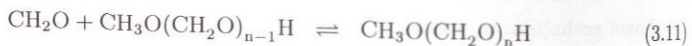
$$\vdots$$


Bei wässrigen und methanolischen Formaldehydlösungen handelt es sich somit nicht um einfache Binärsysteme, sondern um komplexe, reagierende Multikomponentenmischungen.

Die oben vorgestellten Gleichungen werden meist in der Literatur als Mechanismus für die Polymerisationsreaktionen zugrundegelegt [54, 55, 56, 64, 127]. Allerdings erscheint ein Reaktionsweg wahrscheinlicher, bei dem in jedem Schritt der hochreaktive monomere Formaldehyd anstelle des Methylenglykols, bzw. des Hemiformals, als Edukt beteiligt ist (siehe Gleichungen 3.8 – 3.11). Dieser Ansatz wurde bereits von Walker [127] vorgeschlagen, aber erst in der Arbeit von Ott [89] aufgegriffen und weiterverfolgt.



$$\vdots$$


$$\vdots$$


Bei der Angabe des Formaldehydanteils unterscheidet man zwischen „pauschalen“ und „wahren“ Stoffmengenanteilen. Bei der Angabe des pauschalen Formaldehydanteils wird der gesamte in Lösung befindliche Formaldehyd, unabhängig von der Spezies, in der er gebunden ist, angegeben. Demgegenüber stehen die wahren Stoffmengenanteile, bei deren Angabe zwischen den unterschiedlichen Spezies in denen Formaldehyd gebunden ist, differenziert wird. Gleiches gilt im vorliegenden Stoffsystem auch für Wasser und Methanol.

Der mathematische Zusammenhang zwischen wahren und pauschalen Konzentrationen ist in Anhang A.1 dargestellt.

Wesentlich für das Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften wässriger und methanolischer Formaldehydlösungen ist die Kenntnis der Verteilung des Formaldehyds auf die unterschiedlichen Oligomere mit ihren spezifischen Eigenschaften. Die Verteilung kann mit Hilfe der NMR-Spektroskopie direkt gemessen werden [50, 55, 71, 73, 87]. Aufbauend auf solchen Messungen wurden auch Stoffdatenmodelle entwickelt, die eine Berechnung der Verteilung erlauben (siehe hierzu Abschnitt 3.3).

Bei niedrigkonzentrierten wässrigen Lösungen liegt der überwiegende Anteil des Formaldehyds in den kurzkettigen Oligomeren $MG_1 - MG_3$ vor. Monomerer Formaldehyd ist praktisch nicht vorhanden. Mit ansteigendem pauschalen Formaldehydgehalt werden verstärkt länger-kettige Oligomere gebildet. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Alle dargestellten Ergebnisse beruhen auf Berechnungen mit dem Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [64]. Die dargestellte Lösung mit einem pauschalen Formaldehydanteil von 37 Gew.-% ist bei 60°C stabil und flüssig, wohingegen die Lösung mit 80 Gew.-% pauschalen Formaldehyd bei dieser Temperatur instabil ist und Feststoffausfall auftritt. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die langkettigen Oligomere nicht in Lösung zu halten sind.

Die stabilisierende Wirkung von Methanol wird aus Abbildung 3.2 ersichtlich. In methanolischer Lösung zeigt sich eine stark ausgeprägte Verschiebung der Verteilung zu den kurzkettigen Oligomeren.

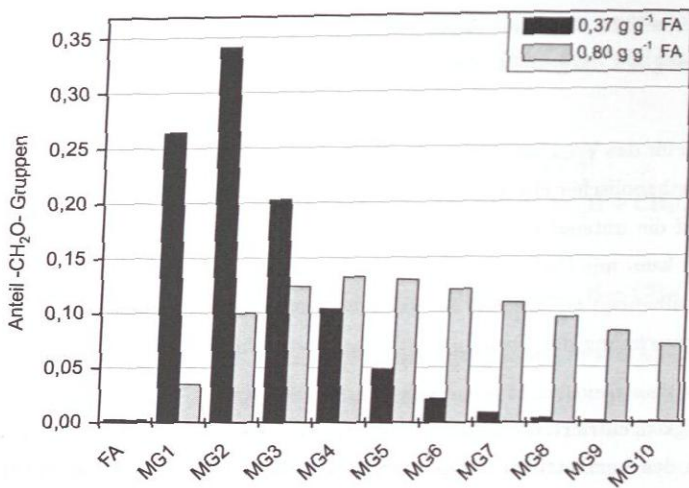


Abbildung 3.1: Anteil der in unterschiedlichen Oligomeren gebundenen CH₂O-Gruppen im System Formaldehyd / Wasser bei zwei unterschiedlichen pauschalen Formaldehydanteilen und $t = 60^\circ\text{C}$. Berechnet nach Kuhnert [64].

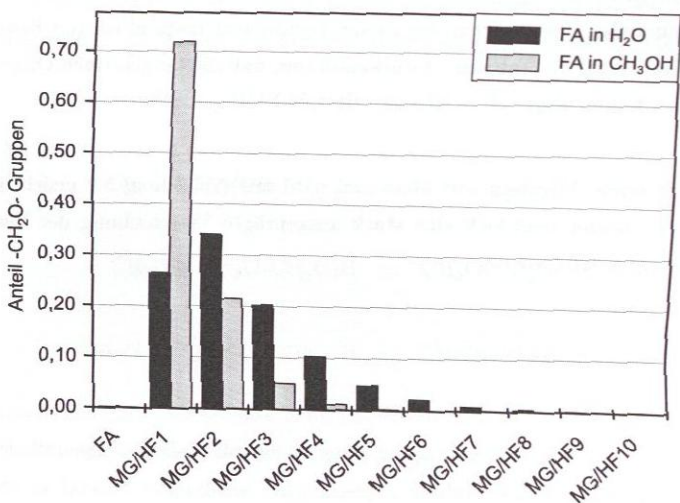


Abbildung 3.2: Anteil der in unterschiedlichen Oligomeren gebundenen CH₂O-Gruppen im System Formaldehyd / Wasser und Formaldehyd / Methanol bei gleichem pauschalen Formaldehydanteil von $0,37 \text{ g g}^{-1}$. Berechnet nach Kuhnert [64].

Eine Erhöhung der Temperatur führt ebenfalls zur bevorzugten Bildung kürzerer Oligomere. Allerdings ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt (vgl. Abbildung 3.3). Bei

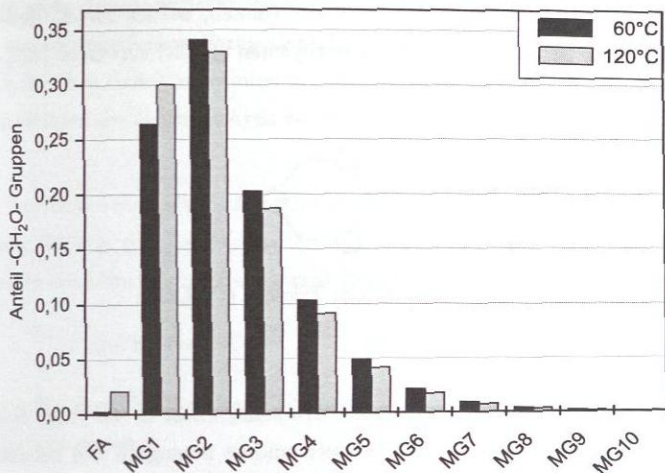


Abbildung 3.3: Anteil der in unterschiedlichen Oligomeren gebundenen CH_2O -Gruppen im System Formaldehyd / Wasser bei einem pauschalen Formaldehydanteil von $0,37 \text{ g g}^{-1}$ und $t = 60^\circ\text{C}$ bzw. $t = 120^\circ\text{C}$. Berechnet nach Kuhnert [64].

Störungen des chemischen Gleichgewichts erfolgt der Kettenlängenausgleich in wässrigen Formaldehydlösungen immer schneller als in methanolischen Lösungen [50, 87, 89]. Die von Ott [87, 89] durchgeführten Verdünnungsexperimente zeigen, daß bei den dort gewählten Versuchsbedingungen ($t = 20 - 50^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$ und $\text{pH} = 2 - 7$) der Ausgleich der Ketten in wässrigen Lösungen nach spätestens 60 min abgeschlossen ist. Kinetische Rechnungen bei Temperaturen oberhalb von 100°C ergeben Zeitdauern im Bereich $< 5 \text{ min}$ (vgl. Anhang C.4.1).

3.1.3 Trioxan

Ein bedeutendes Folgeprodukt des Formaldehyds ist Trioxan (Abbildung 3.4), das zyklische Trimere des Formaldehyds. Trioxan wird säurekatalysiert aus wässrigen Formaldehydlösungen gewonnen und liegt bei Umgebungsbedingungen als kristalliner Feststoff vor. Seine Normalsiedetemperatur beträgt 388 K . Trioxan ist stabil in neutraler und basischer Umgebung, läßt sich aber in Anwesenheit starker Säuren (z. B. Schwefelsäure)

fast vollständig zu Formaldehyd depolymerisieren und stellt die einzige Verbindung dar, die eine wasserfreie Speicherung von Formaldehyd erlaubt. Nahezu die gesamte Weltjahresproduktion von Trioxan, rund 400.000 Tonnen, werden für die Herstellung von Hochleistungskunststoffen, den Polyoxymethylenen (POM) verwendet [122].

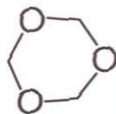
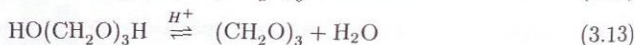


Abbildung 3.4: Trioxan ($C_3H_6O_3$).

Als Katalysator wird bei der technischen Trioxansynthese in der Regel Schwefelsäure verwendet [34, 92, 115, 116, 127], aber auch andere homogene und heterogene Katalysatoren können zum Einsatz kommen [80, 31, 131]. Pauschal wird Trioxan aus drei monomeren Formaldehydmolekülen gemäß Gleichung 3.12 gebildet. Wahrscheinlicher erscheint aber der Ringschluss des linearen MG_3 unter Wasserabspaltung nach Gleichung 3.13. Dieser Mechanismus wurde bereits 1969 von Savchenko vorgeschlagen [101]. Auch Gruzov et al. [47] und Balashov et al. [9] formulieren die Trioxanbildung als Ringschluss linearer Poly(oxymethylen)glykole mit mindestens drei Formaldehydsegmenten. Das Gleichgewicht der gezeigten Reaktionen liegt sehr weit auf der Seite der Edukte.



Ebenfalls säurekatalysiert werden neben Trioxan auch höhere zyklische Verbindungen wie Tetroxan oder Pentoxan gebildet. In der Literatur [24] wird davon ausgegangen, daß der Gleichgewichtsumsatz von Tetroxan bei nur 1,3 % des Trioxans und der des Pentoxans noch deutlich darunter liegt.

Neue Befunde aus der vorliegenden Arbeit weisen darauf hin, daß die Tetroxankonzentration im Gleichgewicht deutlich höher sein könnte als in [24] angegeben (vgl. Abbildung 3.8).

3.1.4 Nebenkomponenten

Es gibt eine große Anzahl weiterer Reaktionen, die unter bestimmten Bedingungen in wässrigen und methanolischen Formaldehydlösungen ablaufen können und von denen hier nur die für diese Arbeit relevanten vorgestellt werden. Ein umfassender Überblick über die Reaktionen des Formaldehyds ist bei Walker zu finden [127].

Bei hohen Temperaturen in alkalischer oder saurer Umgebung reagiert Formaldehyd mit Wasser unter Bildung von Ameisensäure und Methanol gemäß Gleichung 3.14. Diese Reaktion ist in der Literatur als Cannizzaro-Reaktion¹ bekannt [127].



Die entstehenden Produkte Ameisensäure und Methanol können in einer Folgereaktion zu Methylformiat verestern:



Diese Reaktion findet auch in neutraler Umgebung statt, wird aber in saurem Medium stark beschleunigt. Außerdem können in saurer Umgebung und bei hohen Temperaturen Methanol und Hemiformal zu Methylal reagieren (vgl. Gleichung 3.16). Dies ist der erste Vertreter der homologen Reihe der Vollacetale. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich methanolarme Lösungen verwendet wurden, wird Methylal nicht weiter berücksichtigt.



¹Unter Cannizzaro-Reaktion versteht man allgemein die Disproportionierung eines Aldehyds.

3.2 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*) ist eine wichtige Analyse- methode, die seit vielen Jahren vor allem in der organischen Chemie zur Strukturaufklärung sehr erfolgreich eingesetzt wird. Das Verfahren ermöglicht die berührungsfreie, qualita- tive und quantitative Analyse einer Probe. Die NMR-Spektroskopie liefert Informationen über die Verknüpfung der untersuchten Atome (in der Regel ^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F oder ^{31}P) und ist damit auch zur Strukturaufklärung von komplexen Molekülen geeignet. Darüber hinaus werden quantitative Analysen auch ohne die Notwendigkeit einer vor- herigen Kalibrierung ermöglicht. Die Grundlagen werden hier kurz zusammengefasst. Für eine weiterführende Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen [36, 60, 83].

3.2.1 Physikalische Grundlagen

Der Kernspin (Spinquantenzahl $I \neq 0$) ist die Voraussetzung der in der NMR-Spektros- kopie genutzten Eigenschaft des Kernmagnetismus. Da nicht alle Kerne über einen Spin verfügen, können auch nicht alle Isotope eines Elements mit der NMR-Spektroskopie untersucht werden. Besonders interessant für die NMR-Spektroskopie sind aufgrund ih- rer weiten Verbreitung in organischen Substanzen die Isotope ^1H und ^{13}C (natürlicher Kohlenstoff besteht zu 99 % aus ^{12}C ohne Kernspin und nur zu 1 % aus ^{13}C mit Kern- spin). Die durch den Spin bewegte Kernladung verleiht dem Atomkern ein magnetisches Moment μ , dessen Betrag das γ -fache des mechanischen Drehimpulses L ist.

$$\mu = \gamma \cdot L \quad (3.17)$$

Der auftretende Proportionalitätsfaktor γ ist das magnetogyrische Verhältnis, das für jeden Kern andere Werte annimmt.

Ein Kern mit Spin ist in der Lage, in Wechselwirkung mit einem äußeren Magnetfeld zu treten. Das Spinnmoment kann ohne äußeres magnetisches Feld aufgrund der ther- mischen Bewegung in alle Raumrichtungen zeigen (vgl. Abbildung 3.5). Werden Kerne mit der Spinquantenzahl $I = 0,5$ (^1H oder ^{13}C) in ein äußeres, statisches Magnetfeld B_0 eingebracht, so präzidiert ihre Drehimpulsachse um den Richtungsvektor dieses Feldes (vgl. Abbildung 3.6). Die Frequenz ν_0 dieser Kreisbewegung, die Lamo-Frequenz [83], ist nach Gleichung 3.18 um so größer, je stärker das Magnetfeld B_0 ist.

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (3.18)$$

Die Quantenmechanik erlaubt $2I+1$ mögliche Spinzustände. Damit ergeben sich für Kerne mit $I = 0,5$ (^1H , ^{13}C) zwei mögliche Zustände: Präzession um den Richtungsvektor des äußeren Magnetfeldes (Grundzustand) oder in Gegenrichtung (angeregter Zustand). Andere Energieniveaus sind unzulässig. Da der Grundzustand den energetisch günstigeren Zustand darstellt, wird er von mehr Kernen eingenommen als der angeregte Zustand. Die Verteilung der Kerne auf die beiden Zustände wird durch die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Verteilung der Kerne in unterschiedlich starken Magnetfeldern. Die daraus resultierende Energiedifferenz der beiden Zustände lautet damit

$$\Delta E_{\text{magn}} = E_{\text{GZ}} - E_{\text{AZ}} = 2 \cdot \mu \cdot B_0 = h \cdot \nu. \quad (3.19)$$

Der Energieunterschied steigt mit zunehmender Flußdichte. Bei einem konstanten magnetischen Fluß B_0 liegt für jeden NMR-aktiven Kern die Frequenz elektromagnetischer Strahlung ν fest, die zur Anregung notwendig ist. Diese wird als Resonanzfrequenz bezeichnet und liegt üblicherweise im MHz-Bereich. So beträgt beispielsweise bei einem magnetischen Fluß von $B_0 = 9,4$ T die Resonanzfrequenz für Protonen $\nu = 400$ MHz. Allerdings wird das äußere Magnetfeld durch die Elektronenhülle um das Proton leicht abgeschwächt. Die Abschwächung und damit das resultierende Magnetfeld am Kernort ist proportional zur Elektronendichte in der Umgebung des Kerns und damit von den den Kern umgebenden Atomen. Weil die Lamor-Frequenz direkt proportional zum Magnetfeld ist, erfolgt eine Frequenzverschiebung von bis zu einigen hundert Hertz für individuelle Protonen im Molekül, und die Kerne in verschiedenen Molekülen werden NMR-spektroskopisch unterscheidbar.

Da die Resonanzfrequenz eines bestimmten Kerns proportional zu B_0 und damit auch zum eingesetzten Spektrometer ist, muß zur Charakterisierung des Moleküls eine von B_0 unabhängige Größe gefunden werden. Dies ist die chemische Verschiebung nach Gleichung 3.20.

$$\delta = \frac{\nu - \nu^*}{\nu^*} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (3.20)$$

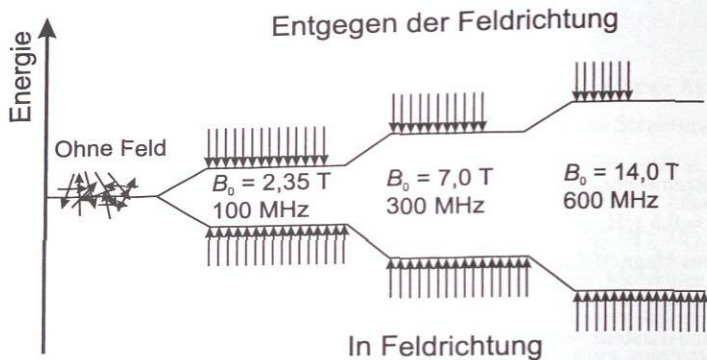


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Energieniveaus angeregter Zustände und des Grundzustandes bei verschiedenen starken magnetischen Flußdichten.

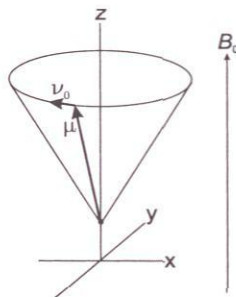


Abbildung 3.6: Der Vektor μ präzidiert in einem statischen Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz ν_0 um die Richtung des Vektors der magnetischen Flußdichte B_0 .

Dabei ist ν^* die Resonanzfrequenz einer Referenzsubstanz, meist Tetramethylsilan (TMS), deren Protonen besonders stark abgeschirmt sind [71]. Die chemische Verschiebung ist für eine bestimmte Komponente in allen NMR-Geräten identisch und lässt somit einen vom Meßsystem unabhängigen Vergleich der Spektren zu.

3.2.2 NMR-Messung

Für Messungen wird die zu untersuchende Probe in den Meßbereich des Spektrometers eingebracht, in dem die magnetischen Feldlinien äußerst homogen verlaufen. Das Magnetfeld wird in der Regel von sehr starken supraleitenden Kryomagneten erzeugt. Der Meßbereich ist von einer Sende- und Empfängerspule umgeben. Zur Anregung des Kernspins emittiert die Sendespule elektromagnetische Strahlung, deren magnetischer Feldvektor in Wechselwirkung mit den Kernspins tritt. Die Anregung führt zum Übergang einiger Kerne vom Grund- in den angeregten Zustand, was mit einer Richtungsänderung des magnetischen Gesamtmomentes der untersuchten Probe einhergeht. Das durch die elektromagnetische Anregung induzierte magnetische Feld kann so gesteuert werden, daß der Richtungsvektor der Gesamtmagnetisierung einen bestimmten Winkel, den sog. Pulswinkel α , zum Richtungsvektor des Feldes B_0 einnimmt. Damit die Gesamtmagnetisierung einen möglichst hohen Anteil senkrecht zum Richtungsvektor des Feldes B_0 besitzt (transversalen Anteil), wird der Pulswinkel im Allgemeinen so gewählt, daß $\alpha = 90^\circ$ ist.

Die Richtungsänderung des magnetischen Gesamtmomentes induziert in der Empfängerspule einen Wechselstrom mit der Resonanzfrequenz, der über einen Zeitraum von wenigen Sekunden detektiert werden kann. Nach und nach relaxieren die angeregten Kerne wieder in den Grundzustand und die ursprüngliche Boltzmann-Verteilung stellt sich erneut ein. Während dieser Relaxation nimmt der transversale Anteil der Gesamtmagnetisierung ab und der longitudinale Anteil (parallel zum Richtungsvektor des äußeren Magnetfeldes) nähert sich seinem Anfangszustand. Die Zeiten, die bis zur longitudinalen Relaxation (T_1 -Zeit) bzw. zur transversalen Relaxation des Systems vergehen (T_2 -Zeit), stellen wichtige Kenngrößen in der NMR-Spektroskopie dar. Insbesondere die T_1 -Zeit ist für quantitative Messungen von großer Bedeutung. Bei quantitativen Analysen wird zwischen zwei Anregungspulsen in der Regel $5 \cdot T_1$ gewartet, was einer Relaxation der Magnetisierung von 99,3 % entspricht. Die individuellen Relaxationszeiten hängen dabei von der Position der unterschiedlichen Kerne im Molekül sowie von der Art der Probe ab und lassen sich experimentell ermitteln.

Um ein Probenspektrum aufzunehmen, wird ein kurzer und energiereicher Puls gesendet, der einen breiten Frequenzbereich simultan mit ausreichender Leistung anregt. Anschließend detektiert die Empfängerspule die Überlagerung der Magnetisierung aller

angeregter Kerne. Das so erhaltene Signal wird FID genannt (*Free Induction Decay*, vgl. Abbildung 3.7). Die interferierenden Frequenzanteile des FID werden anschließend mit Hilfe der Fouriertransformation aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne transformiert. Als Ergebnis erhält man ein Spektrum, das die einzelnen Signalpeaks enthält. Diese Vorgehensweise wird auch Puls-Fouriertransformationstechnik genannt.

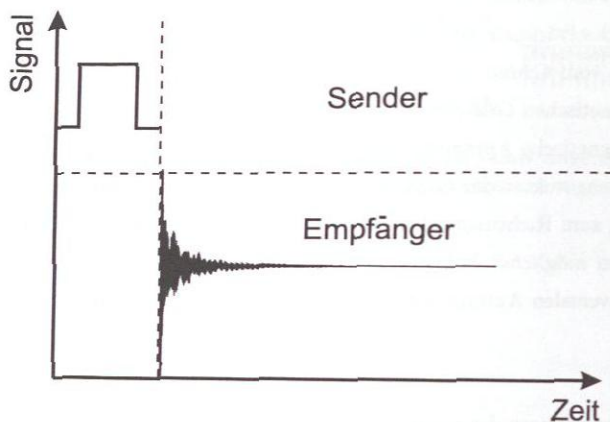


Abbildung 3.7: Signalbild einer NMR-Messung. Einem von der Sendespule gesendeten Anregungspuls folgt der von der Empfängerspule aufgezeichnete, zeitlich abklingende FID.

Abbildung 3.8 zeigt als Beispiel ein 400 MHz ^1H -NMR-Spektrum einer wässrigen Formaldehydlösung mit einer Ausgangszusammensetzung von $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,61 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,052 \text{ g g}^{-1}$ und $\tilde{x}_{\text{DMSO}}^{(m)} = 0,0289 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 106 \text{ }^\circ\text{C}$. Das Spektrum wurde 7,5 h nach Säurezugabe aufgenommen.

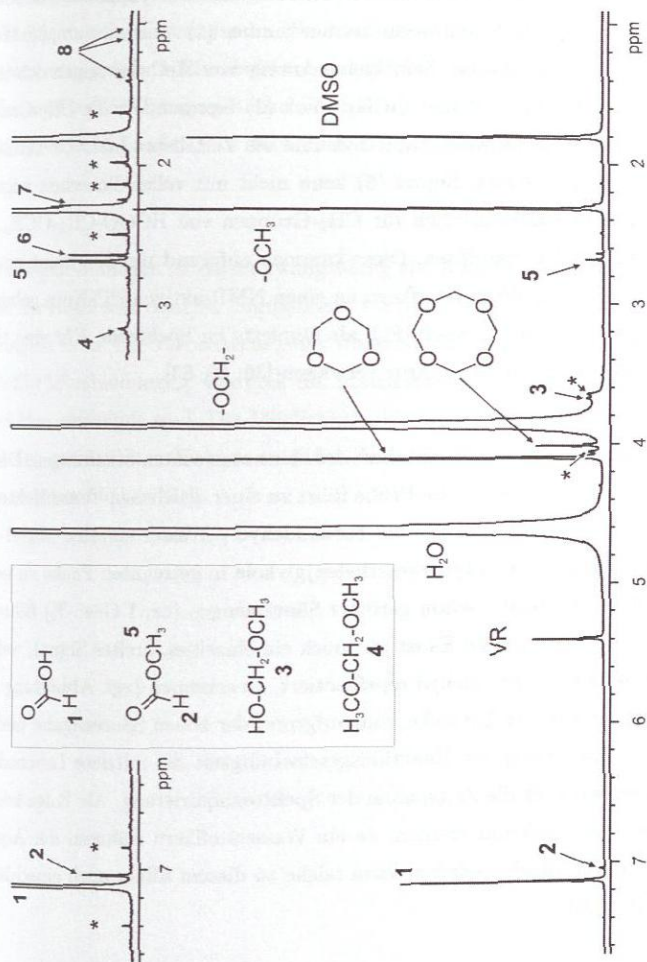


Abbildung 3.8: 400 MHz $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer technischen Mischung bestehend aus ca. $0,57 \text{ g g}^{-1}$ Formaldehyd, $0,30 \text{ g g}^{-1}$ Wasser, $0,03 \text{ g g}^{-1}$ Trioxan, $0,02 \text{ g g}^{-1}$ DMSO, $0,05 \text{ g g}^{-1}$ Schwefelsäure, sowie Spuren von Nebenkomponenten. Erläuterungen zu den Ziffern im Text.

Die Poly(oxymethylen)glykole zeigen Signale in zwei unterschiedlichen Bereichen: Methylgruppen zwischen 3,7 und 4,0 ppm (nur dieser Bereich wird für die Quantifizierung verwendet) sowie um 2,3 ppm. Das Trioxansignal tritt bei 4,1 ppm auf. Ein weiteres Signal bei ca. 4,0 ppm konnte als die zyklische Verbindung Tetroxan identifiziert werden. Wasser liegt zwischen 4,2 und 4,8 ppm, die Virtuelle Referenz bei 5,4 ppm und DMSO bei 1,8 ppm. Ferner sind folgende Nebenprodukte zu erkennen: (1) Ameisensäure, (2) Methanol (OCH_3) und (5) Methylformiat. Sehr kleine Anteile von Methylal zeigen sich in den Signalen (4) für $-\text{OCH}_2-$ und (7) für $-\text{OCH}_3$. Peak (3) repräsentiert die CH_2 -Gruppen der Poly(oxymethylen)hemiformale. Dimethylsulfid als Zerfallsprodukt von DMSO ist durch Signal (8) gekennzeichnet. Signal (6) kann nicht mit voller Sicherheit zugeordnet werden, steht aber wahrscheinlich für CH_2 -Gruppen von $\text{HCOO-CH}_2\text{-OCH}_3$. Die (*)-Signale beschreiben ^{13}C -Satelliten. Diese kommen aufgrund von Kopplungserscheinungen zustande, wenn ein Wasserstoffkern an einen NMR-aktiven ^{13}C -Kern gebunden ist. Die Protonen erscheinen in diesem Fall als Dupletts im Spektrum. Für eine tiefergehende Erläuterung sei auf die Literatur verwiesen [36, 60, 83].

Das Spektrum zeigt eine typische Eigenschaft der hier untersuchten Mischungen. Die Zugabe von größeren Säuremengen in die Probe führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Signale. So sind im säurefreien System Formaldehyd / Wasser einzelne Mittel- und Endgruppen unterschiedlicher Poly(oxymethylen)glykole in getrennten Peaks zu erkennen [50, 49, 71, 89]. Die Zugabe schon geringer Säuremengen (ca. 1 Gew.-%) führt zur Degeneration der einzelnen Peaks. Es ist nur noch ein einzelnes, breites Signal, welches den gesamten pauschalen Formaldehyd repräsentiert, zu erkennen (vgl. Abbildung 3.8). Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß aufgrund der hohen Säurezugabe und der damit verbundenen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit die mittlere Lebensdauer der Moleküle kürzer wird als die Zeitspanne der Spektrenaquirierung. Als Folge können keine Einzelsignale mehr erkannt werden, da ein Wasserstoffkern während der Aquisitionsdauer zu mehreren Spezies gehören kann (siehe zu diesem Effekt auch einschlägige Fachliteratur, z. B. [13]).

Zur Untersuchung der Kinetik schnell ablaufender chemischer Reaktionen wurde aufgrund der kurzen T_1 -Zeiten im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich die ^1H -NMR-Spektroskopie angewendet. Im untersuchten Stoffsystem liegen die T_1 -Zeiten der ^1H -NMR-Spektroskopie im Bereich von rund 50 ms, während sie bei der ^{13}C -NMR-

Spektroskopie im Bereich von rund 10 s liegen. Neben der langsameren Relaxation ist bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie auch die Empfindlichkeit deutlich schlechter. Um ein Spektrum mit einem vergleichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnis wie bei einem einzigen ^1H -Spektrum zu erhalten, müssen in der ^{13}C -NMR-Spektroskopie hunderte, manchmal sogar tausende, Einzelspektren gemittelt werden. Damit ist die ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Verfolgung schnell ablaufender Kinetiken ungeeignet. Die ^1H -Spektren wurden durch Mittelung von jeweils 5 Einzelspektren akquiriert. Durch die Spektrenmittelung wird ein hervorragendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielt. Die Zeit zwischen den einzelnen Aufnahmen betrug meist 15 s um eine ausreichende Relaxation der Kerne zu gewährleisten.

In wässrigen Lösungen ist damit zwangsläufig ein Wasserpeak im Spektrum vorhanden, der in der Regel sehr breit ist (Signalbreite 1-2 ppm) und andere Peaks in diesem Bereich überlagern kann. Die Verbreiterung des Wassersignals liegt an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die untersuchten Protonen auch mit benachbarten Molekülen verknüpft sind. Die Möglichkeit der Lösungsmittelunterdrückung bringt oft nicht den gewünschten Nutzen, so daß meist noch Teile des Lösemittelpeaks im Spektrum sichtbar bleiben [71].

3.2.3 Quantitative NMR-Spektroskopie

Prinzipiell können die aus einer NMR-Messung nach Integration erhaltenen Peakflächen direkt miteinander verglichen werden, da sie direkt proportional zur Anzahl der Kerne der Moleküle sind, die durch die verschiedenen Peaks repräsentiert werden. Es besteht damit ein direkter Zusammenhang zwischen Peakflächenanteilen und Stoffmengenanteilen. Ein direkter Vergleich von Absolutwerten von bestimmten Signalen in unabhängig voneinander aufgenommenen Spektren zur Quantifizierung ist hingegen nicht möglich. Können keine Vergleiche zwischen Peakflächanteilen von Signalen unterschiedlicher Stoffe in einem Spektrum durchgeführt werden, z. B. weil nur ein quantifizierbarer Peak auftritt, ist die Zugabe eines Standards erforderlich. Der Einsatz eines Standards ist außerdem angeraten, wenn sehr kleine mit sehr großen Peaks verglichen werden müssen, da es dabei sonst zu Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung kommen kann. Bei der Wahl des Standards gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten [71]:

- Ein **interner Standard** wird in bekannter Menge direkt in die zu messende Probe gegeben. Aus einem Vergleich der Peakflächen der zu quantifizierenden Komponente mit der des Standards kann so direkt die Stoffmenge der zu messenden Komponenten ermittelt werden. Die Verwendung eines internen Standards kann aber zu Problemen führen, da durch die Zugabe in das zu untersuchende System eingegriffen wird. Die Standardsubstanz darf die Eigenschaften der Probe nicht verändern, sie darf sich nicht zersetzen, mit Komponenten der Probe reagieren oder Peaks der zu untersuchenden Komponenten überlagern.
- Die erwähnten Probleme können durch Verwendung eines **externen Standards** vermieden werden. Dieser wird in einem separaten Behälter, aber gleichzeitig mit der Probe in den Meßbereich des Spektrometers eingebracht. Allerdings ist die Verwendung eines externen Standards nicht in allen Versuchsanordnungen möglich. So kann diese Technik im allgemeinen nicht in der Online-NMR-Spektroskopie angewendet werden. Weitere Nachteile dieser Technik werden in [71] genannt.
- Eine neue Quantifizierungsmöglichkeit in der NMR-Spektroskopie ist die Verwendung eines virtuellen, elektronisch erzeugten Standardsignals. Dieser Weg wurde bereits 1969 von Mahon [70] vorgeschlagen, aber erst in den letzten Jahren unter dem Namen ERETIC (*E*lectronic *R*eference *t*o *A*ccess *i*n *V*ivo *C*oncentrations) umgesetzt [7, 8, 16, 110]. Sie wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als **Virtuelle Referenz (VR)** [71, 72, 73] bezeichnet. Bei der VR-Technik wird während

der Akquisition des Probenspektrums durch eine nicht benötigte Spule ein exponentiell abfallendes, FID-ähnliches Signal im Bereich der Resonanzfrequenz des untersuchten Kerns erzeugt und in die Probe eingestrahlt. Dieses Signal wird von der Empfängerspule aufgenommen und täuscht das Vorhandensein einer weiteren, virtuellen Komponente in der Probe vor. Der Bezug in der späteren Quantifizierung des Spektrums erfolgt dann auf den Peak der VR, die vor Beginn der Messung gegen eine wirklich vorhandene Substanz kalibriert werden muss. Dies kann entweder in einem Vorversuch oder, wie in dieser Arbeit, durch Zugabe eines internen Standards geschehen, auf dessen Signal die VR kalibriert wird. Die VR hat den Vorteil, daß ihr Signal aufgrund der Stabilität der Elektronik reproduzierbar konstant ist und das Verfahren auch in Proben eingesetzt werden kann, in denen weder interne noch externe Standards verwendet werden können.

Standardmäßig werden bei NMR-Experimenten die im Spektrum enthaltenen Peaks direkt und automatisch, d. h. ohne eine manuelle Anpassung der Signalbanden, integriert um die Flächenanteile zu erhalten. Diese Routinen sind Teil der NMR-Herstellersoftware. Die Direktintegrationsverfahren liefern allerdings keine zuverlässigen Ergebnisse, wenn Peaks überlagert sind oder in der zeitlichen Abfolge der Spektren zu „shiften“ beginnen und aus dem der Software vorgegebenen Integrationsbereich herauswandern.

Zu Beginn eines Versuches wird mit Hilfe von Zusatzspulen das Magnetfeld im Meßbereich homogenisiert, ein Vorgang der als „shimmen“ bezeichnet wird. Ändern sich die magnetischen Eigenschaften der Probe (Suszeptibilität) während des Versuchs, beispielsweise aufgrund einer veränderten Zusammensetzung infolge einer ablaufenden Reaktion, so kann dieser zeitaufwändige Vorgang nicht wiederholt werden, was zu einer Verschlechterung der Homogenität des Magnetfelds und damit zur Verschlechterung der Qualität der aufgenommenen Spektren führen kann. Inhomogenitäten im Magnetfeld können eine Signalverschiebung im Spektrum (Signalshift), bzw. Peaks mit Doppel- oder Mehrfachspitzen hervorrufen, die die Anwendung der Direktintegration unmöglich machen.

Wenn aufgrund der beschriebenen Probleme kein automatisiertes Verfahren zur Signalintegration zur Anwendung kommen kann, ist eine manuelle Anpassung der einzelnen Signale erforderlich. Dazu wurde ein MATLAB-basiertes Programm verwendet, welches im Rahmen der Arbeiten von Ott [89] am ITT entwickelt wurde. Nachdem die zu quantifizierenden Spektren durch eine Phasenkorrektur (phasing) und eine Nulllinienkorrektur

(baseline correction) aufbereitet wurden, werden sie als x-y-Datei in die Auswertesoftware exportiert. Die Peaks werden dort durch die Anpassung einer oder mehrerer Lorentz-Gauß-Kurven korreliert und anschließend integriert, um die Peakflächen zu erhalten. Die Anpassung der Lorentz-Gauß-Kurven kann dabei automatisch durch das Programm erfolgen oder manuell vom Benutzer gesteuert werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Anpassung des besseren Ergebnisses wegen manuell durchgeführt. Auf diese Weise gelingt auch die Integration teilweise überlagerter Peaks sehr zuverlässig. Eine vertiefte Beschreibung des verwendeten Programms findet sich bei Ott [89]. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.9 gezeigt.

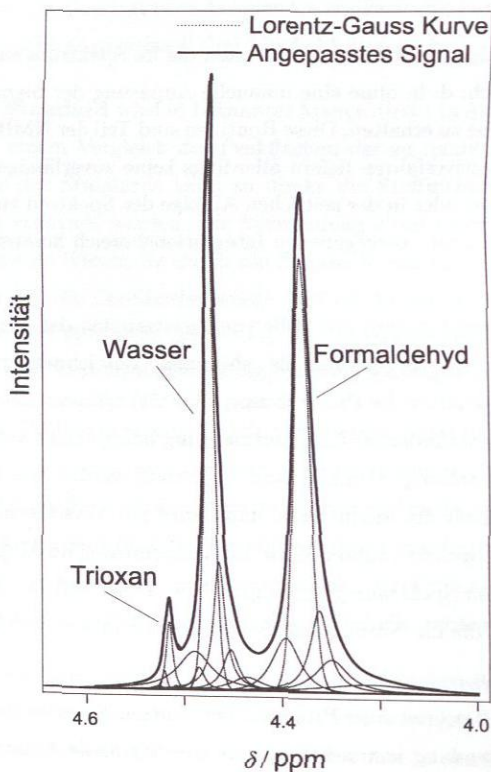


Abbildung 3.9: Beispiel der Anpassung der Peaks von Formaldehyd, Wasser und Trioxan durch mehrere Lorentz-Gauß-Kurven.

Dort ist der Signalverlauf eines im Rahmen dieser Arbeit akquirierten Spektrums dargestellt. Trioxan befindet sich an der Flanke des Wasserpeaks und wird von diesem teilweise überlagert. Auch der Wasser- und Formaldehydpeak sind nicht scharf voneinander getrennt. Eine direkte Integration der Peaks würde in diesem Fall zu keinem brauchbaren Ergebnis führen. Die einzelnen Peaks müssen durch Lorentz-Gauß-Kurven so angepasst werden, daß die superpositionierten Intensitäten der Kurven mit denen der Peakbanden im gesamten Spektrum übereinstimmen. Da die im Experiment erhaltene Peakform in keinem Fall dem Verlauf einer Lorentz-Gauß-Kurve entspricht, ist immer mehr als eine Lorentz-Gauß-Kurve zur Anpassung eines Peaks erforderlich. Anschließend werden die Lorentz-Gauß-Kurven den einzelnen Komponenten zugeordnet und integriert. Als Ergebnis erhält man die Peakflächenanteile der Komponenten. Der Anpassungsvorgang ist ein zeitraubender Prozeß, da die einzelnen Lorentz-Gauß-Kurven in der Regel sehr lange manuell manipuliert werden müssen, bis der superpositionierte Verlauf mit dem Signalpeak übereinstimmt. Für die Auswertung eines Spektrums ist ca. 1 Stunde zu veranschlagen, wobei eine Reaktionskinetik typischerweise aus 10 bis 20 Einzelspektren besteht.

3.2.4 Experimenteller Aufbau

Das am ITT vorhandene NMR-Spektrometer ist ein 400 MHz Gerät der Firma Varian (Varian Unity INOVA) und steht in einer eigens dafür geschaffenen Laborumgebung. Die Untersuchung der Proben kann neben der herkömmlichen Methode der Einführung von Probenröhrchen in den Meßbereich des Spektrometers auch online im Durchfluß durchgeführt werden. Die Möglichkeit der Online-NMR-Spektroskopie eröffnete sich erst mit der Entwicklung besonderer Durchflußprobenköpfe. Bei dieser Methode ist das Spektrometer direkt an eine Anlage, beispielsweise einen gerührten Reaktor, gekoppelt. Die zu untersuchende Reaktionslösung wird kontinuierlich aus dem Reaktor entnommen, durch die Messzelle des Spektrometers gepumpt und wieder in den Reaktor zurückgeführt (vgl. Abbildung 3.10). Die Temperaturen können dabei bis 130 °C, die Drücke bis 300 bar reichen. Diese Technik bringt zunächst Zeitvorteile gegenüber der gewöhnlichen NMR-Spektroskopie in Probenröhrchen, da die Zeit zum Probenvorbereiten, -einbringen, Temperieren und Homogenisieren des Magnetfeldes entfällt. Die Zeit für die Überführung der Probe vom Reaktor zum Spektrometer liegt in der Größenordnung von 30 Sekunden. Die gesamte in Abbildung 3.10 skizzierte Infrastruktur, wie beispielsweise die Transfer-

leitungen oder die Pumpe, läßt sich heizen, um bei der Untersuchung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen Feststoffausfall zu vermeiden. Es ist also möglich, technisch relevante, reagierende Mischungen online, weitgehend störungsfrei, zu vermessen. Für diese Mischungen lassen sich mit der Durchfluss-NMR-Spektroskopie aussagekräftige und quantitativ auswertbare NMR-Spektren gewinnen [71]-[76, 104].

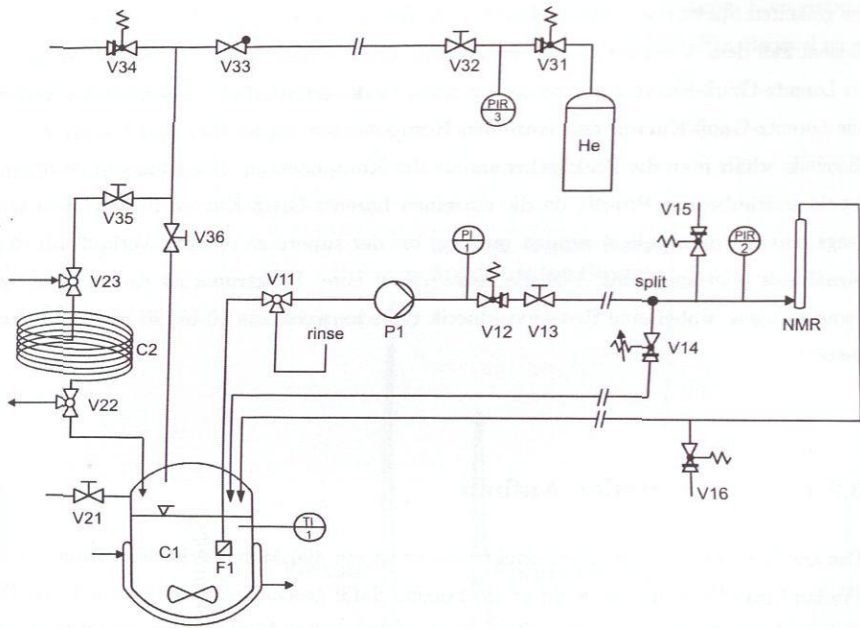


Abbildung 3.10: Experimenteller Aufbau der Online-NMR-Kopplung zwischen einem Laborreaktor und dem NMR-Spektrometer. C1: Temperierter Laborreaktor, C2: Probenschleife, z. B. zum Eindosieren von Katalysator, F1: Einlassfilter, NMR: NMR-Spektrometer, P1: beheizte Dosierpumpe, V14: Regelventil zur Einstellung des Splitverhältnisses (eine genaue Beschreibung findet sich in [71]-[74]).

3.3 Modellierung

Um die Verfahrensauslegung rechnergestützt durchzuführen, müssen geeignete Stoffdatenmodelle in ein Prozeßsimulationswerkzeug implementiert werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit in der Prozeßsimulation verwendeten Modelle gehen auf die Arbeiten von Maurer aus dem Jahr 1986 zurück [77, 78]. Maurer betrachtete bereits wässrige und methanolische Formaldehydmischungen und berücksichtigte erstmals neben den physikalischen Wechselwirkungen in der Flüssigphase auch die Oligomerreaktionen (Gleichungen 3.2-3.7) unter Verwendung aktivitätsbasierter Gleichgewichtskonstanten thermodynamisch konsistent als Gleichgewichtsreaktionen. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC [37]. Das Modell wurde in den folgenden Jahren kontinuierlich fortentwickelt (z.B. von Hasse [55, 56, 54]) und auf weitere Komponenten erweitert. Mit der Arbeit von Albert [4] aus dem Jahr 1999 lag schließlich ein verbessertes Modell vor, das neben wässrigen und methanolischen Lösungen auch verschiedene inerte Substanzen, darunter Trioxan, explizit berücksichtigt. Das Modell von Albert zeigt allerdings Schwächen bei der Vorhersage von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten, wenn Wasser und Methanol gemeinsam in der Lösung vorhanden sind. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der monomere Formaldehyd, über den nach Gleichungen 3.2 und 3.5 der Wasserzweig mit dem Methanolzweig gekoppelt ist, nicht genau genug wiedergegeben wird [64]. Dieses Problem wurde mit der Arbeit von Kuhnert [64] behoben. Unter Berücksichtigung neuer Messungen erlaubt die Modellversion von Kuhnert eine sehr genaue Berechnung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten im System Formaldehyd / Wasser / Methanol. Allerdings wird Trioxan als inerte Komponente nicht mehr berücksichtigt.

Die genannten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle wurden von den Autoren simultan an experimentelle Daten zum chemischen Gleichgewicht in der flüssigen Phase sowie zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht angepasst. Ein Überblick über die, für die Anpassung verwendeten, experimentellen Datensätze zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht sind in den Arbeiten von Albert [4] und Hasse [56] zu finden. Im Randsystem Formaldehyd / Wasser wurden die meisten Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im Unterdruckbereich gemessen. Nur Albert et al. [5] und Blazhin et al. [20] stellen Datensätze zur Verfügung, die bis zu einem Druck von 5 bar reichen und einen Temperaturbereich von 343 K bis 425 K abbilden. Im Randsystem Wasser / Trioxan liegen ausschließlich Datensätze bei Drücken $p < 1$ bar vor. Das ternäre System

Formaldehyd / Wasser / Trioxan wurde bisher nur von Hasse [55] und Maurer [78] untersucht, ebenfalls bei Drücken $p < 1$ bar. Das Modell von Kuhnert wurde zusätzlich an neue, am ITT durchgeführte, NMR-Messungen zum chemischen Gleichgewicht im System Formaldehyd / Wasser, Formaldehyd / Methanol und Formaldehyd / Wasser / Methanol angepaßt [64]. Aufgrund dieser Datenlage muß die Anwendung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle bei höheren Drücken mit Vorsicht erfolgen, da diese Zustandsbereiche weit von den Bedingungen entfernt sind, bei denen die Modellanpassung erfolgte.

Werden die oben genannten Modelle zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts in ein Werkzeug zur Prozeßsimulation implementiert, so ergeben sich Abweichungen bei der Nachrechnung experimentell ermittelter Kolonnenprofile von Destillations- oder Absorptionsprozessen auf der Basis des Gleichgewichtsstufenmodells [88, 89]. Dies ist darauf zurückzuführen, daß unter bestimmten Bedingungen, wie z. B. niedrigen Temperaturen, die Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung der verschiedenen Oligomere auf einer Stufe in der Regel höher ist als ihre mittlere Verweilzeit. Reaktionskinetische Effekte spielen daher bei der Berechnung realer Prozesse eine wichtige Rolle und können mit den oben genannten Modellen nicht erfaßt werden. Ott [89] entwickelte deshalb in seiner Arbeit, auf Basis des Stoffdatenmodells von Kuhnert [64], einen thermodynamisch konsistenten reaktionskinetischen Ansatz zur Beschreibung der Oligomerbildung in wässrigen oder methanolischen Formaldehydlösungen. Er validierte sein Modell in zahlreichen Simulationen anhand experimenteller Ergebnisse aus Destillationsversuchen.

Die Ausgangssituation der vorliegenden Arbeit läßt sich damit folgendermaßen zusammenfassen: Das neueste Stoffdatenmodell im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol von Kuhnert, das auch Grundlage des Prozeßmodells von Ott ist, beinhaltet explizit kein Trioxan. Trioxan ist lediglich bei der Modellversion von Albert als inerte Komponente berücksichtigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Berechnungen aber auf Basis der am weitesten entwickelten Modelle durchgeführt werden, d. h. nach Kuhnert [64] bzw. Ott [89]. Beide Modelle verwenden dasselbe UNIFAC-Modell zur Beschreibung des physikalischen Phasengleichgewichts, das aus dem Modell von Albert hervorgegangen ist. Um Trioxan in die Berechnung mit einbeziehen zu können, werden die Modelle von Kuhnert [64] und Ott [89] im Rahmen der vorliegenden Arbeit um die UNIFAC-Parameter sowie die Dampfdruckkurve für Trioxan aus der Arbeit von

Albert [4] erweitert (vgl. Anhang B). Das um Trioxan erweiterte Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [64] wird in dieser Arbeit *Modell I*, das um Trioxan erweiterte reaktionskinetische Modell von Ott [89] *Modell II* genannt. Daß die Erweiterung der genannten Modelle um die Trioxanparameter zulässig ist, verdeutlicht Tabelle 3.1. Dort werden im Ternärsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan für unterschiedliche Gemischkonzentrationen und Drücke Ergebnisse für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht miteinander verglichen.

Tabelle 3.1: Vergleich typischer Ergebnisse des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan von *Modell I* mit denen von Modell Albert [4].

p bar	Flüssigkeit			Albert			<i>Modell I</i>				
	$\tilde{x}_{FA}^{(m)L}$	$\tilde{x}_{Wa}^{(m)L}$	$\tilde{x}_{Tri}^{(m)L}$	$\tilde{x}_{FA}^{(m)V}$	$\tilde{x}_{Wa}^{(m)V}$	$\tilde{x}_{Tri}^{(m)V}$	T	$\tilde{x}_{FA}^{(m)V}$	$\tilde{x}_{Wa}^{(m)V}$	$\tilde{x}_{Tri}^{(m)V}$	T
	g g ⁻¹			g g ⁻¹			°C	g g ⁻¹			°C
1,0	0,30	0,60	0,10	0,181	0,461	0,358	96,21	0,187	0,462	0,351	96,05
	0,50	0,30	0,20	0,235	0,290	0,475	96,66	0,252	0,283	0,465	96,54
4,0	0,30	0,60	0,10	0,312	0,441	0,247	135,71	0,314	0,443	0,243	135,66
	0,50	0,30	0,20	0,405	0,290	0,305	134,90	0,419	0,283	0,298	134,73

Im binären Randsystem Wasser / Trioxan wird UNIFAC zu UNIQUAC und beide Modelle rechnen identisch. Im Binärsystem Formaldehyd / Wasser kommt es aufgrund der Modellüberarbeitung von Kuhnert [64] zu Abweichungen. Kuhnert konnte in seiner Arbeit zeigen, daß sein Modell dem vom Albert [4], insbesondere bei der Wiedergabe monomeren Formaldehyds, überlegen ist. Die relative Abweichung zwischen dem Modell von Albert [4] und *Modell I* bei der Vorhersage von Trioxan im Ternärsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan liegt im für die vorliegende Arbeit maßgebenden Zustandsbereich stets unter 3 %.

Modell II wird in der vorliegenden Arbeit für die Simulation von Destillationsversuchen verwendet (vgl. Abschnitt 6.1), nicht aber zur reaktionskinetischen Modellierung der Trioxansynthese in der homogenen Flüssigphase, bei der hohe Säuremengen eingesetzt werden (vgl. Abschnitt 6.2.1). Hierfür steht kein verlässliches Aktivitätskoeffizientenmodell zur Verfügung. Deshalb wurde für diesen Fall auf die Verwendung des hochentwickelten aktivitätsbasierten Modells von Ott [89] verzichtet und auf das ältere molanteilbasierte Modell von Hahnenstein et al. [49] zurückgegriffen. Dessen Ergebnisse sind für die elek-

trolytfreien binären Mischungen aus Formaldehyd und Wasser sowie Formaldehyd und Methanol, auch im Hinblick auf den Gleichgewichtszustand, als gut zu bewerten [89]. Die extrem aufwändige Entwicklung eines Aktivitätskoeffizientenmodells für die hier betrachteten chemisch reagierenden Elektrolytlösungen wäre nicht angemessen gewesen.

3.3.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Die Eigenschaften wässriger und methanolischer Formaldehydlösungen werden neben starker physikalischer Realeffekte auch wesentlich von den ablaufenden Reaktionen bestimmt. Aus diesem Grund werden in den Modellen zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts neben physikalischen Wechselwirkungen auch die chemischen Reaktionen 3.2 – 3.7 berücksichtigt. Diese werden in *Modell I* thermodynamisch konsistent unter Verwendung von Aktivitäten als Gleichgewichtsreaktionen formuliert.

Zur Beschreibung des Phasengleichgewichts wird davon ausgegangen, daß die Dampfdrücke der Oligomere mit mehr als einem Formaldehydbaustein (MG_i und HF_i mit $i \geq 2$) so niedrig sind, daß diese Komponenten nicht in die Gasphase übertreten können. Damit wird in der Gasphase lediglich die Bildung des MG_1 , respektive HF_1 , berücksichtigt. Im Phasengleichgewicht stehen somit die Stoffe Formaldehyd, Wasser, Methanol, MG_1 , HF_1 und Trioxan. Eine schematische Darstellung des Modells zur Berechnung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Aufgrund der Tatsache, daß formaldehydhaltige Lösungen in technischen Prozessen selten bei Drücken oberhalb 5 bar vorliegen, werden Realeffekte in der Gasphase vernachlässigt und die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts erfolgt über das erweiterte Raoult'sche Gesetz nach Gleichung 3.21. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i werden mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC [37] berechnet.

$$p_i^s \cdot x_i \cdot \gamma_i = p \cdot y_i \quad (3.21)$$

mit $i = \text{FA, Wa, } MG_1, \text{ MeOH, } HF_1, \text{ Tri}$

Die Reaktionen sind über aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstanten $K_a(T)$ thermodynamisch konsistent mit dem Phasengleichgewicht gekoppelt. Die Gleichgewichtskonstanten der Methylenglykol- und der Hemiformalbildung in der Gasphase sind mit der

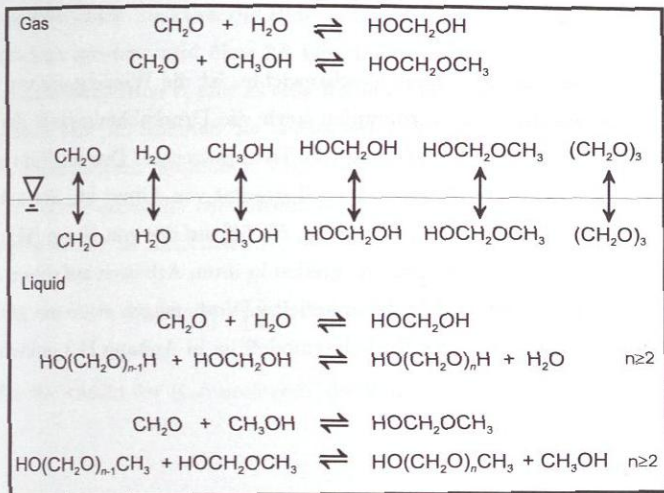


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol / Trioxan.

Flüssigphase über das Raoulttsche Gesetz verbunden:

$$\begin{aligned}
 K(T)_{\text{MG}_1}^{\text{V}} &= \frac{y_{\text{MG}_1}}{y_{\text{FA}} y_{\text{Wa}}} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \\
 &= \frac{x_{\text{MG}_1}}{x_{\text{FA}} x_{\text{Wa}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{MG}_1}}{\gamma_{\text{FA}} \gamma_{\text{Wa}}} \cdot \frac{p_{\text{MG}_1}^{\text{S}}}{p_{\text{FA}}^{\text{S}} p_{\text{Wa}}^{\text{S}}} \cdot p^\ominus
 \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned}
 K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}} &= \frac{y_{\text{HF}_1}}{y_{\text{FA}} y_{\text{Wa}}} \cdot \frac{p^\ominus}{p} \\
 &= \frac{x_{\text{HF}_1}}{x_{\text{FA}} x_{\text{Wa}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}_1}}{\gamma_{\text{FA}} \gamma_{\text{Wa}}} \cdot \frac{p_{\text{HF}_1}^{\text{S}}}{p_{\text{FA}}^{\text{S}} p_{\text{Wa}}^{\text{S}}} \cdot p^\ominus
 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Für die Gleichgewichtskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)-hemiformale gilt:

$$K(T)_{\text{MG}_n}^{\text{L}} = \frac{x_{\text{MG}_n} x_{\text{Wa}}}{x_{\text{MG}_{n-1}} x_{\text{MG}_1}} \cdot \frac{\gamma_{\text{MG}_n} \gamma_{\text{Wa}}}{\gamma_{\text{MG}_{n-1}} \gamma_{\text{MG}_1}} \quad n \geq 2 \quad (3.24)$$

$$K(T)_{\text{HF}_n}^{\text{L}} = \frac{x_{\text{HF}_n} x_{\text{Wa}}}{x_{\text{HF}_{n-1}} x_{\text{HF}_1}} \cdot \frac{\gamma_{\text{HF}_n} \gamma_{\text{Wa}}}{\gamma_{\text{HF}_{n-1}} \gamma_{\text{HF}_1}} \quad n \geq 2 \quad (3.25)$$

Die zur Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten erforderlichen Korrelationen mit den zugehörigen Parametersätzen sind in Anhang B.5.1 zusammengefaßt.

3.3.2 Enthalpie

Neben der Beschreibung der Phasengleichgewichte, ist die Wiedergabe von Enthalpiedifferenzen beim Mischen und Verdampfen sowie die Druckabhängigkeit der Enthalpie von großer Bedeutung für die Auslegung von Trennprozessen. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Enthalpiemodell stammt von Albert [4], der unter Berücksichtigung weiterer experimenteller Daten [51, 53, 68] auf das von Hasse [55] entwickelte Modell aufbaute. Auch Kuhnert und Ott greifen in ihren Arbeiten auf dieses Modell zur Enthalpiemodellierung zurück. Die dabei erzielten Vorhersagen stimmen gut mit industriellen Daten überein [107]. Das Enthalpiemodell ist in Anhang B.3 dokumentiert.

3.3.3 Dichte

Für die Simulation thermischer Trennprozesse werden bei der Verwendung eines Gleichgewichtsstufenmodells in der Regel keine hydrodynamischen Eigenschaften benötigt. Angaben zur Dichte der Mischung sind aber dann erforderlich, wenn Berechnungen mit dem reaktionskinetischen Modell nach Ott [89] durchgeführt werden. Dort muß das Volumen der flüssigen Phase, in der die Reaktionen stattfinden, bekannt sein, da sich die für die Rechnung benötigte Verweilzeit aus dem dem Simulator vorgegebenen Apparatvolumen und den Volumenströmen errechnet. Die Umrechnung zwischen Massenstrom und Volumenstrom, aus dem sich über das jeweilige Apparatvolumen die Verweilzeit berechnet, erfolgt über die Molzahlen und die molare Dichte der Mischung. Letztere muß damit bekannt sein. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Modell geht auf Ott [89] zurück und ist in Anhang B.4 aufgeführt. Die zur Erweiterung um Trioxan erforderlichen Daten stammen von der BASF AG, Ludwigshafen und sind im BASF-Abschlußbericht vollständig dokumentiert [46].

3.3.4 Reaktionsgleichgewicht und Reaktionskinetik

Die zeitliche Änderung der Molzahl einer Komponente i in homogener Phase bei einem gekoppelten Reaktionssystem bestehend aus R reversiblen Reaktionen, ist mit den Reaktionsgeschwindigkeiten gekoppelt über:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot r_j^* \quad (3.26)$$

Da bei einer reversiblen Reaktion die Hin- und Rückreaktion jeweils als einzelne Reaktionen betrachtet werden, wird über $2R$ Gleichungen summiert. Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten r_j gibt es eine Reihe unterschiedlicher halb- oder vollempirischer Ansätze. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Reaktionen werden mit Stoßansätzen modelliert. Eine thermodynamisch konsistente Beschreibung erfordert die Formulierung der chemischen Reaktionen, genau wie die der physikalischen Phasengleichgewichte, in Aktivitäten:

$$r_j^* = k_j^* \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (a_i)^{|\nu_{i,j}|} = k_j^* \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|}. \quad (3.27)$$

N_j steht für die Anzahl der Komponenten, die in der betrachteten Reaktion als Edukte auftreten.

Die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit r_j über Aktivitäten hat sich erst in den letzten Jahren durchgesetzt. Dies liegt nicht zuletzt daran, daß sich im Gegensatz zu Molanteilen die Aktivitätskoeffizienten nicht direkt messen lassen. Häufig wird deshalb die Reaktionsgeschwindigkeit, thermodynamisch inkonsistent, in Molanteilen ausgedrückt:

$$r_j^{**} = k_j^{**} \cdot \prod_{i=1}^{N_j} x_i^{|\nu_{i,j}|} \quad (3.28)$$

Alle weiteren Umformungen werden für die thermodynamisch konsistente Modellierung (Gleichung 3.27) vorgenommen, gelten aber genauso für den thermodynamisch inkonsistenten Fall (Gleichung 3.28), wenn in den Gleichungen auf die Aktivitätskoeffizienten γ_i verzichtet wird.

Einsetzen der Gleichung 3.27 in Gleichung 3.26 liefert:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= V \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot k_j^* \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \\ &= n_{\text{ges}} \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot \frac{k_j^*}{\rho} \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|}. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Weiterhin wird die Annahme getroffen, daß die molare Dichte des Reaktionssystem konstant bleibt:

$$k_j = \frac{k_j^*}{\rho} \quad (3.30)$$

Damit kann für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit in einem homogenen System gekoppelter Reaktionen

$$\frac{dn_i}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot k_j \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \quad (3.31)$$

geschrieben werden.

Das chemische Gleichgewicht beschreibt einen Zustand, in dem die durch eine Reaktion hervorgerufene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit, z. B. in der Formulierung nach Gleichung 3.31, zu Null wird. Für eine reversible Reaktion bedeutet dies, daß Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen, also ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt. Wie bereits in Abschnitt 3.3.1 vorweggenommen, wird die Lage des chemischen Gleichgewichts über unterschiedlich definierte Gleichgewichtskonstanten definiert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird nur die thermodynamisch konsistente Gleichgewichtskonstante K_a sowie die auf Molanteilen beruhende Gleichgewichtskonstante K_x verwendet.

$$K_a = \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \quad (3.32)$$

$$K_x = \prod_{i=1}^{N_j} x_i^{|\nu_{i,j}|} \quad (3.33)$$

bei wird die chemische Gleichgewichtskonstante häufig temperaturabhängig korreliert:

$$K(T) = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} \right) \quad (3.34)$$

Um bei einer reversiblen Reaktion thermodynamisch und chemische Konsistenz zu gewährleisten, muß für die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion folgender Zusammenhang gelten:

$$\frac{k_j^+}{k_j^-} = K(T)_j \quad \text{für } j = 1, \dots, R. \quad (3.35)$$

3.3.4.1 Gleichgewicht und Kinetik der Polymerisationsreaktionen

Die Formulierung der Methylenglykol- und Hemiformalbildung sowie der Oligomerenbildung in wässrigen und methanolischen Formaldehydlösungen als Gleichgewichtsreaktionen ist integraler Bestandteil der Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Phasengleichgewichts und wurde bereits in Abschnitt 3.3.1 besprochen. Für die Auslegung thermischer

Trennverfahren sind allerdings häufig kinetische Effekte zu berücksichtigen, die im wesentlichen durch die Kinetik der Poly(oxy-methylen)glykol-, bzw. der Poly(oxy-methylen)-hemiformalbildung bestimmt sind [55, 88, 89]. Obwohl lange bekannt ist, daß fehlende kinetische Informationen Probleme bei der Verfahrensauslegung bereiten (z. B. [127]), gab es in der Vergangenheit nur wenige Versuche, die Reaktionsgeschwindigkeiten der Oligomerbildung zu quantifizieren. Dies geschah z. B. in den Arbeiten von Wadano et al. [125] und Skarbal und Leutner [111] aus den Jahren 1934 und 1937. Beide Arbeiten verwenden allerdings einen mittlerweile verworfenen Reaktionsmechanismus. Einzig die Bildungskinetik von Methylenglykol in der flüssigen Phase war Gegenstand einer größeren Anzahl von Arbeiten (ein Überblick ist in der Dissertation von Hasse zu finden [55]).

Erstmals in der Arbeit von Hasse [55] wurde der Versuch unternommen, neben der Methylenglykolbildung auch länger-kettige Oligomere in das reaktionskinetische Modell mit einzubinden und die Kinetik pH-abhängig zu modellieren. Die Untersuchungen beschränkten sich aber auf das Binärsystem Formaldehyd / Wasser. Im Jahr 1996 haben Hahnenstein et al. [49] mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eine pH-abhängige Reaktionskinetik für das Ternärsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol entwickelt. Die kinetischen Ansätze sind in diesem Modell in Molenbrüchen formuliert und lassen sich damit nicht thermodynamisch konsistent an eine Phasengleichgewichtsrechnung koppeln. Erst 2004 mit der Arbeit von Ott [89] erfolgte die thermodynamisch konsistente Modellierung eines reaktionskinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Oligomerbildungsreaktionen im Ternärsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol auf Basis von Aktivitäten. Ott verfolgte dabei zwei unterschiedliche kinetische Ansätze. Er parametrisierte sowohl eine Reaktionskinetik, der der Mechanismus nach den Reaktionen 3.2 bis 3.7 zugrunde liegt (Kinetik I), als auch eine, die durch die alternativen Reaktionen 3.8 bis 3.11 (Kinetik II) beschrieben wird. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen k_i^- passte Ott an experimentelle NMR-Daten an. Eine vollständige Zusammenfassung der Parameter findet sich in Anhang B.5. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion sind über Gleichung 3.35 aus den thermodynamisch konsistent formulierten Gleichgewichtskonstanten $K_{a,i}$ nach Kuhnert (Tabelle B.10 im Anhang) zu errechnen. Durch einen Vergleich von Simulationsergebnissen mit experimentell ermittelten Reaktionskinetiken konnte Ott zeigen, daß Kinetik II die experimentellen Ergebnisse besser wiedergibt als Kinetik I. Aus diesem Grund wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit im verwendeten reaktionskinetischen Modell (*Modell II*) ausschließlich Kinetik II verwendet.

3.3.4.2 Gleichgewicht und Kinetik der Trioxan- und Nebenkomponentenbildung

In der Literatur sind nur wenige Veröffentlichungen zu finden, die sich mit der Aufklärung und Beschreibung der Reaktionsgleichgewichte und -kinetiken der Trioxan- sowie der Nebenkomponentenbildung befassen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Nebenreaktionen beschränken sich auf die Cannizzaroreaktion sowie die Veresterung der Ameisensäure zu Methylformiat (Gleichungen 3.14 und 3.15). Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die verfügbare Literatur, die im Anschluß kurz diskutiert wird. Die Daten sind zusammengenommen widersprüchlich, überwiegend schlecht dokumentiert – so fehlen in der Regel tabellierte Ergebnisse – und gehen von unterschiedlichen Modellvorstellungen bezüglich des Reaktionsmechanismus aus.

Tabelle 3.2: Literatur zu Reaktionsgleichgewicht und -kinetik der Trioxanbildung in wässrigen Formaldehydlösungen sowie der Bildung der Nebenkomponenten Ameisensäure und Methylformiat in den betrachteten Mischungen.

Trioxanbildung		Cannizzaroreaktion		Methylformiatbildung	
Autoren	Jahr	Autoren	Jahr	Autoren	Jahr
Gruznov et al. [47]	1996	Gruznov et al. [47]	1996	Indu et al. [58]	1993
Gruznov et al. [48]	1980	Ogorodnikov et al. [85]	1986	Gladij et al. [41]	1990
Bartholomé et al. [12]	1971	-	-	Ogorodnikov et al. [84]	1987
Petrov et al. [92]	1970	-	-	Schulz [106]	1939
Savchenko [102]	1970	-	-	Smith [112]	1939
Elenkov et al. [34]	1969	-	-	Williams et al. [130]	1928
Savchenko [101]	1969	-	-	Euler [35]	1901
Moedritzer u. v. Wazer [81]	1966	-	-	-	-
Jandl u. Ambros [59]	1965	-	-	-	-
Walker [128]	1947	-	-	-	-

Trioxansynthese

In der Literatur finden sich einige Arbeiten, die sich mit dem chemischen Gleichgewicht [101, 81] bzw. der chemischen Kinetik [12, 34, 47, 48, 59, 92, 128, 102] der Trioxanbildung beschäftigen. Die meisten Autoren, die die chemische Kinetik untersucht haben, betrachten Formaldehyd lediglich als pauschale Komponente und vernachlässigen dabei den Einfluß der Oligomere auf die Reaktion. Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung ist dann stets Gleichung 3.12. Dieses Vorgehen ist nach den Erkenntnissen dieser Arbeit wenig aussichtsreich (vgl. Abschnitt 6.2.1). Gruznov et al. [47] gehen in ihrer Arbeit

von der Hypothese aus, daß Trioxan aus längerkettigen Poly(oxymethylen)glykolen gebildet wird, veröffentlichten die Ergebnisse aber lediglich in grafischer Form ohne ein kinetisches Modell anzugeben. Bartholomé et al. [12], Jandl et al. [59] und Elenkov et al. [34] beschreiben die Trioxanzersetzung als autokatalytische Reaktion. Dieser Befund wird durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt, und ist wahrscheinlich auf eine fehlerhafte Analytik zurückzuführen, zumal die autokatalytische Beschleunigung (z. B. in der Arbeit von Elenkov et al. [34]) nur sehr schwach ausgeprägt ist. Für die Untersuchungen wurden von den meisten Autoren mit der Titration bzw. Gaschromatographie zwei Analysemethoden verwendet, die der Komplexität des betrachteten Stoffsystems nicht gerecht werden [72]. Moedritzer [81] nutzte dagegen mit der ^1H -NMR-Spektroskopie eine leistungsfähige Analysemethode für seine Messungen zum Trioxangleichgewicht, verwendete aber deuteriertes Wasser und mit Phosphorsäure einen unüblichen Katalysator. Außerdem dokumentierte Moedritzer nicht, in welchen Mengen die Phosphorsäure zugegeben wurde. Zusätzlich ist es nicht belegt, daß die gemessenen Gleichgewichte im System Trioxan / D_2O auf normales Wasser übertragbar sind, auch wenn die Poly(oxymethylen)glykol Gleichgewichte vom Lösemittel (D_2O oder H_2O) unabhängig sind [50].

Cannizzaro-Reaktion

In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen zur Cannizzaro-Reaktion zu finden. Allerdings sind Arbeiten zur säurekatalysierten Cannizzaro-Reaktion im hier vorliegenden Stoffsystem selten. Kinetische Ansätze wurden von den russischen Arbeitsgruppen um Ogorodnikov [85] und Gruzov [47] veröffentlicht. In der Arbeit von Gruzov et al. wurde die NMR-Spektroskopie als Analysemethode verwendet und neben Angaben zur Reaktionskinetik auch Gleichgewichtskonstanten veröffentlicht. Allerdings sind in beiden Arbeiten die Ergebnisse nicht tabelliert.

Veresterung

Die Lage des chemischen Gleichgewichtes bei der Veresterung von Ameisensäure und Methanol, bzw. der Hydrolyse von Methylformiat war Gegenstand verschiedener Arbeiten, die bis in das Jahr 1901 [35] zurückreichen. Das Gleichgewicht wird in diesen Arbeiten immer in K_z angegeben. Die von den verschiedenen Autoren ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind widersprüchlich und liegen beispielsweise für $t = 100^\circ\text{C}$ in einem Bereich zwischen 0,97 und 7,13. Indu et al. [58] fanden eine Abhängigkeit der Lage des chemi-

schen Gleichgewichts von der Schwefelsäurekonzentration. Die Aufklärung der chemischen Kinetik dieser Reaktion war erst Gegenstand weniger Untersuchungen. Arbeiten hierzu stammen von Smith [112] aus dem Jahr 1939 und Ogorodnikov et al. [84] aus dem Jahr 1987. Zur Katalyse der Reaktion wurde von diesen Autoren entweder Salz- oder Schwefelsäure verwendet. Smith formuliert die Kinetik auf Basis eines Mechanismus, der die Veresterung als irreversible Reaktion beschreibt. Ogorodnikov et al. gehen von einer reversiblen Reaktion aus, haben aber nur Experimente mit einer einzigen Einwaagezusammensetzung durchgeführt.

Es gibt keine Arbeiten in der Literatur, in denen die Anbindung der Angaben zur Bildung von Trioxan bzw. Ameisensäure und Methylformiat (Gleichgewicht oder Kinetik) an eine Modellierung des Phasengleichgewichts beschrieben wäre. Die genannten Stoffe werden in Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsberechnungen immer als inerte Komponenten berücksichtigt, wie z. B. Trioxan bei Albert [4] oder Ameisensäure und Methylformiat bei Kuhnert [64].

Da die in der Literatur veröffentlichten Modelle zu allen drei Reaktionen widersprüchlich sind und keine der genannten Veröffentlichungen eine verlässliche Datenbasis für die Anpassung eines kinetischen Modells bereitstellt, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zahlreiche Kinetikexperimente durchgeführt (siehe Abschnitt 5.3) und auf dieser Grundlage das reaktionskinetische Modell (vgl. Abschnitt 3.3.4.3) parametrisiert. Darauf wird in Kapitel 6.2.1 detailliert eingegangen. Ein vertiefter Vergleich zwischen den in Tabelle 3.2 genannten Veröffentlichungen mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen und modellierten Ergebnissen ist in Abschnitt 6.2.4 zu finden.

3.3.4.3 Kinetikmodell

Das in diesem Abschnitt vorgestellte Kinetikmodell basiert auf der Arbeit von Hahnenstein et al. [49] und dient ausschließlich der Beschreibung homogener Reaktionskinetiken. Es kann nicht thermodynamisch konsistent an ein Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell gekoppelt werden. Die im betrachteten Stoffsystem zur reaktionskinetischen Modellierung der Trioxanbildung, der Cannizzaro-Reaktion sowie der Veresterung zu Methylformiat berücksichtigten Reaktionen sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Die Trioxanbildung wird aus MG_3 gemäß Gleichung 3.13 beschrieben. Ott [89] konnte zei-

gen, daß eine Beschränkung der Kettenlängen sowohl im Wasser- als auch im Methanolzweig auf 10 Formaldehydbausteine sinnvoll und notwendig ist. So werden hier also die Komponenten MG_1 bis MG_{10} , Trioxan, Wasser, monomerer Formaldehyd, Methanol, Ameisensäure, Methylformiat und Schwefelsäure berücksichtigt. Unter Verwendung von Stoßansätzen gemäß Gleichung 3.28 zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich rein formal das System der Gleichungen 3.36 - 3.47 zur Beschreibung der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten. Auf Basis dieses Kinetikmodells erfolgt die rechnerische Beschreibung der durchgeführten und in Abschnitt 5.3 vorgestellten Kinetikversuche.

Der Bildung der Oligomere liegt der Mechanismus nach Gleichung 3.3 und 3.4 zugrunde, bei dem die Polymerisation über das MG_1 erfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind bei Hahnenstein et al. [49] temperatur- und pH-abhängig formuliert, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktionen, k_i^+ bzw. k_i^- , über die chemische Gleichgewichtskonstante K nach Gleichung 3.35 miteinander gekoppelt sind. Die Parameter sind in Anhang B.5.2 dokumentiert.

Auf die Anpassung der verbleibenden reaktionskinetischen Parameter k_1^+ , k_1^- , k_{12}^+ , k_{12}^- , k_{13}^+ und k_{13}^- an die Versuche wird in Abschnitt 6.2.1 eingegangen.

²Indizes beschreiben die Reaktionen gemäß Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Überblick über die bei der Modellierung der reaktionskinetischen Experimente berücksichtigten Reaktionen.

Nr.	Reaktion
1	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} (\text{CH}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$
3	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
5	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_7\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_7\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_8\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_9\text{H} + \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H} \rightleftharpoons \text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
12	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$
13	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{HCO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$\frac{dn_{\text{FA}}}{dt} = \left(k_2^- \cdot x_{\text{MG}_1} + 2 \cdot k_{12}^- \cdot x_{\text{AS}} \cdot x_{\text{MeOH}} \cdot x_{\text{SAC}} - k_2^+ \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}} - 2 \cdot k_{12}^+ \cdot x_{\text{FA}}^2 \cdot x_{\text{W}} \cdot x_{\text{SAC}} \right) \cdot n_{\text{ges}} \quad (3.36)$$

$$\frac{dn_{\text{MG}_1}}{dt} = \left(k_2^+ \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{W}} + 2 \cdot k_3^- \cdot x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{W}} + \sum_{i=4}^{11} k_i^- \cdot x_{\text{MG}_{i-1}} \cdot x_{\text{W}} - k_2^- \cdot x_{\text{MG}_1} - 2 \cdot k_3^+ \cdot x_{\text{MG}_1}^2 - \sum_{i=4}^{11} k_i^+ \cdot x_{\text{MG}_{i-2}} \cdot x_{\text{MG}_1} \right) \cdot n_{\text{ges}} \quad (3.37)$$

$$\frac{dn_{\text{MG}_2}}{dt} = \left(k_{\text{MG}_2}^+ \cdot x_{\text{MG}_1}^2 + k_4^- \cdot x_{\text{MG}_3} \cdot x_{\text{W}} - k_3^- \cdot x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{W}} - k_4^+ \cdot x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{MG}_1} \right) \cdot n_{\text{ges}} \quad (3.38)$$

$$\frac{dn_{\text{MG}_3}}{dt} = \left(k_1^- \cdot x_{\text{TH}} \cdot x_{\text{SAC}} \cdot x_{\text{W}} + k_4^+ \cdot x_{\text{MG}_2} \cdot x_{\text{MG}_1} + k_5^- \cdot x_{\text{MG}_4} \cdot x_{\text{W}} - k_1^+ \cdot x_{\text{MG}_3} \cdot x_{\text{SAC}} - k_4^- \cdot x_{\text{MG}_3} \cdot x_{\text{W}} - k_5^+ \cdot x_{\text{MG}_3} \cdot x_{\text{MG}_1} \right) \cdot n_{\text{ges}} \quad (3.39)$$

$$\frac{dn_{MG_i}}{dt} = \left(k_{i+1}^+ \cdot x_{MG_{i-1}} \cdot x_{MG_i} + k_{i+2}^- \cdot x_{MG_{i+1}} \cdot x_W - k_{i+1}^- \cdot x_{MG_i} \cdot x_W - k_{i+2}^+ \cdot x_{MG_i} \cdot x_{MG_i} \right) \cdot n_{ges} \quad \text{für } 4 \leq i \leq 9 \quad (3.40)$$

$$\frac{dn_{MG_{10}}}{dt} = \left(k_{11}^+ \cdot x_{MG_9} \cdot x_{MG_{10}} - k_{11}^- \cdot x_{MG_{10}} \cdot x_W \right) \cdot n_{ges} \quad (3.41)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_W}{dt} = & \left(k_1^+ \cdot x_{MG_3} \cdot x_{SAC} + k_2^- \cdot x_{MG_1} + k_{13}^+ \cdot x_{AS} \cdot x_{MeOH} + k_{12}^- \cdot x_{MeOH} \cdot x_{AS} \cdot x_{SAC} \right. \\ & + \sum_{i=3}^{11} k_i^+ \cdot x_{MG_{i-2}} \cdot x_{MG_i} - \sum_{i=3}^{11} k_i^- \cdot x_{MG_{i-1}} \cdot x_W - k_1^- \cdot x_{Tri} \cdot x_{SAC} \cdot x_W \\ & \left. - k_2^+ \cdot x_{FA} \cdot x_W - k_{13}^- \cdot x_{MeFo} \cdot x_W - k_{A12}^+ \cdot x_{FA}^2 \cdot x_W \right) \cdot n_{ges} \quad (3.42) \end{aligned}$$

$$\frac{dn_{Tri}}{dt} = \left(k_1^+ \cdot x_{MG_3} \cdot x_{SAC} - k_1^- \cdot x_{Tri} \cdot x_{SAC} \cdot x_W \right) \cdot n_{ges} \quad (3.43)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{AS}}{dt} = & \left(k_{12}^+ \cdot x_{FA}^2 \cdot x_{SAC} \cdot x_W + k_{13}^- \cdot x_{MeFo} \cdot x_W \right. \\ & \left. - k_{12}^- \cdot x_{MeOH} \cdot x_{SAC} \cdot x_{AS} - k_{13}^+ \cdot x_{AS} \cdot x_{MeOH} \right) \cdot n_{ges} \quad (3.44) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{MeOH}}{dt} = & \left(k_{12}^+ \cdot x_{FA}^2 \cdot x_{SAC} \cdot x_W + k_{13}^- \cdot x_{MeFo} \cdot x_W \right. \\ & \left. - k_{12}^- \cdot x_{MeOH} \cdot x_{SAC} \cdot x_{AS} - k_{13}^+ \cdot x_{AS} \cdot x_{MeOH} \right) \cdot n_{ges} \quad (3.45) \end{aligned}$$

$$\frac{dn_{MeFo}}{dt} = \left(k_{13}^+ \cdot x_{AS} \cdot x_{MeOH} - k_{13}^- \cdot x_{MeFo} \cdot x_W \right) \cdot n_{ges} \quad (3.46)$$

$$\frac{dn_{SAC}}{dt} = 0 \quad (3.47)$$

3.4 Modellimplementierung in Chemasim und gPROMS

Als Prozeßsimulationswerkzeug wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit Chemasim verwendet. Ott [88, 89] hat seine Simulationen von Destillationsprozessen in formaldehydhaltigen Mischungen in ASPEN PLUS durchgeführt. Schon zu Beginn der vorliegenden Arbeit zeigte sich aber, daß ASPEN PLUS bei den hier betrachteten extrem komplexen Mischungen zwar zur Berechnung einzelner Kolonnen geeignet ist, bei der Verschaltung mehrerer Apparate mit Rückführströmen aber nicht zu behebbende Konvergenzprobleme auftreten.

Die in Kapitel 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 und 3.3.4.1 beschriebenen Modelle mußten zunächst in die Prozeßsimulationssoftware implementiert werden. Da in Chemasim häufig andere Korrelationen verwendet werden als in den Originalarbeiten, z. B. DIPPR-Ansatz anstelle der Antoine-Gleichung zur Berechnung der Dampfdruckkurven, können die Modelle nicht ohne Abwandlung aus den Originalarbeiten entnommen werden. Bei den in Chemasim häufig verwendeten DIPPR-Korrelationen handelt es sich um funktionale Zusammenhänge, die vom *Design Institute for Physical Property* der AIChE vorgeschlagen werden. Die Implementierung der Modelle in Chemasim machte eine Neuanpassung für das Enthalpiemodell, das Dichtemodell, die Dampfdruckkurven sowie der temperaturabhängigen binären Wechselwirkungsparameter des UNIFAC Modells erforderlich. Zusätzlich wurden in einigen Fällen BASF-interne Reinstoffparametersätze verwendet. Die von Chemasim verwendeten Korrelationen [27, 28] wurden dabei so an die Korrelationen aus den Originalarbeiten angepasst, daß sich im betrachteten Zustandsbereich ($t = 0^\circ\text{C} - 150^\circ\text{C}$) nur unbedeutende Abweichungen ergeben. Die relative Abweichung liegt in einem Bereich unter 2 %. Die in Chemasim implementierten Modelle werden in [46] ausführlich beschrieben.

Zur Simulation der reaktionskinetischen Experimente wurde das reaktionskinetische Modell der Gleichungen 3.36 - 3.47 in den gleichungsbasierten dynamischen Simulator gPROMS implementiert. Dazu waren keine Veränderungen der Modellstruktur erforderlich.

3.5 Reaktive Destillationslinien

Mit der Implementierung von Modellen zur Berechnung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts in Chemasim wird erstmals ein rechnergestütztes, konzeptionelles Verfahrensdesign im betrachteten Stoffsystem möglich. Zur Beurteilung des Phasenverhaltens in den betrachteten Mischungen aus Formaldehyd, Wasser und Trioxan wurden Destillationslinien bei verschiedenen Drücken berechnet und in ein Gibbsches Dreiecksdiagramm eingetragen. Die Berechnung erfolgte auf Basis von *Modell I* unter Berücksichtigung der Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung bis MG_{10} . Die für die Verfahrensentwicklung entscheidenden Fragestellungen, wie z. B. Art und Anzahl von Azeotropen sowie das Auftreten und die Anzahl von Destillationsgebieten, können nun beantwortet werden. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wird später die Grundidee des Neuverfahrens entwickelt.

Die Darstellung der Ergebnisse im Dreiecksdiagramm erfolgt unter Angabe pauschaler Massenanteile. Die Regressionsvorschrift nach der die Destillationslinien zu berechnen sind, zeigt Gleichung 3.48.

$$K_i \cdot x_i^n = y_i^{n+1} = x_i^{n+1} \quad (\text{für } R \rightarrow \infty) \quad (3.48)$$

Im Rahmen dieser Arbeit sind ausschließlich Destillationslinien und keine Rückstandslinien dargestellt. Destillationslinien entspringen und enden in singulären Punkten (Reinstoffe oder Azeotrope) und stellen bei unendlichem Rücklauf Kolonnenkonzentrationsprofile dar. Über die Unterschiede zwischen Destillation- und Rückstandslinien sei auf die entsprechende Literatur verwiesen, z. B. [129, 124].

Die Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen die reaktiven Destillationslinien des Systems Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei 1 und 4 bar im Gibb'schen Dreiecksdiagramm. In den binären Randsystemen Wasser / Formaldehyd und Wasser / Trioxan tritt jeweils ein binäres Leichtsiederazeotrop auf; im Ternärsystem ein globales Leichtsiederazeotrop. Im Bereich des binären Randsystems Formaldehyd / Trioxan sowie im Ternärsystem bei hohen Formaldehyd / Wasser - Verhältnissen ist mit Feststoffausfall zu rechnen. Dieser Konzentrationsbereich ist im Diagramm rein qualitativ als schwarz unterlegte Fläche dargestellt.

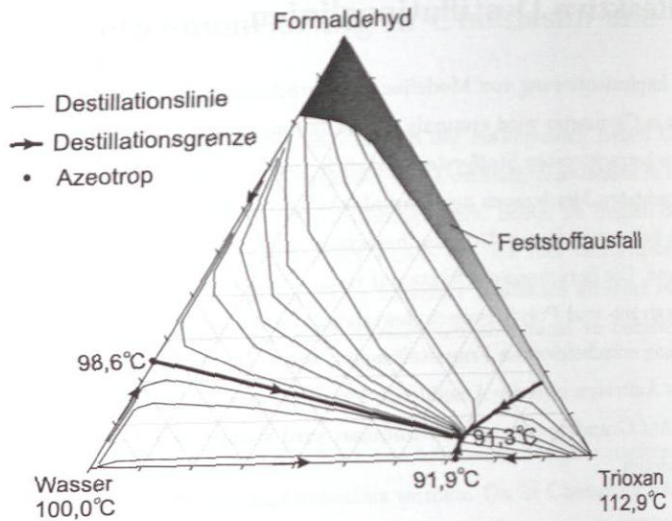


Abbildung 3.12: Reaktive Destillationslinien im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei $p = 1$ bar. Angabe in pauschalen Massenanteilen.

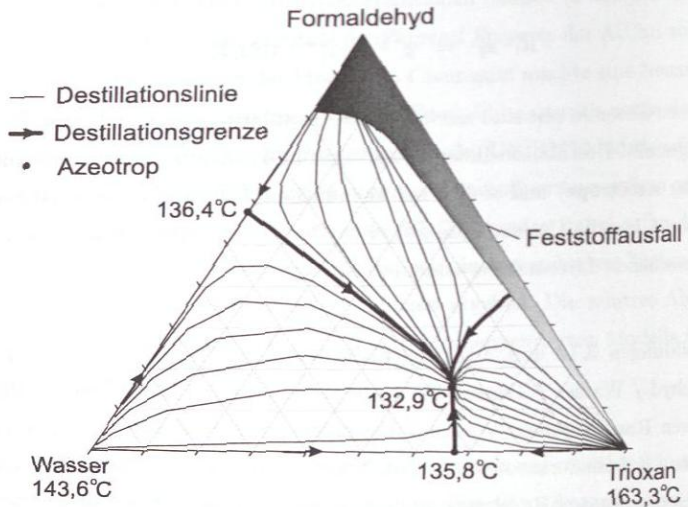


Abbildung 3.13: Reaktive Destillationslinien im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei $p = 4$ bar. Angabe in pauschalen Massenanteilen.

Das Modell sagt neben den in Abbildungen 3.12 und 3.13 dargestellten Azeotropen noch weitere vorher. Beispielsweise ein Schwersiederazeotrop im System Formaldehyd / Wasser und ein Schwersiederazeotrop im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan, die aber alle im Gebiet des zu erwartenden Feststoffausfalls liegen und daher hier nicht dargestellt werden. Darüber hinaus ist die Belastbarkeit der Ergebnisse der Rechnung in einem Zustandsbereich fern des Anpassungspunktes nicht gesichert. Entsprechend der genannten Befunde unterteilt sich das hier interessierende Zustandsgebiet in drei Bereiche, die durch Destillationsgrenzen voneinander getrennt sind, welche durch einfache Destillation nicht zu überwinden sind.

Der Vergleich der Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigt eine Druckabhängigkeit, sowohl der binären Azeotrope als auch des ternären Azeotrops. Die druckabhängige Lageverschiebung der Azeotrope ist für drei unterschiedliche Drücke in Abbildung 3.14 zusammengefaßt.

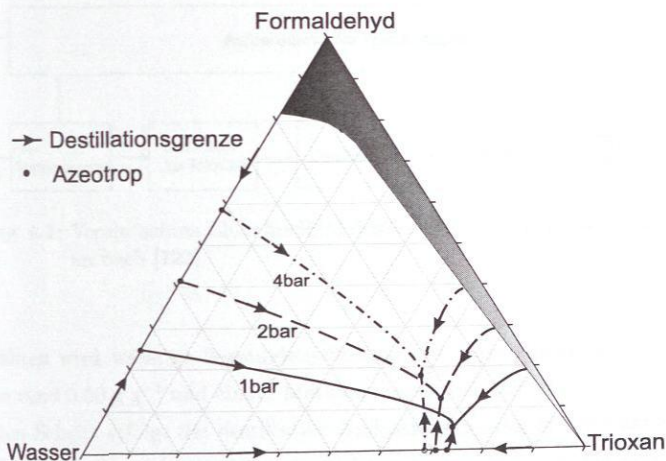


Abbildung 3.14: Druckabhängigkeit der Azeotrope und Destillationsgrenzen im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei verschiedenen Drücken. Angabe in pauschalen Massenanteilen.

Bei der Bewertung der Befunde aus diesen Simulationsrechnungen ist zu berücksichtigen, daß das der Rechnung zugrunde liegende Phasengleichgewichtsmodell, nur auf Messungen bei niedrigeren Drücken beruht (vgl. Abschnitt 3.3). Im Gegensatz zu den beiden

dargestellten und vielfach vermessenen Binärazeotropen, finden sich in der frei zugänglichen Literatur keine Daten zur Lage und Druckabhängigkeit des Ternärazeotrops. Einzig Brunner [23] hat im Rahmen einer BASF internen Untersuchung die Druckabhängigkeit des ternären Azeotrops bei vier unterschiedlichen Drücken vermessen. Die Werte der Modellvorhersage stimmen sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die größten relativen Abweichungen finden sich beim Formaldehyd, mit einem relativen Fehler von bis zu 25 %, während die absoluten Abweichungen sehr gering sind und $0,0045 \text{ g g}^{-1}$ nicht übersteigen. Eine Gegenüberstellung der Meßdaten mit den Modellvorhersagen ist in [46] zu finden.

4 Verfahrensentwicklung

4.1 Stand der Technik

Ein vereinfachtes Fließbild des gegenwärtig bevorzugten Herstellungsprozesses von Trioxan nach [122] ist in Abbildung 4.1 zu finden. Das von der BASF betriebene Verfahren zur Herstellung von Trioxan wurde Anfang bis Mitte der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelt [40, 39, 93, 114, 115, 116] und ist seit dieser Zeit erfolgreich im Einsatz.

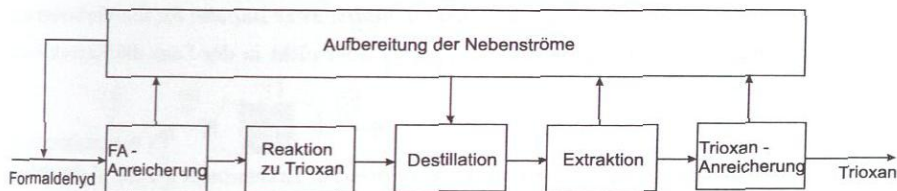


Abbildung 4.1: Vereinfachtes Blockfließbild des Verfahrens zur Herstellung von Trioxan nach [122].

Dem Verfahren wird wässrige Formaldehydlösung mit einem pauschalen Formaldehydanteil von rund $0,50 \text{ g g}^{-1}$ und einem Methanolanteil von ca. $0,010 \text{ g g}^{-1}$ zugeführt. In einem ersten Schritt erfolgt die destillative Aufkonzentrierung der Formaldehydlösung um den Wasserballast in den nachfolgenden Schritten zu verkleinern. Die aufkonzentrierte Formaldehydlösung wird einem Reaktor zugeführt, in dem die Umsetzung zu Trioxan erfolgt. Die aus dem Reaktor ablaufende Lösung enthält aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage der Reaktion nur geringe Mengen an Trioxan, was eine aufwändige Aufreinigung erforderlich macht. Zuerst wird Trioxan destillativ angereichert und über Kopf einer Kolonne entnommen. Aus thermodynamischen Gründen kann Trioxan dabei nicht in reiner Form gewonnen werden, der Verlauf der Destillationsgrenzen macht dies unmöglich (vgl. Abschnitt 3.5). Der trioxanreiche Kopfstrom wird deshalb

in einer nachgeschalteten Extraktionsstufe mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert, das anschließend in mehreren weiteren destillativen Trennungen wieder abgetrennt wird. Am Ende des Aufreinigungsprozesses verläßt nahezu reines Trioxan das Verfahren. Der wesentliche Nachteil aller bestehenden Trioxanverfahren ist die Tatsache, daß sie eine Extraktionsstufe beinhalten, welche eine sehr aufwändige Regenerierung des Raffinat- und Extraktstroms erforderlich macht [42, 114, 122].

National wie auch international gab es während der letzten Jahrzehnte zahlreiche Forschungsaktivitäten mit dem Ziel der Verbesserung des bestehenden Verfahrens. So wurde beispielsweise versucht, durch Kristallisation [126] oder Pervaporation [38] reines Trioxan zu erzeugen bzw. die Reaktionsführung durch eine verbesserte Verschaltung der Formaldehydaufkonzentrierung mit dem Reaktionsteil neu zu gestalten [79], um nur einige wenige Beispiele zu nennen. Die Forschungsaktivitäten reichen dabei bis in die jüngste Vergangenheit hinein. So schlagen Tanaka und Ogino [117, 118] vor, die Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid durchzuführen, was die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens deutlich erhöhen soll. Die zahlreichen Ideen lieferten zwar Impulse für die Verbesserung und Optimierung des Trioxanverfahrens, waren aber nicht in der Lage die Extraktionsstufe zu ersetzen.

Basierend auf den neuen, in Kapitel 3.5 vorgestellten Erkenntnissen zum physikalisch-chemischen Verhalten des betrachteten Stoffsystems, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Neungsverfahren entwickelt, das ohne Extraktion auskommt und damit eine wesentliche Vereinfachung im Vergleich zum bisherigen Verfahren darstellt.

4.2 Entwicklung des Neuverfahrens

Wie in Kapitel 3.5 gezeigt wurde, sind die im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan auftretenden Azeotrope und Destillationsgrenzen, druckabhängig. Auf diesem Befund baut die Grundidee des Neuverfahrens auf, in dem Trioxan rein destillativ durch Druckwechseldestillation gewonnen wird.

4.2.1 Verfahrensidee

Der erste Entwurf des Neuverfahrens wurde auf Basis der Kenntnis der Druckabhängigkeit der Azeotrope zunächst noch ohne Rechnerunterstützung entwickelt. Das Vorgehen bei der Verfahrensentwicklung richtet sich dabei nach den Vorgaben der Feed- und Produktspezifikationen unter Berücksichtigung heuristischer Regeln für den Verfahrensentwurf [19] sowie der erforderlichen Rückführungen [121]. Eine rechnergestützte Entwicklung von Varianten ist aktuell Gegenstand intensiver Forschung [69, 119], aber noch weit von einer praktikablen Anwendung entfernt. Das Ergebnis des ersten Verfahrensentwurfs ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Diese erste Variante enthält bereits alle wesentlichen Merkmale des Neuverfahrens und ist geeignet, dessen Grundprinzipien zu erklären.

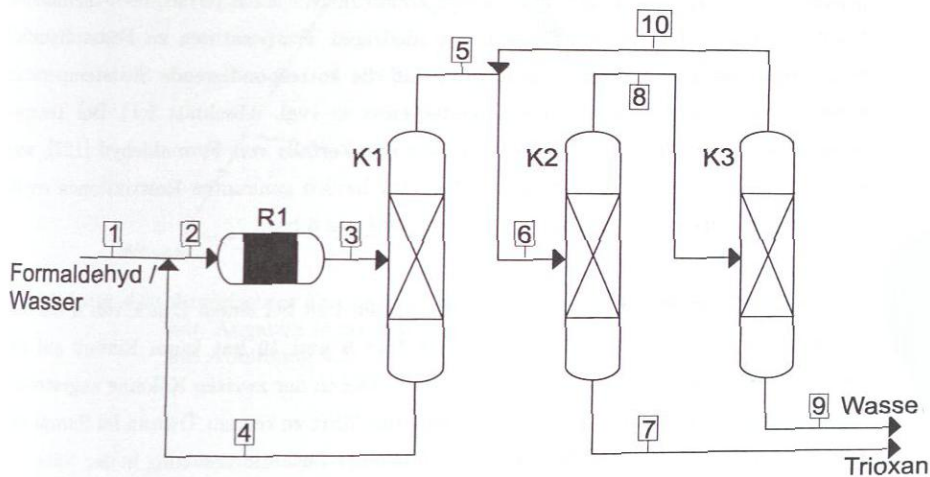


Abbildung 4.2: Vereinfachtes Blockfließbild der Grundidee des Neuverfahrens zur Herstellung von Trioxan. (R1 := Reaktor, K1 - K3 := Destillationskolonnen).

Dem Verfahren wird konzentrierte wässrige Formaldehydlösung (Strom 1) als Feed zugeführt. Vor dem Reaktor findet eine Vermischung des Feeds mit dem zurückgeführten Sumpfprodukt der ersten Kolonne (Strom 4) statt, die allerdings wenig an der resultierenden Zusammensetzung des Stroms 2 ändert, da Strom 1 und 4 ähnliche Konzentrationen aufweisen. Die den Reaktor verlassende Mischung enthält aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage nur wenig Trioxan und muß in einer ersten, bei 1 bar betriebenen,

Kolonne (K1) aufkonzentriert werden. Dieser Trennschnitt ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das Sumpfprodukt besteht im wesentlichen aus Formaldehyd und Wasser, und wird vor den Reaktor zurückgeführt. Der über Kopf gezogene Strom ist trioxanreich und hat in etwa die Zusammensetzung des ternären Azeotrops bei 1 bar (vgl. Abbildung 4.3).

Um reines Trioxan gewinnen zu können, ist ein Druckwechsel erforderlich, der die Destillationsgrenzen so verschiebt, daß der Zustandspunkt des Feeds der Kolonne K2 in dem Destillationsgebiet liegt, in dem reines Trioxan den Schwertsieder darstellt (vgl. Abbildung 4.4). Prinzipiell sollte der Druckwechsel so erfolgen, daß daraus eine möglichst große Verschiebung der Destillationsgrenzen resultiert, was zu günstigeren Hebelverhältnissen der Trennschnitte und damit zu einem niedrigeren Rückführstrom führt. Die realisierbaren Drücke unterliegen aber neben konstruktiven auch physikalisch-chemischen Beschränkungen. Da das Stoffsystem bei niedrigen Temperaturen zu Feststoffausfall neigt, muss der Druck stets so groß sein, daß die korrespondierende Siedetemperatur höher als die Temperatur der Löslichkeitsgrenze ist (vgl. Abschnitt 5.1). Bei Temperaturen oberhalb 150 °C besteht die Gefahr des Zerfalls von Formaldehyd [127], was ebenfalls ausgeschlossen werden muss. Aus den beiden genannten Restriktionen resultiert ein realisierbarer Druckbereich von etwa 0,8 bis 6 bar.

Die Destillationskolonne K2 wird im vorliegenden Fall bei einem Druck von 4 bar betrieben. Die vorherige Vermischung der Ströme 5 und 10 hat kaum Einfluß auf die resultierende Zusammensetzung des Stromes 6. Der in der zweiten Kolonne angestrebte Trennschnitt ist in Abbildung 4.4 dargestellt und führt zu reinem Trioxan im Sumpf der Kolonne und zu einem Destillat (Strom 8) mit einer Zusammensetzung in der Nähe der Destillationsgrenze.

Um eine Aufpegelung des Wassers im Prozess zu verhindern, ist eine Wasserabtrennung erforderlich, die in Kolonne K3 bei reduziertem Druck, z. B. 1 bar, durchgeführt wird. Die Destillationsgrenzen verschieben sich erneut, so daß die Zusammensetzung des Stromes 8 nach dem Druckwechsel in dem Destillationsgebiet liegt, in dem reines Wasser als Sumpfprodukt gewonnen werden kann. Den durchzuführenden Trennschnitt zeigt Abbildung 4.5. Die Kopfzusammensetzung (Strom 10) entspricht erneut in etwa der des ternären Azeotropes, so daß sich für die Rückführung dieses Stroms eine Vermischung mit dem Kopfprodukt der Kolonne K1 (Strom 5) anbietet.

Die Katalyse im Reaktor erfolgt homogen durch konzentrierte Schwefelsäure. Da diese den absoluten Schwersieder darstellt, wird sie im Kreislauf (Reaktor - Abtriebsteil K1 - Rückführung Strom 4 - Reaktor) zirkulieren, der somit komplett als Reaktionszone anzusehen ist. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks wird die Schwefelsäure nicht in die nachfolgenden Apparate mitgeschleppt.

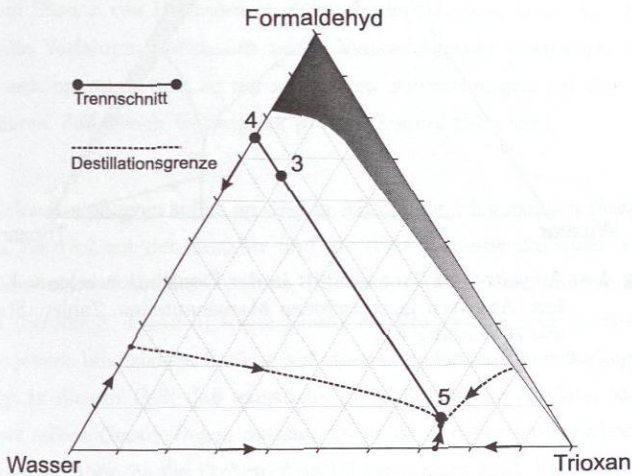


Abbildung 4.3: Angestrebter Trennschnitt in der Destillationskolonne K1 bei $p = 1,0$ bar. Angaben in pauschalen Massenanteilen. Zahlen: Stromnummern aus Abbildung 4.2.

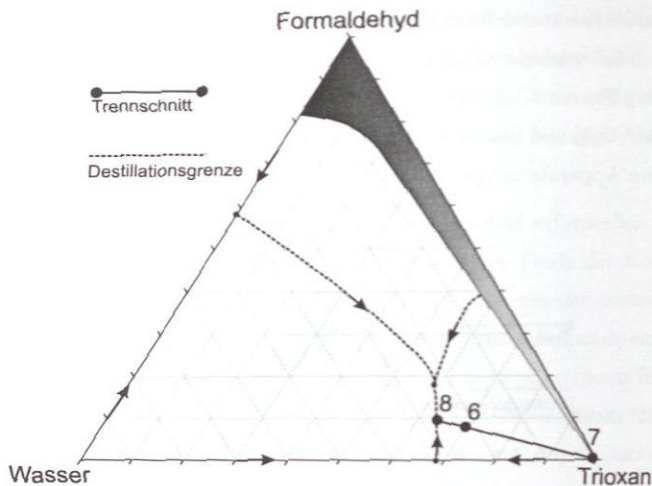


Abbildung 4.4: Angestrebter Trennschnitt in der Destillationskolonne K2 bei $p = 4,0$ bar. Angaben in pauschalen Massenanteilen. Zahlen: Stromnummern aus Abbildung 4.2.

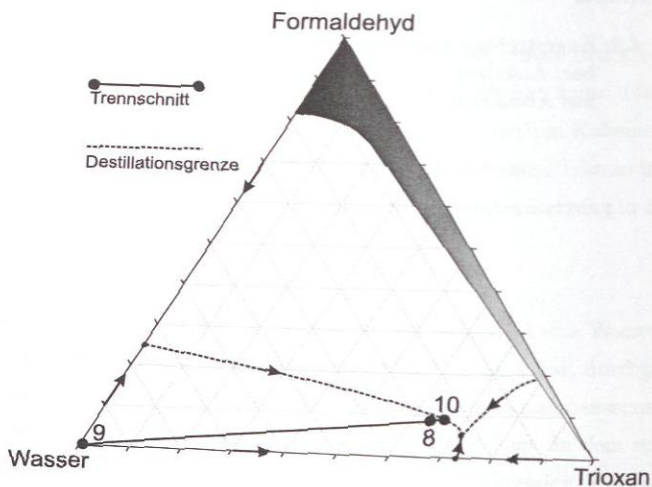


Abbildung 4.5: Angestrebter Trennschnitt in der Destillationskolonne K3 bei $p = 1,0$ bar. Angaben in pauschalen Massenanteilen. Zahlen: Stromnummern aus Abbildung 4.2.

4.2.2 Rechnergestützte Variantenentwicklung

Bei der Optimierung der oben vorgestellten Verfahrensvariante tritt schnell das Problem auf, daß die Massenbilanzen des Gesamtverfahrens aufgrund der im Prozeß vorhandenen Rückführungen hochgradig gekoppelt sind, wobei Abhängigkeiten auftreten, die nur noch mit dem Einsatz von Rechnern studiert werden können. Wird das in Abbildung 4.1 vorgestellte Verfahren hinsichtlich seiner Massenbilanzen analysiert, so zeigt sich, daß die Bilanzkopplungen hier zu derart starken Auswirkungen auf das besprochene Verfahren führen, daß dessen Umsetzung praktisch unmöglich wird.

Die Massenbilanzkopplungen sollen an dem in Abbildung 4.6 gezeigten Beispiel verdeutlicht werden. Es wird nur der Reaktor und die erste Kolonne des oben beschriebenen Verfahrens analysiert. Betrachtet werden Bilanz 1 (Ströme 2, 4 und 5), Bilanz 2 um Kolonne K1 (Ströme 3, 4 und 5) sowie Bilanz 3 (Ströme 1, 2 und 4). Aus der Tatsache, daß alle jeweils bilanzierten Ströme auf einer Geraden im Dreiecksdiagramm liegen müssen, folgt in diesem Fall, daß sämtliche hier bilanzierten Ströme, also 1, 2, 3, 4 und 5, auf der selben Gerade liegen müssen. Diese ist darüber hinaus identisch mit der Stöchiometrielinie, über die die Ströme 2 und 3 verbunden sind. Eine wesentliche Konsequenz der Bilanzierung ist, daß die Zusammensetzung des Feedstroms (Strom 1) nicht mehr frei wählbar ist, wenn der Zustand des Kopfstroms 5 spezifiziert wurde. Dies stellt eine technisch nicht hinnehmbare Beschränkung dar. Versuche, das oben beschriebene Verfahren zu optimieren, können systematisch und sinnvoll nur dann erfolgen, wenn die Einflüsse der Massenbilanzrestriktionen erkannt und berücksichtigt werden. Die Massenbilanzanalyse von Verfahrensvarianten ist bei Vorhandensein mehrerer Rückführungen derart komplex, daß sie nicht ohne Rechnerunterstützung erfolgen kann.

Aus diesem Grund wurde zum konzeptionellen Prozeßdesign ein neuentwickeltes Programm zur Machbarkeitsanalyse von Verfahrensvarianten verwendet. Dabei handelt es sich um ein am ITT von Blagov entwickeltes Programm mit dem Namen *Process Analyser Prototype* [18], mit dessen Hilfe die prinzipielle Machbarkeit von Trennsequenzen und Kolonnenverschaltungen geprüft werden kann [99]. Das Programm arbeitet auf Basis der ∞/∞ -Analyse. Im folgenden Abschnitt werden die Grundlagen sowie die Arbeitsweise von *Process Analyser Prototype* kurz erläutert.

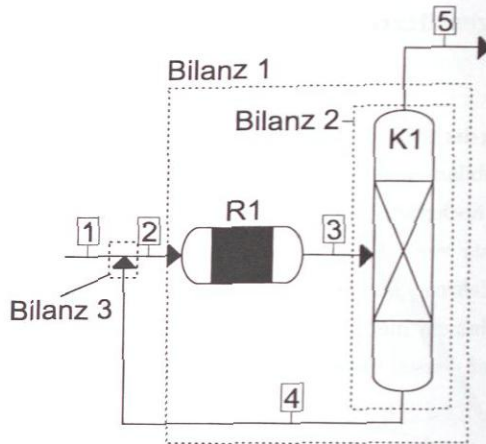


Abbildung 4.6: Bilanzierung des Reaktors R1 und der Kolonne K1 des Verfahrens aus Abschnitt 4.2.1.

4.2.2.1 ∞/∞ -Analyse

Die ∞/∞ -Analyse ist ein Werkzeug zum konzeptionellen Prozeßdesign, welches ausgehend von Pionierarbeiten russischer Arbeitsgruppen in den 60er Jahren, insbesondere von der Lomonossov Universität in Moskau, in den vergangenen Jahren intensiv erforscht wurde. Es gibt eine große Fülle von Arbeiten zu diesem Thema, von denen hier nur die herausragenden Veröffentlichungen von Bekiaris et al. [14], Bekiaris und Morari [15], Petlyuk und Avet'yan [91] sowie Laroche et al. [67] genannt werden sollen. Einen sehr guten Übersichtsartikel zum Thema haben Widagdo und Seider [129] veröffentlicht.

Die ∞/∞ -Analyse geht von einer perfekten Trennleistung einer Destillationskolonne aus, die durch unendliche Stufenzahl und unendliches Rücklaufverhältnis erreicht wird und sowohl auf zeotrope als auch auf azeotrope Stoffsysteme angewandt werden kann. Unter diesen Voraussetzungen entsprechen die Destillationslinien den Kolonnenkonzentrationsprofilen [129]. Ursprünglich nur für einzelne Kolonnen gedacht, konnte eine Reihe von Autoren, darunter Blagov et al. [17] zeigen, daß auch komplexe Verschaltungen mit diesem Konzept behandelt werden können. Es darf davon ausgegangen werden, daß die durch ∞/∞ -Analyse gewonnenen Erkenntnisse zur Machbarkeit einer Kolonnenverschaltung auch im realen Fall Gültigkeit besitzen [67].

Die ∞/∞ -Analyse gibt Auskunft über die erreichbaren Kopf- und Sumpfzusammensetzungen einer destillativen Trennung. Am Beispiel eines ternären Gemisches mit binärem Leichtsiederazeotrop ist dies in Abbildung 4.7 dargestellt. Daraus ergeben sich direkt die prinzipiell erzielbaren Trennschnitte, die ebenfalls in Abbildung 4.7 dargestellt sind und folgenden Anforderungen genügen müssen [14, 15]:

- Die Massenbilanz muß erfüllt sein.
- Das Kolonnenprofil liegt auf einer Destillationslinie.
- Das Kolonnenprofil enthält mindestens einen singulären Punkt.

Für das in Abbildung 4.7 dargestellte azeotrope System mit nur einem Destillationsgebiet ergeben sich mit den oben genannten Punkten genau drei prinzipiell erlaubte Typen von Trennschnitten. Bei frei wählbarer Zusammensetzung des Feedstromes, hat das Kopfprodukt bei Trennungen der 1. Art (vgl. Abbildung 4.7), die Zusammensetzung des binären Leichtsiederazeotrops, während der Sumpf an beliebiger Stelle auf der Dreiecksfläche liegen kann. Bei Trennschnitten der 2. Art ist das Sumpfprodukt der globale Schwersieder, während die Kopfkonzentration alle zulässigen Werte annehmen kann. Trennungen der 3. Art verlaufen derart, daß das Konzentrationsprofil über die binären Randsysteme läuft und den Sattelpunkt des Mittelsieders als singulären Punkt enthält.

4.2.2.2 Arbeitsweise von *Process Analyser Prototype*

Die Arbeitsweise von *Process Analyser Prototype* zur Beurteilung der Machbarkeit möglicher Verfahrensvarianten soll anhand eines einfachen Beispiels erläutert werden. Alle Ausführungen beziehen sich auf Ternärsysteme. Das Programm ist aber im Prinzip in der Lage, auch quaternäre Systeme oder Multikomponentensysteme zu analysieren. Ausführlich wird in [33] und [99] auf die Funktionsweise von *Process Analyser Prototype* eingegangen.

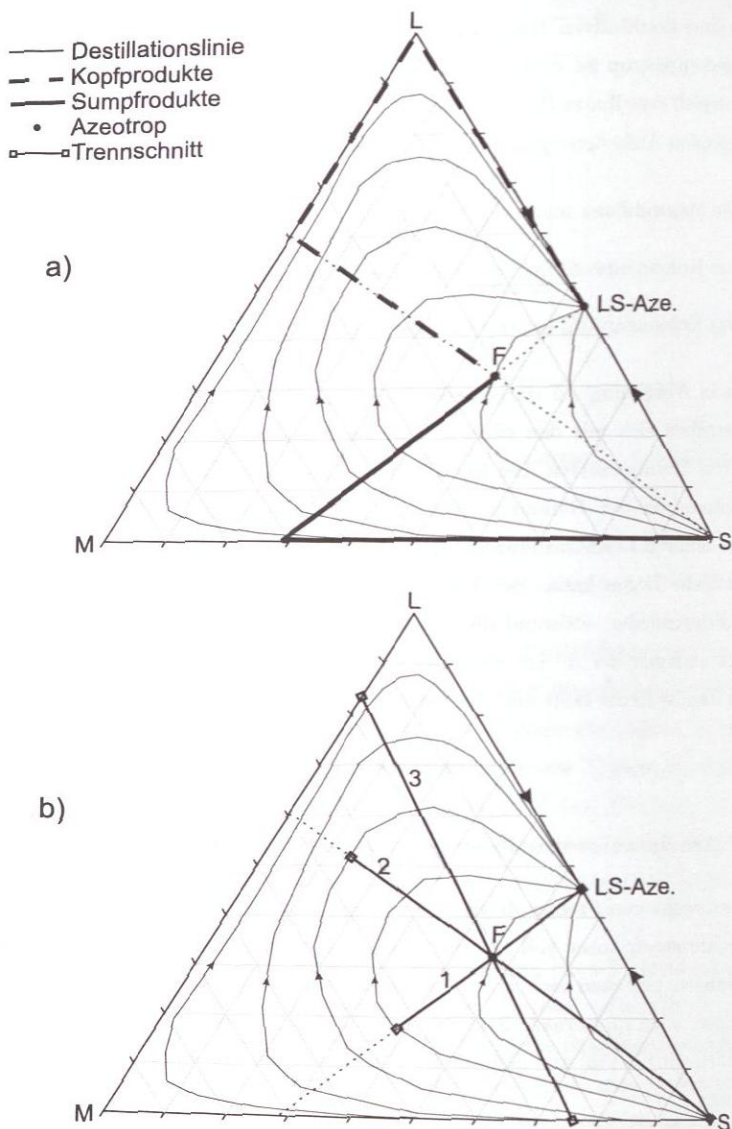


Abbildung 4.7: Anwendung der ∞/∞ -Analyse in einem Ternärsystem mit binärem Leichtsiederazeotrop. a) Mögliche Kopf- und Sumpfprodukte. b) Unterschiedliche Typen erreichbarer Trennschnitte. (S := Schwersieder, M := Mittelsieder, L := Leichtsieder; F := Feed).

Ein ternäres, azeotropes Gemisch soll in einer Verschaltung aus drei Destillationskolonnen in die reinen Komponenten getrennt werden (vgl. Abbildung 4.8). Die von *Process Analyser Prototype* zu beantwortende Frage ist die nach der prinzipiellen Machbarkeit einer Trennsequenz, die vom Nutzer vorzugeben ist, da *Process Analyser Prototype* nicht in der Lage ist, selbstständig Trennsequenzen zu generieren.

Das Trennproblem wird von *Process Analyser Prototype* mit einer Reihe linearer Gleichungen und Ungleichungen beschrieben. Es gilt also, wie weiter unten noch ausgeführt wird, letztlich ein lineares Gleichungssystem bestehend aus allen sich aufgrund des Fließbildes ergebenden Gesamt- und Stoffmengenbilanzen sowie verschiedener Ungleichungen zu lösen. Wenn das resultierende Gleichungssystem lösbar ist, eine Frage die bei linearen Gleichungssystemen immer sicher beantwortet werden kann, handelt es sich bei der vorgegebenen Kolonnensequenz um eine realisierbare Trennung.

Das Vorgehen wird anhand des in Abbildung 4.8 gezeigten Beispiels erklärt. Zunächst ist für jeden der 8 Ströme des gegebenen Fließbildes die Zusammensetzung sowie die Flußrate unbekannt. Wird der Feed vollständig spezifiziert, so verbleiben für die restlichen 7 Ströme bei einem Ternärsystem 28 unbekannte Variablen. Aufgrund der Schließbedingung sind dann noch 21 Variablen linear unabhängig. Für jede Kolonne sowie den Mischpunkt vor Kolonne K1 können drei Stoffmengenbilanzen formuliert werden, was 12 unabhängige Gleichungen ergibt. Damit stehen 21 Variablen 12 Gleichungen gegenüber. Darüber hinaus müssen dem Programm thermodynamische Informationen vorgegeben werden, was über die Beschreibung der Topologie des Zustandsraumes, in Form von Azeotropen und Destillationsgrenzen, erfolgt. Über die Definition der Position der im System auftretenden Azeotrope und Destillationsgrenzen geht implizit auch der Druck ein, der deren Lage bestimmt. Die Destillationsgrenzen werden, um die Linearität des mathematischen Problems zu wahren, als Polygonzug vorgegeben (vgl. Abbildung 4.8b). Nach dieser Vorgabe erkennt *Process Analyser Prototype*, gemäß der in Abschnitt 4.2.2.1 genannten Bedingungen für Trennungen im ∞/∞ -Fall, welche Trennschnitte prinzipiell auftreten können. Das Ergebnis ist für ein ternäres System mit zwei Destillationsfeldern in Abbildung 4.8 dargestellt. Um Rechenleistung einzusparen, können den Kolonnen Trennschnitte zugeordnet werden. Soll in Kolonne K1 reines B im Kopf erzielt werden, so kann der Nutzer nur die Trennschnitte 1 und 6 in Abbildung 4.8 für diese Kolonne zulassen. Erfolgt keine derartige Einengung, prüft *Process Analyser Prototype* jede

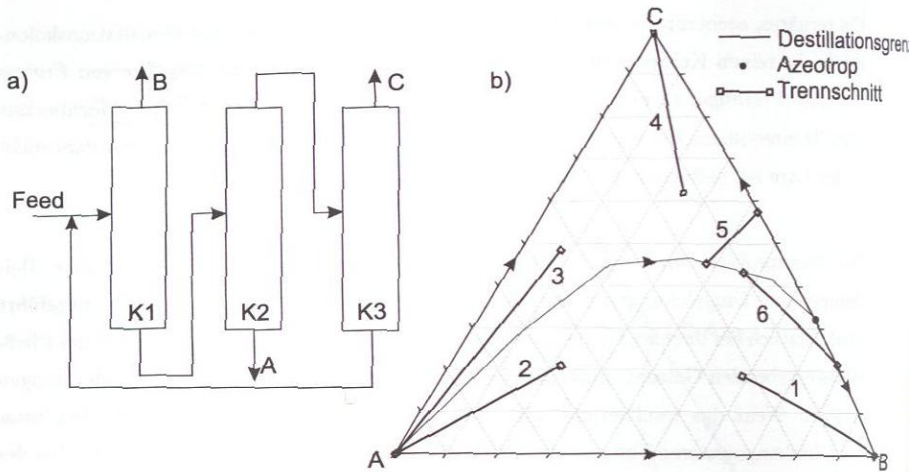


Abbildung 4.8: Beispiel zur Arbeitsweise von *Process Analyser Prototype* in einem Ternärsystem mit zwei Destillationsgebieten. a) Zu prüfende Trennschnitzenz. b) Linearisierte Destillationsgrenze und vom Programm ermittelte prinzipielle Trennschnitte.

mögliche Kombination.

Jeder Trennschnitt ergibt im Ternärsystem aufgrund der oben beschriebenen Zwänge der ∞/∞ -Betrachtung immer zwei zusätzliche Gleichungen, sowie eine gewisse Anzahl an Ungleichungen (vgl. die sechs in Abb. 4.8 gezeigten Fälle). Trennschnitt 1 beispielsweise, der zu reinem B im Kopf führt und dessen Sumpfprodukt unter Wahrung der Massenbilanz überall im Destillationsgebiet A-Azeotrop-B-A liegen kann, führt auf die Zusammenhänge 4.1–4.5. Für das Kopfprodukt muß gelten:

$$x_A = 0 \quad (4.1)$$

$$x_C = 0 \quad (4.2)$$

Das Sumpfprodukt muß innerhalb gewisser Grenzen liegen, die über eine Reihe von Ungleichungen beschrieben werden:

$$x_A \geq 0 \quad (\text{Grenze Randsystem C - B}) \quad (4.3)$$

$$x_C \geq 0 \quad (\text{Grenze Randsystem B - A}) \quad (4.4)$$

$$F(x_C, x_A) \geq 0 \quad (\text{Grenze linearisierte Destillationsgrenze Azeotrop - A}) \quad (4.5)$$

Die Lage des Trennschnittes läßt sich damit über zwei Gleichungen und drei Ungleichungen beschreiben. Analog kann die Lage aller in Abbildung 4.8 dargestellten Trennschnitte durch zwei Gleichungen und mehrere Ungleichungen beschrieben werden.

Durch die Zuordnung von Trennschnitten zu den Kolonnen K1-K3 werden dem Gleichungssystem sechs Gleichungen und eine gewisse Anzahl an Ungleichungen hinzugefügt, da jeweils drei der in Abbildung 4.8 gezeigten Trennschnitte kombiniert werden. Damit stehen den 21 unbekanntem Variablen 18 Gleichungen gegenüber. Das Gleichungssystem ist somit noch immer unterbestimmt und läßt eine unendliche Anzahl an Lösungen zu. Um die Machbarkeit der postulierten Kolonnenverschaltung untersuchen zu können, müssen sämtliche Gleichungen und Ungleichungen simultan betrachtet werden. Die Ungleichungen definieren eine Untermenge des gesamten Lösungsraumes innerhalb dessen, mit Hilfe eines Optimierungskriteriums, eine optimale Lösung gefunden werden kann. Ein sinnvolles Kriterium wäre beispielsweise die Minimierung der Summe aller rückzuführenden Ströme. Wird durch die Optimierung eine Lösung gefunden, so ist das vorgeschlagene Fließbild machbar. Auch der umgekehrte Fall ist richtig: Wenn eine Kolonnenverschaltung machbar ist, dann hat sie immer zumindest eine einzige Lösung, die dann mit der optimalen Lösung identisch ist. Aufgrund der Tatsache, daß das mathematische Problem linear ist, werden existierende Lösungen immer sicher gefunden.

Chemische Reaktionen können in der verwendete Version von *Process Analyser Prototype* als Gleichgewichtsreaktionen berücksichtigt werden, so daß auch Reaktoren, im auf Machbarkeit zu prüfenden Fließbild, berücksichtigt werden können. Für eine Vertiefung der Diskussion zur Arbeitsweise des Programms sei auf [33] verwiesen.

4.2.2.3 Ergebnisse der Machbarkeitsuntersuchungen

Mit Hilfe von *Process Analyser Prototype* konnte für das Trioxanverfahren eine Reihe von machbaren Kolonnenverschaltungen identifiziert werden. Kriterium für die Optimierungsaufgabe ist die Minimierung der Summe der Rückführungen. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf zwei der ermittelten Verschaltungen eingegangen, die in den Abbildungen 4.9 und 4.10 dargestellt sind. Bei der Variante 1 handelt es sich um eine Erweiterung und Verbesserung der in Kapitel 4.2.2 erläuterten Verfahrensidee, die bereits zum Patent angemeldet ist [108]. Erweitert wird das Verfahrensschema um die Aufkonzentrie-

rungsstufe des Formaldehyds, einen dem Reaktor vorgeschalteten Fallfilmverdampfer, dessen Kopfprodukt aus niedrig konzentrierter wässriger Formaldehydlösung besteht, das vor Kolonne K3 geführt wird. Verbessert wird das Verfahren durch eine günstigere Platzierung von Strom 12, so daß es nicht zu den harten, reglementierenden Massenbilanzkopplungen kommt, die in Kapitel 4.2.2 beschrieben werden. Die Analyse des in Abbildung 4.9 dargestellten Fließbildes ergibt außerdem, daß das Verfahren nur funktioniert, wenn alle drei Kolonnen bei unterschiedlichen Drücken (hier: 1, 4 und 2 bar) betrieben werden. Eine Kombination von nur zwei Drücken, z. B. 1, 4 und 1 bar, führt zu keiner Lösung.

Ein interessanter Ansatz ist die in Abbildung 4.10 dargestellte Variante 2, die ebenfalls patentiert wurde [90]. Hier erfolgt die Wasserabtrennung über den Sumpf einer dem Reaktor vorgeschalteten Kolonne, die bei 4 bar betrieben wird. Das formaldehydreiche Kopfprodukt wird dem Reaktor zugeführt. Die dem Reaktor nachgeschaltete Kolonne K2 hat in Variante 2 eine andere Funktion als in Variante 1. In ihr soll trioxanarmes Sumpfprodukt entstehen, das vor den Reaktor zurückgeführt wird. Das Kopfprodukt ist formaldehydarm, muß aber nicht zwingend trioxanreich sein. Die Trioxananreicherung erfolgt über die Mischung der Ströme 8 und 12 sowie in der nachfolgenden Kolonne K3. In diesem Trennschnitt fällt ein trioxanreiches Kopfprodukt an (Strom 10) sowie ein aus Formaldehyd und Wasser bestehendes Sumpfprodukt, das als Strom 11 vor die erste Kolonne rückgeführt wird. Nach einem Druckwechsel in Kolonne K4 liegt die Zusammensetzung von Strom 10 in dem Destillationsgebiet, in dem reines Trioxan als Sumpfprodukt zu gewinnen ist.

Die Tabellen 4.1 und 4.2 zeigen für die beiden diskutierten Varianten in Auszügen die mit *Process Analyser Prototype* ermittelten Stromleisten. Spezifiziert wurden hierzu die Feed- sowie die Produktzusammensetzung (vergleiche Tabellen) und ein Feedstrom von $1,0 \text{ kg h}^{-1}$. Darüber hinaus wurde für die Simulation spezifiziert, daß das Sumpfprodukt in Kolonne K1 in Variante 1 und K2 in Variante 2 einen pauschalen Formaldehydanteil von $< 70,0 \text{ Gew.-%}$ aufweisen muß. Diese Vorgabe soll zu machbaren Verfahrensvarianten führen, die auch im späteren Betrieb ohne die Gefahr von Feststoffausfall betrieben werden können (vgl. Abschnitt 5.1). Die Trioxansynthese im Reaktor erfolgt unter der Annahme chemischen Gleichgewichtes gemäß Gleichung 6.1.

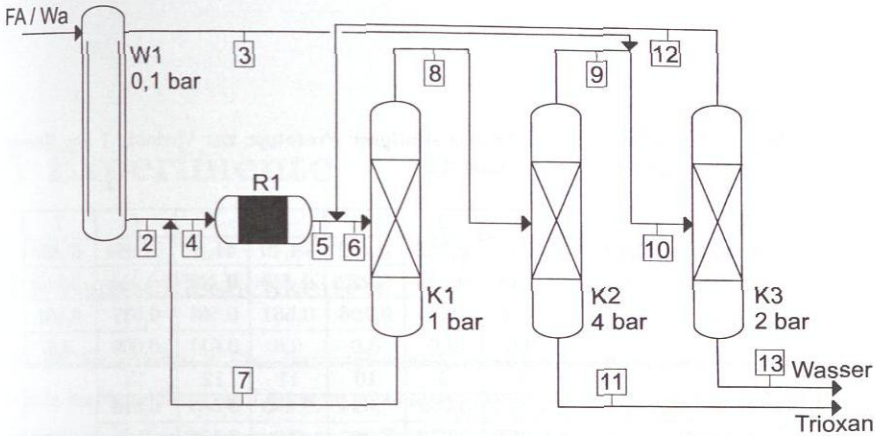


Abbildung 4.9: Vereinfachtes Blockfließbild eines Neuverfahrens (Variante 1) zur Herstellung von Trioxan. (W1 := Fallfilmverdampfer, R1 := Reaktor, K1 – K3 := Kolonnen).

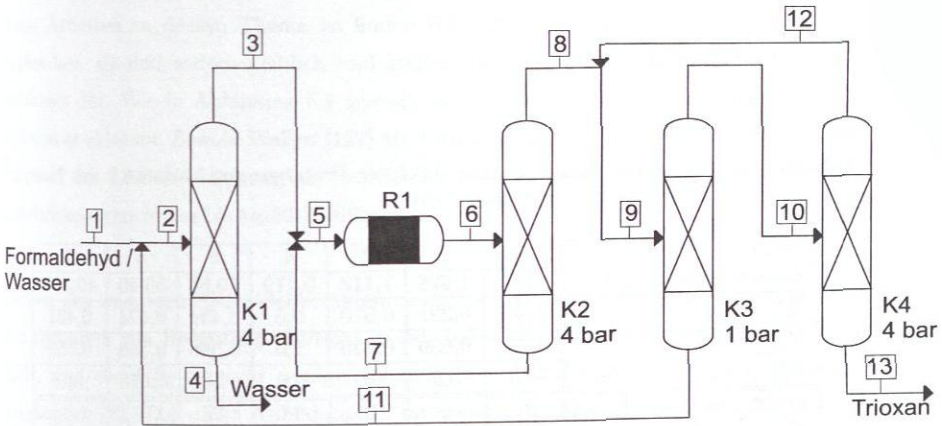


Abbildung 4.10: Vereinfachtes Blockfließbild eines Neuverfahrens (Variante 2) zur Herstellung von Trioxan. (R1 := Reaktor, K1 – K4 := Kolonnen).

Eine geschlossene Simulation und vertiefte Diskussion der vorgestellten Verfahrensvarianten ist in Abschnitt 6.3 zu finden.

Tabelle 4.1: Stromleiste nach *Process Analyser Prototype* zur Variante 1 des Neuvfahrens (vgl. Abbildung 4.9).

Strom	1	2	3	4	5	6	7
Massenstrom / kg h ⁻¹	1,0	0,568	0,432	44,40	44,40	47,984	43,883
$\tilde{x}_{FA}^{(m)} / g g^{-1}$	0,49	0,655	0,272	0,439	0,428	0,404	0,436
$\tilde{x}_{Wa}^{(m)} / g g^{-1}$	0,51	0,345	0,728	0,561	0,561	0,537	0,564
$\tilde{x}_{Tri}^{(m)} / g g^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,011	0,059	0,0
Strom	8	9	10	11	12	13	
Massenstrom / kg h ⁻¹	4,152	3,662	4,094	0,490	3,584	0,510	
$\tilde{x}_{FA}^{(m)} / g g^{-1}$	0,067	0,076	0,097	0,0	0,110	0,0	
$\tilde{x}_{Wa}^{(m)} / g g^{-1}$	0,252	0,285	0,332	0,0	0,237	1,0	
$\tilde{x}_{Tri}^{(m)} / g g^{-1}$	0,682	0,639	0,571	1,0	0,653	0,0	

Tabelle 4.2: Stromleiste nach *Process Analyser Prototype* zur Variante 2 des Neuvfahrens (vgl. Abbildung 4.10).

Strom	1	2	3	4	5	6	7
Massenstrom / kg h ⁻¹	1,0	1,628	1,118	0,510	50,50	50,50	49,382
$\tilde{x}_{FA}^{(m)} / g g^{-1}$	0,49	0,391	0,570	0,0	0,434	0,424	0,431
$\tilde{x}_{Wa}^{(m)} / g g^{-1}$	0,51	0,609	0,430	1,0	0,566	0,566	0,569
$\tilde{x}_{Tri}^{(m)} / g g^{-1}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,010	0,0
Strom	8	9	10	11	12	13	
Massenstrom / kg h ⁻¹	1,118	3,226	2,598	0,628	2,108	0,490	
$\tilde{x}_{FA}^{(m)} / g g^{-1}$	0,132	0,094	0,060	0,234	0,074	0,0	
$\tilde{x}_{Wa}^{(m)} / g g^{-1}$	0,430	0,336	0,232	0,766	0,286	0,0	
$\tilde{x}_{Tri}^{(m)} / g g^{-1}$	0,438	0,570	0,708	0,0	0,640	1,0	

5 Experimente

5.1 Feststofflöslichkeiten

Um den Wasserballast in Produktionsprozessen zu reduzieren, wird Formaldehyd bevorzugt in hochkonzentrierten Lösungen eingesetzt. Diese Lösungen neigen aufgrund ihrer ungünstigen Kettenlängenverteilung zu Feststoffausfall in Form langkettiger Poly(oxy-methylen)glykole, was sowohl im Betrieb als auch bei experimentellen Laboruntersuchungen zu vermeiden ist. Aus industrieller Sicht, insbesondere vor dem Hintergrund eines neu zu entwickelnden Verfahrens, ist eine genaue Kenntnis der Feststofflöslichkeit des Formaldehyds in wässrigen Systemen von großem Interesse. In der Literatur sind trotz der großen Bedeutung des Formaldehyds für die chemische Industrie nur sehr wenige Arbeiten zu diesem Thema zu finden [127, 29]. Die veröffentlichten Daten sind außerdem alt und widersprüchlich und stellen damit insgesamt keine belastbare Datenbasis dar. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, unterscheiden sich die Ergebnisse aus der Literatur eklatant. Sowohl Walker [127] als auch Credali et al. [29] geben einen linearen Verlauf der Löslichkeitsgrenze an, wobei aber die angegebenen Temperaturen an der Löslichkeitsgrenze um bis zu 50 K differieren.

Neben den wässrigen Formaldehydsystemen ist auch die Löslichkeit von Trioxan in Wasser technisch von Bedeutung. Obwohl es sich dabei um kein reagierendes System handelt, sind ebenfalls nur sehr wenige, inkonsistente Angaben zur Löslichkeit öffentlich zugänglich [22, 100], die in Abbildung 5.2 dargestellt sind. Die Abbildungen 5.1 und 5.2 enthalten neben den Literaturangaben bereits die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Ergebnisse zur Feststofflöslichkeit. Siehe hierzu Abschnitt 5.1.3.1 und 5.1.3.2.

In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurde der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit, sowie bei Messungen mit Formaldehyd zusätzlich der Einfluß von Schwefelsäure und Methanol, auf den Feststoffausfall untersucht.

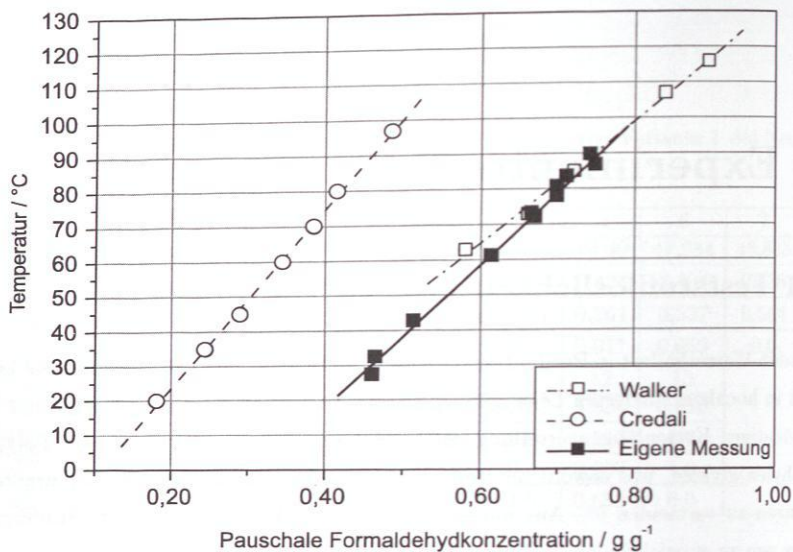


Abbildung 5.1: Vergleich der Literaturangaben nach Walker [127] und Credali et al. [29] zur Löslichkeit von Formaldehyd in Wasser und Vergleich mit Ergebnissen eigener Experimente.

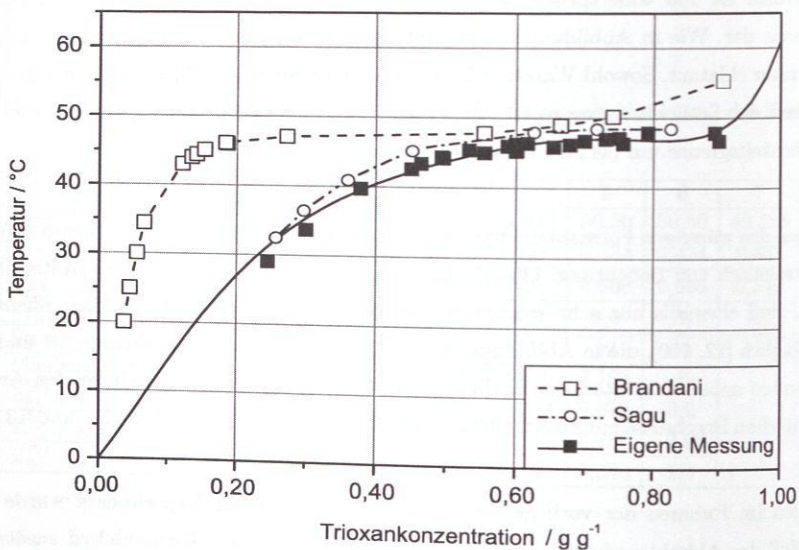


Abbildung 5.2: Vergleich der Literaturangaben nach Brandani et al. [22] und Sagu et al. [100] zur Löslichkeit von Trioxan in Wasser und Vergleich mit Ergebnissen eigener Experimente.

5.1.1 Versuchsaufbau

Die Versuchsdurchführung erfolgte in einem einfach gestalteten Aufbau, der in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Ein die zu untersuchende Lösung enthaltendes Headspace-GC Vial taucht in ein mit Triethylenglykol als Wärmeträgermedium gefülltes Glasgefäß ein. Das Vial ist druckstabil bis ca. 15 bar, enthält einen magnetischen Rührer und wird mit einem PTFE-Aluminium Septum verschlossen. Die Temperatureinstellung erfolgt über einen thermostatisierbaren und temperaturgeregelten Magnetrührer (IKA Werke, Modell "ETS D4 fuzzy"). Die Temperatur im Vial wird über ein durch das Septum geführtes PT₁₀₀ Widerstandsthermometer gemessen.

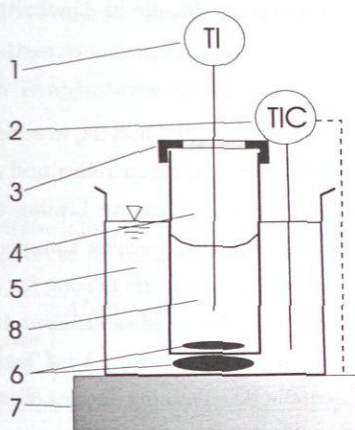


Abbildung 5.3: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenzen von Formaldehyd in Wasser sowie Trioxan in Wasser. 1: PT₁₀₀ Widerstandsthermometer; 2: Thermostat zur Regelung der Heizbadtemperatur; 3: Septum; 4: Probenvial; 5: Heizbad; 6: Rührfisch; 7: Heizplatte; 8: Untersuchte Lösung.

5.1.2 Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der Feststofflöslichkeiten sind insbesondere Messungen im technisch besonders interessanten Bereich hochkonzentrierter Formaldehydlösungen (pauschaler Formaldehydanteil > 50 Gew.-%) wichtig. Die sehr aufwändige Herstellung der für die Versuche erforderlichen Mischungen erfolgt in einem Dünnschichtverdampfer nach dem von Schilling et al. [104] beschriebenen Prinzip und ist in Anhang A.3 de-

tailliert beschrieben. Die so hergestellten Mischungen enthalten weniger als 0,2 % Methanol¹. Für die Durchführung der Löslichkeitsversuche muß gewährleistet sein, daß die aufkonzentrierte Formaldehydlösung im chemischen Gleichgewicht vorliegt. Um den Ausfall von Feststoff während der Gleichgewichtseinstellung zu vermeiden, erfolgte eine Konditionierung der Lösungen bei hohen Temperaturen (ca. 100–120 °C) in einem Trockenschrank. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine schnelle Einstellung des chemischen Gleichgewichts. Gleichzeitig verbessert sich die physikalische Löslichkeit des Formaldehyds so weit, daß auch langkettige Oligomere in Lösung gehalten werden und die gesamte Lösung ohne Eintrübung flüssig bleibt [45]. Während der Lagerung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen bei erhöhten Temperaturen wurden einige Beobachtungen zum Langzeitverhalten gemacht, die in Abschnitt C.1 im Anhang diskutiert werden.

Die Konditionierungsdauer betrug zwischen 4 und 24, in seltenen Fällen 48 Stunden, um zum einen die Gleichgewichtseinstellung sicherzustellen und zum anderen unerwünschte Langzeiteffekte zu minimieren. Die konditionierte Lösung darf bei den experimentellen Arbeiten nicht in Kontakt mit kühlen Bauteilen kommen, da sonst ein irreversibler Ausfall von festem Formaldehyd auftritt, was die Lösung für die Experimente unbrauchbar macht. Es ist jederzeit sicherzustellen, daß sämtliche mit der Lösung in Berührung kommende Teile (Spritzen, Kanülen, Rührfische etc.) auf Temperaturen von über 100 °C geheizt sind, was die experimentelle Handhabung dieser Lösungen sehr aufwändig macht.

Zur Durchführung eines Versuches ist ein Teil der Lösung in das druckdichte Probenvial zu überführen. Dies geschah mit einer erwärmten Spritze, mit der die Probenlösung aus der Vorlage entnommen und volumetrisch in das im Thermostaten auf Versuchstemperatur gebrachte Vial dosiert wurde (10 ml +/- 0,1 ml). War die Zugabe von Methanol oder Schwefelsäure in die Probe erforderlich, so erfolgte dies ebenfalls mit einer Spritze durch das Septum hindurch. Die zudosierten Substanzen müssen dabei ebenfalls vortemperiert sein, was insbesondere bei der Verwendung konzentrierter Schwefelsäure ein sehr vorsichtiges Arbeiten erfordert. Zuletzt wurde das Thermometer durch das Septum geführt um die Temperatur innerhalb der Probelösung bestimmen zu können.

¹ Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird für alle Versuche in wässrigen Formaldehydsystemen ohne zusätzliche Methanolzugabe von einem Methanolanteil von 0,002 g g⁻¹ nach zweimaligem Durchlaufen des Dünnschichtverdampfers ausgegangen.

Zu Versuchsbeginn war das Heizbad, je nach Konzentration der untersuchten Lösung, auf Temperaturen zwischen 90°C und 120°C eingestellt. Die gewählte Starttemperatur sollte mindestens 10 K oberhalb der Temperatur der Löslichkeitsgrenze liegen, um Feststoffausfall zu Versuchsbeginn sicher auszuschließen. Anhaltswerte für die Temperaturen der Löslichkeitsgrenze wurden in Stichversuchen ermittelt. Bei Versuchsstart muß die Formaldehydlösung im Probenglas wasserklar und flüssig vorliegen, es darf sich keine Trübung eingestellt haben. Die Temperatur wurde anschließend mit drei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (siehe Tabelle 5.1) abgesenkt, bis schließlich der Feststoffausfall durch Eintrübung der Lösung sichtbar wurde. Die Kontrolle der Lösung erfolgte visuell. Es zeigte sich, daß die visuelle Kontrolle des Feststoffausfalls zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führt. Neben der Abkühlrate wurden der pauschale Formaldehydgehalt, sowie die Schwefelsäure- und Methanolkonzentration variiert. Die genauen Versuchsbedingungen, sowie die zugehörigen Temperaturen an der Löslichkeitsgrenze sind in Anhang C.2 zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: Bei den Untersuchungen zum Feststoffausfall im System Formaldehyd / Wasser eingestellte Abkühlgeschwindigkeiten.

	Abkühlgeschwindigkeit / K min ⁻¹
langsam	0,067
mittel	2,50
schnell	7,0

Das experimentelle Vorgehen bei der Untersuchung der Trioxanlöslichkeit ist prinzipiell identisch mit dem oben beschriebenen Verfahren. Allerdings kann hier neben der visuellen Kontrolle des Feststoffausfalls noch eine alternative Methode angewendet werden, da sich, im Gegensatz zum System Formaldehyd / Wasser, eine klare Trennung der festen und flüssigen Phase einstellt und Trioxan gaschromatographisch leicht zu messen ist. Es wurde ein übersättigtes und damit zweiphasiges, Gemisch aus Trioxan und Wasser hergestellt und über einen Zeitraum von mehreren Stunden gerührt, um die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Phasen sicherzustellen. Anschließend wurde aus dem flüssigen Überstand eine Probe gezogen und im GC der Trioxangehalt bestimmt. Bei den Versuchen wurden, anders als im System Formaldehyd / Wasser, lediglich der Trioxananteil und die Abkühlgeschwindigkeiten variiert. Eine tabellarische Zusammenfassung von Versuchsbedingungen und -ergebnissen findet sich ebenfalls in Anhang C.2.

Der Gesamtfehler der Messungen wird im wesentlichen durch Fehler bei der optischen Ermittlung des Feststoffausfalls sowie der Handhabung der hochkonzentrierten Formaldehydlösungen bestimmt. Die Reproduzierbarkeit des Feststoffausfalls liegt typischerweise in einem Bereich von 3 K. Die Analyse des Formaldehyds erfolgte naßchemisch durch Titration (vgl. Anhang A.2.1). Der relative Fehler liegt hier bei 2 %. Die gaschromatographische Analyse des Trioxans ist in Anhang A.2.3 beschrieben. Hier kann von einem relativen Fehler von 4 % ausgegangen werden. Der Fehler bei der Einwaage des Trioxans ist dagegen zu vernachlässigen.

5.1.3 Ergebnisse

5.1.3.1 Formaldehydlöslichkeit in wässrigen Systemen

Zunächst wurde der Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit auf die Formaldehydlöslichkeit ohne weitere Zugabe von Methanol und Schwefelsäure untersucht. Die Ergebnisse sind für die Abkühlgeschwindigkeiten $0,067 \text{ K min}^{-1}$ sowie $7,0 \text{ K min}^{-1}$ in Abbildung 5.4 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf die Darstellung der Ergebnisse für die Abkühlgeschwindigkeit von $2,5 \text{ K min}^{-1}$ verzichtet, die Werte sind aber zusammen mit den anderen Ergebnissen in Anhang C.2 dokumentiert.

Die Variation der Abkühlgeschwindigkeit zeigt, daß durch schnelles Abkühlen in den übersättigten, metastabilen Bereich der Lösung vorgedrungen wird. Bei einer Kühlgeschwindigkeit von $7,0 \text{ K min}^{-1}$ liegt die Löslichkeitsgrenze im Mittel 9 K unterhalb der bei einer Kühlgeschwindigkeit von $0,067 \text{ K min}^{-1}$. Letztere kann als thermodynamische Löslichkeitsgrenze angesehen werden, da Kontrollversuche bei noch geringerer Kühlgeschwindigkeit zu keiner weiteren Verschiebung der Löslichkeitsgrenze geführt haben. Sie wurde bereits in Abbildung 5.1 gezeigt.

Zur Prüfung des Einflusses von Methanol und Schwefelsäure wurden Versuche mit $0,015$ bzw. $0,10 \text{ g g}^{-1}$ Schwefelsäure, sowie $0,018 \text{ g g}^{-1}$ Methanol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Abkühlgeschwindigkeit bei allen Versuchen betrug $0,067 \text{ K min}^{-1}$, so daß die Unterkühlung keine Rolle spielt. Sämtliche Löslichkeitsgrenzen lassen sich gut linear approximieren. Die Experimente zeigen deutlich die stabilisierende Wirkung des Methanols. So verschiebt die Zugabe von $0,018 \text{ g g}^{-1}$ Methanol die Grenze des Feststoffausfalls um ca. 6 K zu niedrigeren Temperaturen. Der

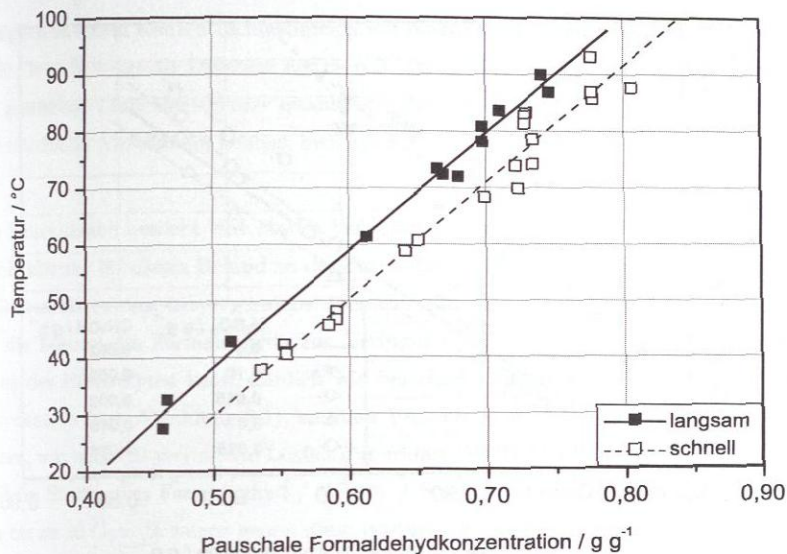


Abbildung 5.4: Feststoffausfall im System Formaldehyd / Wasser bei langsamer und schneller Abkühlung (Abkühlgeschwindigkeit $0,067 \text{ K min}^{-1}$ und $7,0 \text{ K min}^{-1}$).

gegenteilige Effekt tritt bei Zugabe von Schwefelsäure auf. Bei Zugabe von $0,015 \text{ g g}^{-1}$ Schwefelsäure verschiebt sich die Löslichkeitsgrenze um ca. 12 K zu höheren Temperaturen, die Zugabe von $0,10 \text{ g g}^{-1}$ bewirkt eine Verschiebung der Löslichkeit um ca. 30 - 40 K. Die gleichzeitige Zugabe von $0,015 \text{ g g}^{-1}$ Schwefelsäure und $0,018 \text{ g g}^{-1}$ Methanol bewirkt eine gegenseitige Kompensation der Effekte, die resultierende Löslichkeit liegt in etwa bei der ohne zusätzliche Reagenzien.

5.1.3.2 Trioxanlöslichkeit in Wasser

Die Löslichkeitsversuche im System Trioxan / Wasser wurden ohne zusätzliche Zugabe weiterer Substanzen durchgeführt, einzig die Trioxankonzentration und die Abkühlgeschwindigkeiten gemäß Tabelle 5.1 wurden variiert. Die Ergebnisse der Messungen wurden bereits in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Löslichkeitsgrenze zeigt hier, im Gegensatz zu den wässrigen Formaldehydsystemen, keinen linearen Verlauf. Die Variation der Kühlgeschwindigkeit hat keinen meßbaren Effekt auf die Lage der Löslichkeitsgrenze, so daß in der in Abbildung 5.2 dargestellten Löslichkeitsgrenze Messungen mit allen

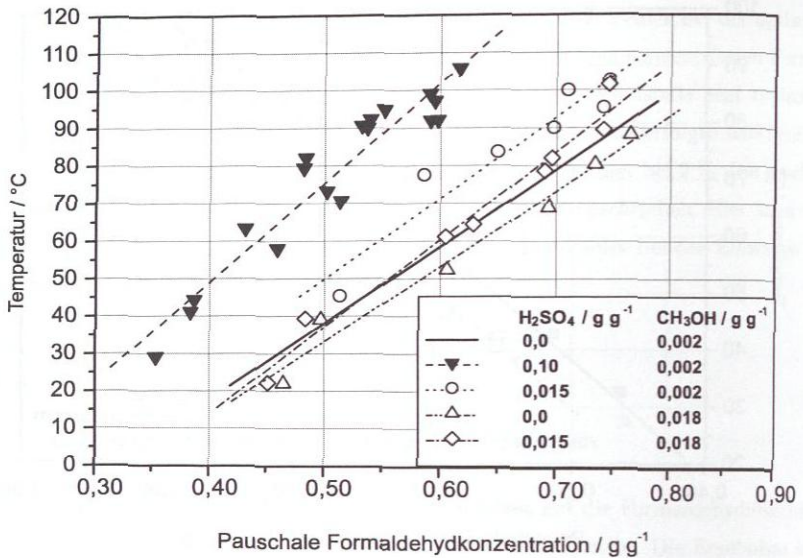


Abbildung 5.5: Einfluß der Zugabe von Methanol und Schwefelsäure auf die Feststofflöslichkeit von Formaldehyd im System Formaldehyd / Wasser (Abkühlgeschwindigkeit von $0,067 \text{ K min}^{-1}$).

durchgeführten Abkühlgeschwindigkeiten eingehen. Ferner zeigen beide Methoden zur Bestimmung der Löslichkeitsgrenze, visuelle Kontrolle und gaschromatographische Analyse der übersättigten Lösung, eine hervorragende Übereinstimmung. Die Ergebnisse beider Methoden sind in Abbildung 5.2 zusammen eingetragen, in Tabelle C.4 im Anhang aber getrennt ausgewiesen.

5.1.4 Diskussion

Ein Vergleich der ermittelten Löslichkeitsgrenzen mit der Literatur zeigt in beiden untersuchten Stoffsystemen eine gute Übereinstimmung des qualitativen Verlaufs der Kurven (vgl. Abbildung 5.1 und Abbildung 5.2). Die Löslichkeitsgrenze von Formaldehyd läßt sich linear approximieren, während die Trioxanlöslichkeit in Wasser einen S-förmigen Verlauf aufweist. Quantitativ stimmen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser gut mit den Ergebnissen von Walker [127] überein. Der Unterschied in den Löslichkeitsgrenzen beträgt hier meist weniger als 2 K.

Lediglich in einem Konzentrationsbereich mit einem pauschalen Formaldehydanteil von < 60 Gew.-% steigt die Differenz auf ca 6 K. Im Stoffsystem Trioxan / Wasser stimmt die gemessene Löslichkeitsgrenze quantitativ gut mit der von Sagu et al. [100] überein. Die maximale Abweichung beträgt hier 2,5 K.

Die Säurezugabe bewirkt eine starke Verminderung der Löslichkeit von Formaldehyd. Die Erklärung für diesen Befund ist der durch die Bildung von Hydrathüllen um die dissoziierten Säureionen hervorgerufene Aussalzeffekt. Das Wasser steht dann nicht mehr für die Lösung des Formaldehyds zur Verfügung. Diese Bindung des Wassers an die Ionen des Elektrolyten kann, ähnlich wie bei einer Erhöhung des pauschalen Formaldehydanteils (vgl. Abbildung 3.1), zu einer Verschiebung zu längerkettigen Oligomeren führen, was auch die verringerte Löslichkeit erklärt. NMR-Messungen von Ryabova et al. [98]² im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Schwefelsäure mit Säurekonzentrationen von bis zu 20 Gew.-% zeigen genau diese postulierte Zunahme längerkettiger Oligomere mit steigendem Säuregehalt und stützen damit die Theorie. Die NMR-Messungen (z. B. [50, 89]) zur Entwicklung der verwendeten Stoffdatenmodelle wurden in moderat sauren Lösungen ($\text{pH}_{\text{min}} \approx 2$) durchgeführt und zeigten keine Auswirkung des pH-Wertes auf die Gleichgewichtskonstanten der auftretenden Oligomere.

Im Gegensatz zu den anderen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente, wurde bei den Feststofflöslichkeiten keine detaillierte Modellierung durchgeführt. An die in diesem Abschnitt gezeigten Löslichkeitsgrenzen werden einfache Polynomfunktionen angepasst. Die parametrisierten Funktionen sind in Anhang C.2.3 dargestellt.

² Die Messungen wurden als ¹³C-NMR-Spektroskopie bei $t = 30^\circ\text{C}$ durchgeführt und erlauben eine Differenzierung in MG_1 , MG_2 und längerkettige Oligomere.

5.2 Destillation

Zur experimentellen Überprüfung der Machbarkeit der in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Trennschnitte wurden im Destillationstechnikum der BASF AG, Ludwigshafen, zahlreiche Destillationsversuche durchgeführt. Die Versuche wurden auch deshalb erforderlich, da in der Literatur keine Daten zur destillativen Trennung von Mischungen aus Formaldehyd, Wasser und Trioxan veröffentlicht sind.

Die Versuche lassen sich einteilen in solche, die bei unendlichem und solche, die bei endlichem Rücklaufverhältnis gefahren wurden. Durch Versuche bei unendlichem Rücklauf erfolgte die Validierung der rechnerisch vorhergesagten Lage des ternären Azeotrops bei verschiedenen Drücken. Versuche, die mit endlichem Rücklauf durchgeführt wurden, dienten der experimentellen Überprüfung der verschiedenen angestrebten Trennschnitte (vgl. Abschnitt 4.2.1).

Die Destillationsexperimente zeigen in ihrer Gesamtheit die grundsätzliche Machbarkeit des Mehrdruckverfahrens. Auf einen Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen und der rigorosen Simulation wird in Abschnitt 6.1 eingegangen.

5.2.1 Versuchsaufbau

Für die Destillationsversuche wurden zwei unterschiedliche Destillationskolonnen verwendet: eine Vakuum-Glaskolonne (50 mm Innendurchmesser, auf 3,5 m mit Montz A3-500 gepackt) für den Druckbereich von 0,1–1 bar sowie eine Druckkolonne aus Edelstahl (30 mm Innendurchmesser, 60 Glockenböden) für den Druckbereich von 1–10 bar.

Bei der Packungskolonne kann von einem NTSM-Wert von 6 ausgegangen werden [82], womit sich die Zahl von 21 theoretischen Böden ergibt. Der Zulauf erfolgt bei der Packungskolonne auf dem dritten Kolonnenschuß, was zu 12 theoretischen Stufen im Verstärkungs- und 9 im Abtriebsteil führt. Der Bodenwirkungsgrad der Druckkolonne wird aufgrund von Erfahrungen mit anderen Stoffsystemen mit 0,5 angenommen, so daß aus den 60 praktischen Böden 30 theoretische Stufen resultieren. Der Feedzulauf erfolgt bei dieser Kolonne auf Stufe 21.

Fließbilder beider Anlagen finden sich in den Abbildungen C.2 und C.3 in Anhang C.3. Die wesentlichen Kenngrößen sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 zusammengefasst.

In beiden Versuchsanlagen sind die Kolonnen sowie alle peripheren Bauteile zur Vermeidung von Feststoffausfall elektrisch begleitbeheizt. Daneben verfügen die Anlagen über Temperaturmeß- und Probennahmestellen entlang der Kolonne zur Aufnahme von Temperatur- und Konzentrationsprofilen.

Tabelle 5.2: Kenngrößen der Vakuumkolonne.

Typ:	Vakuum-Packungskolonne, Glas
Betriebsdruck:	0,1–1 bar
Innendurchmesser:	50 mm
Schüsse:	7 (0,5 m je Schuss)
davon Abtriebsteil:	3
Packung:	Montz A3-500
Spez. Oberfläche:	500 m ² m ⁻³
Verdampfer:	Naturumlauf mit 4 Heizkerzen
Kondensator:	Total- und Nachkondensator
Temperaturmessung:	Kopf, Sumpf sowie zwischen allen Schüssen
Probennahme:	Kopf und Sumpf sowie unterhalb der Schüsse 2, 5, 7

Tabelle 5.3: Kenngrößen der Druckkolonne.

Typ:	druckfeste Bodenkolonne, Edelstahl
Betriebsdruck:	1–10 bar
Innendurchmesser:	30 mm
Schüsse:	5 (12 Glockenböden je Schuss)
davon Abtriebsteil:	3,5
Verdampfer:	stehender Fallfilmverdampfer
Kondensator:	Total- und Nachkondensator
Temperaturmessung:	Kopf, Sumpf, Verdampfer und Rücklaufteiler sowie auf den Böden 2, 10, 14, 22, 26, 34, 46, 50
Probennahme:	Kopf- und Sumpf sowie unterhalb der Schüsse 2, 5, 7

Das Regelungskonzept der Vakuumkolonne sieht vor, daß Zulauf- und Destillatstrom mittels Waagenregelung konstant gehalten werden und die Heizleistung des Verdampfers konstant eingestellt wird. Der Sumpfaustrag sowie der Rücklaufstrom werden über Stand geregelt. Bei der Druckkolonne wird ebenfalls der Zulaufstrom über eine Waagenregelung konstant gehalten. Das Rücklaufverhältnis läßt sich über eine Pendelung direkt vorgeben. Die Verdampferleistung ist fest vorgegeben und der Sumpfaustrag über Stand geregelt. Beide Anlagen sind vollautomatisiert und werden von einem Rechner über ein Prozeßleitsystem gesteuert.

5.2.2 Versuchsdurchführung

Einen Überblick über den Umfang der durchgeführten Versuche gibt Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Überblick über die durchgeführten Destillationsversuche.

p / bar	Unendlicher Rücklauf	Endlicher Rücklauf
0,8	-	D12, D13, D14, D15
1,0	D1, D2, D3	D16, D17
4,0	D4, D5, D6, D7, D8, D9	D18, D19
5,0	-	D11
6,0	D10	-

Wie in Abschnitt 4.2.1 erläutert wurde, unterliegen die im Verfahren realisierbaren Drücke neben konstruktiven auch physikalisch-chemischen Beschränkungen, so daß die Versuche in einem Druckbereich zwischen 0,8 und 6 bar durchgeführt wurden. Die Herstellung der Feedlösungen ist in allgemeiner Form in Anhang A.3 beschrieben, wobei hier die Formaldehydlösung nur einmal durch den Dünnschichtverdampfer gefahren wurde. Die Feedlösung wird in beheizten Kesseln gelagert, um Feststoffausfall zu vermeiden.

Versuche bei **unendlichem Rücklauf** wurden ausschließlich in der Druckkolonne bei Drücken von 1, 4 und 6 bar durchgeführt. Experimente bei Drücken unterhalb 1 bar wurden nicht realisiert, da im Unterdruckbereich bereits vertrauenswürdige Messungen von Brunner [23] zur Lage des Ternärazeotrops existieren.

Zur Versuchsdurchführung wurde der Kolonnensumpf mit Feed der gewünschten Zusammensetzung befüllt und daraus bei unendlichem Rücklauf solange verdampft, bis

sich ein stationärer Betriebszustand, gekennzeichnet durch ein stationäres Temperaturprofil, einstellte. Dies geschah in der Regel innerhalb von ein bis zwei Stunden nach Versuchsbeginn. Die Probenahme erfolgte ungefähr zwei Stunden nach Erreichen dieses stationären Betriebszustandes.

Die Versuche bei **endlichem Rücklauf** wurden bei Drücken von 0,8 und 1 bar in der Vakuumkolonne und bei 4 und 5 bar in der Druckkolonne durchgeführt. Dazu wurde ein konstanter Feedstrom eingestellt und der Kopf- und Sumpfaustrag in Betrieb genommen. Es stellte sich nach rund einer Stunde ein stationärer Betriebszustand ein, der durch ein zeitlich konstantes Temperaturprofil sowie konstante Zu- und Abströme gekennzeichnet war. Die Probenahme erfolgte auch hier ca. zwei Stunden nach Erreichen dieses Zustandes.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Versuchsdurchführung wurde bei den meisten Versuchen die Probenahme zweimal, in wenigen Fällen dreimal durchgeführt. Zwischen den einzelnen Probenahmen wurde jeweils die erneute Einstellung eines stationären Betriebszustands abgewartet. Aufgrund der Gefahr des Feststoffausfalls aus Lösungen mit hoher Formaldehyd- bzw. Trioxankonzentration, ist die Probenahme sehr aufwändig. Dies gilt insbesondere bei der Probenahme aus der Vakuumkolonne, die in ein vorher evakuiertes Probengefäß erfolgte. Zur Vermeidung des Feststoffausfalls während der Probenentnahme, sowie später bei der Lagerung der Proben bei Raumtemperatur, waren die Probenahmestutzen und -gefäße vorgewärmt und das Lösemittel Dioxan (Wassergehalt $< 0,001 \text{ g g}^{-1}$) wurde in den Probenahmegefäßen zur sofortigen Verdünnung der Probe vorgelegt. Dioxan verhält sich im hier vorliegenden Stoffsystem inert und stellt darüber hinaus ein gutes Lösemittel für Formaldehyd dar. Das Verhältnis Probe zu Lösemittel beträgt dabei ca. 1:2. Um bei den gezogenen Proben die Bildung von Nebenprodukten auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die Analyse in der Regel am Tag der Probenahme durchgeführt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben wurde der pauschale Formaldehydgehalt mit der Natriumsulfitmethode bestimmt (vgl. Anhang A.2.1), die Wassergehaltsbestimmung erfolgte über die Karl-Fischer-Titration (vgl. Anhang A.2.2). Trioxan wurde gaschromatographisch ermittelt. Der relative Fehler bei der Bestimmung des Trioxan-

teils liegt bei 1 %³, bei der Wassergehalts- sowie Formaldehydbestimmung bei 2 %. Zur Bewertung der Güte der Analysenergebnisse wird die Schließbedingung herangezogen. Es zeigte sich, daß die Summe der drei durch unterschiedliche Methoden ermittelten Massenanteile zwischen 0,97 und 1,05 liegt, was für die Güte der Analysen spricht. Aus Gründen der Vergleichbarkeit werden sämtliche Massenanteile nach Gleichung 5.1 normiert, wodurch erst eine sinnvolle Darstellung der Massenanteile im Dreiecksdiagramm möglich wird.

$$x_i = \frac{x_i^{\text{Exp}}}{\sum_{i=1}^N x_i^{\text{Exp}}} \quad (5.1)$$

5.2.3 Ergebnisse

5.2.3.1 Versuche bei unendlichem Rücklauf

Die Versuche bei unendlichem Rücklauf dienen der Überprüfung der Lage des ternären Leichtsiederazeotropes bei unterschiedlichen Drücken. Um im Destillationsexperiment das globale ternäre Leichtsiederazeotrop als "Pinchpoint" im Kolonnenkopf näherungsweise zu erreichen, muß die theoretische Forderung nach unendlich vielen theoretischen Trennstufen in der Praxis durch die Verwendung einer ausreichend hohen Kolonne wenigstens angenähert werden. Wie aus Tabelle 5.5 am Beispiel eines Versuches bei unendlichem Rücklauf zu sehen ist, wurde dies in den Versuchen der vorliegenden Arbeit erreicht; die wesentliche Änderung in der Zusammensetzung des Gemisches findet bereits im ersten Kolonnenschuß statt, auf den darüber liegenden Stufen bleibt sie nahezu unverändert (vgl. insbesondere die Trioxan- und Wasserkonzentrationen). Die Bauhöhe ist also ausreichend und damit eine Vergleichbarkeit der experimentellen mit den berechneten Azeotropzusammensetzungen sichergestellt.

Zur möglichst genauen Lokalisierung des Ternärazeotrops wurden Versuche mit Einwaa-gezusammensetzungen durchgeführt, die in allen drei relevanten Destillationsgebieten liegen. In Tabelle 5.6 sind die Ergebnisse der Destillatzusammensetzung der Versuche bei 1 bar dargestellt, und mit der nach dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell (Modell I) berechneten Zusammensetzung verglichen. Die Mittelwerte aus den durchgeführten Messungen stimmen dabei sehr gut mit den berechneten Werten überein, was

³ Die GC-Analytik erfolgte durch die BASF AG, Ludwigshafen mit einer Methode die der in Anhang A.2.3 entspricht. Der verwendete Gaschromatograph verfügte über einen Autosampler, was den relativen Fehler sehr klein werden ließ.

Tabelle 5.5: Konzentrationsprofil des Versuchs D2 ($p = 1,0$ bar. Unendlicher Rücklauf. Einwaagezusammensetzung: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,1182 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{Wa}}^{(m)} = 0,3705 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{Tri}}^{(m)} = 0,5113 \text{ g g}^{-1}$).

Probennahmestelle	Trioxan	Formaldehyd	Wasser
	$\tilde{x}_i^{(m)} / \text{g g}^{-1}$		
Destillat	0,6929	0,0449	0,2622
Schuss 5	0,7160	0,0371	0,2469
Schuss 4	0,7117	0,0358	0,2525
Schuss 3	0,6927	0,0358	0,2715
Schuss 2	0,7021	0,0306	0,2673
Schuss 1	0,6983	0,0261	0,2756
Sumpf	0,3197	0,0576	0,6227

zum einen für die Güte der Experimente, zum anderen für die gute Vorhersagekraft des verwendeten Modells spricht. Die größte relative Abweichung mit rund 6 % ergibt sich beim pauschalen Formaldehydanteil. Absolut beträgt sie $0,0025 \text{ g g}^{-1}$.

Tabelle 5.6: Destillatzusammensetzungen verschiedener Versuche bei $p = 1,0$ bar und unendlichem Rücklauf und Vergleich mit berechnetem Azeotrop nach Modell I.

Versuch	Trioxan	Formaldehyd	Wasser
	$\tilde{x}_i^{(m)} / \text{g g}^{-1}$		
D1	0,7125	0,0333	0,2542
D2	0,6838	0,0491	0,2672
D3	0,6880	0,0466	0,2654
Mittelwert	0,6947	0,0430	0,2623
<i>Modell I</i>	0,6931	0,0455	0,2614

Die bei 4 bar durchgeführten Versuche sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst. Dieser Druck stellt für das verwendete Rechenmodell bereits eine weite Extrapolation dar, da die Anpassung im wesentlichen an Experimente im Druckbereich bis 1 bar erfolgte (vgl. Abschnitt 3.3). Trotz dieser Tatsache ist die maximale relative Abweichung zwischen der berechneten und der aus drei Messungen gemittelten Azeotropzusammensetzung mit ca. 6,5 % (bei Wasser) zwar größer als bei den Versuchen bei 1 bar, aber dennoch zufriedenstellend gering. Der ebenfalls bei 4 bar durchgeführte Versuch D9

Tabelle 5.7: Destillatzusammensetzungen verschiedener Versuche bei $p = 4,0$ bar und Vergleich mit berechnetem Azeotrop nach *Modell I*.

Versuch	Trioxan	Formaldehyd	Wasser
	$\bar{x}_i^{(m)} / \text{g g}^{-1}$		
D6	0,6001	0,1428	0,2571
D7	0,5997	0,1632	0,2371
D8	0,6089	0,1459	0,2452
Mittelwert	0,6029	0,1506	0,2465
<i>Modell I</i>	0,5856	0,1607	0,2537

(siehe Tabelle C.10 in Anhang C.3) stellt aufgrund großer Abweichungen in der Zusammensetzung einen Ausreißer dar und wird nicht zur Berechnung des Mittelwertes herangezogen. Die Ergebnisse der Versuche bei 4 bar lassen vermuten, daß das ternäre Azeotrop, und damit die Destillationsgrenze, die zwischen dem Ternärazeotrop und dem Binärazeotrop im System Wasser / Trioxan verläuft, leicht zu höheren Trioxankonzentrationen hin verschoben liegt, als rechnerisch vorhergesagt. Der absolute Unterschied von rund 1,5 Gew.-% in der Trioxanzusammensetzung ist zwar gering, aber aufgrund der großen Bedeutung der Lage des ternären Azeotrops auf die Durchführbarkeit des Verfahrens nicht zu vernachlässigen. Dieser Befund wird darüber hinaus durch das Ergebnis des Versuchs bei 6 bar gestützt. Aufgrund der aufwändigen experimentellen Durchführung konnte bei diesem Druck allerdings nur ein einzelnes Experiment erfolgreich gefahren werden (Versuch D10, siehe Tabelle C.10 in Anhang C.3). Hier zeigt sich die bereits bei 4 bar erkennbare Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem Ternärazeotrop bei gleicher Tendenz noch deutlicher. Die Zusammensetzungen von Kopf- und Sumpfprodukt liegen in unterschiedlichen, rechnerisch ermittelten Destillationsgebieten. Während das rechnerische Azeotrop einen Trioxananteil von $\bar{x}_{\text{Tri}}^{(m)} = 0,48 \text{ g g}^{-1}$ aufweist, liegt der Trioxananteil des gemessenen Kopfprodukts bei rund $\bar{x}_{\text{Tri}}^{(m)} = 0,55 \text{ g g}^{-1}$. Da Kopf- und Sumpfzusammensetzung bei unendlichem Rücklauf auf einer Destillationslinie – und damit in einem Destillationsgebiet – liegen müssen, ist davon auszugehen, daß das Ternärazeotrop sowie die Destillationsgrenze in der Realität zu deutlich höheren Trioxankonzentrationen hin verschoben sein muß. Bei der Anwendung von *Modell I* ist in diesem Druckbereich also mit großen Ungenauigkeiten in den Vorhersagen zu rechnen.

Eine vollständige Dokumentation aller Versuche die bei unendlichem Rücklauf durchgeführt wurden ist in Anhang C.3 zu finden.

5.2.3.2 Versuche bei endlichem Rücklauf

Die bei endlichem Rücklauf durchgeführten Destillationsversuche sollten die Realisierbarkeit der erforderlichen Trennschnitte in den unterschiedlichen Destillationsbereichen beweisen und damit die prinzipielle Machbarkeit des Verfahrens zeigen. Hierzu wurden sowohl in der Vakuum- (bei 0,8 und 1 bar) als auch in der Druckkolonne (bei 4 und 5 bar) Destillationsversuche durchgeführt.

Die Feedströme \dot{m}_F betragen zwischen $0,10 \text{ kg h}^{-1}$ und $2,50 \text{ kg h}^{-1}$, die Rücklaufverhältnisse wurden sehr hoch gewählt ($R = 2,0\text{--}11,0$), um die Kolonne auch bei geringen Destillatabzugsmengen fluiddynamisch ausreichend zu belasten. Eine vollständige Dokumentation der Versuchsbedingungen sowie der ermittelten Kolonnenprofile ist im BASF-Abschlußbericht zu finden [46] zu finden. Die in diesem Abschnitt diskutierten Experimente sind in Anhang C.3 dokumentiert. Die Analyse der Gesamtmassenbilanz in beiden verwendeten Kolonnen ergibt Verluste von ca. 3 % des Zulaufstromes. Die Bilanzierung der einzelnen Komponenten ergibt Fehler in etwa der gleichen Größenordnung. Die Bilanzfehler sowie Analyseungenauigkeiten sind dafür verantwortlich, daß die Zusammensetzung von Feed-, Sumpf- und Destillatstrom in den hier gezeigten Dreiecksdiagrammen in der Regel nicht auf einer Geraden liegen.

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse des Versuches D15, der bei einem Druck von 0,8 bar in der Vakuumkolonne durchgeführt wurde. Die Feedzusammensetzung wurde mit $\tilde{x}_{\text{TH}}^{(m)} = 0,0584 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{WA}}^{(m)} = 0,2889 \text{ g g}^{-1}$ und $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,6527 \text{ g g}^{-1}$ in etwa entsprechend der im späteren Trioxanverfahren zu erwartenden Zusammensetzung gewählt. Neben der Analyse von Feed sowie Kopf- und Sumpfprodukt wurden auf den Schüssen 2, 5 und 7 Proben zur Analyse gezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Der erreichte Trennschnitt entspricht dem in dieser Kolonne angestrebten Trennergebnis, mit einer Zusammensetzung des Kopfproduktes sehr nahe am vorhergesagten ternären Azeotrop. Die Profilproben stimmen gut mit dem Verlauf der Destillationslinien in diesem Bereich überein.

Abbildung 5.7 zeigt zwei Versuche bei 1 bar (D16 und D17), die mit unterschiedlichem Split in der Vakuumkolonne durchgeführt wurden. Obwohl die Feedzusammensetzung beider Versuche nicht exakt identisch war, ist zu erkennen, wie bei verringertem Destil-

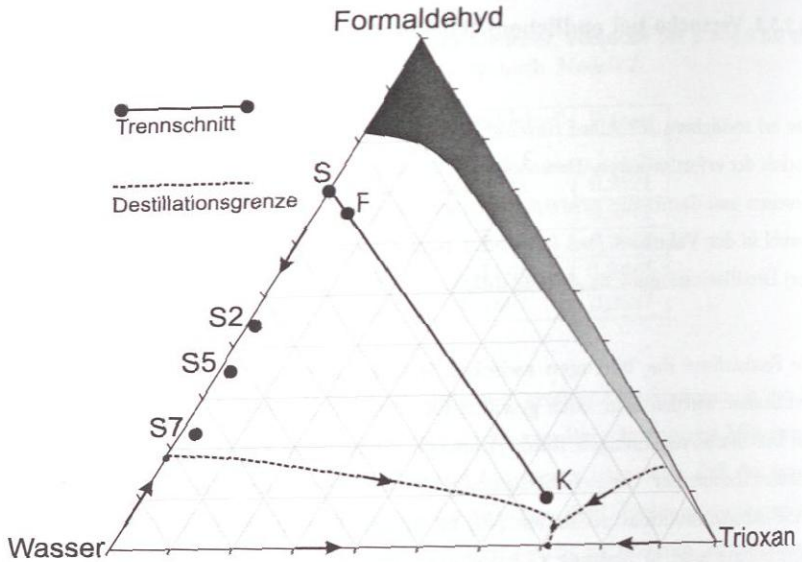


Abbildung 5.6: Trennschnitt und Kolonnenprofil des Destillationsversuchs D15 bei endlichem Rücklauf ($p = 0,8$ bar; $R = 6,5$; $\dot{m}_F = 2,50$ kg h⁻¹ und $\dot{m}_{\text{Kopf}} / \dot{m}_{\text{Sumpf}} = 0,087$). K := Destillat, S := Sumpf, F := Feed, S2, S5, S7 := Profilproben. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

latabzug und damit kleinerem Splitverhältnis, der Trennschnitt zum ternären Azeotrop hin verschoben wird. Dies macht deutlich, wie groß der Einfluss der Massenbilanz auf die Zusammensetzung der Kopf- und Sumpfströme ist. Der Übersichtlichkeit halber wird in Abbildung 5.7 auf die Darstellung der Profilproben verzichtet (siehe hierzu Tabelle C.12 in Anhang C.3). Auch die bei 1 bar experimentell ermittelten Ergebnisse bestätigen die praktische Durchführbarkeit der in der ersten Kolonne nach dem Reaktor zu lösenden Trennaufgabe.

Die im neuen Trioxanverfahren bei 4 bar betriebene Kolonne hat die Aufgabe, reines Trioxan als Sumpfprodukt zu gewinnen. Zur Überprüfung des Trennschnitts wurden mehrere Versuche durchgeführt. Hierbei ergaben sich große Schwierigkeiten aufgrund des Feststoffausfalls, was zu zahlreichen Versuchsabbrüchen führte. Dennoch konnten zwei Experimente (D18 und D19) erfolgreich abgeschlossen werden. Die Ergebnisse des Versuches D18 sind in Abbildung 5.8 dargestellt und bestätigen die rechnerische Vorhersage des Trennschnittes. Der erreichte Trioxananteil im Sumpf beträgt $\tilde{x}_{\text{Sumpf, Tri}}^{(m)} = 0,996$ g g⁻¹.

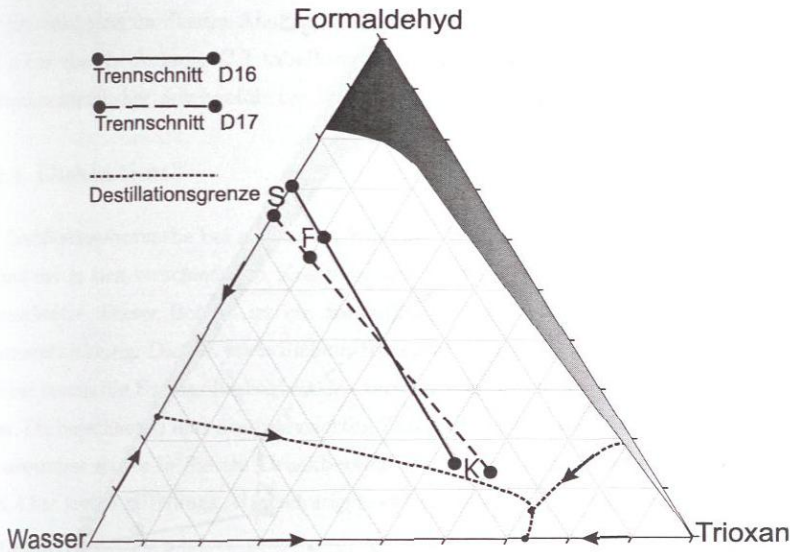


Abbildung 5.7: Trennschnitt und Kolonnenprofil der Destillationsversuche D16 ($p = 1,0$ bar; $R = 6,5$; $\dot{m}_F = 1,0$ kg h⁻¹ und $\dot{m}_{\text{Kopf}} / \dot{m}_{\text{Sumpf}} = 0,25$) und D17 ($p = 1,0$ bar; $R = 11$; $\dot{m}_F = 1,0$ kg h⁻¹ und $\dot{m}_{\text{Kopf}} / \dot{m}_{\text{Sumpf}} = 0,176$). K := Destillat, S := Sumpf, F := Feed, S2, S5, S7 := Profilproben. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

Die Tatsache, daß die ermittelte Kopfzusammensetzung etwas links der Destillationsgrenze liegt, läßt sich mit Schwierigkeiten bei der Probenahme in Verbindung mit Ungenauigkeiten der Analytik erklären.

Die Wasserabtrennung in der dritten Kolonne des Verfahrens wurde ebenfalls experimentell untersucht. Abweichend zu dem im Verfahrensdesign geplanten Druck, wurde der Versuch bei 5 bar durchgeführt. Insgesamt ist dieser Trennschnitt der unkritischste, da Formaldehyd und Trioxan in Konzentrationen anfallen, bei denen nicht mit Feststoffausfall zu rechnen ist. Die Ergebnisse des Versuches D11 sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Der Split wurde bei diesem Versuch nicht optimal eingestellt, so daß im Kolonnensumpf kein reines Wasser erreicht wurde. Trotzdem ist zu erkennen, daß der Trennschnitt prinzipiell möglich ist und die Ausschleusung reinen Wassers technisch kein Problem darstellt.

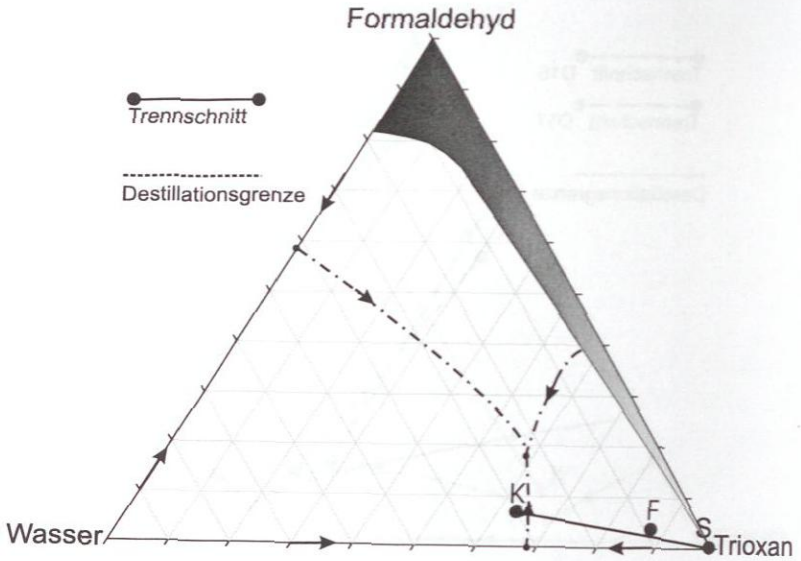


Abbildung 5.8: Trennschnitt und Kolonnenprofil des Destillationsversuchs D18 ($p = 4,0$ bar; $R = 3,0$; $\dot{m}_F = 0,1$ kg h⁻¹ und $\dot{m}_{Kopf} / \dot{m}_{Sumpf} = 0,429$).
K := Destillat, S := Sumpf, F := Feed, S2, S5, S7 := Profilproben.
Angaben in pauschalen Massenanteilen.

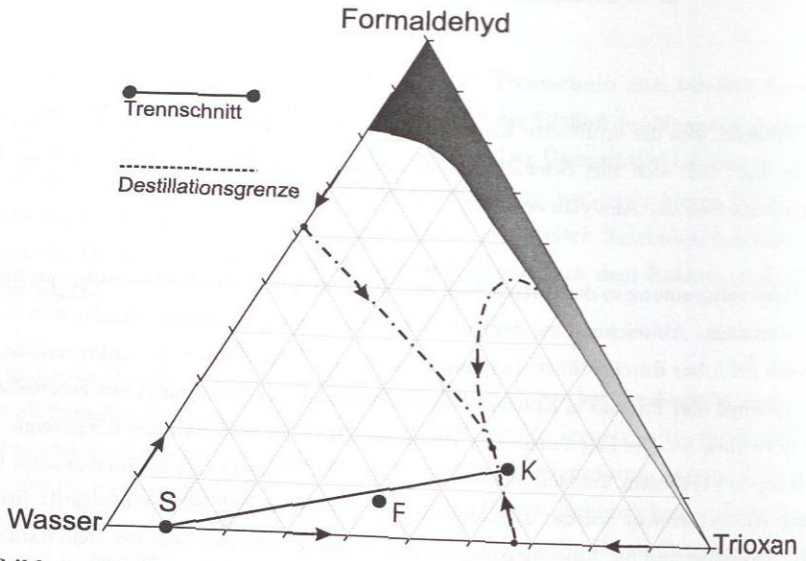


Abbildung 5.9: Trennschnitt und Kolonnenprofil des Destillationsversuchs D11 ($p = 5,0$ bar; $R = 2,0$; $\dot{m}_F = 0,25$ kg h⁻¹ und $\dot{m}_{Kopf} / \dot{m}_{Sumpf} = 1,632$).
K := Destillat, S := Sumpf, F := Feed, S2, S5, S7 := Profilproben.
Angaben in pauschalen Massenanteilen.

Die Ergebnisse der in diesem Abschnitt gezeigten Versuche bei Drücken von 0,8 bar, 1 und 4 bar sind in Anhang C.3 tabellarisch zusammengefaßt. Eine vollständige Dokumentation sämtlicher durchgeführter Versuche findet sich in [46].

5.2.4 Diskussion

Die Destillationsversuche bei endlichem Rücklauf bestätigen die praktische Durchführbarkeit der in den verschiedenen Kolonnen des neuen Trioxanverfahrens erforderlichen Trennschnitte. Dieser Befund ist ein wesentlicher Meilenstein auf dem Weg der Verfahrensentwicklung. Die bei unendlichem Rücklauf durchgeführten Versuche bestätigen darüber hinaus die Extrapolierbarkeit des verwendeten Modells bis zu Drücken von rund 4 bar. Die berechneten und die analysierten Zusammensetzungen des ternären Leichtsiederazeotropes zeigen in diesem Druckbereich eine gute Übereinstimmung. Bei Drücken über 4 bar treten allerdings Abweichungen zwischen Modell und Experiment auf.

Wie aus den in Anhang C.3 gezeigten Tabellen der Versuchsergebnisse hervorgeht, sind diese gut reproduzierbar. Trotz der sehr aufwändigen Versuchsdurchführung liegen die absoluten Abweichungen in den Konzentrationen fast immer unter $0,05 \text{ g g}^{-1}$. In diese Abweichungen gehen sämtliche Unsicherheiten, beginnend von Anlageninstationarität, über die Probennahme sowie der Konditionierung der Proben, bis hin zu oben erwähnten Analyseunsicherheiten ein.

5.3 Reaktionsgleichgewicht und Reaktionskinetik

Da es in der Literatur weder zur säurekatalysierten Bildung von Trioxan aus wässrigen Formaldehydlösungen noch zu den technisch bedeutenden Nebenreaktionen (Cannizzaro-Reaktion und Methylformiatbildung nach Gleichungen 3.14 und 3.15) verlässliche Daten gibt, wurden eigene Experimente zur Bestimmung der Kinetik und der Gleichgewichtslage dieser Reaktionen durchgeführt. Dazu wurden mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie unter Variation der Probenzusammensetzung, der Säurekonzentration sowie der Temperatur, 58 Experimente durchgeführt, die als belastbare Datenbasis für die Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells dienen (vgl. Abschnitt 3.3.4.3). Einen Überblick über die Bedingungen dieser Kinetikversuche geben die Tabellen 5.8–5.11.

Tabelle 5.8: Überblick über die reaktionskinetischen Experimente bei $t = 60^\circ\text{C}$.

Versuch	Einwaage / g g^{-1}				
	FA	Wa	Tri	SAC	DMSO
R25	0,2931	0,6489	-	0,0348	0,0250
R22	0,2781	0,6553	-	0,0406	0,0259

Tabelle 5.9: Überblick über die reaktionskinetischen Experimente bei $t = 87^\circ\text{C}$.

Versuch	Einwaage / g g^{-1}				
	FA	Wa	Tri	SAC	DMSO
R52	-	0,7944	0,1129	0,0495	0,0432
R54	-	0,6786	0,2243	0,0587	0,0384
R55	-	0,6807	0,2250	0,0586	0,0356
R56	-	0,6198	0,2033	0,1404	0,0365
R32	0,2772	0,6606	-	0,0360	0,0262
R31	0,2776	0,6604	-	0,0362	0,0257
R30	0,2863	0,6786	-	0,0102	0,0249
R47	0,4312	0,4430	-	0,1005	0,0254
R46	0,4319	0,4441	-	0,1016	0,0224
R44	0,4588	0,4692	-	0,0488	0,0233
R45	0,4608	0,4705	-	0,0422	0,0265
R21	0,4679	0,4738	-	0,0287	0,0296
R42	0,4779	0,4855	-	0,0120	0,0245
R43	0,4792	0,4839	-	0,0107	0,0243

Tabelle 5.10: Überblick über die reaktionskinetischen Experimente bei $t = 106^\circ\text{C}$.

Versuch	Einwaage / g g^{-1}				
	FA	Wa	Tri	SAC	DMSO
R53	-	0,8038	0,1140	0,0491	0,0332
R58	-	0,6816	0,2249	0,0582	0,0353
R59	-	0,6763	0,2235	0,0663	0,0339
R60	-	0,6207	0,2031	0,1409	0,0353
R41	0,2572	0,6176	-	0,0989	0,0263
R39	0,2619	0,6276	-	0,0849	0,0256
R40	0,2619	0,6276	-	0,0849	0,0256
R16	0,2670	0,6560	-	0,0479	0,0291
R17	0,2791	0,6585	-	0,0407	0,0217
R36	0,2776	0,6604	-	0,0362	0,0257
R37	0,2772	0,6606	-	0,0360	0,0262
R38	0,2772	0,6606	-	0,0360	0,0262
R18	0,2831	0,6667	-	0,0222	0,0280
R33	0,2862	0,6784	-	0,0100	0,0254
R34	0,2862	0,6784	-	0,100	0,0254
R35	0,2862	0,6784	-	0,100	0,0254
R51	0,4331	0,4402	-	0,0976	0,0291
R50	0,4387	0,4438	-	0,0948	0,0227
R48	0,4659	0,4685	-	0,0413	0,0243
R19	0,6170	0,3585	-	0,00084	0,0162
R20	0,6163	0,3575	-	0,0010	0,0252

Neben den NMR-Untersuchungen wurde in einer Reihe von Vorversuchen die Gleichgewichtslage der Trioxanbildung durch naßchemische Bestimmung des Formaldehydgehaltes mit der Natriumsulfitmethode ermittelt. Die Methode und die experimentelle Durchführung orientieren sich dabei an älteren Arbeiten zu diesem Thema [12, 34, 59, 127]. Es sollte die Zuverlässigkeit dieser Methode, und damit verbunden, die Belastbarkeit der veröffentlichten Daten geklärt werden. Bei diesen Messungen wurden ebenfalls unterschiedlich konzentrierte Formaldehyd- bzw. Trioxanlösungen verwendet sowie der Anteil an Schwefelsäure und die Temperatur variiert. Wie im noch folgenden Abschnitt 5.3.4 gezeigt wird, sind die erzielten Ergebnisse als unzuverlässig einzustufen, so daß im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit nur noch kurz auf diese Messungen eingegangen wird. Sie wurden auch nicht zur späteren Modellanpassung herangezogen. Die für die Entwicklung des reaktionskinetischen Modells verwendeten Gleichgewichtsdaten stammen aus den Messungen der Reaktionskinetik. Eine tabellarische Zusammenstellung der durchgeführten Vorversuche ist in Anhang C.4.4 zu finden.

Tabelle 5.11: Überblick über die reaktionskinetischen Experimente bei $t = 110^\circ\text{C}$.

Versuch	Einwaage / g g^{-1}				
	FA	Wa	Tri	SAC	DMSO
R61	0,3055	0,6221	-	0,0467	0,0257
R24	0,4607	0,4831	-	0,0293	0,0270
R15	0,4628	0,4705	-	0,0412	0,0255
R49	0,4656	0,4682	-	0,0396	0,0266
R14	0,5279	0,3479	-	0,0989	0,0254
R7	0,5621	0,3602	-	0,0489	0,0289
R8	0,5685	0,3329	-	0,0638	0,0348
R1	0,5702	0,3652	-	0,0484	0,0162
R3	0,5728	0,3665	-	0,0424	0,0182
R2	0,5777	0,3689	-	0,0316	0,0218
R6	0,5797	0,3701	-	0,0282	0,0220
R9	0,5863	0,3492	-	0,0342	0,0303
R12	0,5884	0,3130	-	0,0783	0,0204
R4	0,5867	0,3230	-	0,0635	0,0268
R13	0,5943	0,3282	-	0,0579	0,0196
R11	0,5950	0,3646	-	0,0225	0,0179
R10	0,6055	0,3592	-	0,0134	0,0219
R5	0,6160	0,3367	-	0,0283	0,0190
R27	0,6502	0,2939	-	0,0318	0,0241
R26	0,6551	0,2957	-	0,0318	0,0231
R23	0,6588	0,2809	-	0,0341	0,0262

5.3.1 Versuchsaufbau

Beim Aufbau ist zwischen den unterschiedlichen Arten der Versuche zu unterscheiden. Beim Einsatz der NMR-Spektroskopie zur Reaktionsverfolgung kam überwiegend die konventionelle Röhrenmethode zum Einsatz. Hierbei wird das mit der Probe gefüllte NMR-Röhrchen in die Meßzone des Spektrometers eingebracht und dort vermessen. In diesem Fall ist außer den NMR-Einrichtungen kein weiterer Versuchsaufbau erforderlich.

Neben der Röhren-NMR-Spektroskopie kam in einigen Versuchen auch die Online-NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Dabei wurde ein Glasdruckreaktor direkt an den im Durchfluß betriebenen Meßkopf des Spektrometers gekoppelt (vgl. Abbildung 3.10). Am ITT liegt jahrelange Erfahrungen mit der Technik des "Online-Reaction-Monitoring" [71] - [76] in technischen Mischungen vor. Der verwendete Druckreaktor wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit konstruiert und gebaut und wird hier kurz beschrieben.

Einen 3-D Schnitt durch den Reaktor zeigt Abbildung 5.10.

Das Reaktionsgefäß besteht aus einem zylindrischen Glaskörper, der zu einer Seite geöffnet und zur gegenüberliegenden Seite mit einem halbkugelförmigen Boden versehen ist. Das Reaktionsvolumen beträgt ca. 100 mL, der maximal zulässige Druck 10 bar. Der Glasreaktor ist zwischen zwei Metallringe eingelassen, die am oberen und unteren Ende als Abschluß für einen zylindrischen Doppelmantel aus Glas dienen, in dem ein Heizmedium zirkuliert (vgl. Abbildung 5.10). Verschlossen wird der Reaktor mit einer Deckelplatte aus dem Kunststoff Polyetheretherketon (PEEK), die mit zahlreichen Bohrungen die Möglichkeit bietet, sehr variabel z. B. Thermometer, Druckmeßdosens oder Zu- und Ableitungen anzuschließen. Die Rührung erfolgt magnetisch.

Beim experimentellen Aufbau der Online-Kopplung ist die Gefahr des Feststoffausfalls aus den hochkonzentrierten formaldehydhaltigen Lösungen besonders groß, insbesondere in unzureichend beheizten oder isolierten Abschnitten der Leitungen, z. B. beim Eintritt der Vorlaufleitung in den Probenkopf des Spektrometers. Aufgrund der kleinen Leitungsquerschnitte führt Feststoffausfall dort fast immer zum Stillstand der Strömung

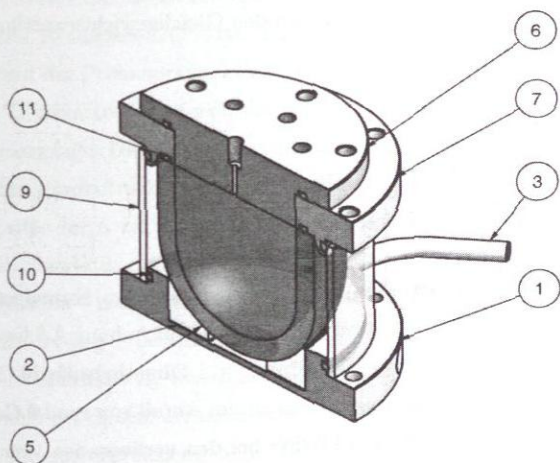


Abbildung 5.10: Schnitt durch den Glasdruckreaktor. (1: Edelstahlbodenplatte; 2: PTFE Aufnehmerpfanne; 3: Heizmediumzulauf; 5: Glasdruckbehälter; 6: Deckelplatte aus PEEK; 7: Edelstahl Flanschring; 9: Glasreaktor; 10, 11: Dichtung).

und damit zu einer Begünstigung des weiteren Feststoffausfalls. Tritt der Feststoffausfall innerhalb des Probenkopfes des Spektrometers auf, wird ein Ausbau mit aufwändiger Reinigung oder Austausch der Leitungen erforderlich. Unter Umständen kann der Probenkopf dabei sogar Schaden nehmen. Dies ist der Grund, warum der überwiegende Anteil der Messungen, insbesondere bei hochkonzentrierten Formaldehydlösungen, konventionell in NMR-Röhrchen unter Verwendung eines Röhrchenprobenkopfes durchgeführt wurde. Nur ein kleiner Teil der Untersuchungen erfolgte als Durchflussmessung mit *Online-Kopplung des Reaktors an das Spektrometer*. Sie dienten im wesentlichen der methodischen Weiterentwicklung dieser Technik zur Reaktionsverfolgung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen bei hohen Temperaturen.

Der Versuchsaufbau für die Vorversuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes war sehr einfach. Er bestand im wesentlichen aus einer Reihe als Batchreaktoren dienender, magnetisch gerührter, druckfester Headspace GC-Vials, die in ein thermostatisiertes Triethylglykolbad eintauchten. Die Vials waren gegen die Umgebung mit PTFE-Silikon Septen verschlossen, durch die mit Spritzen Komponenten (z. B. Schwefelsäure) zugegeben oder Proben zur anschließenden Analyse entnommen werden konnten. Der Versuchsaufbau entspricht dem der Versuche zur Feststofflöslichkeit (vgl. Abbildung 5.3) mit dem Unterschied, daß bei den Gleichgewichtsexperimenten keine Thermometer in die Vials geführt wurden.

5.3.2 Versuchsdurchführung

5.3.2.1 Probenvorbereitung

Alle untersuchten Proben bestehen entweder aus wässrigen Formaldehyd- oder wässrigen Trioxanlösungen. Die Herstellung der Proben ist in Anhang A.3 beschrieben. Für die NMR-Messungen wurden zusätzlich ca. $0,05 \text{ g g}^{-1}$ Dimethylsulfoxid (DMSO) als interner Standard in die Probe eingewogen, was einem Anteil von rund 2 Gew.-% entspricht. In Vorexperimenten zeigte sich, daß DMSO bei den vorliegenden Versuchsbedingungen stabil ist und im NMR-Spektrum ein gut zu integrierendes Signal, weit entfernt von den anderen Analyten erzeugt. Außerdem liegt die Siedetemperatur von DMSO bei Umgebungsdruck bei $t = 189 \text{ }^\circ\text{C}$ und damit deutlich oberhalb der maximal eingestellten Versuchstemperatur. Nach der Herstellung werden hochkonzentrierte Formaldehydlösungen zur Konditionierung bei erhöhter Temperatur im Trockenschrank gelagert. Dabei kommt

es bereits zur Bildung von Ameisensäure und damit einhergehend zu einer Verringerung des pH-Wertes [127]. Infolge dieser pH-Absenkung bildet sich Trioxan, entsprechend Reaktionsgleichung 3.13, bereits während der Lagerung. Auf Effekte bei der Lagerung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen bei hohen Temperaturen wird in Anhang C.1 eingegangen. Um die Veränderung der Zusammensetzung der Probe durch ablaufende Nebenreaktionen zu minimieren, wurde die Lagerdauer so kurz wie möglich gehalten. Der Zeitraum zwischen der Probenherstellung und der Verwendung im Versuch betrug in der Regel nicht mehr als 36 Stunden. Der Gehalt an pauschalem Formaldehyd wird mit der Natriumsulfitmethode bei einem relativen Fehler von 2 % bestimmt (vgl. Anhang A.2.1). Der Wägefehler bei der Einwaage einer Probe ist so gering, daß er gegenüber dem Analysefehler vernachlässigt werden kann.

Die experimentelle Handhabung konzentrierter Formaldehydlösungen ist aufgrund der Neigung zum Ausfall festen Formaldehyds experimentell äußerst anspruchsvoll und wurde bereits in Abschnitt 5.1.2 beschrieben.

Proben für Röhren-NMR

Die Einwaage des Versuchsansatzes erfolgte in ein mit einem PTFE-Septum verschlossenes, druckstabiles Headspace-GC Vial. Zur Vermeidung von Feststoffausfall durch Abkühlung während der Probenpräparation befand sich das Glas in einer Bohrung eines auf ca. 100 °C geheizten Kupferblocks. Die gesamte Anordnung befand sich auf einer Laboranalysenwaage. Die Einwaage von ca. 10 g der mit bidestilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellten Formaldehydlösung erfolgte mit einer vorgewärmten Spritze durch das Septum des Vials. Auf gleiche Weise erfolgte das Zudosieren des internen Standards. Zuletzt wurde, zum Starten der Reaktion, die gewünschte Menge des Katalysators – konzentrierte Schwefelsäure – zugegeben, deren Massenanteil mit Titration auf $0,94 \text{ g g}^{-1}$ bestimmt wurde. Da die Zugabe von Schwefelsäure das Problem des Feststoffausfalls in wässrigen Formaldehydlösungen verschärft (vgl. Abschnitt 5.1.3.1), muß bei diesem Arbeitsschritt unbedingt darauf geachtet werden, daß die Säure selbst auf eine ausreichend hohe Temperatur gebracht wird ($> 100 \text{ °C}$), was ihre Handhabung äußerst gefährlich werden läßt. Nach Säurezugabe startet die Reaktion und alle nachfolgenden Arbeitsschritte sind so zeitsparend wie möglich durchzuführen, um schnellstmöglich mit dem NMR-Reaktions-Monitoring beginnen zu können. Nach Injektion der Säure in die Reaktionslösung wurde das Probenglas durch kurzes Schütteln

homogenisiert und geprüft, ob sich keine Feststoffpartikel in der Lösung gebildet haben. War dies nicht der Fall, wurde ca. 1 mL der Reaktionslösung mit einer Spritze entnommen und in ein druckfestes NMR-Probenröhrchen (Glasdruckröhrchen stabil bis 17 bar, 524-PV-7, WILMAD, Buena, NJ 08310, USA) überführt, welches sich zur Temperierung in einem mit heißem Triethylenglykol gefüllten Zylinder befand. Um ein Aufkochen der Probe im NMR-Röhrchen während der späteren Messung zu verhindern, wurde dieses nach der Befüllung mit ca. 5 bar Stickstoff beaufschlagt. Anschließend wurde das Röhrchen so schnell wie möglich in das NMR-Spektrometer eingebracht, um mit der Messung so zeitnah wie möglich zu beginnen. Die Zeiten zwischen Reaktionsstart und der Akquirierung des ersten Spektrums betragen, je nach experimentellem Ablauf, zwischen drei und zwanzig Minuten.

Proben für Online-NMR

Die Probenvorbereitung für die Online-NMR-Messung ist identisch mit der oben beschriebenen Methode zur Befüllung des NMR-Röhrchens, mit dem einzigen Unterschied, daß zur Durchführung der Online-Versuche mindestens 50 mL der Reaktionslösung in den Glasdruckreaktor eingebracht werden müssen. Dazu wird der Reaktor auf ca. 100 °C vorgeheizt. Die im Trockenschrank konditionierte Formaldehydlösung wird mit der gewünschten Menge an internen Standard versetzt und in den Glasdruckreaktor gefüllt, der anschließend sofort verschlossen wird. Eine Füllung über einen Stutzen durch den Deckel des Reaktors kann aufgrund der fehlenden Beheizung der Deckplatte nicht durchgeführt werden. Die Gefahr des Feststoffausfalls ist aufgrund der bei diesen Versuchen mit maximal 0,50 g g⁻¹ relativ niedrigen Formaldehydanteile weniger akut. Die Schwefelsäure wird in eine mehrfach gewickelte Schlauchleitung eingewogen, deren eines Ende mit dem Reaktor verbunden wird und deren anderes Ende an die Helium-Druckgasversorgung angeschlossen wird. Zum Starten der Reaktion wird die Schwefelsäure mit Überdruck in den Reaktor injiziert.

Proben für Vorversuche

Die vorgeheizte und konditionierte Ausgangslösung wurde mit einer vorgewärmten Spritze in ein 20 mL Headspace GC-Vial injiziert, das in einem Triethylenglykolbad auf eine Temperatur von rund 100 °C themostatisiert wurde. Nach Verschließen des Vials mit einem PTFE-Septum wurde die gewünschte Menge Schwefelsäure zum Reaktionsstart durch das Septum mit Hilfe einer Spritze volumetrisch in das Vial dosiert.

5.3.2.2 Reaktions-Monitoring

Die Versuchsdauer der NMR-Messungen betrug je nach Experiment und Versuchsziel zwischen ca. 60 min und 2 1/2 Tagen. Dazu wurden jeweils im Abstand weniger Minuten, zu Beginn der Kinetik, bis hin zu Stunden am Ende der Kinetik, ^1H -Spektren durch Mittlung von jeweils 5 Einzelspektren akquiriert. Die Spektrenauswertung erfolgte durch Integration der Einzelspektren wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

Bei den Vorversuchen wurden in Abständen von mehreren Stunden ca. 1,5 mL Probe mit einer Spritze durch das Septum entnommen, mit 0,1 M Natronlauge neutralisiert und anschließend mit Hilfe der Natriumsulfitmethode auf Formaldehyd untersucht. Die Trioxanbildung, bzw. der Trioxanverbrauch kann dann aus der Formaldehyddifferenz zwischen bekannter Einwaage und Analyse zurückgerechnet werden. Einen genauen Überblick über die experimentellen Daten aus den Vorversuchen findet sich in den Tabellen C.26 und C.27 im Anhang.

5.3.3 Ergebnisse der NMR-Messungen

Im folgenden werden exemplarisch einige Ergebnisse der Kinetikmessung dargestellt und diskutiert. Eine tabellarische Zusammenstellung der in der vorliegenden Arbeit besprochenen Versuche ist in Anhang C.4 zu finden. Die vollständige tabellarische Dokumentation aller durchgeführten Kinetikexperimente ist dem BASF-Abschlußbericht [46] zu entnehmen. In diesem Abschnitt wird zunächst kurz auf systematische Untersuchungen eingegangen, um im Anschluß die Ergebnisse zum chemischen Gleichgewicht, der Trioxan-kinetik sowie der Kinetik der Nebenprodukte getrennt vorzustellen.

Die Darstellung der Kinetikverläufe in den folgenden Abschnitten 5.3.3.1 und 5.3.3.3 erfolgt in "Pseudomolanteilen" \hat{x}_i über der Zeit. Mit Pseudomolanteil wird die auf die eingewogene pauschale Formaldehydmenge, bzw. bei Experimenten mit vorgelegtem Trioxan auf die eingewogene Trioxanmenge, bezogene Stoffmenge einer Komponente i bezeichnet:

$$\hat{x}_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_j^0} \quad \text{mit } j = \text{FA, Tri.} \quad (5.2)$$

Die Verwendung dieses Maßes für die Zusammensetzung einer Probe erfolgt aufgrund der Tatsache, daß andere Maße, wie z. B. der Stoffmengenanteil, wegen der sich ändernden Gesamtstoffmenge für stöchiometrische Vergleiche ungeeignet sind [72].

5.3.3.1 Methodische Untersuchungen

Um sicherzustellen, daß die mit der neuen Referenzierungsmethode VR ermittelten Ergebnisse konsistent zu herkömmlich erzielten Ergebnissen (Interner Standard als Referenz) sind, sowie zur methodischen Weiterentwicklung der Online-NMR in komplexen technischen Mischungen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Untersuchungen durchgeführt. Diese umfassen auch die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente.

Vergleich Virtuelle Referenz - Interner Standard

Die Virtuelle Referenz (VR) wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit systematisch mit den Ergebnissen der herkömmlichen Quantifizierung über einen Internen Standard verglichen. Dazu wurden alle Versuche sowohl über den, allen Proben zugegebenen, internen Standard als auch über die VR quantifiziert.

Die Auswertung der Versuche zeigt, daß der relative Unterschied in den Ergebnissen zwischen Bezug auf internen Standard und VR in der Regel kleiner als 5 % ist. Nur bei sehr langen Versuchszeiten kommt es teilweise zu relativen Abweichungen von bis zu 10 %, was sich mit der Zersetzung des internen Standards DMSO erklären läßt. Diese zeigt sich im NMR-Spektrum am Auftreten von Zersetzungsprodukten, z. B. Dimethylsulfid (vgl. vollständiges NMR-Spektrum in Abbildung 3.8). Als Ergebnis der Zersetzung des Standards werden die durch Bezug auf diesen berechneten Stoffmengen der Komponenten größer. In Abbildung 5.11 ist dieses Verhalten exemplarisch für einen Versuch (R8) am Beispiel der Ameisensäure gezeigt.

Die hier durchgeführten methodischen Arbeiten zur Probenquantifizierung zeigen, daß die VR auch in hochkonzentrierten, komplexen technischen Lösungen ein leistungsfähiges Quantifizierungsverfahren darstellt.

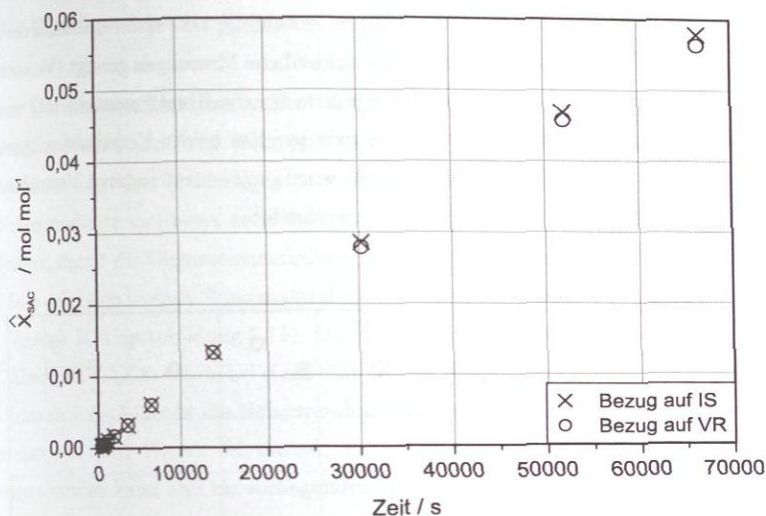


Abbildung 5.11: Experimentelle Kinetik der Ameisensäurebildung bei Bezug auf VR sowie auf den Internen Standard DMSO (Experiment R8, $t = 110^{\circ}\text{C}$, Einwaage: $\hat{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,5867 \text{ g g}^{-1}$, $\hat{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,0635 \text{ g g}^{-1}$).

Vergleich Röhren-NMR – Online-NMR

Die methodischen Arbeiten zum Online-Reaktions-Monitoring wurden aus den oben geschilderten Gründen nur mit vergleichsweise niedrigkonzentrierten Formaldehydlösungen durchgeführt ($\hat{x}_{\text{FA}}^{(m)} \leq 0,50 \text{ g g}^{-1}$, Versuche R49 und R61). Die beiden Versuche lassen keinen direkten Vergleich mit Röhren-Messungen zu, da es aufgrund der komplizierten Einwaage der Säure in den Druckreaktor nicht gelang, in ihrer Zusammensetzung vergleichbare Proben herzustellen. Die durchgeführten Versuche zeigen allerdings, daß die Online-Technik in den untersuchten Mischungen durchführbar ist und gute Ergebnisse liefert. Die erreichten Gleichgewichtswerte entsprechen denen vergleichbarer Röhrenmessungen. Die Streuung der Einzelwerte der Online-Reaktionskinetik liegt im selben Bereich wie bei den Röhrenmessungen (vgl. Tabellen C.22 und C.25 in Anhang C.4).

Reproduzierbarkeit

Da es sich beim untersuchten Stoffsystem um eine reagierende Mischung handelt, ist es schwierig, identische Bedingungen für Reproduktionsversuche einzustellen. Deshalb können hier nur ähnliche Versuche untereinander verglichen werden. Die Ergebnisse geben Aufschluß über die Reproduzierbarkeit vom Einwiegen der Probe, über die NMR-

Analytik bis zur Auswertung der Signale. In Abbildung 5.12 ist beispielhaft der Kinetikverlauf der Trioxanbildung für drei unterschiedliche Messungen gezeigt (Versuch R37, R38 und R36 – vgl. Tabelle 5.10). Dabei wurde für die Kinetikmessung R37 und R38 derselbe Versuchsansatz verwendet, wobei zwischen den beiden Kinetikexperimenten eine Zeitspanne von ca. 6 h lag. Versuch R36 wurde mit einem anderen Versuchsansatz, mit nahezu identischer Zusammensetzung durchgeführt.

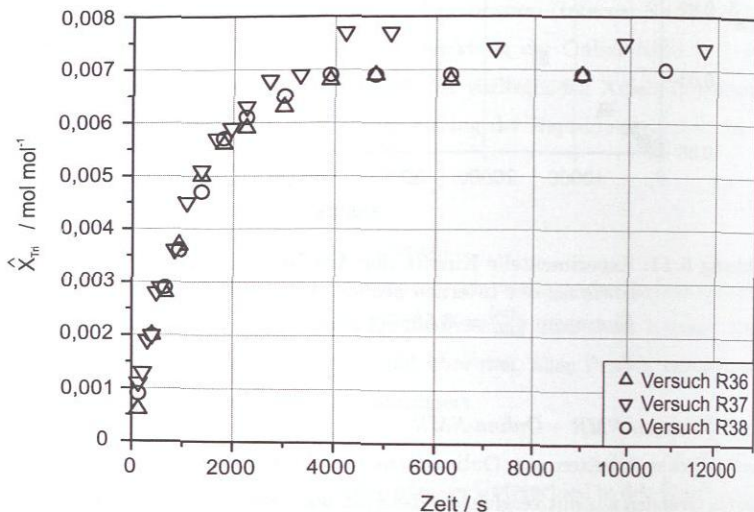


Abbildung 5.12: Experimentelle Reaktionskinetik im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 106^\circ\text{C}$. Versuche R36 (Einwaage: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,2776 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,0362 \text{ g g}^{-1}$), R37 und R38 (beide mit Einwaage: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,2772 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,0360 \text{ g g}^{-1}$).

Die Untersuchungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung des reaktionskinetischen Verlaufs sowie des chemischen Gleichgewichts der untersuchten Proben. Die Versuche R36 und R38 zeigen, obwohl es sich um unterschiedliche Versuchsansätze handelt, eine relative Abweichung von $< 5\%$. Die Versuche R36 und R37 liegen über die gesamte Versuchszeit ca. 10% auseinander. Werden die kleinen absoluten Werte der Stoffmengen bzw. Pseudomolenbrüche betrachtet, ist diese Streuung als sehr niedrig einzustufen und belegt die Zuverlässigkeit sowohl der Probenherstellung als auch der Analytik.

5.3.3.2 Gleichgewicht der Trioxan- und Nebenkomponentenbildung

Im hier betrachteten Reaktionssystem ist die Trioxanbildung in einem Reaktionsnetzwerk mit anderen Reaktionen verknüpft (vgl. hierzu Modellvorstellung des Reaktionsmechanismus nach den Gleichungen 3.36 - 3.47). Das Abreagieren von Formaldehyd in die Nebenprodukte verringert nach und nach die pauschale Formaldehydkonzentration im System, damit die Oligomerenverteilung und damit wiederum die Trioxankonzentration. Dies zeigt sich in einer Trioxanabnahme bei Messungen über einen langen Zeitraum (vgl. Versuch R24 in Abbildung 5.15). Da die Cannizzaro-Reaktion irreversibel verläuft (vgl. Abschnitt 5.3.3.3) würde bei einer hinreichend langen Reaktionsdauer Formaldehyd und Trioxan vollständig in die Nebenprodukte reagieren. Im chemischen Gleichgewicht wäre also nur noch Wasser, Methanol, Ameisensäure und Methylformiat vorhanden. Strenggenommen kann also im vorliegenden System keine Gleichgewichtskonstante der Trioxanbildung durch Messung bestimmt werden. Da die Nebenreaktionen aber deutlich langsamer ablaufen als die Trioxanbildung, kann für einen technisch relevanten Zeitraum durchaus ein „Pseudogleichgewicht“ erreicht werden, bei dem die gebildete Trioxanmenge praktisch konstant bleibt. Wird der Einfluß der weiter ablaufenden Nebenreaktionen auf die Gesamtanzahl vernachlässigt, was legitim ist, kann die Gleichgewichtskonstante K_x nach Gleichung 3.33 angegeben werden, wobei pauschale Stoffmengenanteile eingesetzt werden. Eine Diskussion der Gleichgewichtslage sollte aber aus den genannten Gründen nicht losgelöst von der Kinetik erfolgen und wird aus diesem Grund im folgenden Abschnitt behandelt. Eine Zusammenfassung ermittelbarer Gleichgewichtskonstanten der im folgenden detailliert besprochenen Versuche ist in Tabelle 5.12 zu finden. Hierbei ist der Versuch R27 aufgrund großer experimenteller Schwierigkeiten die auf den hohen Säureanteil zurückzuführen sind, als Ausreißer zu werten. Die Pseudogleichgewichtskonstante \tilde{K}_x der betrachteten Reaktionen liegt im Mittel bei 0,13 und zeigt nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Für alle weiteren durchgeführten Versuche kann die Gleichgewichtslage, sofern sie innerhalb der Versuchsdauer erreicht wurde, aus den im BASF-Abschlußbericht [46] dokumentierten NMR-Ergebnissen ermittelt werden.

Für die untersuchten Nebenkomponenten Ameisensäure, Methanol und Methylformiat konnte auch bei Versuchen mit sehr langen Meßzeiten (61 h) kein Gleichgewichtszustand erreicht werden. Die bei der Cannizzaro-Reaktion gebildeten Komponenten Ameisensäure und Methanol steigen linear über den gesamten Versuchszeitraum an und streben keinem Gleichgewichtszustand entgegen, ein Befund, der mit veröffentlichten

Tabelle 5.12: Experimentell ermittelte Pseudogleichgewichtskonstanten \tilde{K}_x der hier besprochenen Versuche.

	Versuch				
	R4	R27	R24	R46	R60
$T / ^\circ\text{C}$	110	110	110	87	106
$\tilde{K}_x / -$	0,1403	(0,068)	-	0,1225	0,144

Daten konform geht [47, 127]. Bei der Veresterung zu Methylformiat handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion (vgl. Abschnitt 3.3.4.2). Wie die, in Abschnitt 5.3.3.3 gezeigten Kinetiken belegen, wird im Rahmen der hier durchgeführten Versuche Methylformiat aber beschleunigt gebildet und kein Gleichgewicht erreicht. Dies steht der Annahme einer Gleichgewichtsreaktion nicht entgegen, sondern ist durch die dauerhafte und schnellere Produktbildung durch die Cannizzaro-Reaktion zu erklären.

5.3.3.3 Kinetik der Haupt- und Nebenreaktionen

In diesem Abschnitt werden exemplarisch für repräsentative Versuche bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen die gemessenen Reaktionskinetiken gezeigt und diskutiert. In dem für das Trioxanverfahren besonders interessanten Zustandsbereich ($\bar{x}_{\text{FA}}^{(m)} > 0,50 \text{ g g}^{-1}$ und $t \geq 100^\circ\text{C}$) ist Trioxan in der Regel bereits beim ersten aufgenommenen NMR-Spektrum im chemischen Gleichgewicht. Dennoch wird auch in diesen Fällen in den unten stehenden Abbildungen Trioxan dargestellt, um die Größenordnung der Nebenproduktbildung und damit ihre Bedeutung auf die Trioxanselektivität zu verdeutlichen. Die in diesem Abschnitt gezeigten Meßdaten werden in Abschnitt 6.2.2 noch einmal zusammen mit den durchgeführten Simulationen der Reaktionskinetik gezeigt und diskutiert.

Ein bei allen Kinetikversuchen beobachtetes Phänomen ist, daß der Zuwachs an Methanol und Ameisensäure zwar in guter Näherung linear, aber nicht äquimolar verläuft. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Vorstellungen des chemischen Mechanismus, wie er in den Gleichungen 3.14 und 3.15 beschrieben ist. In Versuchen, bei denen wässrige Formaldehydlösungen vorgelegt wurden, wird Ameisensäure stets schneller als Methanol gebildet. Dies kann bei einer hinreichend langen Versuchsdauer zu einer Kreuzung der beiden Verläufe führen, da zu Beginn der Versuche aufgrund der unvollständigen

Abtrennung meist mehr Methanol als Ameisensäure vorliegt. Umgekehrt verhält es sich bei Versuchen mit wässrigen Trioxanlösungen als Vorlage. Hier wird Methanol schneller gebildet als Ameisensäure. Die Ursache für dieses Verhalten ist unklar. Eine Reihe von in Betracht kommenden Möglichkeiten werden in Anhang C.4.2 diskutiert.

Abbildung 5.13 zeigt die Reaktionskinetik einer typischen Klasse von Experimenten, bei denen die technisch relevanten, hochkonzentrierten Formaldehydlösungen vermessen werden. Liegt der pauschale Formaldehydgehalt der Einwaage über 60 Gew.-%, muß die Versuchstemperatur, um Feststoffausfall auszuschließen, so hoch gewählt werden, daß Trioxan in der Regel bereits beim ersten aufgenommenen NMR-Spektrum im chemischen Gleichgewicht vorliegt. Am Beispiel des Versuches R4 ist dieses Verhalten in Abbildung 5.13 gezeigt.

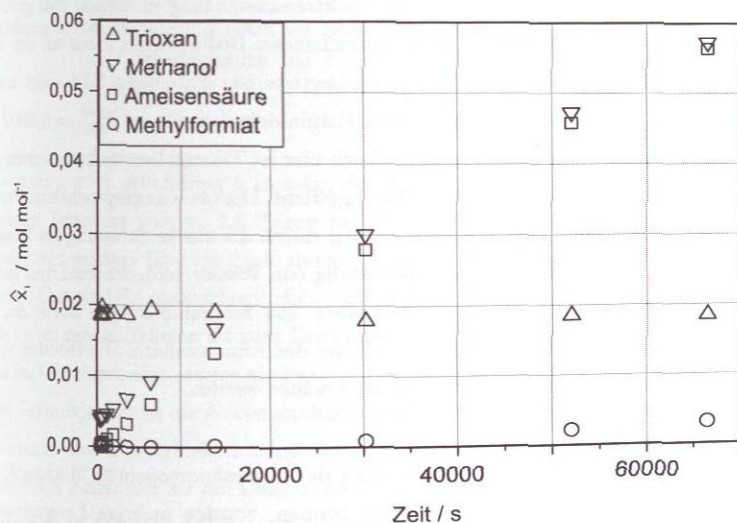


Abbildung 5.13: Reaktionskinetik im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 110^\circ\text{C}$ (Versuch R4, Einwaage: $\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,6478 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,0635 \text{ g g}^{-1}$).

Nach einer gewissen Zeit – bei Versuch R4 sind es ca. 5 Stunden – erreicht der Anteil an Nebenkomponenten in der Reaktionslösung den des gewünschten Produktes Trioxan und übertrifft ihn im weiteren Fortgang des Experiments. Dies belegt die große Bedeutung

der Nebenreaktionen auf die Selektivität der Trioxanbildung. Im Gegensatz zu Trioxan erreichen die Nebenprodukte Methanol und Ameisensäure im zeitlichen Rahmen der durchgeführten Versuche (19,5 Stunden bei Versuch R4) keinen Gleichgewichtszustand. Methylformiat wird in deutlich geringerem Umfang als Methanol und Ameisensäure und erst nach einem gewissen Zeitverzug gebildet. Dieser ist dadurch zu erklären, daß erst in ausreichender Menge die für die Veresterung notwendigen Produkte Ameisensäure und Methanol gebildet werden müssen, bevor die Reaktion in merklichem Umfang abläuft. Die Methylformiatkonzentration steigt bis zum Versuchsende kontinuierlich an, bis am Ende von Versuch R4 die gebildete Methylformiatstoffmenge rund 17 % der des Trioxans beträgt.

Versuche, den pauschalen Formaldehydanteil weiter zu erhöhen, waren aufgrund experimenteller Schwierigkeiten, insbesondere des Feststoffausfalls (vgl. Abschnitt 5.1), nicht erfolgreich. Außerdem bereitet die Spektrenauswertung in diesem Fall große Probleme, da der Trioxanpeak bei den vorherrschenden Bedingungen meist an der Flanke des Wasserpeaks liegt und nur schwer auswertbar ist. Abbildung 5.14 zeigt mit R27 einen Versuch, der mit einem pauschalen Formaldehydanteil von $\bar{x}_{FA}^{(m)} = 0,6902 \text{ g g}^{-1}$ erfolgreich durchgeführt werden konnte. Auch hier ist Trioxan bereits beim ersten aufgenommenen Spektrum im chemischen Gleichgewicht. Die oben angesprochenen Probleme bei der Peakauswertung des Trioxans werden durch die starke Streuung im Diagramm sichtbar, wobei ab 14.000 s Trioxan vollständig von Wasser verdeckt wird und gar nicht mehr ausgewertet werden kann. Ameisensäure und Methanol steigen linear an, wobei der Methanolanstieg erneut geringer ist als der der Ameisensäure. Die Bildung von Methylformiat kann bei Versuch R27 nicht beobachtet werden.

Um eine mögliche Gleichgewichtseinstellung der Nebenkomponenten Methanol, Ameisensäure und Methylformiat erkennen zu können, wurden mehrere Langzeitversuche durchgeführt, die über eine Zeitspanne von rund 60 Stunden liefen. Diese Versuche sind für die spätere Entwicklung des reaktionskinetischen Modells von großer Bedeutung, denn sie geben Aufschluß darüber, ob die Nebenkomponentenbildung reversibel oder irreversibel beschrieben werden muß. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, daß zum einen das schnelle Ablaufen der Reaktion gewährleistet ist ($t = 110 \text{ }^\circ\text{C}$), zum anderen aber die Gefahr des Feststoffausfalls über den langen Versuchszeitraum klein bleibt (mittelkonzentrierte Lösungen mit einem pauschalen Formaldehydanteil von ca.

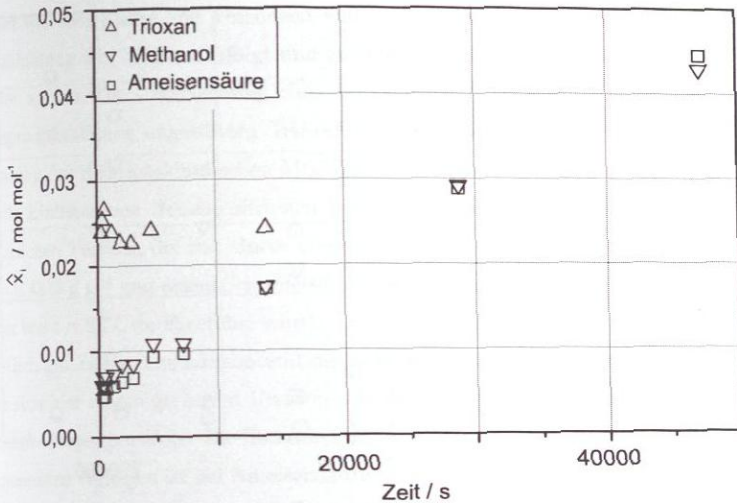


Abbildung 5.14: Reaktionskinetik im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 110^\circ\text{C}$ (Versuch R27, Einwaage: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,6902 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,0318 \text{ g g}^{-1}$).

$\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,50 \text{ g g}^{-1}$). Abbildung 5.15 zeigt die Reaktionskinetik des Versuches R24, der über einen Zeitraum von ca. 2,5 Tagen lief. Trotz der langen Dauer wachsen Methanol und Ameisensäure bis zum Ende linear, ohne sich einem Gleichgewichtszustand anzunähern. Gut sind die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten zu erkennen. Trioxan ist zum Zeitpunkt der Akquirierung des ersten Spektrums bereits im Gleichgewicht, nimmt aber gegen Ende des Versuches ab, was dem Abreagieren des Formaldehyds in die Nebenprodukte und der damit verbundenen Rückreaktion des Trioxans zum Formaldehyd zuzuschreiben ist. Der Methylformiatanstieg verläuft zwar deutlich langsamer als die Cannizzaro-Reaktion, dennoch liegt Methylformiat bei Versuchsende in derselben Größenordnung wie Trioxan vor.

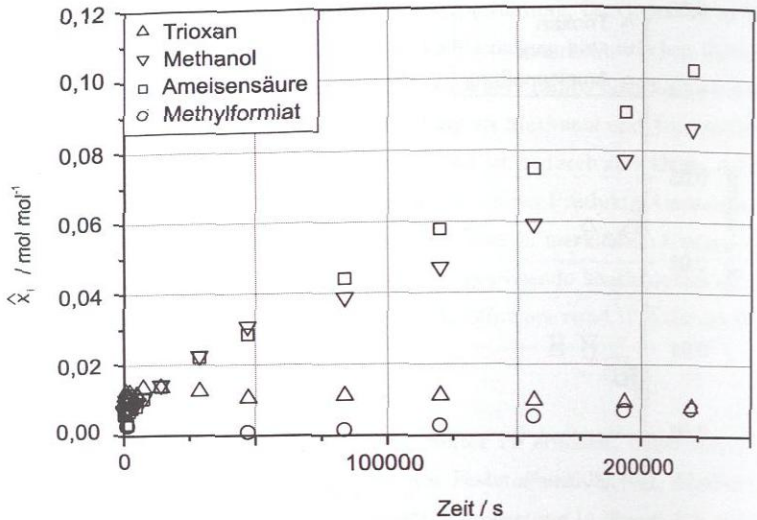


Abbildung 5.15: Reaktionskinetik im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 110^\circ\text{C}$ (Versuch R24, Einwaage: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,4891 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,0293 \text{ g g}^{-1}$).

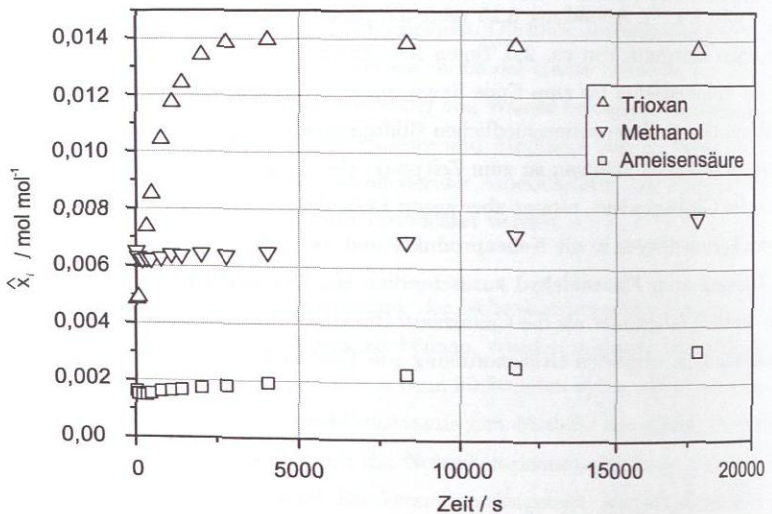


Abbildung 5.16: Reaktionskinetik im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 87^\circ\text{C}$ (Versuch R46, Einwaage: $\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} = 0,4319 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{\text{SAC}}^{(m)} = 0,102 \text{ g g}^{-1}$).

In einer weiteren Klasse von Versuchen wurden die Bedingungen so gewählt, daß die Trioxanbildung sehr langsam erfolgt und zu Beginn der Reaktion kaum Nebenprodukte gebildet werden. Die Untersuchung einer langsamen, zeitlich gut aufgelösten und von Nebenproduktbildung ungestörten Trioxanbildung ist notwendig, um bei der späteren Anpassung des reaktionskinetischen Modells die Trioxanbildungsreaktion ohne konkurrierende Einflüsse von Nebenreaktionen beschreiben zu können. Abbildung 5.16 zeigt einen solchen Versuch, der mit einem eingewogenen pauschalen Formaldehydanteil von $\dot{x}_{FA}^{(m)} = 0,4319 \text{ g g}^{-1}$ und einem Schwefelsäureanteil von $\dot{x}_{SAC}^{(m)} = 0,10 \text{ g g}^{-1}$ bei einer Temperatur von $t = 87^\circ\text{C}$ durchgeführt wurde. Die Trioxanbildung erfolgt langsam genug, um sie zeitlich gut auflösen zu können und die Nebenprodukte Ameisensäure und Methanol bilden sich hier nur in geringem Umfang. Methylformiat entsteht bei den vorliegenden Versuchsbedingungen nicht. Die Tatsache, daß zu Beginn des Versuches bereits alle drei Komponenten vorliegen ist bei Ameisensäure und Trioxan auf die Lagerung, bei Methanol auf die unvollständige Abtrennung im Dünnschichtverdampfer zurückzuführen.

In der Abbildungen 5.17 sind die Ergebnisse eines Versuchs mit Trioxanvorlage gezeigt (Versuch R60). Bei diesem Versuch liegt die Bildungsrate von Methanol deutlich über der von Ameisensäure, ein Phänomen, das bei allen Versuchen mit Trioxanvorlage auftritt.

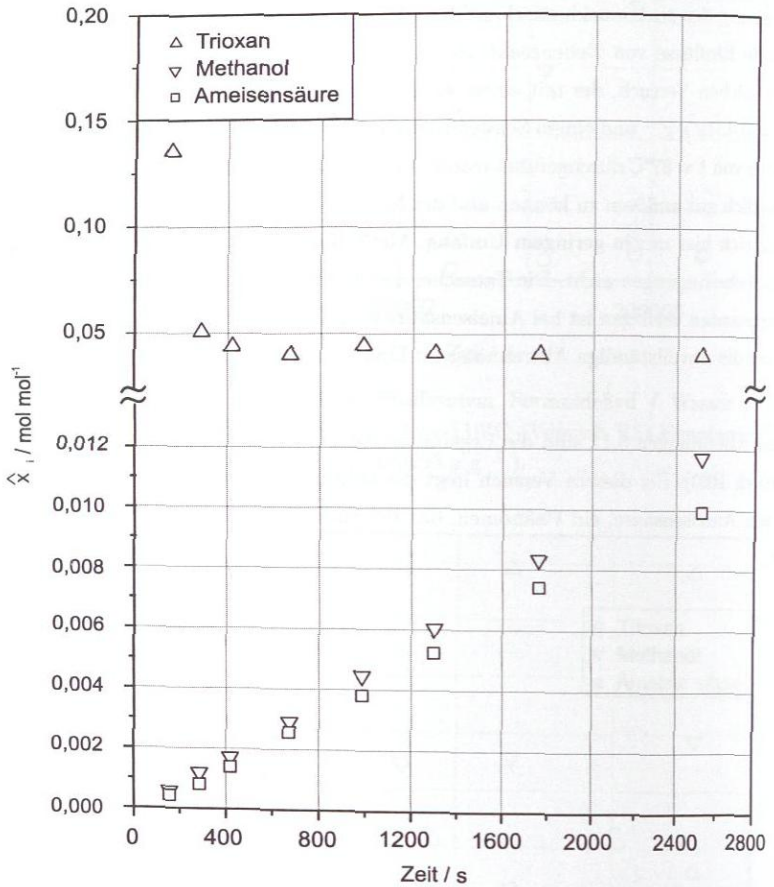


Abbildung 5.17: Reaktionskinetik im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure bei $t = 106^\circ\text{C}$ (Versuch R60, Einwaage: $\hat{x}_{\text{Tri}}^{(m)} = 0,4333 \text{ g g}^{-1}$, $\hat{x}_{\text{SAC}}^{(m)} \approx 0,1002 \text{ g g}^{-1}$).

5.3.4 Ergebnisse der Vorversuche

Wie in Abschnitt 5.3 bereits beschrieben, wird bei diesen Versuchen die in der Probe vorliegende Menge an Trioxan aus der Differenz der Formaldehydkonzentration zwischen Analyse und Einwaage bestimmt. Wenn von Versuchen mit Formaldehydvorlage ausgegangen wird, kommt es bei dieser Methode zu großen Fehlern, da die Menge des gebildeten Trioxans sehr klein ist. Mitunter ergeben sich rechnerisch physikalisch sinnlose, weil negative, Gleichgewichtskonstanten. Generell ist bei dieser Methode nicht zu erkennen, inwieweit Nebenreaktionen ablaufen und das Trioxangleichgewicht beeinflussen, da Nebenkomponenten nicht detektiert werden können. Ein anderes Problem liegt auf experimenteller Seite in Undichtigkeiten der Reaktionsgefäße, hervorgerufen durch die Zerstörung der Septen aufgrund der hohen Säureanteile in den Reaktionsmischungen in Kombination mit hohen Temperaturen.

Als Ergebnis streuen die ermittelten Gleichgewichtskonstanten stark, sind nicht reproduzierbar und in einigen Fällen physikalisch sinnlos. Es ist davon auszugehen, daß alle mit dieser Methode gewonnenen Daten aus der Literatur wenig belastbar sind. Auf eine weitere Betrachtung und Diskussion der Ergebnisse wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet. Eine Darstellung sämtlicher im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist in Anhang C.4.4 zu finden.

5.3.5 Diskussion

Die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie durchgeführten Experimente zur Untersuchung des Reaktionsgleichgewichts und der Reaktionskinetik liefern eine umfangreiche und belastbare Datenbasis zur Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells. Die Untersuchung des chemischen Gleichgewichts zeigt, daß erwartungsgemäß sowohl bei Formaldehyd- als auch bei Trioxanvorlage identische Gleichgewichtswerte erreicht werden. Wird die Gleichgewichtslage bei Versuchen mit einer pauschalen Formaldehydvorlage von 30 Gew.-% betrachtet, so scheint die Gleichgewichtskonstante mit steigender Säuremenge leicht anzusteigen. Betrachtet man hingegen alle Versuche zusammengefasst, so kann neben einer leichten Temperaturabhängigkeit keine weiteren systematischen Abhängigkeiten auf die Lage des chemischen Gleichgewichts erkannt werden. Die Trioxanbildung ist im technisch wichtigen Zustandsbereich hoher Formaldehydkonzentrationen und hoher Temperaturen nach sehr kurzen Zeiten abgeschlossen und verläuft um

Größenordnungen schneller als die konkurrierenden Nebenreaktionen. Insgesamt belegen die durchgeführten Experimente die Leistungsfähigkeit der NMR-Spektroskopie im Reaktions-Monitoring komplexer technischer Gemische.

5.4 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des vorliegenden Stoffsystems mit den beiden technisch relevanten binären Randsystemen Formaldehyd / Wasser und Trioxan / Wasser wurde bereits von zahlreichen Autoren untersucht. Es sei in diesem Zusammenhang auf die Zusammenstellung von vertrauenswürdigen Arbeiten in der Dissertation von Albert [4] verwiesen.

Trioxan wird säurekatalysiert in homogener Reaktion gebildet und sowohl in den Trioxanverfahren nach dem Stand der Technik, wie auch im hier entwickelten Neuverfahren, in einer dem Reaktor nachgeschalteten Destillationsstufe über Kopf aufkonzentriert. Die Anwesenheit eines Elektrolyten hat meist große Auswirkungen auf das Phasengleichgewicht. Dennoch gibt es in dem hier betrachteten System keine veröffentlichten Daten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht unter Berücksichtigung eines Elektrolyten. Diese Untersuchungen sind in den reagierenden formaldehydhaltigen Mischungen, insbesondere wenn es sich bei dem Elektrolyten um Schwefelsäure handelt, äußerst komplex und schwierig in ihrer Durchführung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts der binären Randsysteme Formaldehyd / Wasser und Trioxan / Wasser bei Anwesenheit unterschiedlicher Salze in einer Drehwendelapparatur durchgeführt. Die zugrundeliegende Motivation stützt sich auf Hinweise aus der Patentliteratur, die Salzen einen positiven Einfluß auf die Flüchtigkeit von Trioxan in wässrigen Formaldehydlösungen bescheinigen [10, 26, 95], sowie in der Erkenntnis dieser Arbeit, daß die technisch zugegebenen Mengen an Schwefelsäure aus reaktionstechnischer Sicht nicht erforderlich sind (vgl. Abschnitt 6.2.3). Im Gegenteil sprechen mehrere Gründe gegen eine hohe Schwefelsäurekonzentration im Verfahren. So stellt sie hinsichtlich der Korrosivität und auch unter Sicherheitsaspekten ein großes Problem dar. Außerdem katalysiert sie in erheblichem Maße unerwünschte Nebenreaktionen. Gleichwohl hat sie aufgrund der Bildung von Hydrathüllen um die dissoziierten Ionen in wässriger Lösung einen positiven Einfluß auf die Flüchtigkeit von Trioxan.

Es ist eine Verfahrensrouten denkbar, in der die Schwefelsäurezugabe auf die katalytisch erforderliche Menge reduziert wird und die positiven Eigenschaften auf das Phasengleichgewicht durch ein inertes und leicht zu handhabendes Salz erreicht werden. Die hier durchgeführten Versuche sollen klären, ob diese Stoßrichtung erfolversprechend ist.

5.4.1 Versuchsaufbau

Die Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmessungen wurden in einer im Gleichstrom bei Unterdruck betriebenen Drehwendelapparatur durchgeführt, die in Abbildung 5.18 dargestellt ist. Diese Apparatur eignet sich insbesondere zur Vermessung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten in reagierenden Mischungen. Eine grundlegende Beschreibung findet sich in [55, 56].

Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurde die Drehwendelapparatur sowohl zur Vermessung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts in den reagierenden formaldehydhaltigen Stoffsystemen, wie auch im nichtreagierenden System Trioxan / Wasser / Salz, eingesetzt. Der vorgewärmte Feed wird am oberen Ende der Apparatur aus einem Vorlagebehälter auf eine antimongetränkte Graphitdrehwendel aufgegeben, von dieser erfaßt, auf den beheizten Doppelmantel des senkrecht stehenden Verdampferrohres verteilt und nach unten gefördert, wobei ein Teil des Gemisches verdampft. Bei Ankunft der Phasen in der Phasentrennkammer hat sich thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Flüssig- und Dampfphase eingestellt und es erfolgt die Trennung beider Phasen. Die Flüssigphase wird durch einen als Dampfsperre dienenden Syphon und weiter durch einen Kühler geleitet. Der Dampf wird durch das Dampfaustrittsrohr geführt und im Kondensator niedergeschlagen. Beide Phasen werden anschließend getrennt voneinander in Probengefäßen aufgefangen.

Die Temperatur wird über ein PT_{100} -Widerstandsthermometer in der Phasentrennkammer auf $\pm 0,1$ K genau gemessen. Die Druckregelung⁴ erlaubt das Einstellen von Drücken zwischen 20 und 900 mbar und wird über eine Vakuumpumpe und ein an die Stickstoffversorgung angeschlossenes Druckregelventil auf $\pm 1,0$ mbar konstant gehalten, wobei die absolute Abweichung eine Größenordnung von 7 mbar erreichen kann. Die Temperierung der Anlage erfolgt über Wärmeträgerfluide (Triethylenglykol zum Heizen, Wasser

⁴MKS Instruments: Type 250 Controller und PR4000

zum Kühlen), die im Doppelmantel zirkulieren. Dabei werden verschiedene Zonen der Anlage unterschieden.

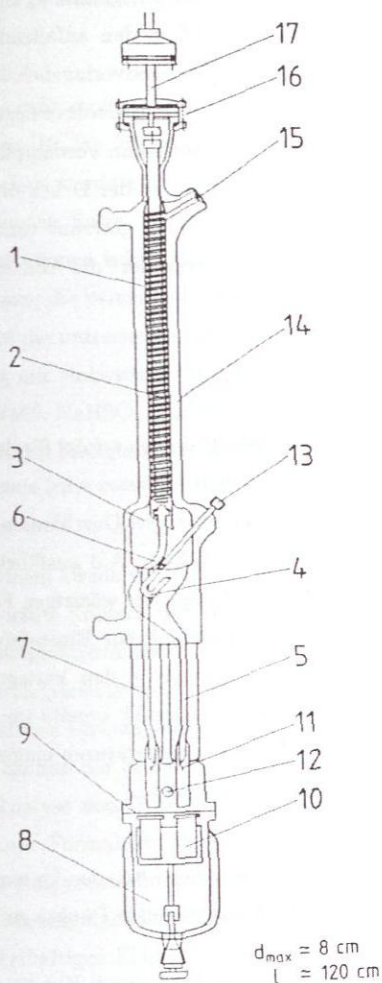


Abbildung 5.18: Drehwendelapparat zur Messung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten. 1 := Verdampferrohr, 2 := Drehwendel, 3 := Phasentrennkammer, 4 := Syphon, 5 := Kühler, 6 := Dampfleitung, 7 := Kondensator, 8 := Auffangbehälter, 9 := Planschliffverbindung, 10 := Probengläser, 11 := Abtropfnase, 12 := Unterdruckanschluß, 13 := Thermometerführung, 14 := Heizmantel, 15 := Feedzulauf, 16 := Magnetkupplung, 17 := Antriebswelle.

Das Verdampferrohr wird auf die gewünschte Verdampfungstemperatur geheizt. Der Kondensator, der Kühler sowie der Auffangbehälter werden auf eine mindestens 30 K niedrigere Temperatur als das Verdampferrohr gebracht. Hier ist darauf zu achten, daß die Temperatur nicht so niedrig ist, daß in den anfallenden Proben oder bereits im Kondensator Feststoffausfall auftritt. Der Feedvorlagebehälter ist auf eine Temperatur geheizt, die in etwa 10 K unter der des Verdampferrohres liegt, so daß thermisches Gleichgewicht zwar nahezu erreicht wird, aber noch kein Verdampfen einsetzt. Ein wesentliches Merkmal des verwendeten Apparates ist, daß der Druck über eine Druckregelung und die Temperatur über die Heizmantelregelung getrennt voneinander eingestellt werden können. Aus diesen beiden Parametern resultiert die Abdampftrate.

5.4.2 Versuchsdurchführung

Der Ansatz der zu untersuchenden Feedlösungen erfolgt für das System Trioxan / Wasser durch Einwaage. Im System Formaldehyd / Wasser wird eine weitgehend methanolfreie, wässrige Formaldehydlösung durch zweimaliges Durchlaufen des Dünnschichtverdampfers erzeugt. Beide Methoden sind in Anhang A.3 ausführlich beschrieben. Nach der Herstellung der Feedlösung und der im Falle der wässrigen Formaldehydlösungen erforderlichen Konditionierung im Trockenschrank zur Einstellung des chemischen Gleichgewichtes, werden ca. 100 mL der Lösungen in den Vorlagebehälter der Drehwendelapparatur gefüllt, die sich zu diesem Zeitpunkt bereits im Betriebszustand befindet. Unterdruck ist angelegt und die Betriebstemperaturen eingestellt. Das Feed wird über ein Regelventil dem Verdampferrohr zudosiert.

Bei der Versuchsdurchführung, insbesondere bei der Untersuchung der reagierenden formaldehydhaltigen Mischungen, ist auf folgende Punkte zu achten:

- Es muß sichergestellt sein, daß das Feed durch Konditionierung vor dem Versuch den Zustand chemischen Gleichgewichtes sicher erreicht hat.
- Der Feedvorlagebehälter muß nahe an der Versuchstemperatur sein.
- Die Verweilzeiten im Apparat sollten ausreichend hoch sein. Der Feedzulauf sollte aus diesem Grund 30 mL h^{-1} nicht überschreiten.
- Der Zulaufstrom muß während des gesamten Versuchs konstant gehalten werden.

- Die Abdampfrate sollte möglichst klein sein, um das chemische Gleichgewicht der Flüssigphase nur wenig zu stören. Sie muß aber groß genug sein, um eine analysierbare Menge an Dampf zu erhalten. Praktisch bewährt haben sich Abdampfraten von 8-10 %.

Als Elektrolyte stehen eine sehr große Anzahl unterschiedlicher Stoffe zur Verfügung, allein in den Patentschriften [10, 26, 95] werden über 50 Substanzen genannt. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde eine Auswahl aufgrund folgender Überlegungen getroffen: Die zu verwendenden Salze sollten billig, verfügbar und ungiftig sein. Die durchzuführenden Versuche können kein systematisches Screening aller möglichen Salze darstellen. Sie dienen dazu, die prinzipielle Beeinflussung des Phasengleichgewichtes durch Elektrolytzugabe auf die untersuchten Stoffsysteme zu erkennen. Folgende Salze wurden in die Betrachtung mit einbezogen: HCOONa , Fe(II)SO_4 , KCl , K_2SO_4 , CaCl_2 , CH_3COONa , NH_4HSO_4 , NaCl , NaHSO_4 , NaNO_3 , NaSO_3 , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_2SO_4 , CuSO_4 und MgCl_2 . Messungen erfolgten, wie weiter unten erläutert wird, aber nur für NaCl und CaCl_2 .

Die Versuche wurden bei einem Druck von 0,8 bar durchgeführt. Dies entspricht dem zu erwartenden Druck in der ersten Kolonne des Verfahrens nach Variante 1 (vgl. Abschnitt 4.2.2). Zuerst wurden wässrige Trioxanlösungen mit 5 bzw. 10 Gew-% der Salze hergestellt, das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht in der Drehwendelapparatur vermessen und das Ergebnis mit dem salzfreien Phasengleichgewicht verglichen. In einer nachfolgenden Versuchsreihe wurde der Einfluß der Salze auf das binäre Randsystem Formaldehyd / Wasser untersucht. Die Analyse von Trioxan erfolgte mit GC/MS bei einer relativen Abweichung von ca. 3 %, die Formaldehydanalyse erfolgte naßchemisch durch die Natriumsulfitmethode. Beide Analysentechniken sind in Anhang A.2 ausführlich erläutert. Der relative Fehler in der Massenbilanz ist bei den durchgeführten Versuchen < 5 %. Die Untersuchung der elektrolythaltigen Flüssigphase mit GC/MS macht für jedes Salz eine eigene Kalibrierung erforderlich. Da die verwendeten Salze praktisch keinen Dampfdruck aufweisen, wird das Salz komplett der Flüssigphase zugeschlagen, während die kondensierte Gasphase als salzfrei betrachtet wird. Die Berechnung des Salzanteils in der Flüssigphase erfolgt über die Einwaagekonzentration des Feeds sowie die Massenbilanz. Obwohl Messungen im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan + Elektrolyt sehr wünschenswert wären, konnten sie, obwohl geplant, nicht mehr im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt werden.

5.4.3 Ergebnisse

Es erwies sich als schwierig, aus der oben genannten Liste an Salzen, die für die hier vorliegenden Versuchbedingungen passende auszuwählen. Im Binärsystem Formaldehyd / Wasser waren die Substanzen Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Fe(II)SO_4 , CuSO_4 , MgCl_2 , KCl , Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , HCOONa sowie NaSO_3 nicht im gewünschten Umfang von 5 Gew.-% löslich und schieden daher aus. NH_4HSO_4 und NaHSO_4 bilden beim Dissoziieren Säure (HSO_4^-), was die Bildung bzw. den Abbau von Trioxan katalysiert und daher Messungen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts mit der vorhandenen Apparatur praktisch unmöglich macht. Die restlichen oben aufgeführten Salze sind in den untersuchten Randsystemen anwendbar. Im Hinblick auf eine spätere Verwendung im Verfahren zusammen mit Schwefelsäure und bei langen Verweilzeiten in einem Reaktor sind allerdings weitere Probleme zu erwarten. NaCl bildet zusammen mit Schwefelsäure leichtflüchtiges HCl , so daß in einem Prozeß das Salz permanent ersetzt werden müßte. CaCl_2 wird mit Schwefelsäure zu dem praktisch unlöslichen CaSO_4 umgesetzt, was zu sofortigem Feststoffausfall führen würde. NaNO_3 ist ein Oxidationsmittel und bei hohen Temperaturen explosiv. Die Auswahl an geeigneten Salzen ist also im betrachteten Stoffsystem nicht trivial.

Zur Untersuchung des Elektrolyteinflusses auf das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht wurden im Rahmen dieser Arbeit nur die Salze NaCl und CaCl_2 in Anteilen von 5 und 10 Gew.-% verwendet. Die Ergebnisse für das binäre Randsystem Trioxan / Wasser bei 0,8 bar sind in Abbildung 5.19 dargestellt. Aufgetragen ist dort der salzfrei gerechnete Verteilungskoeffizient $K_{\text{Tri}}^{*(m)}$ nach Gleichung 5.3 über der salzfreien Trioxankonzentration in der Flüssigphase $x_{\text{Tri}}^{*(m)}$ nach Gleichung 5.4. Die Versuche wurden in einem Zustandsbereich durchgeführt, in dem Trioxan im salzfreien System der Leichtsieder ist. Die dem Diagramm zugrundeliegenden Meßergebnisse sind in Anhang C.5 dokumentiert.

$$K_{\text{Tri}}^{*(m)} = \frac{x_{\text{Tri}}^{(m)V}}{x_{\text{Tri}}^{*(m)L}} \quad (5.3)$$

mit

$$x_{\text{Tri}}^{*(m)} = \frac{m_{\text{Tri}}}{m_{\text{Tri}} + m_{\text{Wa}}} \quad (5.4)$$

Bei einem Vergleich der experimentell ermittelten Werte mit den rechnerischen Vorhersagen für das salzfreie System ist ein deutlicher Einfluß des Salzes auf das Phasengleich-

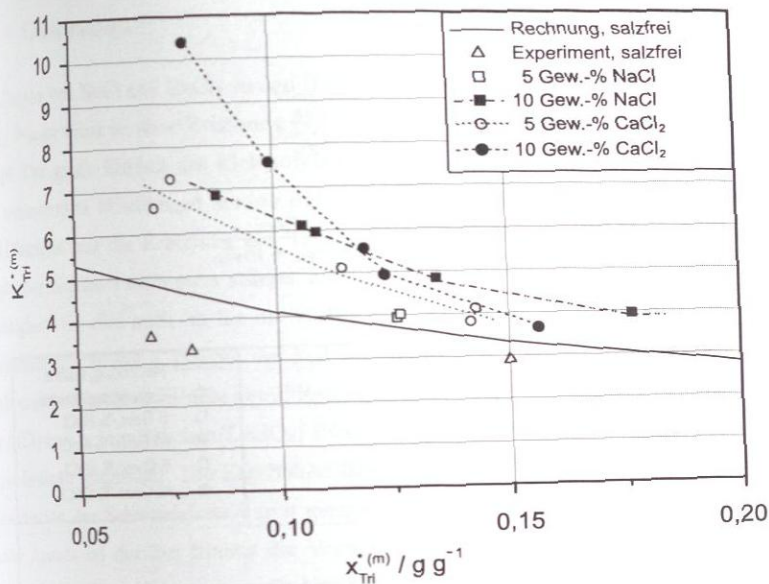


Abbildung 5.19: Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolyte auf das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System Trioxan / Wasser / Salz bei $p = 0,8$ bar. Rechnungen nach dem Modell von Albert [4].

gewicht zu erkennen. Der Verteilungskoeffizient bei Zugabe von 10 Gew.-% NaCl liegt rund 40 % höher als im salzfreien System. Die Zugabe von 10 Gew.-% $CaCl_2$ scheint einen noch größeren Einfluß zu haben. Bei einem Trioxananteil in der Flüssigphase von $x_{TH}^{(m)} = 0,08 g g^{-1}$ erhöht sich der Verteilungskoeffizient um 130 % von rund 4,5 auf rund 10,5. Die Zugabe von 5 Gew.-% NaCl verschiebt das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht nur geringfügig, während die Zugabe von 5 Gew.-% $CaCl_2$ den Verteilungskoeffizienten um rund 25 % erhöht. Die Grundversuche ohne Salzzugabe liegen deutlich unterhalb der mit UNIQUAC und den Daten von Albert [4] berechneten Werte.

Die Ergebnisse der Messungen in wässriger Formaldehydlösung sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Untersuchungen wurden mit einer Feedzusammensetzung von ca. $\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,44 g g^{-1}$ durchgeführt. Hier ist Formaldehyd im säurefreien System der Schwersieder. Die Experimente sind wiederum den Ergebnissen der Berechnung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts in salzfreien Systemen mit Modell I gegenübergestellt. Aufgetragen ist der säurefreie Verteilungskoeffizient nach Gleichung 5.5 über dem pauschalen salz-

freien Formaldehydanteil der Flüssigphase.

$$\tilde{K}_{FA}^{*(m)} = \frac{\tilde{x}_{FA}^{(m)V}}{\tilde{x}_{FA}^{*(m)L}} \quad (5.5)$$

mit

$$\tilde{x}_{FA}^{*(m)} = \frac{\tilde{m}_{FA}}{\tilde{m}_{FA} + \tilde{m}_{Wa}} \quad (5.6)$$

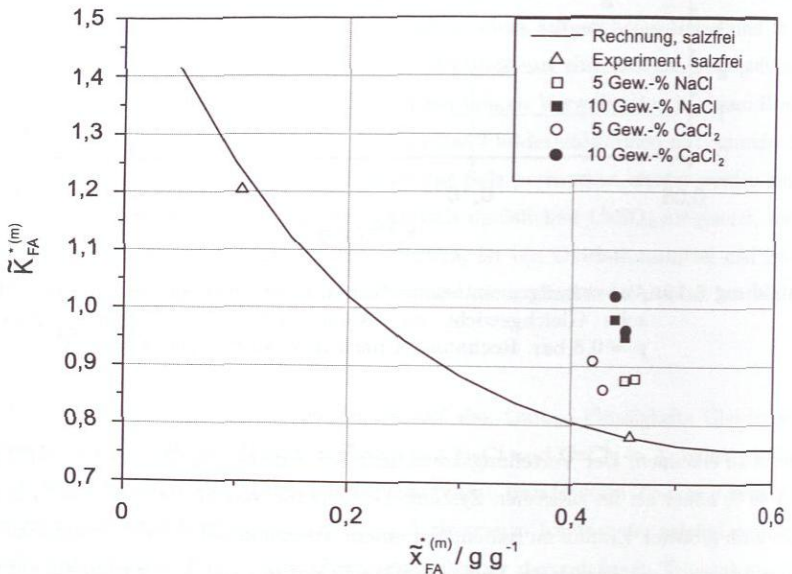


Abbildung 5.20: Auswirkungen unterschiedlicher Elektrolyte auf das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System Formaldehyd / Wasser / Salz bei $p = 0,8$ bar. Rechnungen nach *Modell I*.

Die Versuche ohne Salzzugabe stimmen sehr gut mit den berechneten Werten überein. Die Versuche mit Salzzugabe führen alle zu einer Erhöhung des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd: 5 Gew.% NaCl und CaCl_2 erhöhen $\tilde{K}_{FA}^{*(m)}$ jeweils um rund 13 %. Die Zugabe von 10 Gew.% NaCl und CaCl_2 erhöht den Verteilungskoeffizienten um rund 25 %, wobei die Werte nahe bei Eins liegen. Dieser Befund deutet auf eine ausgeprägte Verschiebung des azeotropen Punktes durch Salzzugabe hin.

5.4.4 Diskussion

Die Zugabe von NaCl und CaCl₂ zu den Binärsystemen Trioxan / Wasser und Formaldehyd / Wasser führt zu einer Erhöhung der Flüchtigkeit von Trioxan, respektive Formaldehyd. Der große Einfluß des Elektrolyten auf das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht der untersuchten Mischungen konnte damit bewiesen werden. Bei den hier untersuchten Lösungen war die Erhöhung der Trioxanflüchtigkeit bei der Zugabe gleicher Salze in gleicher Konzentration stets stärker ausgeprägt als die Erhöhung der Formaldehydflüchtigkeit. Ob dies auch im für die vorliegende Arbeit entscheidenden Ternärsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan der Fall ist, konnte aus Zeitgründen nicht mehr überprüft werden. Die für die Studie gewählten Salze sind aufgrund der Bildung leichtflüchtiger (HCl) bzw. schwerlöslicher (CaSO₄) Reaktionsprodukte ohnehin nicht zusammen mit Schwefelsäure einsetzbar. Die Ergebnisse lassen aber den Schluß zu, daß eine teilweise Substitution der Schwefelsäure durch geeignete Elektrolyte möglich wäre. Ein interessanter Ansatz ist darüber hinaus die Verwendung von Salzen, die bei Dissoziation zu einer pH-Absenkung führen, was die Möglichkeit einer noch wirksameren Substitution eröffnen könnte. Dies war allerdings nicht Bestandteil der durchgeführten Untersuchungen.

Die Auswirkung der Verschiebung des Azeotrops im System Formaldehyd / Wasser + Elektrolyt auf das Verfahren sollte Gegenstand späterer Untersuchungen sein. Dabei ist auch eine Veränderung der Formaldehydlöslichkeit in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

[The following text is extremely faint and illegible due to low contrast and blurring. It appears to be a multi-paragraph document, possibly a report or a set of notes, but the specific content cannot be discerned.]

6 Modellierung und Simulation

6.1 Destillationsversuche

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulation der in Abschnitt 5.2.3.2 vorgestellten Destillationsversuche bei endlichen Rücklaufverhältnissen gezeigt und diskutiert. Die Simulationen wurden in Chemasim sowohl auf Basis des *Modells I* wie auch des *Modells II* durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Ott [88, 89] ist bei seinen Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß Destillationskolonnenprofile im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol mit dem Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert nicht adäquat zu beschreiben sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden diese Studien auf das Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan ausgedehnt.

6.1.1 Simulation in Chemasim

Eine Destillationskolonne verfügt bei vorgegebenem Feed (Strom und Zusammensetzung), Druck, Stufenzahl und Zulaufstufe über zwei Freiheitsgrade. In der vorliegenden Arbeit wurden Rücklaufverhältnis und Kolonnensplit (das Verhältnis von Destillat- zu Sumpfstrom) spezifiziert. Diese Werte wurden entsprechend der experimentellen Werte des zu simulierenden Versuchs vorgegeben. Chemasim selbst ist ein gleichungsbasierter Flowsheet-Simulator mit integrierter Modellbibliothek. Durch Auswahl geeigneter Modelle und deren Verknüpfung durch Ströme wird das Fließbild erzeugt. Der Aufbau des Flowsheets zur Simulation einfacher Destillationskolonnen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Das für die Abbildung der Destillationskolonne verwendete Apparatemodell arbeitet auf Basis des Gleichgewichtsstufenmodells. D. h. alle eine theoretische Stufe verlassenden Ströme stehen im physikalischen Gleichgewicht, nicht aber zwangsläufig im chemischen Gleichgewicht. Für die beiden im Rahmen der Arbeit verwendeten Modelle bedeutet dies, daß sowohl bei *Modell I* als auch bei *Modell II* von physikalischem Phasengleichgewicht der eine theoretische Stufe verlassenden Ströme ausgegangen wird. Bei Verwendung des *Modells I* wird darüber hinaus, im Gegensatz zu dem *Modell II*,

auch chemisches Gleichgewicht eingestellt. Da die Reaktionen im *Modell II* kinetisch kontrolliert sind, entscheidet dort die Verweilzeit und damit der Stufen-*Holdup*, über den erreichten Reaktionsumsatz.

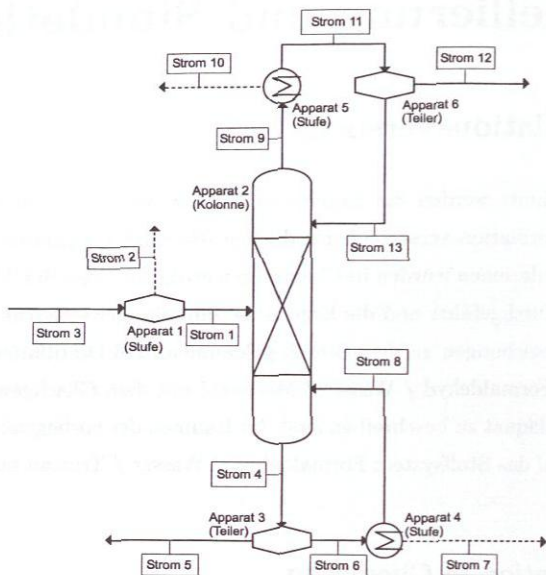


Abbildung 6.1: Aufbau des Fließbildes in Chemasim zur Simulation der Destillationsversuche.

In Chemasim, genau wie in anderen verfügbaren Programmen zur Prozesssimulation, kann ein Kolonnenmodell gewählt werden, in dem der Kopfkondensator sowie der Sumpfverdampfer bereits integriert und damit fester Bestandteil des Apparatemodells sind. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Verdampfer und Kondensator allerdings als eigenständige Apparate abgebildet. Dies geschieht zum einen, um einen besseren Überblick über die Ströme zu bekommen und zum anderen, um die im reaktionskinetischen Modell erforderlichen Apparatvolumina zuordnen zu können. Als Apparatemodell für Verdampfer und Kondensator wird 'Stufe' gewählt, was einer theoretischen Trennstufe entspricht. Der Dampfstrom im Kondensator (Strom 10 in Abbildung 6.1) und der Flüssigkeitsstrom im Verdampfer (Strom 7 in Abbildung 6.1) werden zu Null gesetzt. Die Definition des Rücklaufs erfolgt in Apparat 6 (Chemasim-Modell 'Teiler'), als Definition des Verhältnisses der Ströme 13 zu 12. Außerdem kann der Kolonnensplit

als Verhältnis der Ströme 12 zu 5 definiert werden. Um im flüssigen Feed, dessen Zusammensetzung pauschal vorgegeben wird, vor dem Eintritt in die Kolonne chemisches Gleichgewicht zu erreichen, ist der Kolonne eine theoretische Stufe vorgeschaltet, in der die Oligomerbildungsreaktionen aktiviert sind, so daß die Komponenten des austretenden Flüssigkeitsstroms im chemischen Gleichgewicht vorliegen. Der Dampfstrom dieser theoretischen Stufe (Strom 2 in Abbildung 6.1) wird ebenfalls zu Null gesetzt. Für Einzelheiten zu den verwendeten Modellen aus der Chemasim-Modellbibliothek wird auf die Dokumentation [27] verwiesen.

Zur Durchführung von Simulationsrechnungen auf Grundlage des in Abbildung 6.1 gezeigten Fließbilds sind abhängig vom verwendeten Modell verschiedene Vorgaben zu machen. Erfolgt die Berechnung auf Basis von *Modell I*, so sind Feedzusammensetzung und -strom, die Anzahl der theoretischen Stufen der Kolonne sowie die Zulaufstufe, das Rücklaufverhältnis, der Kolonnensplit und der Druck vorzugeben. Simulationen auf der Basis von *Modell II* erfordern darüber hinaus Angaben zur Verweilzeit. Dies erfolgt in Chemasim durch Vorgabe eines Volumens für jeden Apparat bzw. jede Stufe der Kolonne. Mit Hilfe des Dichtemodells (vgl. Abschnitt 3.3.3) erfolgt die Umrechnung in Volumenströme, aus denen mit den Apparatvolumina direkt die Verweilzeit folgt. In Tabelle 6.1 sind die vorgegebenen Apparat- und Stufen-Holdups für die beiden verwendeten Kolonnen aufgeführt. Die Daten stammen aus Messungen an den verwendeten Anlagen [65].

Tabelle 6.1: Holdups der verwendeten Destillationskolonnen.

Anlage	Verdampfer	Kondensator	th. Stufe
	m ³		
Vakuumkolonne	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-5}$
Druckkolonne	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$

Damit sich im Feedstrom bei Verwendung von *Modell II* sicher chemisches Gleichgewicht einstellen kann, wird das Volumen der der Kolonne vorgeschalteten Gleichgewichtsstufe auf 1 m³ gesetzt.

6.1.2 Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen der bereits in Abschnitt 5.2.3.2 vorgestellten Destillationsversuche (Versuche D15, D17 und D18) vorgestellt und diskutiert. Tabelle 6.2 faßt die der Simulation vorgegebenen Werte Feedstrom und -zusammensetzung, Rücklaufverhältnis, Kolonnensplit und Druck dieser Versuche zusammen. Auf eine Darstellung des Versuches D11, der bei einem Druck von 5 bar durchgeführt wurde, wird verzichtet, da hier keine Profilproben zum Vergleich entnommen werden konnten. Daß der in diesem Versuch erreichte Trennschnitt mit den Erwartungen übereinstimmt konnte bereits in Abschnitt 5.2.3.2 gezeigt werden. Bei den vorgestellten Versuchen handelt es sich um eine repräsentative Auswahl. Die Simulationsergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Versuche sind in Anhang D.1 zu finden. Der BASF-Abschlußbericht [46] enthält eine vollständige Dokumentation aller durchgeführten Versuche.

Tabelle 6.2: Simulationsvorgaben der in diesem Abschnitt diskutierten Destillationsversuche.

	D15	D17	D18
$\hat{x}_{FA,Feed}^{(m)} / g\ g^{-1}$	0,6527	0,5750	0,0385
$\hat{x}_{Wa,Feed}^{(m)} / g\ g^{-1}$	0,2889	0,3320	0,0839
$\hat{x}_{Tri,Feed}^{(m)} / g\ g^{-1}$	0,0584	0,093	0,8776
Feedstrom / $kg\ h^{-1}$	2,50	1,0	0,1
Stufe Feedzulauf / -	9	9	21
Rücklaufverhältnis / -	6,5	11,0	3,0
Split $\dot{m}_K \dot{m}_S^{-1}$ / -	0,087	0,176	0,428
Druck / bar	0,8	1,0	4,0

Abbildung 6.2 und 6.3 zeigen die Konzentrationsprofile des Destillationsversuches D15 über der Kolonnenhöhe¹ sowie im Dreiecksdiagramm. In Abbildung 6.2 sind die Simulationsergebnisse der beiden verwendeten Modelle nebeneinandergestellt, während in Abbildung 6.3 (Dreiecksdiagramm) allein das nach *Modell II* berechnete Profil dargestellt ist.

Die Simulationen zeigen, daß die verwendeten Modelle qualitativ übereinstimmende

¹ Bei der Darstellung nach Abbildung 6.2, 6.5 und 6.7 sind die Profile der aus den Stufen ablaufenden Flüssigkeit dargestellt. Die Zusammensetzung des Destillatstroms wird als Stufe 22 angegeben.

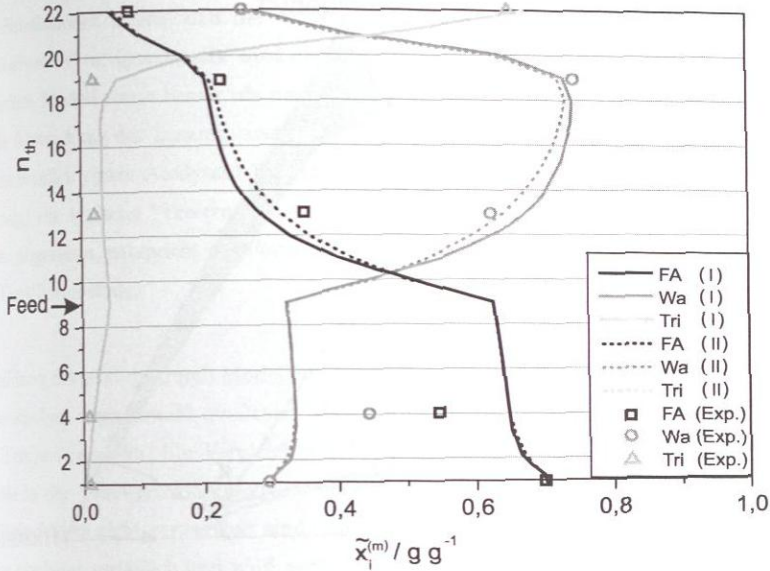


Abbildung 6.2: Simulation des Destillationsversuches D15. Vergleich der nach *Modell I* (I) und *Modell II* (II) berechneten Konzentrationsprofile mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

Ergebnisse liefern. Quantitativ wird das experimentelle Ergebnis von dem reaktionskinetischen Modell etwas besser als nach dem Gleichgewichtsmodell wiedergegeben. Die große Abweichung der Zusammensetzung auf $n_{th} = 4$ bei Formaldehyd und Wasser ist wahrscheinlich einem Analysenfehler zuzuschreiben. Das Kolonnenprofil in Abbildung 6.3 zeigt die typische Verzerrung des Profils in Richtung Feedzusammensetzung. Von dieser abgesehen, entspricht die Form des Profils wie erwartet der des idealen Verlaufs der Destillationslinie.

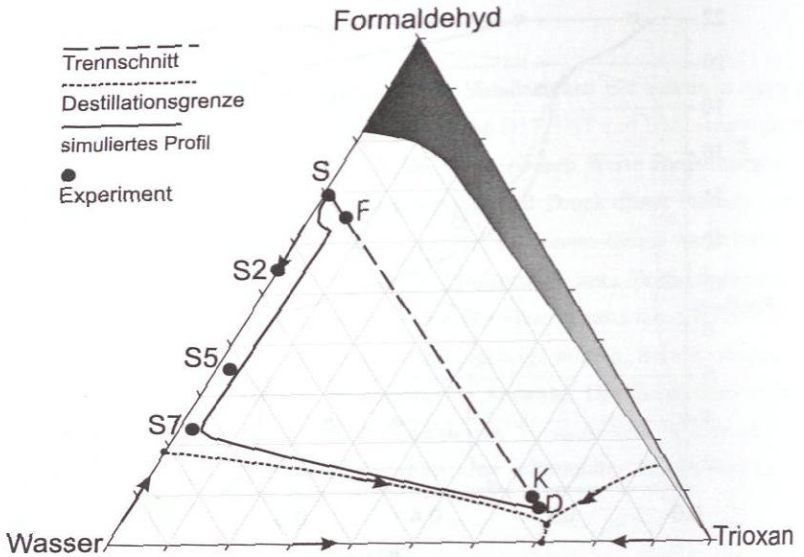


Abbildung 6.3: Simulation des Destillationsversuches D15. Vergleich nach *Modell II* berechneten Konzentrationsprofils mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen. (S := Sumpf, S1 - S3 := Profilproben, F := Feed, K := Destillat, D := simuliertes Destillat). Die Zusammensetzung von gemessenem und simuliertem Sumpfprodukt sind identisch.

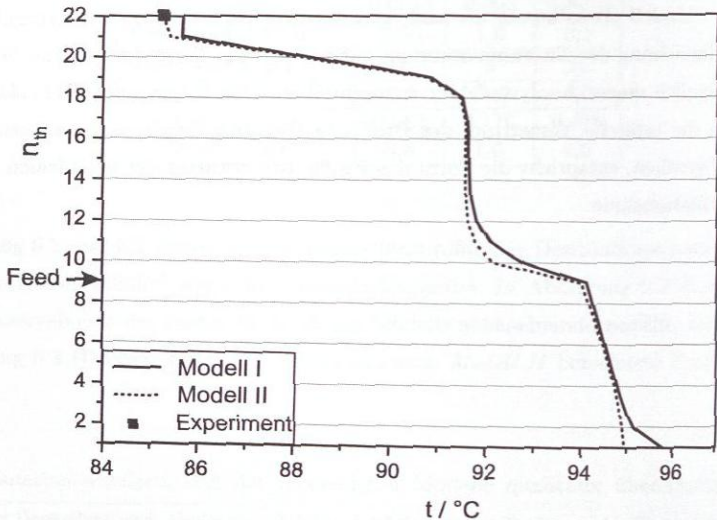


Abbildung 6.4: Simulation des Destillationsversuches D15. Vergleich der nach *Modell I* (I) und *Modell II* (II) berechneten Temperaturprofile.

Die Simulationen zeigen, daß die verwendeten Modelle qualitativ übereinstimmende Ergebnisse liefern. Quantitativ wird das experimentelle Ergebnis von dem reaktionskinetischen Modell etwas besser als nach dem Gleichgewichtsmodell wiedergegeben. Die große Abweichung der Zusammensetzung auf $n_{th} = 4$ bei Formaldehyd und Wasser ist wahrscheinlich einem Analysenfehler zuzuschreiben. Das Kolonnenprofil in Abbildung 6.3 zeigt die typische Verzerrung des Profils in Richtung Feedzusammensetzung. Von dieser abgesehen, entspricht die Form des Profils wie erwartet, der des idealen Verlaufs der Destillationslinie.

Abbildung 6.4 zeigt die durch Modellrechnung vorhergesagten Temperaturen. Beide Modelle ergeben einen sowohl qualitativ als auch quantitativ übereinstimmenden Verlauf des Temperaturprofils. Ein Vergleich mit Meßwerten kann nicht vorgenommen werden, da die in der Vakuumkolonne experimentell ermittelten Temperaturen aufgrund eines Kalibrierfehlers nicht verwertbar sind. Einzig die im Destillatstrom gemessene Temperatur erscheint verläßlich und wird auch im Diagramm dargestellt.

Die sich aus der Simulation des Versuches D15 ergebenden Befunde sind ähnlich denen des Versuches D17, der bei einem Druck von 1 bar durchgeführt wurde. Die Konzentrationsprofile des Versuchs sind in Abbildung 6.5 und 6.6 dargestellt. Auf die Darstellung des Temperaturprofils wird aufgrund der fehlerhaften Messung verzichtet. Das experimentell ermittelte Konzentrationsprofil wird von beiden Modellen gut beschrieben. *Modell II* gibt die Meßwerte des Kolonnenprofils im Verstärkungsteil etwas besser, die im Abtriebsteil dagegen etwas schlechter wieder als das *Modell I*. Die relativen Abweichungen liegen hier in einer Größenordnung von 10 %. Dieser Befund ergibt sich bei allen Versuchen, die bei Drücken von $p \leq 1,0$ bar durchgeführt wurden. Sumpf- und Destillatzusammensetzung werden von beiden Modellen sehr gut vorhergesagt.

Die beiden bisher diskutierten Versuche betreffen Destillationsexperimente bei niedrigen Drücken, die beide im selben Destillationsgebiet liegen. Abbildung 6.7 und 6.8 zeigen die simulierten Profile des Versuches D18 bei einem Druck von 4 bar. Aufgrund experimenteller Schwierigkeiten stehen bei diesem Versuch nur die Destillat- und Sumpfsammensetzungen sowie die Profilproben des Abtriebsteils der Kolonne zur Verfügung. Es zeigt sich, daß bei diesen Versuchsbedingungen beide Modelle praktisch identische Profile liefern. Die Modellvorhersage ist jedoch, vor allem im Abtriebsteil, nicht gut.

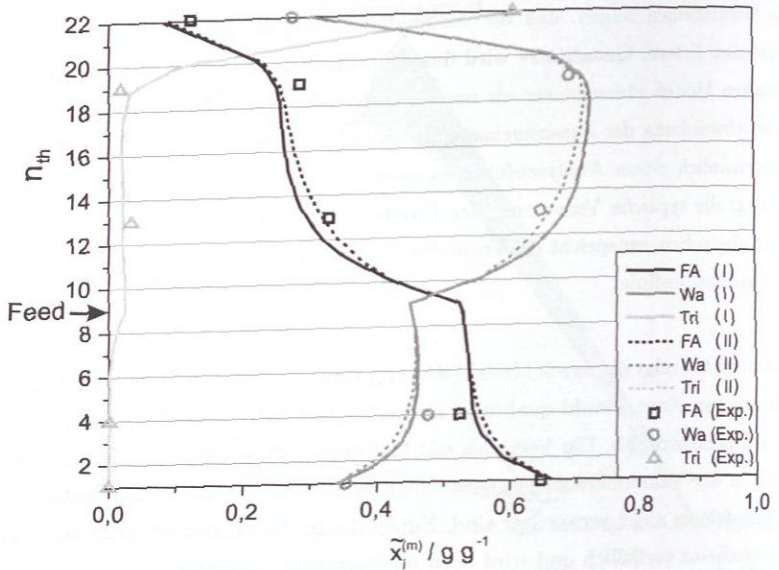


Abbildung 6.5: Simulation des Destillationsversuches D17. Vergleich der nach Modell I (I) und Modell II (II) berechneten Konzentrationsprofile mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

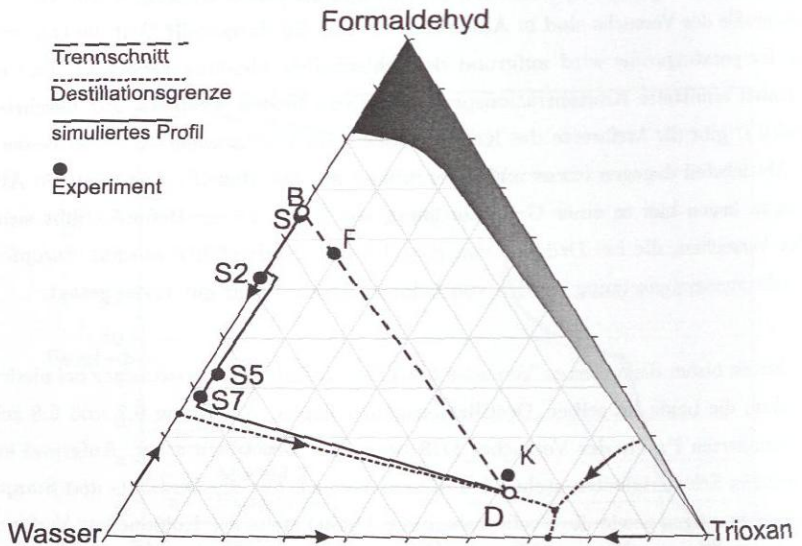


Abbildung 6.6: Simulation des Destillationsversuches D17. Vergleich des nach dem Modell II berechneten Konzentrationsprofils mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen (S := Sumpf, S1 - S3 := Profilproben, F := Feed, K := Destillat, D := simuliertes Destillat).

Die Destillat- und Sumpfzusammensetzungen werden allerdings von beiden Modellen befriedigend vorhergesagt. Die Tatsache, daß so gut wie keine Unterschiede zwischen Gleichgewichtsmodell und reaktionskinetischem Modell auftreten, liegt an den hohen Temperaturen in der Kolonne und den damit stark beschleunigten Reaktionen, die unter diesen Bedingungen sehr schnell ins Gleichgewicht führen.

Die große Abweichung zwischen Modellvorhersage und Experiment zeigt sich auch bei dem in Abbildung 6.9 dargestellten Temperaturprofil. Im Abtriebsteil ergeben sich Abweichungen von 30 K sowie ein qualitativ falscher Verlauf, während die Modellvorhersage im Verstärkungsteil sehr gut mit dem Experiment korreliert. Insbesondere die Abweichung der Siedetemperatur im Sumpf von 6 K ist in dieser Höhe erstaunlich.

Kleine Variationen des Kolonnensplits zeigen eine starke Auswirkung auf die Profile, insbesondere auf das Temperaturprofil. In beiden Abbildungen (6.7 und 6.9) ist das Ergebnis einer Variante eingetragen, die mit einem um 4 % erhöhten Split gerechnet wurde. Dies liegt im Bereich der Schwankungen der die Kolonne verlassenden Ströme, die bei diesem Versuch sehr klein sind. Wie ein Vergleich der Variante mit dem ursprünglich berechneten Temperaturprofil zeigt, ergibt sich eine verbesserte Vorhersage. Insbesondere die Siedetemperatur im Kolonnensumpf wird deutlich besser getroffen. Auch die Konzentrationsprofile stimmen in der Variante besser mit dem Experiment überein. Der bei der ursprünglichen Simulation auftretende Unterschied in der Sumpftemperatur von rund 6 K ist auf die große Steigung der Siedelinie des Systems Wasser / Trioxan zurückzuführen. So siedet eine Mischung von $0,99 \text{ g g}^{-1}$ Trioxan bei 4 bar bei $157,2 \text{ }^\circ\text{C}$, eine Mischung von $0,995 \text{ g g}^{-1}$ Trioxan bei $161 \text{ }^\circ\text{C}$ und reines Trioxan bei $161,9 \text{ }^\circ\text{C}$. Insgesamt zeigt der Versuch, daß bei Verwendung der Modelle bei hohen Drücken Vorsicht hinsichtlich der quantitativen Aussagen angezeigt ist. Allerdings ist auch zu berücksichtigen, daß die Versuche bei diesen Bedingungen sehr schwierig in der Durchführung sind und fehlerbehaftet sein können.

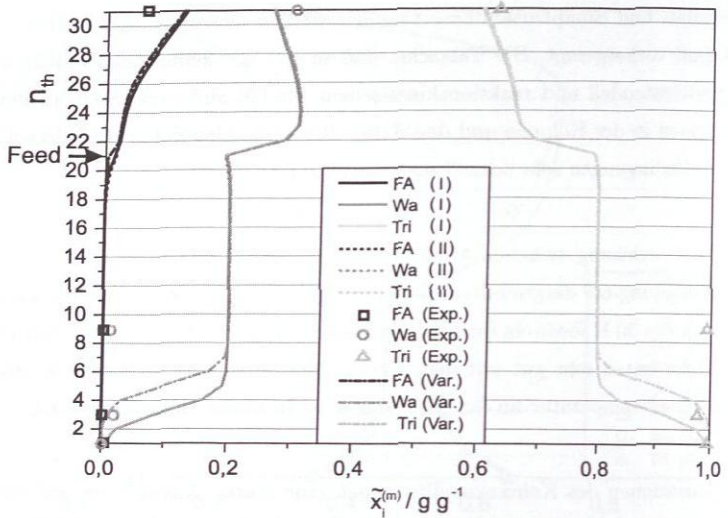


Abbildung 6.7: Simulation des Destillationsversuches D18. Vergleich der nach *Modell I* (I) und *Modell II* (II) berechneten Konzentrationsprofile mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

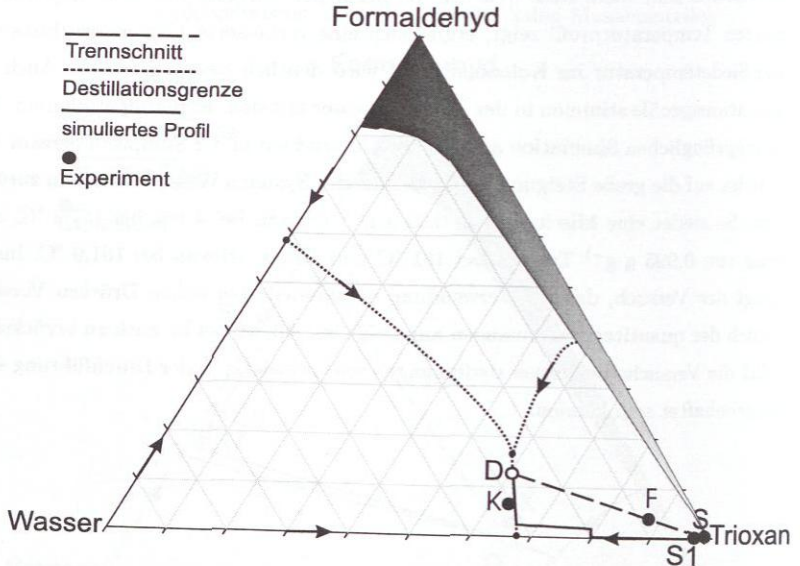


Abbildung 6.8: Simulation des Destillationsversuches D18. Vergleich des nach *Modell II* berechneten Konzentrationsprofils mit Meßergebnissen. Angaben in pauschalen Massenanteilen. (S := Sumpf, S1 := Profilproben, F := Feed, K := Destillat, D := simuliertes Destillat).

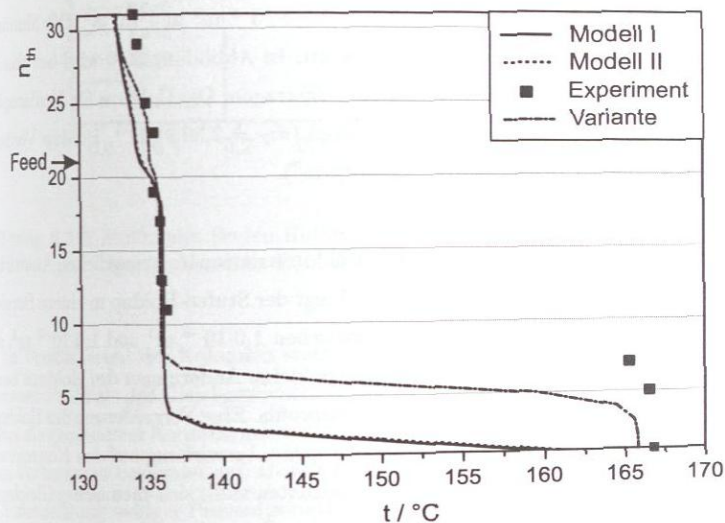


Abbildung 6.9: Simulation des Destillationsversuches D18. Vergleich der nach *Modell I* (I) und *Modell II* (II) berechneten Temperaturprofile sowie einer Variation mit erhöhtem Splitverhältnis (Split = 0,450) mit experimentell ermittelten Temperaturen.

6.1.3 Parametervariation

In diesem Abschnitt wird der Einfluß des Stufen- und Apparate-Holdups auf die mit dem *Modell II* gewonnenen Ergebnisse der Simulationen diskutiert. Wie aus Abbildung 6.10 zu ersehen ist, ruft eine Variation des Stufen-Holdups in einem bestimmten Bereich eine sehr sensible Reaktion des reaktionskinetischen Modells hervor. Der Stufen-Holdup wurde dabei in dem Bereich der zu erwartenden Werte variiert. Zusätzlich wurde die Simulation auch für sehr große Werte des Holdups durchgeführt, um den Übergang zum Gleichgewichtsmodell (*Modell I*) zu untersuchen. So erstreckt sich der variierte Bereich über sechs Größenordnungen zwischen $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ und $1,0 \text{ m}^3$. Die Simulationen fanden auf Grundlage des Versuchs D15 statt. In Abbildung 6.10 wird nur das Kolonnenkonzentrationsprofil für Formaldehyd aufgetragen. Die Holdups für Verdampfer und Kondensator werden dabei konstant gehalten ($\dot{m}_F = 2,50 \text{ kg h}^{-1}$, Holdup Verdampfer: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, Holdup Kondensator: $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$).

Aus Abbildung 6.10 geht hervor, daß die Holdupvariation im wesentlichen Auswirkungen auf den Verstärkungsteil der Kolonne hat. Liegt der Stufen-Holdup in einem Bereich von Werten, die technisch zu erwarten sind, zwischen $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ und $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, so reagiert das Modell sehr sensibel. Bereits relativ kleine Änderungen des Holdups bewirken deutliche Verschiebungen des Konzentrationsprofils. Eine Vergrößerung des Holdups von $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ auf $1,0 \text{ m}^3$ zeigt dabei praktisch keine Auswirkung auf den Konzentrationsverlauf. Bei den daraus resultierenden Verweilzeiten stellt sich chemisches Gleichgewicht auf jeder Stufe ein und das Modell vollzieht den Grenzübergang zu *Modell I*.

Eine Variation des Verdampfer-Holdups zwischen $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ und $1,0 \text{ m}^3$ bei konstantem Boden-Holdup von $1,64 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$ sowie konstantem Kondensator-Holdup von $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ zeigt keine Auswirkung auf das Kolonnenprofil. Die Variation des Kondensator-Holdups, bei konstant gehaltenen Holdups der Stufen und des Verdampfers, zeigt erst bei $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ Auswirkungen auf das Kolonnenprofil. Dieses Volumen liegt in einer technisch irrelevanten Größenordnung.

6.1.4 Diskussion

Beide verwendeten Modelle sind in der Lage, die experimentell gemessenen Kolonnenkonzentrationsprofile qualitativ richtig wiederzugeben. Das reaktionskinetische Modell

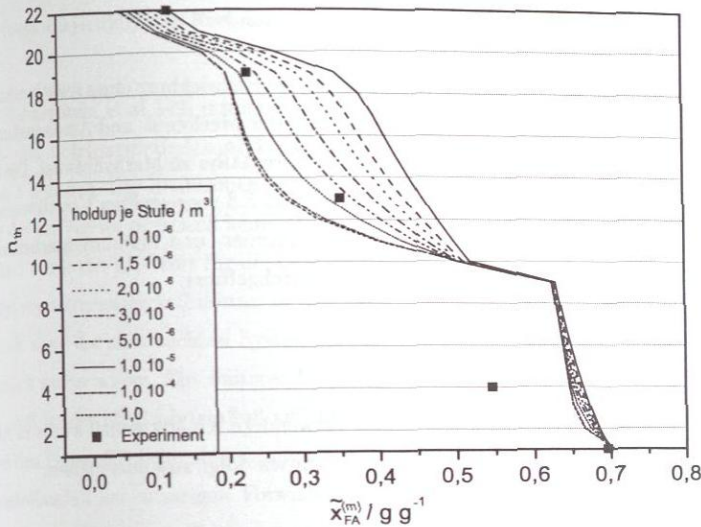


Abbildung 6.10: Einfluß des Boden-Holdups auf das Konzentrationsprofil auf Grundlage des Versuchs D15. Angaben in pauschalen Massenanteilen.

zeigt im Verstärkerteil der Kolonnen stets geringere Abweichungen vom experimentell gemessenen Profil als das Gleichgewichtsmodell. Im Abtriebsteil der Kolonne beschreibt letzteres die gemessenen Konzentrationen stets besser, wobei die relativen Abweichungen zu den Vorhersagen basierend auf *Modell II* in diesem Bereich sehr gering sind und in der Größenordnung weniger Prozentpunkte liegen. Bei hohen Drücken und damit hohen Temperaturen, ist kein Modellunterschied mehr zu erkennen. Die bereichsweise großen Auswirkungen auf das Kolonnenprofil bei kleinen Variationen des Stufen-Holdups ist vor dem Hintergrund der Tatsache, daß der Holdup in vielen Fällen nicht zuverlässig bekannt ist, die größte Gefahr für die Prädiktivität des reaktionskinetischen Modells.

Insgesamt zeigt sich, daß mit fundierten Daten zum Apparate- und Stufen-Holdup mit *Modell II* Ergebnisse erzielt werden können, die denen des *Modells I* in der Regel an Genauigkeit überlegen sind. Bei der Berechnung einzelner Kolonnen ist das Konvergenzverhalten von *Modell II* nur geringfügig schlechter als das von *Modell I*. Das reaktionskinetische Modell sollte immer dann verwendet werden, wenn gesicherte Angaben zum Flüssigkeits-Holdup der simulierten Apparate verfügbar sind.

6.2 Reaktionskinetik

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells zur Beschreibung der Trioxanbildung, der Methanol- und Ameisensäurebildung durch die Cannizzaro-Reaktion sowie der Folgereaktion zu Methylformiat. Die Grundlage der Modellentwicklung bilden die in Abschnitt 5.3 vorgestellten Kinetikversuche. Alle in diesem Zusammenhang anfallenden Programmier- und Simulationsarbeiten wurden mit dem dynamischen Simulator gPROMS durchgeführt.

6.2.1 Kinetikmodell

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Kinetikmodell wurde in Abschnitt 3.3.4.3 vorgestellt. Seine Merkmale lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Formulierung der Kinetik in Molanteilen,
- Berücksichtigung der Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung auf Basis des Modells von Hahnenstein et al. [49],
- Vernachlässigung der Hemiformal- und Polyoxy(methylen)hemiformalbildung,
- Trioxanbildung aus MG_3 entsprechend Gleichung 3.13,
- Berücksichtigung der Bildungskinetik der Nebenkomponenten Methanol, Ameisensäure und Methylformiat,
- Berücksichtigung der Abhängigkeit der reaktionskinetischen Parameter von Größen wie Temperatur oder Katalysatormenge durch geeignete Korrelationen,
- Gültigkeit über einen weiten Konzentrations- und Temperaturbereich.

In Vorarbeiten wurde gezeigt, daß es nicht sinnvoll ist, ein Modell auf Basis pauschalen Formaldehyds nach Gleichung 3.12, also ohne Berücksichtigung von Methylenglykol und der Poly(oxymethylen)glykolbildung, zu entwickeln. Zwar ist es meist möglich, dieses einfache Modell an einzelne Versuche anzupassen, aber die sich ergebenden Abweichungen bei der Beschreibung von Versuchen bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen gehen deutlich über die des oben besprochenen Modells hinaus. Damit zeigt sich, daß der Komplexität des vorliegenden Multikomponentensystems durch die Berücksichtigung

der Poly(oxymethylen)glykole Rechnung getragen werden muß.

Die von Hahnenstein et al. [49] ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung sind nur bis zu einem minimalen pH-Wert von 1 definiert. Die Reaktionen sind dort bereits so schnell, daß eine weitere Absenkung des pH-Wertes praktisch keine effektive Beschleunigung mehr brächte. Aus diesem Grund wurde der pH-Wert für die Geschwindigkeitskonstanten der Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung in den Simulationsrechnungen immer zu eins gesetzt, auch wenn die untersuchten Systeme aufgrund der hohen zugesetzten Säuremengen deutlich saurer waren. Ein weiterer Punkt der bei der Modellentwicklung beachtet werden muß, ist der Elektrolyteinfluß auf das Oligomergleichgewicht. Wie im Abschnitt 5.1.3 bei den Feststofflöslichkeiten gezeigt wurde, führt Säurezugabe zu einem verstärkten Feststoffausfall aus wässrigen Formaldehydlösungen. Dieser Effekt wurde der Bildung von Hydrathüllen um die Ionen zugeschrieben, so daß effektiv weniger Wasser zur Lösung des Formaldehyds zur Verfügung steht. Dieser Effekt kann einen Einfluß auf die Verteilung der Oligomere haben. Wahrscheinlich werden sich verstärkt länger-kettige Spezies ausbilden. Aus den in Abschnitt 3.2.3 benannten Gründen kann diese eventuell auftretende Verschiebung des Gleichgewichts analytisch nicht erfaßt werden. Allerdings finden sich entsprechende Hinweise in der Literatur [98]. Die Gleichgewichtskonstanten sind bei Hahnenstein et al. [49, 50] nur in Abhängigkeit von der Temperatur formuliert, können also einen Einfluss der Schwefelsäure auf das Oligomergleichgewicht nicht beschreiben. Aus diesem Grund wurde bei der Entwicklung des reaktionskinetischen Modells zunächst versucht, die Gleichgewichtskonstanten der Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung, $K_{x,2}$, $K_{x,3}$ und $K_{x,4-11}^2$, an die Experimente mit anzupassen, um die Vorhersagekraft des Modells zu erhöhen. Dieses Vorgehen führt jedoch zu Ergebnissen, die physikalisch nicht sinnvoll erscheinen, insbesondere zu einer Erhöhung des Anteils an monomerem Formaldehyd nach der Neuanpassung um einen Faktor 50. Dieser Weg wurde daraufhin nicht weiterverfolgt und alle weiteren Rechnungen mit den Originalparametern nach Hahnenstein et al. [49] durchgeführt.

Die in Abschnitt 5.3.3.3 beschriebenen Versuche zeigen einen nahezu linearen Anstieg der Konzentrationen der Nebenkomponten Methanol und Ameisensäure, so daß die zugehörige Reaktionsgleichung als irreversibel betrachtet werden kann. Wie dort bereits

²Indizierung entsprechend den Reaktionsnummern in Tabelle 3.3

diskutiert wurde, nimmt der Anteil an Methylformiat während der hier durchgeführten Versuche stetig zu, wobei der Reaktionsfortschritt deutlich langsamer als bei der Cannizzaro-Reaktion ist. Da es sich bei dieser Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muß die Zunahme der Konzentration von Methylformiat auf den stetigen Anstieg der durch die Cannizzaro-Reaktion gebildeten Produkte herrühren. Da diese Reaktion nicht allein, sondern immer im oben beschriebenen Reaktionsnetzwerk untersucht wurde, ist die Anpassung einer Gleichgewichtskonstanten hier nur sehr schwer möglich. Bei Anpassung der reaktionskinetischen Parameter k_{13}^+ und k_{13}^- zeigt sich, daß die Ergebnisse der Fitroutine in einem weiten Bereich schwanken und stark vom Startwert abhängen. Selbst wenn die Reaktion irreversibel behandelt wird, lassen sich die Versuchsergebnisse noch gut beschreiben. Zusätzlich tritt Methylformiatbildung nur bei Versuchen bei 110 °C auf, so daß auf Grundlage der durchgeführten Experimente keine Temperaturabhängigkeit modelliert werden kann. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein pragmatischer Weg gewählt. Die Reaktion wird als Gleichgewichtsreaktion beschrieben, wobei die Gleichgewichtskonstante $K_{x,13}$ auf Eins gesetzt wird. Dieser Wert entspricht dem von Williams et al. [130]. Die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion k_{13}^+ wurde an die Versuche bei 110 °C angepasst. Das Vorgehen wird weiter unten genauer beschrieben. Damit ergeben sich insgesamt vier an die gemessenen Reaktionsverläufe anzupassende kinetische Parameter: Die Geschwindigkeitskonstanten für die Trioxanbildung (k_1^+ und k_1^-), die Ameisensäure- bzw. Methanolbildung (k_{12}^+) sowie die Methylformiatbildung (k_{13}^+).

Die Initialisierung des Gleichungssystems ist nicht trivial, da die Konzentrationen zum Startzeitpunkt nicht bekannt sind, gPROMS zum Lösen des Differential-Algebra-Systems aber vorgegeben werden müssen. Einwaagekonzentrationen können nicht verwendet werden, da aufgrund der Lagerung bereits die Bildung von Trioxan, Methanol und Ameisensäure eingesetzt hat. Die Werte der ersten NMR-Messung können ebenfalls nicht verwendet werden, da sie erst einige Minuten nach der Säurezugabe durchgeführt wurde. Das Vorgehen bei der Initialisierung des Gleichungssystems wird in Anhang C.4.1 näher beschrieben.

Die Anpassung der reaktionskinetischen Parameter erfolgte in mehreren Schritten. Die für die Parameteranpassung herangezogenen Experimente sind in Tab. 6.3 zusammengefasst. Die verwendete Fitroutine wird von gPROMS bereitgestellt und funktioniert

auf Basis der *Maximum-Likelihood-Methode* [43]. Das Kinetikmodell wurde zunächst an jeden einzelnen Versuch separat angepasst. Wie weiter oben bereits erwähnt streuen die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Methylformiatbildung stark und hängen vom gewählten Startwert in der Fitroutine ab. Dennoch werden sie in diesem ersten Anpassungsschritt mitberechnet um eine für jedes Experiment optimale Lösung zu erhalten. Somit ergibt sich für jeden Versuch ein Satz von fünf Werten für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^+ , k_1^- , k_{12}^+ , k_{13}^+ und k_{13}^- , mit denen das jeweilige Experiment bestmöglich zu beschreiben ist. Bei Versuchen, bei denen die Trioxanbildung bereits beim ersten aquirierten NMR-Spektrum den Gleichgewichtswert erreicht hat, wird anstelle von k_1^+ und k_1^- die Gleichgewichtskonstante $K_{x,1}$ angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Tabelle 6.3 gezeigt, wobei auf die Darstellung der Parameter der Methylformiatbildung verzichtet wurde.

Die dort zusammengefaßten Parameter erlauben eine Wiedergabe der Meßwerte der Trioxan-, Ameisensäure- und Methanolbildung mit einer relativen Abweichung von in der Regel unter 5 %, stets aber unter 10 %. Nachdem die optimalen Parametersätze der Einzelversuche ermittelt waren, wurden zuerst die ermittelten Gleichgewichtskonstanten $K_{x,1}$ temperaturabhängig, entsprechend Gleichung

$$K_{x,1} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} \right), \quad (6.1)$$

korreliert. Der angepaßte Parametersatz ist im BASF-Abschlußbericht [46] zu finden. Für die Temperatur von 110°C ergibt sich für $K_{x,1}$ der Wert 0,206.

Der zweite Schritt der Anpassung konzentriert sich ausschließlich auf die Hingeschwindigkeitskonstante der Trioxanbildung, k_1^+ . Damit die Nebenkomponentenbildung die Trioxanbildungskinetik nicht beeinflußt, erfolgt die Anpassung allein an Versuche, bei denen zum einen die Trioxanbildung zeitlich gut aufgelöst ist, also relativ langsam abläuft, und zum anderen nur für einen Zeitbereich, in dem sich die Nebenkomponenten nicht oder nur schwach bilden, um deren Einfluß auf die Hauptreaktion vernachlässigen zu können. Für den Parameterfit wird die Gleichgewichtskonstante $K_{x,1}$ in Form der Korrelation 6.1 vorgegeben, so daß die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion keinen anpaßbaren Freiheitsgrad mehr darstellt. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_1^+ können

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Parameteranpassung an die reaktionskinetischen Experimente. k_1^+ , k_1^- und $K_{x,1}$ aus Kinetik der Trioxanbildung. k_{12}^+ aus Kinetik der Ameisensäure-, bzw. Methylformiatbildung.

Versuch	k_1^+	k_1^-	k_{12}^+	$K_{x,1} = k_1^+ / k_1^-$
	s^{-1}			-
R1	nicht messbar	nicht messbar	6,3613	0,2119
R2			13,0	0,1922
R3			16,554	0,2426
R4			8,750	0,1823
R5			13,90	0,2105
R6			13,1856	0,1901
R7			15,400	0,1993
R8			12,0	0,2171
R10	0,120	0,6114	12,240	0,1963
R11	0,1483	0,7836	12,20	0,1893
R12	nicht messbar	nicht messbar	17,227	0,2284
R13			12,950	0,1809
R14			11,20	0,2146
R15	0,0870	0,450	10,70	0,1933
R16	0,0120	0,10	4,230	0,120
R18	0,0068	0,0545	2,46	0,1248
R19	0,0300	0,1570	6,810	0,1910
R21	0,0120	0,0740	3,420	0,1620
R22	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,0661
R23	0,1483	0,9430	11,27	0,1572
R24	0,0870	0,6855	10,950	0,1270
R26	nicht messbar	nicht messbar	16,10	0,1991
R27			16,128	0,1343
R42	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,0180	1,5050	0,1278
R43	$2,2 \cdot 10^{-3}$	0,0180	1,5780	0,1222
R44	$3,7 \cdot 10^{-3}$	0,0248	1,060	0,1492
R45	$2,86 \cdot 10^{-3}$	0,01904	1,0821	0,1502
R46	0,0103	0,0710	1,2535	0,1451
R48	0,0180	0,130	3,310	0,1385
R50	0,0370	0,2552	4,40	0,1450

über den rein temperaturabhängigen Ansatz

$$k_1^+ / s^{-1} = \exp \left(A + \frac{B}{(T/K)} \right) \quad (6.2)$$

gut beschrieben werden. Der Parametersatz ist wiederum in [46] zu finden. Für $t = 110^\circ\text{C}$ ergibt sich für k_1^+ der Wert $0,1003 \text{ s}^{-1}$.

Im dritten Schritt wird der Fitroutine sowohl Gleichung 6.1 als auch Gleichung 6.2 vorgegeben, so daß die Trioxanbildungsreaktion vollständig beschrieben ist. Anschließend wird k_{12}^+ der Cannizzaro-Reaktion an sämtliche Versuche einzeln angepasst. Es zeigt sich, daß die sich ergebenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten gut in Abhängigkeit des pauschalen Massenanteils von Formaldehyd und Schwefelsäure zum Zeitpunkt der Einwaage ($t = 0$ s) sowie der Temperatur nach Gleichung

$$k_{12}^+ / \text{s}^{-1} = A \cdot (\bar{x}_{\text{FA}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}) + B \cdot (\bar{x}_{\text{SAC}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}) + \exp\left(C + \frac{D}{(T/K)}\right), \quad (6.3)$$

korreliert werden. Der sich ergebenden Parametersatz ist in [46] vollständig dokumentiert. Für eine Temperatur von beispielsweise 110°C, einen pauschalen Formaldehydanteil von 0,65 g g⁻¹ und einen Säureanteil von 0,06 g g⁻¹ ergibt sich der Wert für k_{12}^+ zu 11,128 s⁻¹

Zur Beschreibung der Veresterungsreaktion hat sich aufgrund der stark schwankenden und von den gewählten Startwerten abhängigen Ergebnisse der Parameteranpassung wie bereits erwähnt ein pragmatischer Weg als günstig erwiesen. Die Gleichgewichtskonstante $K_{x,13}$ wird zu Eins gesetzt und die Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante simultan an alle Versuche mit messbarer Methylformiatbildung angepasst, wobei die oben ermittelten Korrelationen zur Beschreibung der Trioxan- und Ameisensäurebildung der Fitroutine vorgegeben werden. Sowohl die Gleichgewichts-, als auch die Hinreaktionsgeschwindigkeitskonstante wird temperaturunabhängig korreliert. Versuche bei niedrigeren Temperaturen, bei denen kein Methylformiat gemessen wurde, lassen sich mit diesen Parametern trotzdem beschreiben, da aufgrund der nur in geringem Umfang gebildeten Produkte der Cannizzaro-Reaktion auch die Methylformiatbildung aus Mangel an Edukten praktisch nicht abläuft. Für die Veresterung ergeben sich damit folgende Parameter:

$$K_{x,13} = 1 \text{ und } k_{13}^+ = 3,4841 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Als Ergebnis der Anpassung stehen nun Korrelationsfunktionen aller benötigten reaktionskinetischen Parameter zur Verfügung.

6.2.2 Simulationsergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen mit dem neu entwickelten reaktionskinetischen Modell anhand der in Abschnitt 5.3.3.3 vorgestellten Kinetikexperimente gezeigt. Wie aus den Abbildungen auf den folgenden Seiten hervorgeht, können mit dem Modell die qualitativen Verläufe der Konzentrationen aller Komponenten gut wiedergegeben werden. Die unvermeidlichen quantitativen Abweichungen sind, was den Trioxangleichgewichtswert anbetrifft, unsystematisch (Überschätzung z. B. bei Versuch R4, Abbildung 6.11 und R24, Abbildung 6.12, Unterschätzung z. B. bei Versuch R27, Abbildung 6.13 und R46, Abbildung 6.14).

Ähnlich verhält es sich mit der Simulation der Nebenprodukte Ameisensäure und Methanol. Auch hier sind die Abweichungen in der Bildungsrate unsystematisch (Überschätzung z. B. bei Versuch R4, Abbildung 6.11 oder Unterschätzung z. B. bei Versuch R27, Abbildung 6.13). Systematische Abweichungen der Bildungsraten der NebenkompONENTEN in Abhängigkeit der Temperatur oder der Säurekonzentration können nicht festgestellt werden. Dies wird aus einem Vergleich der Versuche R27 und R24 deutlich, die beide bei $t = 110^\circ\text{C}$ und $\bar{x}_{\text{SAC}}^{(m)} \approx 0,030 \text{ g g}^{-1}$ durchgeführt wurden. Die Wiedergabe des Nebenproduktes Methylformiat ist qualitativ und quantitativ in fast allen Versuchen zufriedenstellend. Die Simulation eines Versuches mit Trioxanvorlage (Versuch R60) ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Auch hier ist die Wiedergabe sämtlicher Komponenten als gut zu bewerten.

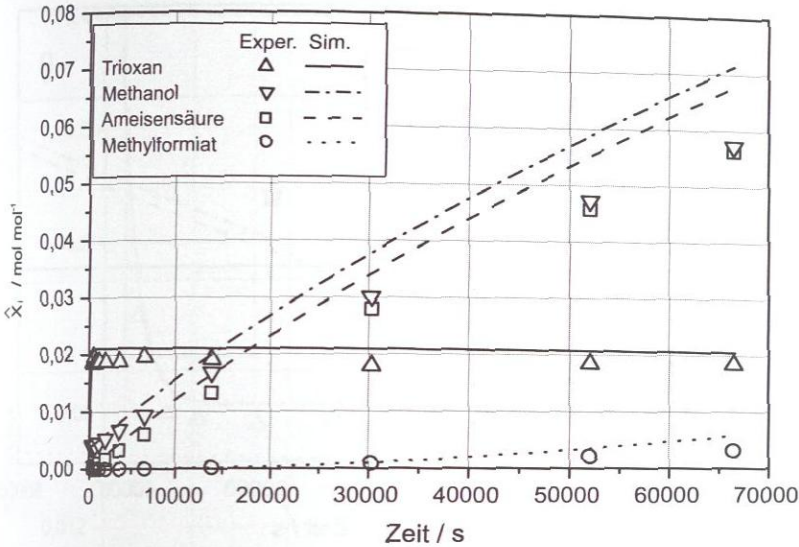


Abbildung 6.11: Ergebnisse des reaktionskinetischen Versuchs R4 ($\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,6478 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,0635 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 110^\circ\text{C}$) und Vergleich mit Modellvorhersage.

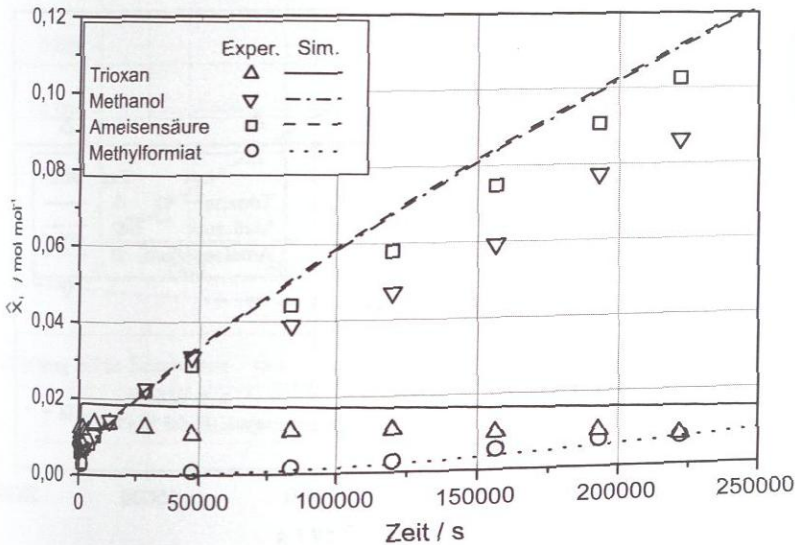


Abbildung 6.12: Ergebnisse des reaktionskinetischen Versuchs R24 ($\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,4891 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,0293 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 110^\circ\text{C}$) und Vergleich mit Modellvorhersage.

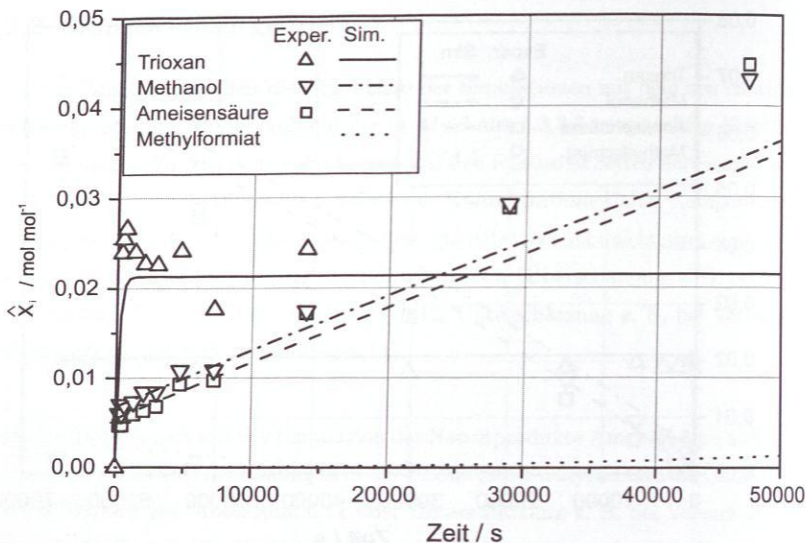


Abbildung 6.13: Ergebnisse des reaktionskinetischen Versuchs R27 ($\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,6902 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,0318 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 110^\circ\text{C}$.) und Vergleich mit Modellvorhersage.

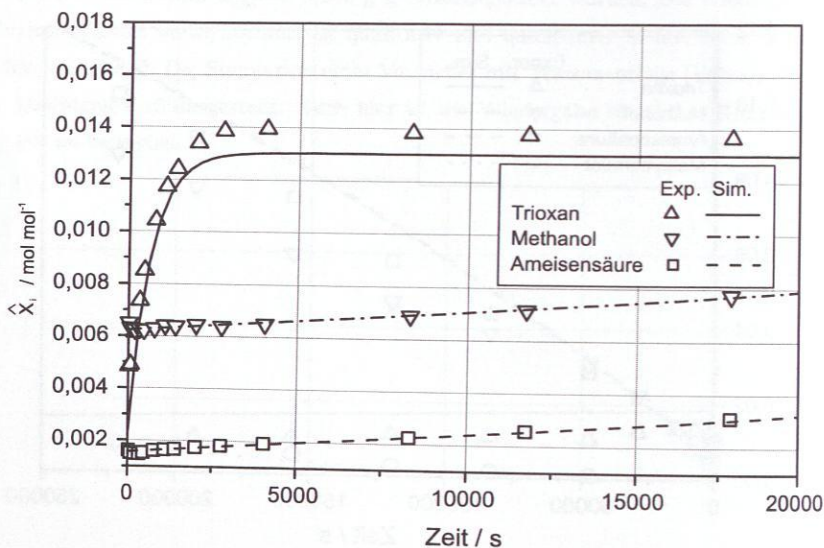


Abbildung 6.14: Ergebnisse des reaktionskinetischen Versuchs R46 ($\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,4319 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,102 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 90^\circ\text{C}$.) und Vergleich mit Modellvorhersage.

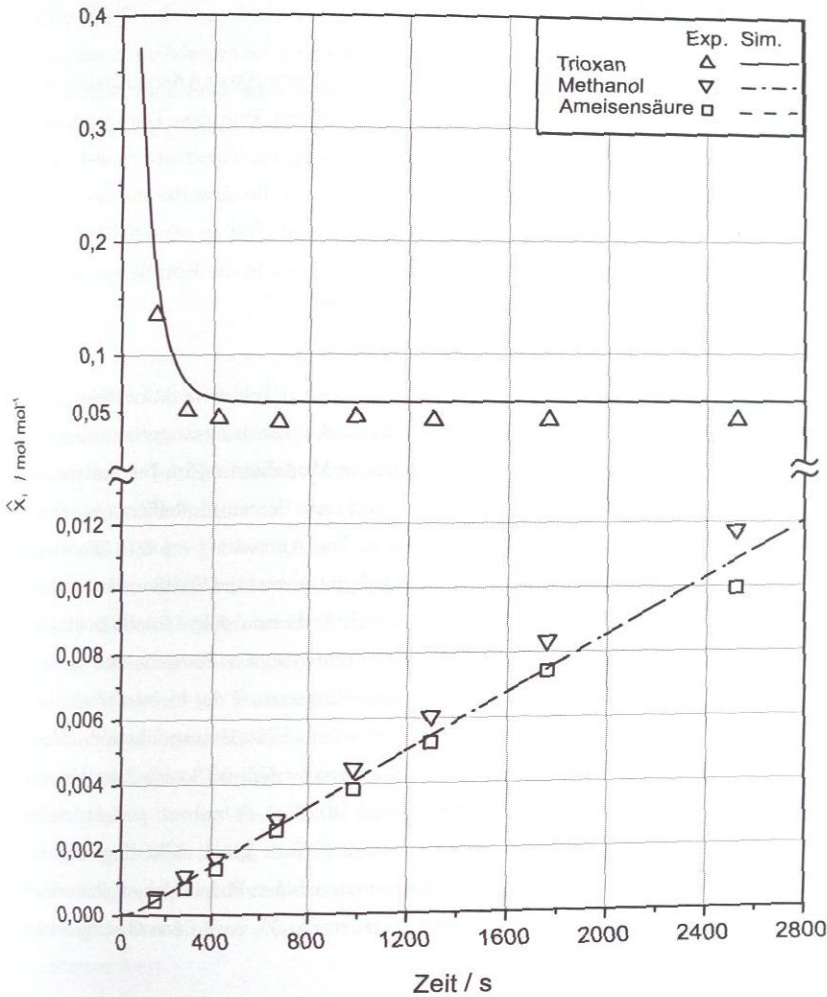


Abbildung 6.15: Ergebnisse des reaktionskinetischen Versuchs R60 ($\hat{x}_{Tri}^{(m)} = 0,4333 \text{ g g}^{-1}$, $\hat{x}_{SAC}^{(m)} = 0,1002 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 110^\circ\text{C}$) und Vergleich mit Modellvorhersage.

6.2.3 Diskussion

Das hier reaktionskinetisch untersuchte Stoffsystem ist aufgrund der auftretenden Formaldehydreaktionen und der hohen Säuremengen äußerst komplex. Darüber hinaus kann Formaldehyd aufgrund der großen Elektrolytmengen, im Gegensatz zu elektrolytarmen Systemen, nur pauschal analysiert werden. Dies macht die Erweiterung des verwendeten reaktionskinetischen Ansatzes nach Hahnenstein et al. [49] zu säurehaltigen Systemen, z. B. durch die Einführung der Elektrolytkonzentration in die Korrelation der Gleichgewichtskonstanten, praktisch unmöglich.

Mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten reaktionskinetischen Modells wurde erstmals der Versuch unternommen, die wahre Zusammensetzung wässriger Formaldehydlösungen in die reaktionskinetische Modellierung im betrachteten Stoffsystem mit einzubeziehen. Dieser Ansatz geht damit in der Modellierungstiefe deutlich über alle vorhandenen Kinetikmodelle hinaus. Die Anpassung erfolgte überwiegend an Versuche deren Zusammensetzung im technisch interessanten Zustandsbereich hochkonzentrierter Formaldehydlösungen lagen (pauschale Formaldehydanteile > 50 Gew.-%). Das Modell beschreibt die Mehrheit der zugrunde gelegten Versuche mit relativen Abweichungen unter 15 %. Diese Zahl ist vor dem Hintergrund der kleinen absoluten Werte der Molanteile der erfassten Komponenten zu sehen. Eine Extrapolation des Modells in Bereiche niedriger Formaldehydkonzentrationen ist möglich. So wird der Versuch R22 mit einem pauschalen Formaldehydgehalt von 30 Gew.-% nahezu perfekt wiedergegeben, die relativen Abweichungen sind hier meist kleiner 5,0 %. Allerdings zeigt sich bei den Simulationen der Versuche mit niedrigem pauschalen Formaldehydgehalt eine leichte Tendenz, die Trioxanbildung zu schnell vorherzusagen sowie den Gleichgewichtswert zu überschätzen.

Als entscheidendes Ergebnis der Modellentwicklung besteht nun die Möglichkeit, die Trioxanbildung hinsichtlich ihrer Selektivität und ihres Umsatzes zu untersuchen und damit eine belastbare Auslegung des Reaktors zu ermöglichen. Abbildung 6.16 zeigt Simulationsergebnisse bei denen die Zeit t^* dargestellt ist, bei der 99 % des Gleichgewichtsumsatzes erreicht werden. Die Simulationen wurden als Variation eines Basisversuchs (R10) bei $t = 110^\circ\text{C}$ (Anfangszusammensetzung: $m_{\text{wa}} = 3,771 \text{ g}$, $m_{\text{FA}} = 6,357 \text{ g}$, $m_{\text{MeOH}} = 0,025 \text{ g}$, $m_{\text{SAC}} = 0,1372 \text{ g}$, $m_{\text{AS}} = 0,025 \text{ g}$) durchgeführt. Es wurde lediglich die Menge an Schwefelsäure geändert, so daß sich Massenanteile zwischen 0,007

und $0,177 \text{ g g}^{-1}$ ergeben. Aus der Abbildung geht erwartungsgemäß hervor, daß die Erhöhung der Säurekonzentration zu einer starken Beschleunigung der Reaktion führt. Die Selektivität, berechnet nach Gleichung 6.4, nimmt für den Zeitpunkt t^* für alle gezeigten Simulationen Werte zwischen 0,95 und 0,97 an.

$$S = \frac{(n_{\text{Tri}} - n_{\text{Tri},t=0}) \cdot |\tilde{\nu}_{\text{FA}}|}{(\tilde{n}_{\text{FA},t=0} - \tilde{n}_{\text{FA}}) \cdot \tilde{\nu}_{\text{Tri}}} \quad (6.4)$$

$$U = \frac{n_{\text{Tri}}}{n_{\text{Tri,GG}}} \quad (6.5)$$

Wird die Selektivität mit dem Umsatz (nach Gleichung 6.5) verglichen, so wird deutlich, daß auch mit geringeren Säurekonzentrationen innerhalb kurzer Zeiten praktisch Vollumsatz bei hoher Selektivität erreicht werden kann. In Abbildung 6.17 sind die Ergebnisse einer Simulation bei $t = 110^\circ\text{C}$ mit 5 und mit 13 Gew.-% Schwefelsäure gezeigt. Nach 1000 s wird bei 5 Gew.-% Schwefelsäure ein Umsatz von bereits 98 % erreicht, bei einer Selektivität von rund 97 %. Bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Verfahrensentwürfe (vgl. Abschnitt 4.2.2) sind Verweilzeiten im Bereich weniger Minuten aber nicht zu realisieren. Neben dem Reaktor selbst muß auch der Abtriebsteil der ersten Kolonne nach dem Reaktor, der Sumpf dieser Kolonne und die gesamte Rückführung als Reaktionszone betrachtet werden, da überall dort Schwefelsäure vorhanden ist. Die Verweilzeit wird also letztlich von der Abdampftrate des Sumpferdampfers der ersten Kolonne gesteuert. Wird berücksichtigt, daß technische Abdampftraten deutlich unter 10 % liegen, ist für das Verfahren mit Reaktorverweilzeiten im Bereich von rund 1 h und darüber zu rechnen. Aus reaktionskinetischer Sicht ist also die Zugabe von 13 Gew.-% oder mehr Schwefelsäure nicht erforderlich, und auch nicht erstrebenswert.

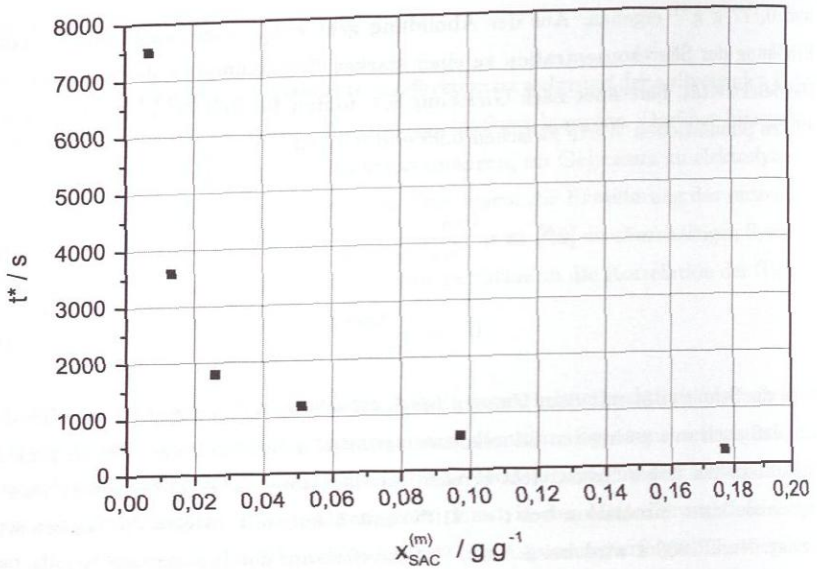


Abbildung 6.16: Zeit t^* bis bei $t = 110^\circ\text{C}$ 99 % des Gleichgewichtswertes erreicht sind, in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration (Simulationsergebnisse auf Basis des Versuches R10).

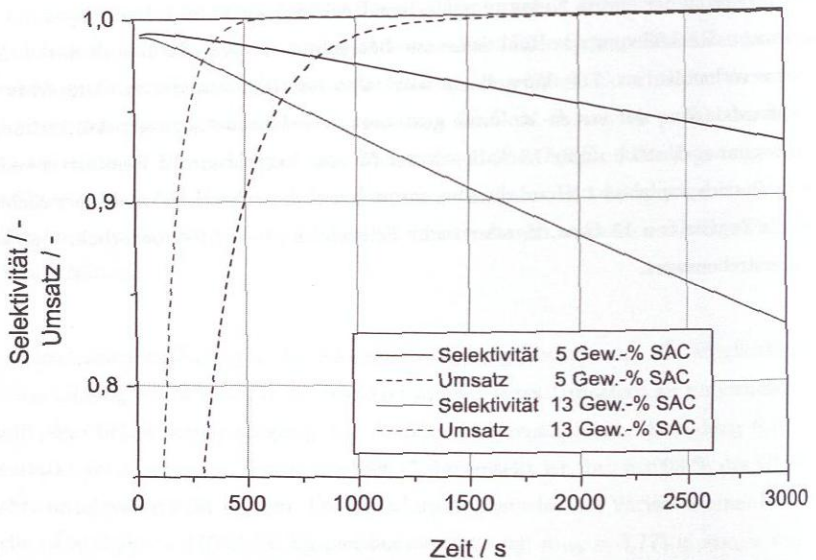


Abbildung 6.17: Vergleich der Simulationsergebnisse für Selektivität und Umsatz, $t = 110^\circ\text{C}$ mit 5 und 13 Gew.-% Schwefelsäure. Berechnung auf Basis des Versuches R10.

6.2.4 Literaturvergleich

Im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Studien gibt es auf dem Gebiet der chemischen Kinetik der untersuchten Reaktionen eine Reihe von Veröffentlichungen, die bereits grundsätzlich diskutiert wurden und in Tabelle 3.2 zusammengefasst sind. An dieser Stelle soll die Diskussion anhand von Simulationsergebnissen mit dem neuentwickelten reaktionskinetischen Modell weiter vertieft werden.

Trioxansynthese

Die von Bartholomé et al. [12], Jandl et al. [59] und Elenkov et al. [34] postulierte autokatalytische Trioxanzersetzung wird durch die vorliegende Arbeit nicht bestätigt. Die vom reaktionskinetischen Modell vorhergesagte Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit $\frac{dn_{\text{Tri}}}{dt}$ nimmt vom Reaktionsstart bis zum Gleichgewichtszustand kontinuierlich ab. Dennoch wird der von Bartholomé et al. als Beweis für eine Autokatalyse herangezogene S-förmige Verlauf von $\frac{n_{\text{Tri},t=0}}{n_{\text{Tri}}}$ über der Zeit auch durch das hier entwickelte Modell vorhergesagt, wie in Abbildung 6.18 am Beispiel des Versuches R56 zu sehen ist. Daß es bei dieser Auftragung zu einem S-förmigen Kurvenverlauf kommt, ergibt sich arithmetisch durch die Quotientenbildung und kann nicht als Beweis für eine Autokatalyse herangezogen werden. Die von den Autoren gezogene Schlußfolgerung, es dürfe aufgrund der Autokatalyse keine Reaktion erster Ordnung bezüglich der Komponenten in Reaktion 3.12 angesetzt werden, entfällt somit. Denn wie die vorliegende Arbeit zeigt, kann der Konzentrationsverlauf auch dann gut wiedergegeben werden, wenn die Reaktionsordnung aller Reaktanden zu Eins gesetzt wird.

Die von Gruznov et al. [48] gemessene Kinetik der Trioxanbildung erscheint, im Gegensatz zu den oben genannten Arbeiten, relativ verlässlich, da hier der Formaldehydanteil nicht durch Titration sondern NMR-spektroskopisch ermittelt wurde. Die dort angegebenen Kinetikverläufe werden in Abbildung 6.19 mit den Ergebnissen des reaktionskinetischen Modells verglichen. Dazu mußten Annahmen getroffen werden, da die Ergebnisse bei Gruznov et al. [48] in Molaritäten dargestellt werden. Die Umrechnung der Molaritäten in Stoffmengenanteile, die für das kinetische Modell erforderlich sind, erfolgte über das in Anhang B.4 dargestellte Dichtemodell. Gruznov et al. [48] geben zwei kinetische Verläufe zur schwefelsäurekatalysierten Trioxanbildung aus wässrigen Formaldehydlösungen bei $t = 100^\circ\text{C}$ an. Die in Experiment 1 bei Gruznov et al. [48] genannte initiale Formaldehydkonzentration von $14,5 \text{ mol L}^{-1}$ entspricht einer wässrigen Formal-

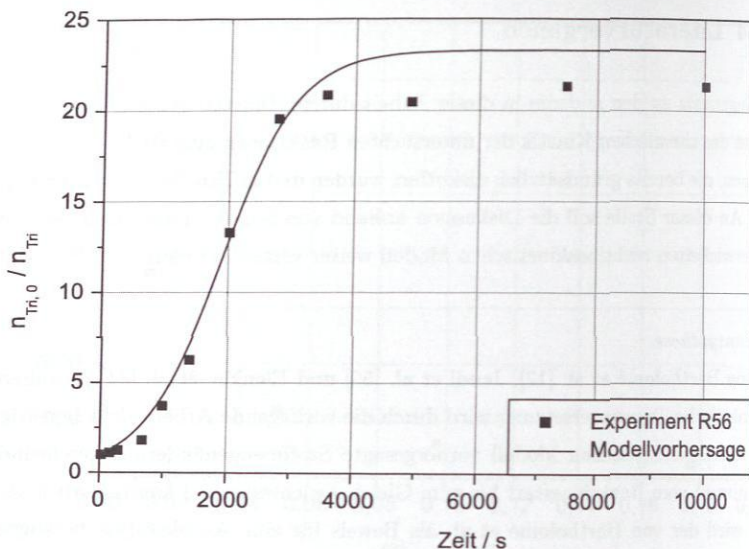


Abbildung 6.18: Vergleich der gemessenen Reaktionskinetik mit Modellvorhersage am Beispiel des Versuches R56 (Einwaage: $\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,4654 \text{ g g}^{-1}$, $\tilde{x}_{SAC}^{(m)} = 0,0401 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 110^\circ\text{C}$).

dehydylösung mit ca. $0,41 \text{ g g}^{-1}$ Formaldehyd. In Experiment 2 entsprechen $20,1 \text{ mol L}^{-1}$ rund $0,55 \text{ g g}^{-1}$ Formaldehyd. Die Schwefelsäurekonzentration von $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ in Experiment 1 und $0,26 \text{ mol L}^{-1}$ in Experiment 2 entspricht einem Massenanteil von ca. $0,025 \text{ g g}^{-1}$. Damit liegen die Versuche prinzipiell in einem Zustandsgebiet, das mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Kinetikmodell zu beschreiben ist. Wie in Abbildung 6.19 zu erkennen ist, werden die Bildungsraten vom Modell bei Experiment 1 gut, bei Experiment 2 jedoch zu hoch vorhergesagt. Die Gleichgewichtslage wird in beiden Fällen ebenfalls zu hoch berechnet, wobei die qualitativen Verläufe erwartungsgemäß übereinstimmen und die experimentelle Gleichgewichtslage in derselben Größenordnung wie die berechnete liegt.

Cannizzaro-Reaktion

Ogorodnikov et al. [85] und Gruzov et al. [47] veröffentlichten reaktionskinetische Modelle zur Cannizzaro-Reaktion im hier untersuchten Stoffsystem. Die Modelle sind allerdings nur schwer mit den Ergebnissen der hier durchgeführten Versuche zu vergleichen. Die in den genannten Arbeiten postulierten Kinetiken sind in Molaritäten (mol L^{-1})

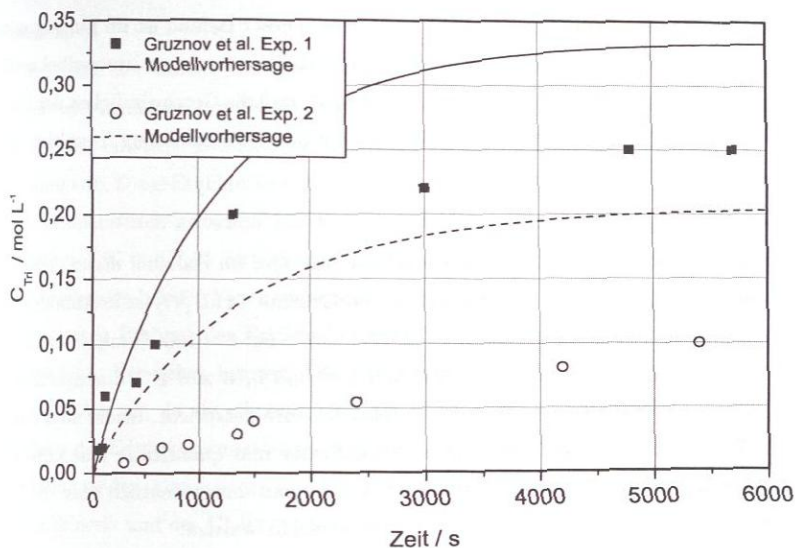


Abbildung 6.19: Vergleich der experimentellen Kinetikverläufe aus Gruznov et al. [47] mit Modellvorhersage.

formuliert, was wieder die Umrechnung in Stoffmengenanteile über das Dichtemodell erforderlich macht. Ogorodnikov et al. [85] haben ihre Versuche zudem bei wesentlich höheren Temperaturen (403–423 K) durchgeführt. Darüber hinaus haben die Autoren die Cannizzaro-Reaktion in ein Netzwerk aus Nebenreaktionen eingebunden (z. B. den irreversiblen Zerfall von Ameisensäure zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser), so daß die postulierte Kinetik auch nur in diesem Netzwerk sinnvoll formuliert ist. Die verwendete Analytik ist bei Gruznov et al. [47] mit NMR-Spektroskopie vertrauenswürdiger als bei Ogorodnikov et al. [85], wo Gaschromatographie verwendet wurde.

Da in der Arbeit von Ogorodnikov et al. [85] keine Meßwerte veröffentlicht sind, kann das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Kinetikmodell nicht zu deren Nachrechnung verwendet werden. Auch ist es unmöglich, das kinetische Modell von Ogorodnikov et al. [85] auf die experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit anzuwenden, da dort keine Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der reaktionskinetischen Parameter gemacht werden. Sowohl von Ogorodnikov et al. [85] als auch von Gruznov et al. [47] wird gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion etwa um vier Größenordnungen kleiner als die der Hinreaktion ist, was das Gleichgewicht prak-

tisch vollkommen auf die Produktseite verschiebt. Dieser Befund ist im Einklang mit der in der vorliegenden Arbeit getroffenen Annahme, daß die Reaktion irreversibel verläuft. Auch die von Gruznov et al. [47] getroffene Aussage, daß die Geschwindigkeit der Formaldehyddisproportionierung viel kleiner ist, als die der Trioxanbildung, bestätigt sich in der vorliegenden Arbeit.

Ein Vergleich der Methanolbildung, berechnet mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kinetikmodell, mit den Angaben von Gruznov et al. [47] ist in Abbildung 6.20 zu finden. Der Versuch von Gruznov et al. [47] wurde bei $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer pauschalen Formaldehydkonzentration von $19,6\text{ mol L}^{-1}$ und $0,16\text{ mol L}^{-1}$ durchgeführt, was $0,54\text{ g g}^{-1}$ Formaldehyd und $0,014\text{ g g}^{-1}$ Schwefelsäure entspricht. Leider sind nur sehr wenige Werte dokumentiert. Es zeigt sich qualitativ und quantitativ eine gute Übereinstimmung, obwohl der Versuch über 400 h geht und damit deutlich über die Zeiten hinausreicht, die in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

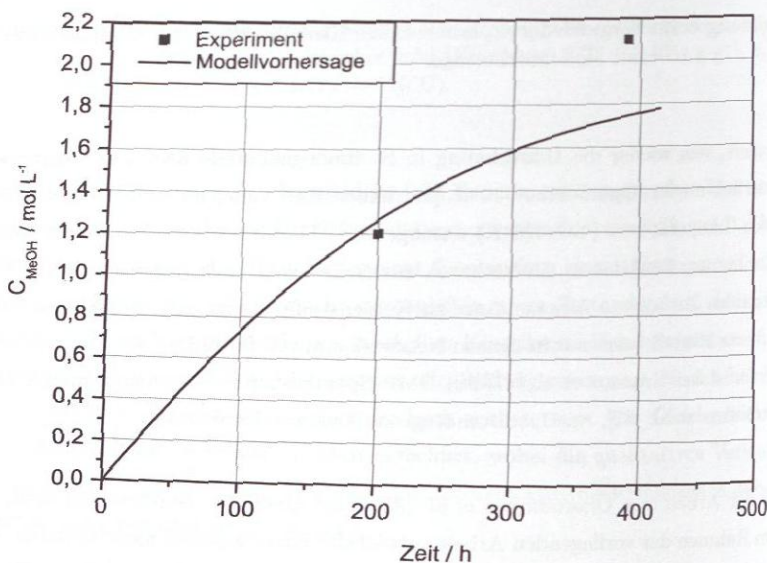


Abbildung 6.20: Vergleich einer experimentell gemessenen Methanolkinetik aus Gruznov et al. [47] mit Modellvorhersagen.

Veresterung

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, daß sich auch nach Tagen kein Gleichgewicht zwischen den Edukten Ameisensäure und Methanol und dem Produkt Methylformiat einstellt. Die Reaktion läuft im Gegenteil bis zum Versuchsende weiter beschleunigt ab. Diese Ergebnisse widersprechen nicht den Arbeiten [35, 41, 58, 106, 130], die bei Temperaturen zwischen 293 K und 423 K eine Pseudogleichgewichtskonstante K_x zwischen 0,97 und 7,13 vorhersagen. Der Grund für das Nichterreichen eines Gleichgewichtszustandes bei der Veresterung von Ameisensäure zu Methylformiat liegt an der unverminderten Bildung der Edukte Methanol und Ameisensäure über den gesamten Zeitraum eines Versuches hinweg. Die Konzentration dieser Komponenten steigt dabei mit der Zeit an, da sie schneller gebildet werden als sie abreagieren. Genau dieses Anwachsen der Eduktkonzentrationen schlägt sich in einer beschleunigenden Methylformiatbildung nieder. Versuche im System Ameisensäure / Methanol zur Bestimmung der Reaktionskinetik und des Gleichgewichts der Methylformiatbildung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt.

Ein kinetisches Modell der Veresterung wurde von Ogorodnikov et al. [84] veröffentlicht. Die Bildungsrate von Methylformiat wird durch dieses Modell stark überschätzt. Allerdings haben Ogorodnikov et al. [84] mit Lösungen gearbeitet, in denen die Edukte Methanol und Ameisensäure in deutlich höheren Konzentrationen vorlagen, als dies bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche der Fall war.

6.3 Gesamtverfahren

Die beiden in Abschnitt 4.2.2.3 vorgestellten Verfahrensvarianten wurden mit dem Prozeßsimulator Chemasim nachsimuliert. Die geschlossene Simulation des Gesamtverfahrens liefert zum einen den theoretischen Beweis für dessen prinzipielle Machbarkeit. Zum anderen wird ein Werkzeug bereitgestellt, mit dessen Hilfe im Rahmen des Verfahrensdesigns Parametervariationen oder Optimierungsaufgaben durchgeführt werden können.

6.3.1 Aufbau der Simulation

Sämtliche Simulationen wurden auf Basis von *Modell I* zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts durchgeführt. Das reaktionskinetische *Modell II* wird nicht verwendet, da die zu dessen Anwendung erforderlichen Angaben zu den Apparatevolumina, die zur Verweilzeitberechnung benötigt werden (vgl. Abschnitt 6.1.4), in dem hier beschriebenen frühen Stadium der Verfahrensentwicklung, anders als bei der Nachrechnung der Destillationsversuche in Abschnitt 6.1.2, nicht vorhanden waren. Das Abschätzen der Apparatevolumina für die Simulation würde eine nicht quantifizierbare Unsicherheit in die Ergebnisse einbringen.

Wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben, erfolgte die Verfahrenssimulation in Form einer rigorosen Flowsheetsimulation in Chemasim. Es werden Blöcke generiert, die in ihrer Funktion für die verschiedenen Apparate (z. B. Destillationskolonne) stehen und über Ströme miteinander verbunden sind. Abbildungen 6.21 und 6.22 zeigen die in Chemasim implementierten Fließbilder der beiden Verfahrensvarianten. Die verschiedenen dort dargestellten Apparate sind in den Tabellen 6.4 und 6.5 zusammengefaßt. Bei allen verwendeten Kolonnenmodellen handelt es sich um Gleichgewichtsstufenmodelle.

Der Aufbau der Destillationskolonnen entspricht dem in Kapitel 6.1.1 beschriebenen. Kopfkondensator und Sumpfordampfer sind als theoretische Stufe (Chemasim-Modell 'Stufe' [27]) implementiert und kondensieren bzw. verdampfen 100 % ihres Zulaufstromes. Die Vorgabe des Rücklaufverhältnisses wird durch Definition des Verhältnisses der aus einem Teiler, der den Kopfkondensatoren der Kolonnen vorgeschaltet ist, austretenden Ströme verwirklicht (vgl. Fließbilder in Abbildungen 6.21 und 6.22). Der in beiden Varianten vorhandene Trioxanreaktor ist als theoretische Trennstufe implemen-

tiert, wobei die Trioxanbildungsreaktion als Gleichgewichtsreaktion entsprechend der in Abschnitt 6.2.1 dargestellten Gleichgewichtskonstante nach Gleichung 6.1 modelliert ist. Die Reaktion wird im Reaktor homogen-flüssig durchgeführt, was durch Nullsetzen des Dampfstromes der theoretischen Trennstufe realisiert wird. In homogen-flüssiger Phase kommt es nicht zu Inkonsistenzen aufgrund der Tatsache, daß in dem verwendeten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell Aktivitäten verwendet werden, bei der Beschreibung der Trioxanreaktion aber Stoffmengenanteile, da das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht hier keine Rolle spielt. Die Trioxanreaktion im Abtriebsteil der ersten Kolonne nach dem Reaktor sowie in deren Sumpfstufe werden bei den Simulationen nicht berücksichtigt, ebenso die Nebenreaktionen und die Komponente Methanol.

Tabelle 6.4: Apparateliste zur Simulation der Verfahrensvariante 1 des Neuverfahrens in Chemasim.

	Apparat	p / bar	Funktion	Chemasim-Modell
1	Vormischer	0,1	Einstellen des chem. Gleichgewichtes	Stufe
2	W10	0,1	Aufkonzentrierung Feed	Stufe
3	M1	1,0	Mischen von Feed_R mit S_K200	Teiler
4	R100	1,0	Gleichgewichtsreaktor	Stufe
5	M2	1,0	Mischen von S_R100 mit K_K400	Teiler
6	M2.2	0,8	Flashverdampfer	Stufe
7	K200	0,8	mehrstufige Destillation	Kolonne
8	K_K_K200	0,8	Kondensation des Destillats von K200	Stufe
9	K_K200	0,8	Rücklaufteiler	Teiler
10	S_K200	0,8	Sumpfteiler	Teiler
11	S_V_K200	0,8	Verdampfer	Stufe
12	K300	4,0	mehrstufige Destillation	Kolonne
13	K_K_K300	4,0	Kondensation des Destillats von K300	Stufe
14	K_K300	4,0	Rücklaufteiler	Teiler
15	S_K300	4,0	Sumpfteiler	Teiler
16	S_V_K300	4,0	Verdampfer	Stufe
17	M3	2,5	Mischen von K_K300 mit K_W10	Teiler
18	K400	2,5	mehrstufige Destillation	Kolonne
18	K_K_K400	2,5	Kondensation des Destillats von K300	Stufe
20	K_K400	2,5	Rücklaufteiler	Teiler
21	S_K400	2,5	Sumpfteiler	Teiler
22	S_V_K400	2,5	Verdampfer	Stufe

Tabelle 6.5: Apparateliste zur Simulation der Verfahrensvariante 2 des Neuverfahrens in Chemasim.

	Apparat	p / bar	Funktion	Chemasim-Modell
1	Vormischer	4,0	Einstellen des chem. Gleichgewichtes	Stufe
2	M1	4,0	Mischen von Feed mit S_K400	Teiler
3	K100	4,0	mehrstufige Destillation	Kolonne
4	K_K_K100	4,0	Kondensation des Destillats von K100	Stufe
5	K_K100	4,0	Rücklaufteiler	Teiler
6	S_K100	4,0	Sumpfteiler	Teiler
7	S_V_K100	4,0	Verdampfer	Stufe
8	M2	1,0	Mischen von K_K100 mit S_K300	Teiler
9	R200	1,0	Gleichgewichtsreaktor	Stufe
10	K300	1,0	mehrstufige Destillation	Kolonne
11	K_K_K300	1,0	Kondensation des Destillats von K300	Stufe
12	K_K300	1,0	Rücklaufteiler	Teiler
13	S_K300	1,0	Sumpfteiler	Teiler
14	S_V_K300	1,0	Verdampfer	Stufe
15	M4	1,0	Mischen von K_K300 mit K_K500	Teiler
16	M4.2	1,0	Flashverdampfer	Stufe
17	K400	1,0	mehrstufige Destillation	Kolonne
18	K_K_K400	1,0	Kondensation des Destillats von K400	Stufe
19	K_K400	1,0	Rücklaufteiler	Teiler
20	S_K400	1,0	Sumpfteiler	Teiler
21	S_V_K400	1,0	Verdampfer	Stufe
22	K500	4,0	mehrstufige Destillation	Kolonne
23	K_K_K500	4,0	Kondensation des Destillats von K500	Stufe
24	K_K500	4,0	Rücklaufteiler	Teiler
25	S_K500	4,0	Sumpfteiler	Teiler
26	S_V_K500	4,0	Verdampfer	Stufe

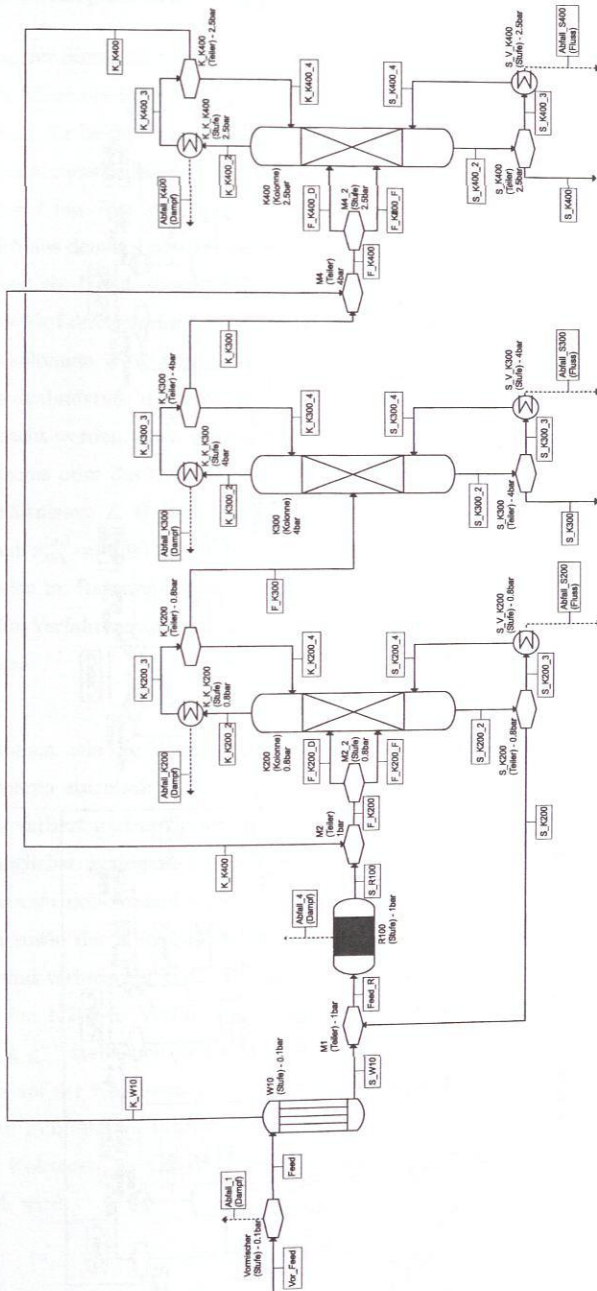


Abbildung 6-21: Aufbau des Fließbildes in Chemasim zur Simulation des Neuerfahrens nach Variante 1.

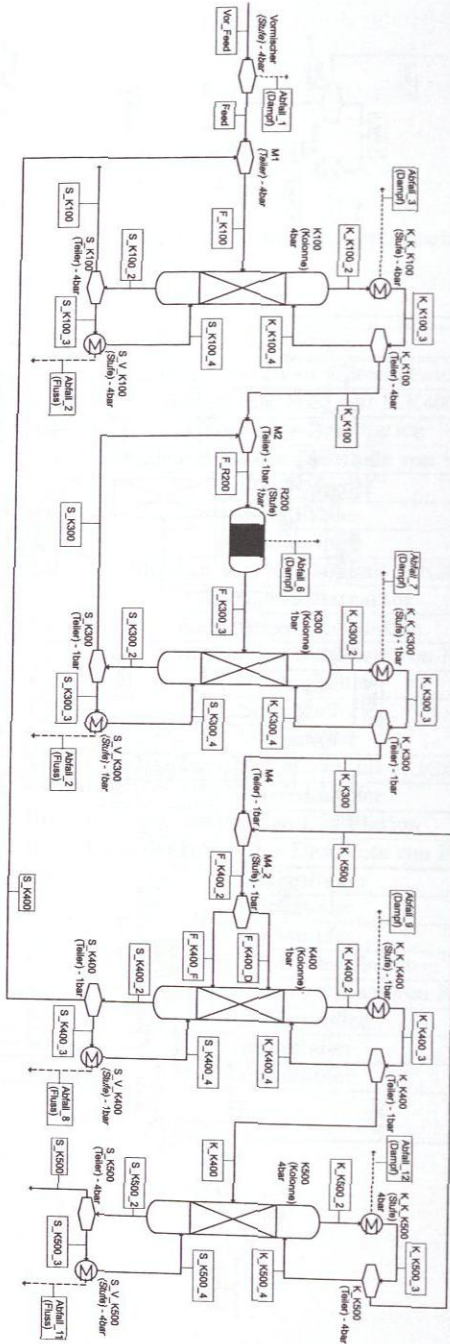


Abbildung 6.22: Aufbau des Fließbildes in Chemasim zur Simulation des Neuverfahrens nach Variante 2.

6.3.2 Simulationsspezifikationen

Zur Durchführung der Simulation sind Chemasim eine Reihe von Spezifikationen vorzugeben, auf die im folgenden kurz eingegangen wird. Aus Gründen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wird für beide Varianten ein Feed mit gleicher Zusammensetzung definiert. Die Feedzusammensetzung beträgt $\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,49 \text{ g g}^{-1}$ und $\tilde{x}_{Wa}^{(m)} = 0,51 \text{ g g}^{-1}$ bei $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $p = 1 \text{ bar}$. Der zuzuführende Feedstrom wird nicht explizit vorgegeben, sondern ergibt sich aus dem spezifizierten Produktstrom von $\dot{m}_{Tri} = 1000 \text{ kg h}^{-1}$. Ferner muß jedem Apparat ein Druck zugewiesen werden. Eine Zusammenstellung der gewählten Drücke beider Verfahrensvarianten ist den Tabellen 6.4 und 6.5 zu entnehmen. Bei den Destillationskolonnen wird grundsätzlich die Anzahl der theoretischen Trennstufen sowie die Feedzulaufstufe definiert. Daneben müssen aber zwei weitere Vorgaben pro Kolonne gemacht werden. Dies geschieht meist über die Spezifikation einer Komponente eines Abstroms oder des Splits (als Verhältnis von Kopf- zu Sumpfabzug) sowie des Rücklaufverhältnisses. Z. B. wird in Kolonne K_400 der Verfahrensvariante 1, das Sumpfprodukt auf $\tilde{x}_{Wa}^{(m)} = 0,99 \text{ g g}^{-1}$ und das Rücklaufverhältnis R auf 3,33 spezifiziert. Für die beiden im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Beispiele sind die Spezifikationen für Verfahrensvariante 1 in Tabelle 6.6 und für Verfahrensvariante 2 in Tabelle 6.7 gezeigt.

Einige Spezifikationen, wie die Wasser- und Trioxanreinheiten sowie der Trioxanstrom stellen vom Verfahren einzuhaltende Randbedingungen dar, während andere in einem gewissen Umfang variiert und optimiert werden können, um die Randbedingungen mit beispielsweise möglichst geringem Energieeinsatz zu erreichen. Zu letzteren gehören die Spezifikationen zu der Anzahl theoretischer Stufen bzw. der Zulaufstufe der einzelnen Kolonnen sowie der Rücklaufverhältnisse. Einige der gemachten Vorgaben ergeben sich aufgrund technischer Erfordernisse. Die Festlegung des Formaldehydanteils im Sumpfstrom von K200 in Verfahrensvariante 1 und K300 in Verfahrensvariante 2 auf $\tilde{x}_{FA}^{(m)} = 0,70 \text{ g g}^{-1}$ stellt beispielsweise die tolerierbare Obergrenze dar, um Feststoffausfall im Sumpf der Kolonnen auszuschließen. Versuche, den Gesamtenergiebedarf des Verfahrens zu minimieren, führen stets zu sehr viel höheren Formaldehydanteilen im Sumpf dieser Kolonnen, so daß die Beschränkung des Formaldehydanteils an dieser Stelle erforderlich wird.

Tabelle 6.6: Spezifikationen für die Variante 1 des Neuverfahrens.

Apparat	Strom	Spezifikation
W10	-	$p = 0,1$ bar
	-	Split = 1
R100	-	$p = 1,0$ bar
K200	-	$p = 0,8$ bar
	-	Split = 0,336
	-	Stufenzahl $n_{th} = 15$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 9$
S.K200.2		$x_{FA}^{(m)} = 0,70$ g g ⁻¹
K300	-	$p = 4,0$ bar
	-	Stufenzahl $n_{th} = 17$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 13$
	-	$R = 1,67$
	S.K300.2	
S.K300		$\dot{m} = 1000$ kg h ⁻¹
K400	-	$p = 2,5$ bar
	-	Stufenzahl $n_{th} = 18$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 12$
	-	$R = 3,33$
	S.K300.2	

Es sei darauf hingewiesen, daß die getroffenen Vorgaben, sofern es sich nicht um die *einzuhaltenden Spezifikationen des Verfahrens* handelt, nicht das Ergebnis einer systematischen Optimierung – beispielsweise hinsichtlich des Gesamtenergiebedarfs – sind. Die Vorgaben wurden aber so gewählt, daß die sich ergebenden Ströme und Wärmemenge in einem technisch sinnvollen Rahmen liegen. Aufgrund der Vielzahl variierbarer Parameter stellen die vorgestellten Lösungen also ein Suboptimum dar, das sicherlich weiteres Optimierungspotential enthält.

Darüber hinaus stellt es ein gewisses Problem dar, die Simulationen beider Verfahrensvarianten so durchzuführen, daß die Ergebnisse vergleichbar sind. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wird ein identisches Feed eingesetzt sowie die Gesamtzahl der theoretischen Stufen als Summe der Stufen der Einzelkolonnen in beiden Varianten zu 50 gesetzt. Der spezifizierte Split in der ersten Kolonne nach dem Reaktor der Verfahrensvariante 1 wurde so eingestellt, daß der im Kreis zu führende Sumpfabzug so gering wie möglich wird. Der im Gesamtverfahren höchste auftretende Strom ist der die erste Kolonne nach dem Reaktor verlassende Sumpfstrom (Strom S.K200.2) mit 50,5 t h⁻¹.

Tabelle 6.7: Spezifikationen für die Variante 2 des Neuverfahrens.

Apparat	Strom	Spezifikation
K100	-	$p = 4,0$ bar
	-	$R = 1,0$
	-	Stufenzahl $n_{th} = 12$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 9$
	S.K100	$x_{Wa}^{(m)} = 0,99$ g g ⁻¹
R200	-	$p = 1,0$ bar
K300	-	$p = 1,0$ bar
	-	Split = 0,208
	-	Stufenzahl $n_{th} = 10$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 7$
	S.K300	$x_{FA}^{(m)} = 0,70$ g g ⁻¹
K400	-	$p = 1,0$ bar
	-	Stufenzahl $n_{th} = 11$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 8$
	-	$R = 1,0$
	-	Split = 1
K500	-	$p = 4,0$ bar
	-	Stufenzahl $n_{th} = 17$
	-	Zulauf auf $n_{th} = 14$
	-	$R = 7,0$
	S_K500_2	$x_{Tri}^{(m)} = 0,999999$ g g ⁻¹
	S_K500	$\dot{m} = 1000$ kg h ⁻¹

Auch in der Verfahrensvariante 2 führt die Spezifikation des Splits in der ersten Kolonne nach dem Reaktor dazu, daß der höchste im Verfahren auftretende Strom 50,5 t h⁻¹ beträgt. Hier ist es allerdings der Feedstrom der ersten Kolonne nach dem Reaktor (Strom F.R200).

6.3.3 Simulationsergebnisse

Mit den im vorherigen Abschnitt genannten Spezifikationen ist das Verfahren geschlossen zur Lösung zu führen. Die Angabe von Simulationsergebnissen beschränkt sich auf einzelne Ströme. Die beiden Varianten werden untereinander verglichen. Darüber hinaus wird ein Vergleich mit den Ergebnissen des Softwaretools *Process Analyser Prototype* angestellt.

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sind *Process Analyser Prototype* die gleichen Vorgaben zu machen, wie der rigorosen Simulation. Das Programm löst, wie in Abschnitt 4.2.2.2 beschrieben, die Massenbilanzen eines vorgegebenen Verfahrensfließbildes. Neben der Feedzusammensetzung und dem Feedstrom wurde auch die zu erzielende Wasser- und Trioxanreinheit vorgegeben. Darüber hinaus wurde, um die erhaltenen Ergebnisse mit dem Suboptimum aus der rigorosen Simulation vergleichen zu können, der aus den Chemasim-Simulationen erhaltene Wert für den Feedstrom, nicht aber dessen Zusammensetzung, in die erste Kolonne nach dem Reaktor vorgegeben. Als Optimierungskriterium wird in Variante 1 die Minimierung der Summe der Ströme $\dot{m}_{S,K200}$ und $\dot{m}_{K,K400}$, sowie in Variante 2 die Minimierung der Summe der Ströme $\dot{m}_{K,K500}$ und $\dot{m}_{S,K400}$ gewählt.

Die Tabelle 6.8 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der rigorosen Simulation mit denen von *Process Analyser Prototype* für die Verfahrensvariante 1. Insgesamt zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse beider Vorgehensweisen. Die größten Abweichungen zwischen *Process Analyser Prototype* und Chemasim finden sich im Split der ersten Kolonne nach dem Reaktor. Bei spezifiziertem Feedstrom (siehe oben) wird im von *Process Analyser Prototype* ermittelten Optimum ein deutlich geringerer Strom über Kopf gezogen (vgl. Tabelle 6.8). Für das Gesamtverfahren ist die Summe der über Kopf gezogenen Ströme der Chemasim-Simulation immer größer als bei der Vorhersage durch *Process Analyser Prototype*. Dies ist im Einklang mit der bereits erwähnten Tatsache, daß es sich bei der rigorosen Simulation um keine optimierte Variante handelt. Wie aus Tabelle 6.8 zu erkennen ist, stimmen die Zusammensetzungen der Ströme sehr gut überein. Die selben Aussagen gelten auch für die gerechnete Verfahrensvariante 2.

Die aufsummierte Verdampferleistung der Variante 1 beträgt rund 18,1 MW bei 1000 kg h⁻¹ Produkt, woran Kolonne K.200 den größten Anteil hat. Hierbei sind noch keine Wärmeintegrationsmaßnahmen berücksichtigt, mit denen der Gesamtenergiebedarf des Verfahrens reduziert werden könnte.

Die aufsummierte Verdampferleistung der Variante 2 liegt, ohne weitere Berücksichtigung von Maßnahmen zur Wärmeintegration, bei 18,2 MW und ist damit in etwa so groß wie die der Variante 1. Allerdings trägt in Variante 2 Kolonne K100 mit rund 8,0 MW den größten Anteil am Gesamtenergiebedarf des Verfahrens.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Simulation des Neuverfahrens nach Variante 1 nach Modell I sowie nach *Process Analyser Prototype*.

	F_K300	K_K300	S_K300	K_K400	S_K400
$\dot{m}_i / \dot{m}_{\text{Feed}}$					
Modell I	5,40	2,950	0,485	4,90	0,515
<i>Process Analyser Pt.</i>	4,152	3,662	0,490	3,584	0,510
$\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,064	0,071	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,10	0,01
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,067	0,076	0,0	0,11	0,0
$\tilde{x}_{\text{Wa}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,267	0,294	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,260	0,990
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,252	0,285	0,0	0,237	1,0
$\tilde{x}_{\text{Tri}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,669	0,636	0,999999	0,638	0,0
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,682	0,639	1,0	0,653	0,0

Tabelle 6.9: Ergebnisse der Simulation des Neuverfahrens nach Variante 2 nach Modell I sowie nach *Process Analyser Prototype*.

	S_K100	K_K300	K_K500	K_K400	S_K500
$\dot{m}_i / \dot{m}_{\text{Feed}}$					
Modell I	0,515	3,570	2,60	3,085	0,485
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,510	1,118	2,108	2,598	0,490
$\tilde{x}_{\text{FA}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,01	0,409	0,078	0,066	$1,2 \cdot 10^{-7}$
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,0	0,132	0,074	0,060	0,0
$\tilde{x}_{\text{Wa}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,990	0,442	0,288	0,242	$8,76 \cdot 10^{-7}$
<i>Process Analyser Pt.</i>	1,0	0,430	0,286	0,232	0,0
$\tilde{x}_{\text{Tri}}^{(m)} / \text{g g}^{-1}$					
Modell I	0,0	0,149	0,634	0,692	0,999999
<i>Process Analyser Pt.</i>	0,0	0,438	0,640	0,708	1,0

6.3.4 Diskussion

Beide untersuchten Verfahrensvarianten sind geschlossen zu simulieren, was ihre prinzipielle Machbarkeit unter Beweis stellt. Die grundlegenden Aussagen, die während des konzeptionellen Prozessdesigns mit Hilfe von *Process Analyser Prototype* getroffen wurden, wurden durch die rigorose Simulation bestätigt. So zeigt sich in der geschlossenen Simulation, daß Variante 1 nur dann zu einer konvergenten Lösung geführt werden kann, wenn der Druck der Kolonne K400 zwischen den Druckniveaus der Kolonnen K200 und K300 liegt. Der Aufbau des Fließbilds des gewünschten Prozesses, der in der Regel schrittweise erfolgt, kann auf Grundlage der Berechnungen mit *Process Analyser Prototype* deutlich effektiver durchgeführt werden, da der Anwender bereits eine dezidierte Vorstellung der Größenordnung und der Zusammensetzung der unterschiedlichen Ströme besitzt. Aufbauend auf einem von *Process Analyser Prototype* gefundenen Optimum für eine Verfahrensvariante ist es prinzipiell möglich, auch eine geschlossene rigorose Simulation aufzubauen, die sehr nahe an diesem Optimum liegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde auf die Darstellung dieses Vorgehens verzichtet, da nur die prinzipielle Machbarkeit beider Verfahrensvarianten zu beweisen war und die Prozeßoptimierung nicht im Mittelpunkt des Interesses stand.

7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Neuentwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Trioxan, dem zyklischen Trimeren des Formaldehyds. Im Gegensatz zum aktuellen Stand der Technik arbeitet das im Rahmen dieser Arbeit entworfene Verfahren rein destillativ und kommt somit ohne die bisher bei der Trioxanherstellung benötigte Extraktionsstufe aus, die eine aufwändige Aufarbeitung des Lösemittelstroms erforderlich macht.

Die Verfahrensentwicklung erfolgte mehrstufig, wobei experimentelle und theoretische Arbeiten aufeinander aufbauen und sich gegenseitig ergänzen. In einem ersten Schritt wurde das existierende Stoffdatenmodell von Kuhnert [64] zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts wässriger und methanolischer Formaldehydlösungen sowie das reaktionskinetische Modell von Ott [89] um die inerte Komponente Trioxan erweitert – dies führt zu *Modell I* und *Modell II* – und in das Prozeßsimulationsprogramm Chemasim implementiert. Auf Basis von *Modell I* wurde das Phasenverhalten im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxan berechnet. Die sich ergebenden reaktiven Destillationslinien zeigen eine komplexe Topologie mit mehreren binären und einem ternären Azeotrop, so daß sich drei Destillationsgebiete ergeben, die durch Destillationsgrenzen voneinander getrennt sind. Die Destillationsgrenzen laufen von den Leichtsiederazeotropen in den binären Randsystemen Formaldehyd / Wasser und Wasser / Trioxan zu einem globalen ternären Leichtsiederazeotrop. Untersuchungen zur Druckabhängigkeit der Azeotrope ergaben, daß sämtliche auftretenden azeotropen Punkte und damit auch die Destillationsgrenzen abhängig vom eingestellten Systemdruck sind. Die Verschiebung der Destillationsgrenzen bei einer Druckerhöhung von 1 auf 4 bar ist ausreichend groß, um ein rein destillatives Druckwechselverfahren anwenden zu können. Die maximal mögliche Druckänderung unterliegt physikalisch-chemischen Beschränkungen. Nach unten hin kann der Druck nicht tiefer als 0,8 bar abgesenkt werden, da die korrespondierenden Temperaturen so niedrig sind, daß Feststoff in Form festen Formaldehyds ausfällt, nach oben hin liegt die Grenze bei Drücken deren korrespondierende

Temperaturen zu einer Zersetzung des Formaldehyds führen. Auf Basis der ausgeführten Rechnungen wurde ein erstes Verfahrensschema entwickelt.

Die rein rechnerisch ermittelten Befunde zur Druckabhängigkeit der Azeotrope sowie die erforderlichen Trennschnitte wurden experimentell in Destillationsversuchen im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Trioxen überprüft. Dabei wurden Versuche in einem Druckbereich zwischen 0,8 und 5 bar durchgeführt. Die Untersuchungen bestätigen die rechnerisch gewonnenen Befunde, zeigten aber bei Drücken oberhalb 4 bar Abweichungen von den Modellvorhersagen. Begleitend zu den Destillationsexperimenten erfolgte die rigorose Simulation der Versuche auf Basis des Gleichgewichtsmodells (*Modell I*) sowie des reaktionskinetischen Modells (*Modell II*) in Chemasim. Es zeigte sich, daß *Modell II* prinzipiell die Kolonnenprofile mit der geringsten Abweichung beschreibt, wobei die Untersuchungen ergaben, daß das reaktionskinetische *Modell II* sehr sensibel auf kleine Änderungen des Stufenholdups der Destillationskolonne reagiert. Diese müssen zur Simulation bekannt sein, was die rein prädiktive Anwendung von *Modell II* zum konzeptionellen Verfahrendesign, ohne genaue Kenntnis des Holdups schwierig werden läßt. Sind keine belastbaren Daten hierzu verfügbar, ist auch das Gleichgewichtsmodell (*Modell I*) einsetzbar, auf dessen Basis bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen gute quantitative Ergebnisse zu erzielen waren.

Auf diese Arbeiten aufbauend erfolgte auf Basis der ∞/∞ -Analyse mit Hilfe des am ITT entwickelten Programms *Process Analyser Prototype* eine Auswahl machbarer Kolonnenverschaltungen, von denen zwei im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher untersucht wurden. Die technische Machbarkeit beider Verfahrensvarianten wurde durch die rigorose Simulation im Prozeßsimulator Chemasim unter Verwendung von *Modell I* nachgewiesen. Daneben konnte durch einen systematischen Vergleich der Ergebnisse der rigorosen Prozeßsimulation mit denen der ∞/∞ -Analyse bewiesen werden, daß *Process Analyser Prototype* in der Lage ist, machbare Verfahrensvarianten zu identifizieren.

Neben den Arbeiten zum konzeptionellen Prozeßdesign wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch weitere grundlegende Untersuchungen durchgeführt. Ein wesentlicher Beitrag wurde zur Modellierung der Reaktionskinetik und der chemischen Gleichgewichte der Trioxanbildung sowie der Nebenreaktionen der Ameisensäurebildung und deren Veresterung zu Methylformiat geleistet. Auf Basis von ^1H -NMR-Messungen wurde

ein auf Stoffmengenanteilen beruhendes Modell zur Beschreibung der chemischen Kinetik der genannten Reaktionen entwickelt, welches von einer Trioxanbildung aus MG_3 ausgeht und die verschiedenen Oligomere in wässrigen Formaldehydlösungen bis einschließlich MG_{10} berücksichtigt. Die Quantifizierung der Signale erfolgte mit der neuen Technik der virtuellen Referenzierung, die systematisch mit der herkömmlichen Methode des internen Standards verglichen wurde. Es zeigte sich, daß die VR insbesondere bei Langzeitversuchen zuverlässigere Ergebnisse liefert, da keine Gefahr des Abbaus der Referenzsubstanz besteht. Der Schwerpunkt der Experimente lag auf der Untersuchung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen bei hohen Anteilen von Schwefelsäure, also des technisch besonders interessanten Zustandsbereichs. Das hier entwickelte Modell ermöglicht die qualitative und quantitative Beschreibung der Reaktionskinetik im reagierenden System Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure und stellt ein leistungsfähiges Werkzeug zur Auslegung von Trioxanreaktoren dar.

Neue, belastbare Ergebnisse wurden außerdem bei der Beschreibung der Feststofflöslichkeitsgrenze wässriger Formaldehyd- und Trioxanlösungen erzielt. In der technischen Anwendung sind oft hochkonzentrierte Formaldehydlösungen erwünscht, um den Wasserballast zu minimieren. Damit steigt aber die Gefahr des Ausfalls festen Formaldehyds, was im technischen Betrieb zu vermeiden ist. Trotz der großen Bedeutung des Formaldehyds gibt es in der Literatur keine verlässlichen Daten zu den Löslichkeitsgrenzen. Die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke. Es wurde in Abhängigkeit des pauschalen Formaldehydanteils, der Abkühlgeschwindigkeit sowie der Zugabe weiterer Substanzen wie Methanol und Schwefelsäure die Löslichkeitsgrenze gemessen. Bei wässrigen Trioxanlösungen erfolgte die Bestimmung der Feststofflöslichkeitsgrenze unter Berücksichtigung des Einflusses des Trioxananteils sowie der Abkühlgeschwindigkeiten. Die Ergebnisse wurden mit Hilfe einfacher Polynomansätze korreliert.

Daneben erfolgten experimentelle Untersuchungen zur teilweisen Substitution der stark korrosiven Schwefelsäure durch Salze. Im Rahmen der Kinetiksimulationen konnte gezeigt werden, daß die technisch zugegebenen Mengen an Schwefelsäure von ca. 10,0 Gew.-% aus reaktionskinetischer Sicht nicht erforderlich sind, sondern im Gegenteil, die Bildung unerwünschter Nebenkomponenten verstärken. Allerdings hat die Schwefelsäure einen positiven Einfluß auf die Trioxanflüchtigkeit. Dieser Aussalzeffekt kann auch durch die Verwendung eines geeigneten Salzes erreicht werden. Die Zugabe an

Schwefelsäure kann dann auf die katalytisch erforderliche Menge reduziert werden. Aus einer großen Zahl in Betracht gezogener Salze wurde für die experimentellen Arbeiten NaCl und CaCl₂ ausgewählt. Durch Messung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten in den Systemen Formaldehyd / Wasser / Salz und Trioxan / Wasser / Salz konnte gezeigt werden, daß die Zugabe dieser Salze sowohl die Flüchtigkeit von Formaldehyd als auch die von Trioxan erhöht, letztere in deutlich größerem Umfang.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden damit alle zur Beurteilung des Neuverfahrens erforderlichen theoretischen und experimentellen Arbeiten durchgeführt und dessen technische Machbarkeit nachgewiesen. Das Gesamtverfahren ist durch eine Reihe von Patenten geschützt [66, 108]¹ und wird zum jetzigen Zeitpunkt in einem Technikum der BASF AG, Ludwigshafen, betrieben.

¹Die im Mai 2006 offengelegten Patentschriften.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Albert, H. Hasse, C. Kuhnert, G. Maurer: New Experimental Results for the Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System Trioxane + Water and the Ternary System Formaldehyde + Trioxane + Water, *J. Chem. Eng. Dat.*, 50 (4), **2005**, 1218-1223.
- [2] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer: Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria in Binary and Ternary Mixtures of Water, Methanol, and Methylal, *J. Chem. Eng. Dat.*, 46 (4), **2001**, 897-903.
- [3] M. Albert, B. C. Garcia, C. Kreiter, R. Peschla, G. Maurer: Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Solutions of Formaldehyde and Methanol, *AIChE Journal*, 46 (8), **2000**, 1676-1687.
- [4] M. Albert: *Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1999.
- [5] M. Albert, B. C. Garcia, C. Kreiter, G. Maurer: Vapor-Liquid and Chemical Equilibria of Formaldehyde-Water Mixtures, *AIChE Journal*, 45 (9), **1999**, 2024-2033.
- [6] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, G. Maurer: Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde Mixtures: New Data and Model Revision, *AIChE Journal*, 42 (6), **1996**, 1741-1752.
- [7] S. Akoka, L. Barantin, M. Triewiler: Concentration Measurements by Proton NMR Using ERETIC Method, *Anal. Chem.*, 71, **2004**, 2554-2557.
- [8] S. Akoka, M. Triewiler: Improvement of the ERETIC Method by Digital Synthesis of the Signal and Addition of a Broadband Antenna Inside the NMR Probe, *Instr. Sci. Technol.*, **2002**, 30, 21-29.

- [9] A.L. Balashov, V.L. Krasnov, S.M. Danov, A. Chernov, A. V. Sulimov: Formation of Cyclic Oligomers in Concentrated Aqueous Solutions of Formaldehyde, *J. Struct. Chem.*, 42, **2001**, 398–403.
- [10] A. L. Balashov, S. M. Danov, A. J. Chernov, P. I. Jarkov, V. P. German, A. E. Gerdt, V. V. Motora: Method of Trioxane Synthesis, Russisches Patent, RU2132329C1.
- [11] A.L. Balashov, S.M. Danov, A. Golovkin, A. Chernov: Preparation of 1,3,5-Trioxane by Homogeneous Catalysis with Heteropoly Acids, *Ru. J. Appl. Chem.*, 71 (6), **1998**, 1014–1016.
- [12] E. Bartholomé, W. Köhler, H.-G. Schecker, G. Schulz: Reaktionstechnische und kinetische Untersuchungen zur Trioxansynthese, *Chem. Eng. Tech.*, 43 (10), **1971**, 597–644.
- [13] E. D. Becker: *High Resolution NMR – Theory and Chemical Applications*, 3th Edition, San Diego, Academic Press, 2000.
- [14] N. Bekiaris, G. A. Meski, C. Radu, M. Morari: Multiple Steady States in Homogeneous Azeotropic Distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, **1993**, 2023–2038.
- [15] N. Bekiaris, M. Morari: Multiple Steady State in Distillation: ∞ / ∞ Predictions, Extensions and Implications for Design, Synthesis, and Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, **1996**, 4264–4280.
- [16] I. Billaault, S. Akoka: Kinetic Constant Measurements by NMR Using a Calibrated Internal Signal (ERETIC), *Instrum. Sci. Tech.*, 28, **2000**, 233–240.
- [17] S. Blagov, B. Bessling, H. Schoenmakers, H. Hasse: Feasibility and Multiplicity in Reaction–Distillation Processes for Systems with Competing Irreversible Reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 55, **2000**, 5421–5436.
- [18] S. Blagov, *Process Analyser Prototype*, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, 2002.
- [19] E. Blass: *Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse*, 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York, Springer 1997.

- [20] Y. 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.
- [21] V. Brandani, G. D. 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.
- [22] S. Brandani, V. Brandani, D. Flammini: Solubility of Trioxane in Water, *J. Chem. Eng. Dat.*, 39, 1994, 201-202.
- [23] Brunner: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht Trioxan / Formaldehyd / Wasser, *BASF-Bericht*, 1977.
- [24] K. H. Burg, H. D. Hermann, H. Rehling: Isolierung und Charakterisierung von Cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, *Die Makromolekulare Chemie III*, Nr. 2619, 1968, 181-193.
- [25] T. K. Buschulte, F. Heimann: Verfahrensentwicklung durch Kombination von Prozesssimulation und Miniplant-Technik, *Chem. Ing. Tech.*, 67 (6), 1995, 718-724.
- [26] L. van Cells, A Process for the Separation of an Aqueous Mixture of Trioxane and Formaldehyde and Corresponding Applications, Patentschrift, WO02/066455A1
- [27] *Chemasim Handbuch - Stand 29.03.2004*, BASF AG, Ludwigshafen, 2004.
- [28] *Chemasim Dokumentation - Stoffdaten PN-Form Version 1.2*, BASF AG, Ludwigshafen, 2005.
- [29] L. Credali, L. Marillaro, G. Guido, M. Russo, C. D. Checci: Pressione die Vapore sul Sistema $H_2O - CH_2O$ Liquido e Solido, *La Chimica E L'Industria*, 47, 1995, 732-736.
- [30] J. Christoffers: Interne mündliche Kommunikation mit Institut für organische Chemie der Universität Stuttgart.
- [31] Y. Cui: Kinetic Study of Synthesis of Trioxane from Formaldehyde with A-15 Catalyst, *Shiyu Huagong*, 19 (4), 1990, 214-218.
- [32] S. Disch, S. Jurec, N. Katalenic: Polyoxymethylene (POM), *Kunststoffe - plast europe*, 10, 2002, 30-33.

- [33] C. Eberl: *Computer-Aided ∞/∞ -Analysis for Feasibility Studies of Distillation Sequences*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, Deutschland und UMIST, UK, 2004.
- [34] D. Elenkov, P. Petrov, G. Grozev: Die Kinetik der acidolytischen Depolymerisation des Trioxans, *Chem. Ing. Tech.*, 41 (20), **1969**, 1128–1130.
- [35] H. Euler: Über das Gleichgewicht zwischen Ester, Wasser, Säure und Alkohol, *Z. Phys. Chem.*, 36, **1901**, 405–412.
- [36] R. Freeman: *Nuclear Magnetic Resonance*, 2. ed., Longman Ltd., 1996.
- [37] A. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen: Vapour-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Method - Revision and Extension 5., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, **1991**, 2352–2355.
- [38] R. Freyhof, St. Bitterlich, H. Vandennersch: Verfahren zur Abtrennung von Trioxan, Deutsches Patent, DE 19732291A1, 1997.
- [39] H. Fuchs, W. Köhler, G. Schulz, H. Sperber: Verfahren zur Herstellung von Trioxan, Deutsches Patent, DE1643256, 1967.
- [40] H. Fuchs, H. Sperber: Verfahren zur Herstellung von Trioxan, Deutsches Patent, DE1814197, 1968.
- [41] S. L. Gladii, M. K. Starchevskii, Y. A. Pazderskii, I. I. Moiseev: Chemical Equilibrium in the Methyl Formate - Water - Methanol - Formic Acid System, *Zh. Prikl. Khim.*, 63 (1), **1990**, 120–125.
- [42] H. B. Goyal, K. M. Sharan, M. L. Sagu, J. Swarup, K. K. Bhattacharyya: Selective Solvent Extraction of Trioxane from Formaldehyde Solution, *J. Chem. Eng. Dat.*, 26, **1981**, 67–70.
- [43] *gPROMS Advanced User Guide*, London, Process Systems Enterprise Ltd., 2004.
- [44] T. Grützner, H. Hasse: Solubility of Formaldehyde and Trioxane in Aqueous Solutions, *J. Chem. Eng. Dat.*, 49, **2004**, 642–646.
- [45] T. Grützner, H. Hasse, E. Ströfer: Verfahren zur thermischen Stabilisierung hochkonzentrierter Formaldehydlösungen, Deutsches Patent, DE01039286A1.

- [46] T. Grütznert: *BASF Abschlußbericht - Entwicklung eines destillationsbasierten Verfahrens zu Herstellung von Trioxan*, BASF Bericht, Stuttgart, Ludwigshafen, 2006.
- [47] A. G. Gruznov, E. F. Oreshenkova, V. N. Klyuchnikov: Kinetic study of the formation of methanol and formic acid in aqueous formaldehyde solutions in the presence of acids, *Plasticheskie Massy*, 4, **1996**, 12-15.
- [48] A. G. Gruznov, E. F. Oreshenkova: V. N. Klyuchnikov, B. M. Arshava, L. M. Romanov: Study of Trioxane Synthesis, *Plasticheskie Massy*, 4, **1980**, 25-26.
- [49] I. Hahnenstein, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer: NMR Spectroscopic Study of Reaction Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, *I & EC Research*, 34, **1995**, 440-450.
- [50] I. Hahnenstein, H. Hasse, C. G. Kreiter, G. Maurer: ^1H - and ^{13}C -NMR Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide, and Methanol, *I & EC Research*, 33, **1994**, 1022-1029.
- [51] I. Hahnenstein, H. Hasse, Y. Q. Liu, G. Maurer: Thermodynamic Properties of Formaldehyde Containing Mixtures for Separation Process Design, *AIChE Symposium Series*, 298 (90), **1994**, 141-157.
- [52] H. Hasse, G. Maurer: Kinetics of the Poly(oxymethylene) Glycol Formation in Aqueous Formaldehyde Solutions, *I & EC Research*, 30 (9), **1991**, 2195-2200.
- [53] H. Hasse, G. Maurer: Heat of Dilution in Aqueous and Methanolic Formaldehyde Solutions, *Ber. Bunsenges. Chem.*, 96 (1), **1991**, 83-96.
- [54] H. Hasse, G. Maurer: Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde-containing Mixtures at Temperatures below 320 K, *Fluid Phase Equilibria*, 64, **1991**, 185-199.
- [55] H. Hasse: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [56] H. Hasse, I. Hahnenstein, G. Maurer: Revised Vapor-Liquid Equilibrium Model for Multicomponent Formaldehyde Mixtures, *AIChE Journal*, 36 (12), **1990**, 1807-1814.
- [57] M. Hu, X.-G. Zhou, W.-K. Yuan: Simulation and Optimization of a Coupled Reactor / Column System for Trioxane Synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, 54, **1999**, 1353-1358.

- [58] B. Indu, R. E. William, L. T. Gelbaum: Methanol - Formic Acid Esterification in Sulfuric Acid Solutions: Influence of Sodium Salts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (5), **1993**, 981–985.
- [59] J. Jandl, D. Ambros: Acidolyza trioxanu ve vodnych roztocich, *Chemicky prumsyl*, roc. 15/40 (5), **1965**, 278–282.
- [60] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: *C-NMR-Spektroskopie*, 1. Auflage, Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, 1984.
- [61] N. Katalenic, M. Weber: Increased Demand: Polyoxymethylene (Polyacetals, POM), *Kunststoffe - plast europe*, 10, **2004**, 102–108.
- [62] L. V. Kogan: State of the Vapour Phase above Solutions of Formaldehyde in Water and Methanol, *Zhur. Prikl. Khim.*, 52 (12), **1979**, 2722–2725.
- [63] L. V. Kogan: Mathematical Description of Phase Behavior of Systems whose Components enter into Polymerization Reactions, *Zhur. Prikl. Khim.*, 52 (9), **1979**, 2149–2151.
- [64] C. Kuhnert: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen Systemen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2004.
- [65] N. Lang: Interne mündliche Kommunikation mit BASF AG, Ludwigshafen.
- [66] N. Lang, E. Ströfer, A. Strammer, T. Friese, M. Siegert, M. Ott, H. Hasse, T. Grützner, S. Blagov: Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan / Formaldehyd / Wasser-Gemisch, Deutsches Patent, DE10361518, 2005.
- [67] L. Laroche, N. Bekiaris, H. W. Andersen, M. Morari, Homogenous Azeotropic Distillation: Separability and Flowsheet Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, **1992**, 2190–2209 .
- [68] Y. Q. Liu, H. Hasse, G. Maurer: Enthalpy Change on Vaporization of Aqueous and Methanolic Formaldehyde Solutions, *AIChE Journal*, 38 (11), **1992**, 1693–1702.
- [69] G. Liu, M. Jobson, R. Smith, O. Wahnschafft: Recycle Selection of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, **2005**, 4641–4655.
- [70] H. P. Mahon: Calibration System for a Pulse Nuclear Induction Spectrometer, *Rev. Sci. Instrum.*, 40, **1969**, 1644–1645.

- [71] M. Maiwald: Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie im Reaktions- und Prozessmonitoring, Habilitation (in Vorbereitung), Universität Stuttgart.
- [72] M. Maiwald, T. Grütznert, E. Ströfer, H. Hasse: Quantitative NMR Spectroscopy of Complex Technical Mixtures Using a Virtual Reference: Chemical Equilibria and Reaction Kinetics of Formaldehyde - Water - 1,3,5 Trioxane, *Anal. Bioanal. Chem.*, 385 (5), **2006**, 910–917.
- [73] M. Maiwald, H. Fischer, Y.-K. Kim, K. Albert, H. Hasse: Quantitative high-resolution on-line NMR spectroscopy in reaction and process monitoring, *J. Mag. Res.*, 166, **2004**, 135–146.
- [74] M. Maiwald, H. Fischer, M. Ott, R. Peschla, C. Kuhnert, C. G. Kreiter, G. Maurer, H. Hasse: Quantitative NMR Spectroscopy of Complex Liquid Mixtures: Methods and Results for Chemical Equilibria in Formaldehyde-Water-Methanol at Temperatures up to 383K, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, **2003**, 259–266.
- [75] M. Maiwald, H. H. Fischer, Y.-K. Kim, H. Hasse: Quantitative on-line high-resolution NMR spectroscopy in process engineering applications, *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, **2003**, 1111–1115.
- [76] M. Maiwald, H. H. Fischer, H. Hasse: Quantitative hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie im Reaktions- und Prozessmonitoring, *Chem. Ing. Tech.*, 76, **2004**, 965–969.
- [77] G. Maurer: Phase Equilibria in Chemically Reactive Systems, *Fluid Phase Equilibria*, 30, **1986**, 337–352.
- [78] G. Maurer: Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde- and Water-Containing Multicomponent Mixtures, *AIChE Journal*, 32 (6) **1986**, 932–947.
- [79] G. Maurer, R. Schmidt, H. Deck: Verfahren zur Herstellung von Trioxan an aus wässrigen, handelsüblichen Formaldehydlösungen, Deutsches Patent, DE3328126A1, 1983.
- [80] J. Masamoto, K. Hamanaka, K. Yoshida, H. Nagahara, K. Kagawa, T. Iwaisako, H. Komaki: Synthesis of Trioxane Using Heteropolyacids as Catalyst, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 39 (12), **2000**, 2102–2104.

- [81] K. Moedritzer, J. R. Van Wazer: Equilibria between Cyclic and Linear Molecules in Aqueous Formaldehyde, *J. Phys. Chem.*, 70 (6), **1966**, 2025–2029.
- [82] Herstellerangabe der Firma Montz auf der Firmenhomepage zur strukturierten Packung A3–500.
- [83] H. Naumer, W. Heller (Hrsg.): *Untersuchungsmethoden in der Chemie*, 3. Auflage, Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag, 1997.
- [84] S. K. Ogorodnikov, V. A. Filippova, J. M. Blazhin, N. G. Bergunova, O. G. Soboleva, L. M. Svetlova, N. I. Mamontova, I. I. Sabylin: Methyl Formate Obtained from Formaldehyde in Acid Media, *Khimilo Formatsevtzcheskii Zhurnal*, 21 (7), **1987**, 866–871.
- [85] S. K. Ogorodnikov, V. A. Filippova, J. M. Blazhin, N. G. Bergunova, L. M. Svetlova, N. I. Mamontova: Formic Acid Obtained by Formaldehyde Disproportionation in Acid Media, *Khimilo Formatsevtzcheskii Zhurnal*, 21 (7), **1987**, 862–866.
- [86] B. Olsson, S. G. Svensson: Formalin Distillation: Vapour–Liquid Equilibria and Tray Efficiencies, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 53, **1975**, 97–105.
- [87] M. Ott, H. H. Fischer, M. Maiwald, K. Albert, H. Hasse: Kinetics of oligomerization reactions in formaldehyde solutions: NMR experiments up to 373 K and thermodynamically consistent model, *Chem. Eng. Pro.*, 44, **2005**, 653–660.
- [88] M. Ott, H. Schoenmakers, H. Hasse: Distillation of Formaldehyde Containing Mixtures: Laboratory Experiments, Equilibrium Stage Modeling and Simulation, *Chem. Eng. Pro.*, 44, **2005**, 687–694.
- [89] M. Ott: *Reaktionskinetik und Destillation formaldehydhaltiger Mischungen*, Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.
- [90] Integriertes Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus Formaldehyd, Deutsches Patent, unter dem Aktenzeichen AZ102005036544.2 vom Deutschen Patent- und Markenamt angenommene Patentschrift.
- [91] F. B. Petlyuk, V. S. Avet'yan: Investigation of Three-Component Distillation at Infinite Reflux, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 5, **1971**, 499–510.

- [92] P. Petrov, D. Elenkov, D. Tokarev: Chemische Kinetik der Trioxan-Herstellung aus sauren konzentrierten Formaldehyd-Lösungen, *Chem. Ing. Tech.*, 42, **1970**, 546-548.
- [93] R. Platz: Verfahren zur Herstellung von Trioxan, Deutsches Patent, DE1178082, 1961.
- [94] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell: *The Properties of Gases and Liquids*, 5. edition, McCraw-Hill, 2001.
- [95] G. Pregaglia, M. Agamennone, L. Cavilli: Process for the Preparation of 1,3,5-Trioxane, Britisches Patent, 1161009.
- [96] H. G. Rackett: Equation of State for Saturated Liquids, *J. Chem. Eng. Dat.*, 15 (4), **1970**.
- [97] S. Ruf: *Die Natrium-katalysierte Dehydrierung von Methanol zu wasserfreiem Formaldehyd*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1988.
- [98] R. S. Ryabova, G. F. Osipova: NMR Determination of Molecular Composition of Formaldehyde Oligomers in the System Formaldehyde-Water-Sulfuric Acid, *Rus. J. Appl. Chem.*, 73 (7), **2000**, 1286-1288.
- [99] O. Ryll, S. Blagov, H. Hasse: Thermodynamic Analysis of Multicomponent Distillation-Reaction Processes for Conceptual Process Design, *ICHEME Symposium Series No. 152*, **2006**, 100-106.
- [100] M. Sagu, J. Swarup, K. M. Sharan, K. K. Bhattacharyya: Solubility of Trioxane in Some Common Solvents, *J. Chem. Eng. Dat.*, 28, **1983**, 81-83.
- [101] V. I. Savchenko: Equilibrium in the Reaction of Trioxane Formation in Aqueous Formaldehyde Solutions, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*, 11, **1969**, 2603-2606.
- [102] V. I. Savchenko: Mathematical Model of a Reactor for Trioxane Synthesis, *Soviet Chem. Eng.*, 3, **1970**, 13-16.
- [103] H. G. Schecker, G. Schulz: Untersuchungen zur Hydratationskinetik von Formaldehyd in wässrigen Lösungen, *Z. Phys. Chem. NF*, 65, **1969**, 221-224.
- [104] K. Schilling, M. Sohn, E. Ströfer, H. Hasse: Reaktive Verdampfung formaldehydhaltiger Mischungen und Process Monitoring mit Online NMR-Spektroskopie, *Chem. Ing. Tech.*, 75 (3), **2003**, 240-244.

- [105] K. Schilling, M. Sohn, H. Hasse, E. Ströfer: Hochkonzentrierte Formaldehydlösungen - deren Herstellung und Umsetzung, Europäisches Patent, EP01444189A2.
- [106] R. F. Schultz: Studies in Ester Hydrolysis Equilibria - Formic Acid Esters, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, **1939**, 1443-1447.
- [107] M. Siegert: Interne mündliche Kommunikation mit BASF.
- [108] M. Siegert, N. Lang, E. Ströfer, A. Strammer, T. Friese, H. Hasse: Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem Trioxan / Formaldehyd / Wasser - Gemisch mittels Druckwechsel-Rektifikation, Deutsches Patent, DE10361516, 2005.
- [109] M. I. Siling, B. Ya. Akselrod: Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonation of Formaldehyde, *Russ. J. Phys. Chem.*, 42, **1968**, 1479-1482.
- [110] V. Silvestre, S. Goupy, M. Trieweler, R. Robins, S. Akoka: Determination of Substrate and Product Concentrations in Lactic Acid Bacterial Fragmentations by Proton NMR Using the ERETIC Method, *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 1862-1868.
- [111] A. Skarbal, R. Leutner: Über den Depolymerisierungsvorgang in Formaldehydlösungen, *Österr. Chem. Z.*, 40, **1937**, 135-236.
- [112] H. A. Smith: Kinetics of Catalyzed Esterification of Normal Aliphatic Acids in Methyl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, **1939**, 254-260.
- [113] C. Spencer, R. Danner: Improved Equation for the Prediction of Saturated Liquid Density, *J. Chem. Eng. Da.*, 17, **1972**, 136-241.
- [114] H. Sperber, H. Fuchs, H. Libowitzky: Verfahren zur Reinigung von 1,3,5-Trioxan, Deutsche Patent, DE1668867, 1968.
- [115] H. Sperber, G. Schultz, W. Köhler, C. Christof: Verfahren zur Herstellung von Trioxan, Deutsches Patent, DE1543390, 1966.
- [116] H. Sperber, H. Buchert, H. Heel, C. Palm, H. Klingenspor: Verfahren zur Herstellung von Trioxan, Deutsches Patent, DE1543340, 1966.
- [117] M. Tanaka, K. Ogino: Extraction of Trioxane Using Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Japan*, 65 (5), **2005**, 397-401.

- [118] M. Tanaka, K. Ogino: Study on Reactive Extraction Process for Trioxane Synthesis with Supercritical Fluid, *J. Chem. Eng. Japan*, 39 (1), **2006**, 22-26.
- [119] L. Tao, M. F. Malone, M. F. Doherty: Synthesis of Azeotropic Distillation Systems with Recycles, *Ind. Chem. Eng. Res.*, 42, **2003**, 1783-1794.
- [120] M. Tenzer: *Untersuchungen zur destillativen Abtrennung von Trioxan aus formaldehydhaltigen Mischungen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2004.
- [121] D. Y.-C. Thong, M. Jobson: Multicomponent Homogeneous Azeotropic Distillation. 3. Column Sequence Synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, 56, **2001**, 4417-4432.
- [122] C. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Garner, A. Hilt: *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry - Vol. 15*, 6th Edition, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [123] G. H. Vogel: *Verfahrensentwicklung*, 1. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [124] A. Vogelpohl: Definition von Destillationslinien bei der Trennung von Mehrstoffgemischen, *Chem. Ing. Tech.*, 38 (6), **1993**, 515-522.
- [125] M. Wadano, C. Trogus, K. Hess: Kinetische Untersuchungen an wäßrigen Formaldehydlösungen, *Chem. Ber.*, 67, **1934**, 174-190.
- [126] K. Wagner, M. Rauls, R. Freyhof, T. Friese, H. Armbruster, H. Zeiner, G. Egbers, E. Ströfer, L. Heck, P. Hildenbrand: Verfahren zur Herstellung von reinem Trioxan, Deutsches Patent, DE10222163A1, 2002.
- [127] J. F. Walker: *Formaldehyde*, 3th Edition, New York, ACS Monograph Series, 1964.
- [128] J. F. Walker, A. F. Chadwick: Trioxane as a Source of Formaldehyde, *Ind. and Eng. Chem.*, 39 (8), **1947**, 974-977.
- [129] S. Widagdo, W. D. Seider: Azeotropic Distillation, *AIChE Journal*, 42 (1), **1996**, 96-130.
- [130] R. J. Williams, A. Gabriel, R. C. Andrews: The Relation between the Hydrolysis Equilibrium Constants of esters and the Strengths of Corresponding Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, 50, **1928**, 1267-1271.
- [131] Z. Zhu, J. H. Espenson: Synthesis of 1,3,5-Trioxane: Catalytic Cyclotrimerization of Aldehydes, *Synthesis*, **1998**, 417-422.

1. ...
2. ...
3. ...
4. ...
5. ...
6. ...
7. ...
8. ...
9. ...
10. ...
11. ...
12. ...
13. ...
14. ...
15. ...
16. ...
17. ...
18. ...
19. ...
20. ...
21. ...
22. ...
23. ...
24. ...
25. ...
26. ...
27. ...
28. ...
29. ...
30. ...
31. ...
32. ...
33. ...
34. ...
35. ...
36. ...
37. ...
38. ...
39. ...
40. ...
41. ...
42. ...
43. ...
44. ...
45. ...
46. ...
47. ...
48. ...
49. ...
50. ...
51. ...
52. ...
53. ...
54. ...
55. ...
56. ...
57. ...
58. ...
59. ...
60. ...
61. ...
62. ...
63. ...
64. ...
65. ...
66. ...
67. ...
68. ...
69. ...
70. ...
71. ...
72. ...
73. ...
74. ...
75. ...
76. ...
77. ...
78. ...
79. ...
80. ...
81. ...
82. ...
83. ...
84. ...
85. ...
86. ...
87. ...
88. ...
89. ...
90. ...
91. ...
92. ...
93. ...
94. ...
95. ...
96. ...
97. ...
98. ...
99. ...
100. ...

A Erweiterte Grundlagen

A.1 Berechnung pauschaler Konzentrationen

Wahre und pauschale Zusammensetzung wässriger und methanolischer Formaldehydlösungen sind über die Mengenzbilanzen miteinander gekoppelt. Mit den in Abschnitt 3.1 dargestellten Reaktionen können folgende Ausdrücke für die pauschalen Molzahlen¹ geschrieben werden:

$$\tilde{n}_{FA} = n_{FA} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{MG_i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{HF_i} \quad (\text{A.1})$$

$$\tilde{n}_{Wa} = n_{Wa} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{MG_i} \quad (\text{A.2})$$

$$\tilde{n}_{Me} = n_{MeOH} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{HF_i} \quad (\text{A.3})$$

$$\tilde{n}_{Tri} = n_{Tri} \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{n}_{AS} = n_{AS} \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{n}_{Mefo} = n_{Mefo} \quad (\text{A.6})$$

$$\tilde{n}_{SAC} = n_{SAC} \quad (\text{A.7})$$

Für die Gesamtmolzahl gilt:

$$n_{Ges} = n_{FA} + n_{Wa} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{MG_i} + n_{Me} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{HF_i} + n_{Tri} \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{n}_{Ges} = \tilde{n}_{FA} + \tilde{n}_{Wa} + \tilde{n}_{Me} + \tilde{n}_{Tri} + \tilde{n}_{AS} + \tilde{n}_{Mefo} + \tilde{n}_{SAC} \quad (\text{A.9})$$

Und für die wahren und pauschalen Molenbrüche:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{Ges}} \quad (\text{A.10})$$

$$\tilde{x}_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_{Ges}} \quad (\text{A.11})$$

¹Ohne Berücksichtigung von Methylal nach Gleichung 3.16.

A.2 Analysenmethoden

A.2.1 Natriumsulfitmethode

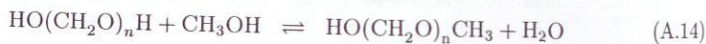
Die Natriumsulfitmethode [127] stellt das Standardverfahren zur quantitativen Formaldehydanalyse dar. Dabei handelt es sich um ein titrimetrisches Verfahren, bei dem Formaldehyd vollständig, auch das in Methylenglykol, den Poly(oxymethylen)glykolen, bzw. Hemiformal und den Poly(oxymethylen)hemiformalen, nicht aber das im zyklischen Trioxan gebundene Formaldehyd, mit Natriumsulfit umgesetzt wird. Pro Mol Formaldehyd entsteht hierbei ein Mol Natronlauge, entsprechend der Gleichung A.12, die mit Schwefelsäure zurücktitriert wird.



Die relative Genauigkeit kann mit 2 % angenommen werden. Das genaue Vorgehen bei der Analyse wässriger oder methanolischer Formaldehydlösungen ist bei Hasse beschrieben [55].

A.2.2 Karl-Fischer-Titration

Zur Bestimmung des Wassergehalts wird die Karl-Fischer-Titration herangezogen. Die Analysen wurden auf dem Titrierstand "701 KF" der Firma "Metrohm" durchgeführt. Als Titriermedium wurde Methanol (Wassergehalt $< 0,001 \text{ g g}^{-1}$), als Titrant Hydranal Composite 5 der Firma "Riedel-de Haën" verwendet. Damit Methylenglykol sowie die Poly(oxymethylen)glykole das chemisch gebundene Wasser freisetzen, sind Temperaturen über $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich. Die Oligomere reagieren dann mit dem vorgelegten Methanol gemäß folgender Gleichungen:



Da das bei diesen Reaktionen freiwerdende Wasser vollständig durch den Titranten umgesetzt wird, laufen obige Reaktionen vollständig ab. Damit ist der durch Titration ermittelte Wassergehalt der pauschale Wassergehalt der Probe. Eine tiefere Beschreibung findet sich bei Ott [89].

A.2.3 GC-Analyse

Die gaschromatographische Analyse von Proben erfolgte mit einem HP 5890 Gaschromatographen mit Handinjektion, der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet war. Als Säule wurde die 30 m Chrompacksäule CP Wax 52 CB mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm und einer Schichtdicke von 0,25 μm verwendet. Die Integration der Signale erfolgte mit Hilfe der Auswertesoftware BORWIN (V 1.21.60) der Firma "JMBS Developments".

Zur Quantifizierung von Proben wird der interne Standard Acetonitril verwendet. Die Kalibrierung erfolgt mit einer Reihe von Kalibrierlösungen, deren Zusammensetzung durch Einwaage bekannt sind, über die Bestimmung des relativen Responsefaktors RF . Dieser ist nach Gleichung A.15 definiert.

$$RF_i = \frac{A_{IS}}{A_i} \cdot \frac{m_i}{m_{IS}} \quad (\text{A.15})$$

Der Responsefaktor hängt meist von der Zusammensetzung der Probe ab $RF = f(x)$ und wird linear korreliert. Ist der Zusammenhang $RF = f(x)$ aus der Kalibrierung bekannt, kann die Masse des Analyten m_i aus der Gleichung

$$m_i = RF_i \cdot \frac{A_{IS}}{A_i} \cdot m_{IS} \quad (\text{A.16})$$

berechnet werden.

Die Analyse formaldehydhaltiger Systeme wurde nach folgender Methode durchgeführt:

Injektionsvolumen:	0,20 μL
Split:	1:100
Trägergas:	Helium
Fluß:	1 mL min^{-1}
Analysendauer:	10 min
Injektortemperatur:	250 $^{\circ}\text{C}$
Ofentemperatur:	6 min bei 40 $^{\circ}\text{C}$, dann mit 70 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ auf 120 $^{\circ}\text{C}$
Detektortemperatur:	250 $^{\circ}\text{C}$

Der relative Fehler der GC-Analyse bei Handinjektion liegt bei 5 %.

A.2.4 GC/MS-Analyse

Die GC/MS-Analyse erfolgte mit einem Perkin-Elmer Clarus 500 System. Der Gaschromatograph wird mit einem Auto-Probensampler betrieben und ist mit der 30 m Chrompaksäule CP Wax 52 CB mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Schichtdicke von 0,25 μm bestückt. Das Massenspektrometer verfügt über einen Quadrupol-Massenfilter mit einem Scanbereich von 1-1200 m/z und ist mit einem Photomultiplier als Detektor ausgerüstet. Die Ionisierung erfolgt bei diesem System durch Elektronenstoßionisation (EI) durch eine 70 eV Elektronenquelle. Die Auswertung der Signale erfolgte mit Hilfe der Auswertesoftware Perkin-Elmer TurboMass V 5.0.

Als interner Standard wurde Acetonitril oder Dimethylsulfoxid verwendet. Die Kalibrierung für quantitative Analysen erfolgte über eingewogene Standardlösungen mit Hilfe der TurboMass Software.

Zur Analyse formaldehydhaltiger Proben wird folgende GC-Methode verwendet:

Injektionsvolumen:	0,20 μL
Split:	1:50
Trärgas:	Helium
Fluß:	1 mL min^{-1}
Analysendauer:	7,50 min
Injektortemperatur:	250 °C
Ofentemperatur:	2,30 min bei 60 °C, dann mit 45 °C min^{-1} auf 250 °C

Die zugehörige MS-Methode lautet:

Scanmodus:	Totalion (TIC), bzw. Singleion bei quantitativen Analysen
Scanbereich:	20-300 m/z
Transferlinientemperatur:	150 °C
Ionenquellentemperatur:	180 °C

Der relative Fehler der GC/MS-Analyse bei automatischer Injektion liegt bei 4 %.

A.3 Probenherstellung

Im Rahmen der durchgeführten Versuche war der Ansatz unterschiedlicher Proben erforderlich. Grundsätzlich lassen sich die verwendeten Gemische in solche unterteilen, die Formaldehyd enthalten und solche die kein Formaldehyd enthalten.

Formaldehydfreie Proben

Hierzu gehören die folgenden Mischungen:

- Wasser / Trioxan,
- Wasser / Trioxan / Schwefelsäure und
- Wasser / Trioxan / Salz.

Die Herstellung dieser Mischungen erfolgt durch Einwaage der entsprechenden Substanzen auf einer Analysenwaage. Der bei der Einwaage auftretende absolute Fehler ist $< 0,005$ g.

Formaldehydhaltige Proben

Hierzu zählen die folgenden Mischungen:

- Formaldehyd / Wasser,
- Formaldehyd / Wasser / Schwefelsäure,
- Formaldehyd / Wasser / Salz,
- Formaldehyd / Wasser / Trioxan,
- Formaldehyd / Wasser / Methanol,
- Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure,
- Formaldehyd / Wasser / Methanol / Schwefelsäure und
- Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Salz.

Die zur experimentellen Verwendung bereitgestellten wässrigen Formaldehydlösungen sollten oftmals hochkonzentriert sein und möglichst wenig Methanol enthalten. Die

Bereitstellung von methanolarmen Formaldehydlösungen erfolgte ausgehend von handelsüblichen Lösungen mit einem pauschalen Formaldehydanteil von 30 Gew.-% in einer Dünnschichtverdampferanlage, die bei 100 mbar im Vakuum betrieben wird [104]. In dieser ist es möglich, in einem Durchlauf eine handelsübliche Formaldehydlösung mit einem pauschalen Formaldehydgehalt von 30 Gew.-% auf ca. 80 Gew.-% pauschalen Formaldehyd im Sumpfprodukt aufzukonzentrieren, wobei das Konzentrat bei Raumtemperatur noch über einen Zeitraum von 30 min bis zu 2 Stunden flüssig vorliegt [105]. Der Grund hierfür liegt in der Tatsache, daß die Lösung im Sumpf aufgrund der sehr kurzen Verweilzeiten im Apparat mit einer Kettenlängenverteilung anfällt, die der Feedlösung entspricht, Formaldehyd also überwiegend in kurzkettigen Oligomeren gebunden vorliegt. Erst nach einem Zeitraum von vielen Minuten bis hin zu Stunden führt das Anwachsen der Ketten zu Feststoffausfall.

Um den Methanolgehalt des Sumpfproduktes auf ein Minimum zu reduzieren, wird nach dem ersten Durchlauf durch den Dünnschichtverdampfer das Sumpfprodukt mit bidestilliertem Wasser auf einen pauschalen Formaldehydanteil von ca. 30 Gew.-% rückverdünnt und für einen zweiten Durchlauf als Feed eingesetzt. Das nach dem zweiten Durchlauf anfallende Sumpfprodukt enthält pauschale Formaldehydanteile zwischen 60 und 80 Gew.-% bei einem Restmethanolgehalt von $< 0,2$ Gew.-%. Die so entstandenen wässrigen Formaldehydlösungen werden bis zum Versuchsbeginn in einem Trockenschrank bei Temperaturen > 100 °C mindestens 2 h gelagert. In dieser Zeit stellt sich das *chemische Gleichgewicht* zwischen den Oligomeren ein, die hohen Lagertemperaturen verhindern gleichzeitig den Ausfall festen Formaldehyds [45].

Die oben aufgeführten Mischungen werden dann durch Rückverdünnung mit bidestilliertem Wasser und Einwaage der unterschiedlichen benötigten Substanzen auf einer Analysenwaage hergestellt. Der Wägefehler ist gegenüber dem auftretenden Analysefehler (siehe oben) zu vernachlässigen.

B Modellierung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für Rechnungen sowohl das Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [64] als auch das reaktionskinetische Modell nach Ott [89] um die inerte Komponente Trioxan aus der Arbeit von Albert [4] erweitert (führt zu *Modell I* und *Modell II*) und für die Berechnungen verwendet. Als Grundlage der Modellierung homogener Kinetiken kam außerdem das reaktionskinetische Modell nach Hahnenstein et al. [49] zum Einsatz. An dieser Stelle werden alle verwendeten Modelle noch einmal zusammengefaßt und aufgeführt. Die konkrete Umsetzung der Modelle der Originalarbeiten im Prozeßsimulator Chemasim wird im BASF-Abschlußbericht [46] ausführlich erläutert.

B.1 Dampfdrücke

Die Dampfdrücke sind nach Antoine korreliert und entstammen der Arbeit von Kuhnert [64] auf die auch Ott zurückgreift [89]. Die Parameter für Trioxan stammen aus der Arbeit von Albert [4].

$$\ln(p_i^S / \text{kPa}) = A + \frac{B}{(T/\text{K}) + C} \quad (\text{B.1})$$

Tabelle B.1: Antoine-Parameter zur Berechnung des Dampfdruckes der reinen Komponenten nach *Modell I* und *Modell II*.

	A	B	C
Formaldehyd	14,4625	-2204,13	-30,15
Wasser	16,2886	-3816,44	-46,13
Methanol	16,5725	-3626,55	-34,29
Methylenglykol	17,4364	-4762,07	-51,21
Hemiformal	19,5736	-5646,71	0,0
Trioxan	14,3796	-3099,47	-68,92

B.2 UNIFAC Parameter

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i erfolgt in allen verwendeten Modellen mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC [37]. Die berücksichtigten Strukturgruppen sind in Tabelle B.2 gezeigt und decken das quaternäre Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol / Trioxan ab.

Zwei der binären Wechselwirkungsparameter sind dabei temperaturabhängig nach Gleichung B.2 korreliert. Die Parameter sind in Tabelle B.5 zusammengefaßt.

$$\alpha_{i,j} / K = A + \frac{B}{(T/K)} \quad (\text{B.2})$$

Tabelle B.2: UNIFAC-Gruppenaufteilung im Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol / Trioxan.

Stoff	Gruppenaufteilung
Formaldehyd	1 CH ₂ O
Wasser	1 H ₂ O
Methanol	1 CH ₃ OH
Methylenglykol	1 HO(CH ₂ O)H
Hemiformal	1 CH ₃ O, 1 CH ₂ OH
Polyoxymethylenglykol	(n-1) CH ₂ O, 2 OH, 1 CH ₂
Polyoxyhemiformal	(n-1) CH ₂ O, 1 CH ₃ O, 1 CH ₂ OH
Trioxan	1 (CH ₂ O) ₃

Die Oberflächen- und Volumenparameter für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit berücksichtigten Strukturgruppen sind bei beiden Modellen identisch und in Tabelle B.3 zusammengefaßt. Tabelle B.4 zeigt die binären Wechselwirkungsparameter von *Modell I* und *Modell II*.

Tabelle B.3: UNIFAC Volumen- und Oberflächenparameter r und q für *Modell I* und *Modell II* (nach Kuhnert [64], Parameter für Trioxan nach Albert [4]).

Nummer	Gruppe	r	q
1	OH	1,0000	1,2000
2	CH ₂ O	0,9183	0,7800
3	CH ₂	0,6744	0,5400
4	H ₂ O	0,9200	1,4000
5	HO(CH ₂ O)H	2,6744	2,9400
6	CH ₃ OH	1,4311	1,4320
7	CH ₃ O	1,1450	1,0880
8	CH ₂ OH	1,2044	1,1240
9	(CH ₂ O) ₃	2,7540	3,300

Tabelle B.4: UNIFAC Wechselwirkungsparameter $\alpha_{i,j}$ für *Modell I* und *Modell II* (nach Kuhnert [64], Parameter für Trioxan nach Albert [4]).

Gruppe	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	-	28,06	156,4	353,5	353,5	-137,1	112,82	-137,1	28,06
2	237,7	-	83,36	867,80	189,21	238,4	0,0	238,4	$\alpha_{2,9}(T)$
3	986,5	251,5	-	1318,0	1318,0	697,2	447,77	697,2	251,5
4	-229,1	-254,51	300,0	-	189,52	289,6	-219,29	$\alpha_{4,8}(T)$	80,63
5	-229,1	59,20	300,0	-191,82	-	289,6	-142,35	289,6	80,63
6	249,1	-128,6	16,51	-181,0	-181,0	-	-128,6	0,0	-16,67
7	1164,81	0,0	272,96	423,75	774,81	238,4	-	238,4	0,0
8	249,1	-128,6	16,51	$\alpha_{8,4}(T)$	-181,0	0,0	-128,6	-	-187,7
9	237,7	$\alpha_{9,2}(T)$	83,36	379,4	379,4	239,6	0,0	392,2	-

Tabelle B.5: Temperaturabhängigkeit der UNIFAC-Wechselwirkungsparameter für *Modell I* und *Modell II* (nach Kuhnert [64] und Albert [4]).

Parameter	A	B
$\alpha_{2,9}$	554,9	-2,479
$\alpha_{9,2}$	16980	-39,47
$\alpha_{4,8}$	451,6	-114100
$\alpha_{8,4}$	-1018,0	329900

B.3 Enthalpiemodell

Die Enthalpieberechnung erfolgt auf Basis des Modells von Albert [4]. Die Exzessenthalpien in der flüssigen Phase werden in den Modellen vernachlässigt, die Enthalpien der reinen gasförmigen Komponenten Formaldehyd, Wasser, Methanol und Trioxan bei Bezugstemperatur $T^\ominus=273,15$ K zu Null gesetzt:

$$h^{L,E} = 0 \quad (\text{B.3})$$

$$h_i^V(T^\ominus) = 0 \quad (\text{B.4})$$

mit $i = \text{FA, Wa, Tri}$.

Die Reinstoffenthalpien in der Gasphase ergeben sich nach Gleichung B.5 über eine Integration, ausgehend vom Bezugszustand.

$$h_i^V(T) = \int_{T^\ominus}^T c_{p,i}^V(T) dT \quad (\text{B.5})$$

mit $i = \text{FA, Wa, Tri}$.

Die Reinstoffenthalpien in der Flüssigphase ergeben sich aus den Reinstoffenthalpien der Gasphase nach Abzug der Verdampfungsenthalpie.

$$h_i^L(T) = h_i^V(T) - \Delta h_{v,i}(T) \quad (\text{B.6})$$

mit $i = \text{FA, Wa, Tri}$.

Bei Kenntnis der Reaktionsenthalpien lassen sich mit den Reinstoffenthalpien von Formaldehyd und Wasser in der Gasphase die Enthalpien von Methylenglykol in der Gasphase berechnen.

$$h_{\text{MG}_1}^V(T) = h_{\text{FA}}^V(T) + h_{\text{W}}^V(T) + \Delta h_{\text{R,MG}_1}^V \quad (\text{B.7})$$

Analog zu Gleichung B.6 gilt dann für Methylenglykol in der Flüssigphase:

$$h_{\text{MG}_1}^L(T) = h_{\text{MG}_1}^V(T) - \Delta h_{\text{V,MG}_1}(T) \quad (\text{B.8})$$

Poly(oxymethylen)glykole treten nur in der Flüssigphase auf. Ihre Enthalpien können bei Kenntnis der Reaktionsenthalpien berechnet werden:

$$h_{\text{MG}_n}^{\text{L}}(T) = h_{\text{MG}_{n-1}}^{\text{L}}(T) - h_{\text{W}}^{\text{L}}(T) + h_{\text{MG}_1}^{\text{L}}(T) + \Delta h_{\text{R, MG}_n}^{\text{L}} \quad (\text{B.9})$$

mit $i \geq 2$.

Für die Gas- und die Flüssigphase ergibt sich die Enthalpie nach:

$$h^{\text{V}}(T, \underline{y}) = \sum_i y_i \cdot h_i^{\text{V}}(T) \quad (\text{B.10})$$

$$h^{\text{L}}(T, \underline{x}) = \sum_i x_i \cdot h_i^{\text{L}}(T) \quad (\text{B.11})$$

mit $i =$ alle in der Phase auftretenden Komponenten.

Die molaren Wärmekapazitäten der benötigten Reinstoffe berechnen sich nach Gleichung B.12. Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle B.6 zu finden und sind der Arbeit von Albert [4] entnommen.

$$c_p^{\text{V}} / \text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1} = A + B \cdot (T/\text{K}) + C \cdot (T/\text{K})^2 + D \cdot (T/\text{K})^3 \quad (\text{B.12})$$

Tabelle B.6: Parameter zur Berechnung der molaren Wärmekapazitäten c_p^{V} von Reinstoffen im Zustand des idealen Gases.

	A	B	C	D
Formaldehyd	$3,314 \cdot 10^{-2}$	$-1,183 \cdot 10^{-5}$	$6,653 \cdot 10^{-8}$	-
Wasser	$3,90 \cdot 10^{-2}$	$-1,131 \cdot 10^{-4}$	$6,434 \cdot 10^{-7}$	$-1,22 \cdot 10^{-9}$
Methanol	$2,115 \cdot 10^{-2}$	$7,092 \cdot 10^{-5}$	$2,587 \cdot 10^{-8}$	$-2,852 \cdot 10^{-11}$
Trioxan	$6,903 \cdot 10^{-3}$	$2,631 \cdot 10^{-4}$	-	-

Die Berechnung der Verdampfungsenthalpien $\Delta h_v(T)$ erfolgt für Wasser nach folgender Gleichung:

$$\Delta h_v(T) / \text{kJ mol}^{-1} = \Delta h_v(T_1) \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r1}} \right)^W \quad (\text{B.13})$$

In dieser Gleichung sind T_r und T_{r1} reduzierte Temperaturen bei der gesuchten Temperatur T bzw. der Referenztemperatur T_1 . Den Parametersatz für Wasser zeigt Tabelle B.7.

Tabelle B.7: Parameter zur Berechnung der molaren Verdampfungsenthalpie von Wasser.

	T_k	T_1	$\Delta h_v(T_1)$	W
	K		kJ mol^{-1}	-
Wasser	647,30	373,15	40,661	0,33714

Die molaren Verdampfungsenthalpien der restlichen Reinstoffe können mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung aus den Dampfdruckkurven abgeschätzt werden. Werden die Dampfdruckkurven nach Antoine korreliert, so ergibt sich folgender Zusammenhang für die molare Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta h_v(T) / \text{kJ mol}^{-1} = - \frac{R \cdot B}{\left(1 + \frac{C}{(T/K)}\right)^2}. \quad (\text{B.14})$$

Die Reaktionsenthalpie der Methylenglykolbildung in der Gasphase wurde von Albert nach Gleichung B.15 temperaturabhängig korreliert.

$$\Delta h_{R, \text{MG}_1}^V(T) / \text{kJ mol}^{-1} = - \frac{-43,374}{\left(1 - \frac{37,954}{(T/K)}\right)^2}. \quad (\text{B.15})$$

Die übrigen benötigten Reaktionsenthalpien wurden von Albert mit Hilfe der van't Hoff-Gleichung abgeschätzt und sind in Tabelle B.8 zusammengefaßt.

Tabelle B.8: Reaktionsenthalpien nach Albert [4]. (Nummerierung der Reaktionen entsprechend Tabelle 3.3).

Reaktion	Δh_R kJ mol^{-1}
3 (Bildung MG_2)	-7,23
4-11 (Bildung $\text{MG}_{n \geq 3}$)	-4,53

B.4 Dichtemodell

In diesem Abschnitt wird das Dichtemodell nach Ott [89] dargestellt. Das molare Volumen einer flüssigen Mischung wird nach der Methode von Rackett [96] berechnet. Einer Methode, die auch von Poling et al. [94] empfohlen wird.

$$v_m^L / \text{m}^3 \text{ kmol}^{-1} = \frac{R \cdot T_{cm} \cdot Z_{Rm}^{[1+(1-T/T_{cm})^{2/7}]}}{p_{cm}} \quad (\text{B.16})$$

Der Rackett-Parameter der Mischung Z_{Rm} errechnet sich nach:

$$Z_{Rm} = \sum_i x_i \cdot Z_{Ri} \quad (\text{B.17})$$

Für Wasser gilt:

$$Z_{Rwa} = 0,2432. \quad (\text{B.18})$$

Für alle übrigen Komponenten gilt:

$$Z_{Ri} = Z_{ci} = \frac{p_{ci} \cdot v_{ci}}{R \cdot T_{ci}} \quad (\text{B.19})$$

Die kritischen Mischungsgrößen berechnen sich nach folgenden Gleichungen:

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot v_{ci} \cdot v_{cj} \cdot (T_{ci} \cdot T_{cj})^{0,5} \frac{(1 - k_{ij})}{v_{cm}^2} \quad (\text{B.20})$$

$$k_{ij} = 1 - \frac{8(v_{ci} \cdot v_{cj})^{0,5}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{T_{cm}}{p_{cm}} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \quad (\text{B.22})$$

$$v_{cm} = \sum_i x_i \cdot v_{ci} \quad (\text{B.23})$$

Die benötigten Reinstoffdaten hat Ott [89] für Formaldehyd und Wasser aus der Literatur entnommen und für die übrigen Stoffe abgeschätzt. Die Werte sind in Tabelle B.9 zusammengefaßt. Werte für Trioxan wurden in der Arbeit von Ott nicht ermittelt. Diese sind der Parameterdatenbank der BASF entnommen und im BASF-Abschlußbericht [46] dokumentiert.

Tabelle B.9: Reinstoffeigenschaften zur Berechnung der molaren Dichte nach Ott [89].

Komponente	Molmasse	T_c	p_c	v_c	Z_c
	g mol ⁻¹	K	kPa	dm ³ mol ⁻¹	-
Formaldehyd	30,026	408,0	6590	0,1150	0,2234
Wasser	18,015	647,13	22055	0,0559	0,2293
MG ₁	48,041	566,9	7830	0,1295	0,2152
MG ₂	78,067	611,9	6470	0,2035	0,2589
MG ₃	108,093	656,6	5440	0,2775	0,2764
MG ₄	138,119	701,5	4630	0,3515	0,2793
MG ₅	168,145	746,9	4000	0,4255	0,2738
MG ₆	198,171	793,3	3480	0,4995	0,2636
MG ₇	228,197	841,2	3060	0,5735	0,2509
MG ₈	258,223	890,7	2710	0,6475	0,2369
MG ₉	288,249	942,6	2420	0,7215	0,2225
MG ₁₀	318,275	997,0	2170	0,7955	0,2083

B.5 Reaktionstechnische Parameter

B.5.1 Gleichgewichtskonstanten

Die chemischen Gleichgewichtskonstanten der verwendeten Modelle (*Modell I* und *Modell II*) sind thermodynamisch konsistent in Aktivitäten formuliert und nach Gleichung B.24 korreliert. Die zugehörigen Parametersätze sind in der Tabelle B.10 zu finden.

$$\ln(K(T)) = A + \frac{B}{(T/K)} \quad (\text{B.24})$$

Tabelle B.10: Parameter zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten für *Modell I* und *Modell II*.

Parameter	A	B
$K_{\beta, \text{MG1}}^V$ aus [62]	-16,984	5233,2
$K_{\beta, \text{MG2}}^L$	0,005019	834,5
$K_{\beta, n > \text{MG2}}^L$	0,01312	542,1

Die in Tabelle B.10 aufgeführten Werte gelten für den Reaktionsmechanismus nach Gleichung 3.2-3.4. Dieser Mechanismus liegt *Modell I* zugrunde (bzw. der von Ott formulierten Kinetik I – vergleiche Abschnitt 3.3.4.1). Das reaktionskinetische *Modell II* verwendet dagegen die Gleichungen 3.8 und 3.9 zur Beschreibung der Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung (die von Ott [89] formulierte Kinetik II – vergleiche Abschnitt 3.3.4.1). Die Umrechnung der in Tabelle B.10 dargestellten Gleichgewichtskonstanten zwischen dem Mechanismus I (Gleichung 3.2-3.4) und dem Mechanismus II (Gleichung 3.8 - 3.9) erfolgt nach folgender Vorschrift:

$$K_{\text{MG1}}^{\text{Mechanismus II}} = K_{\text{MG1}}^{\text{Mechanismus I}} \quad (\text{B.25})$$

$$K_{\text{MGn}}^{\text{Mechanismus II}} = K_{\text{MGn}}^{\text{Mechanismus I}} \cdot K_{\text{MG1}}^{\text{Mechanismus I}} \quad (\text{B.26})$$

Im reaktionskinetischen Modell von Hahnenstein et al. [49] sind die chemischen Gleichgewichtskonstanten in Molenbrüchen formuliert und ebenfalls mit Gleichung B.24 korreliert. Die zugehörigen Parameter finden sich in Tabelle B.11.

Tabelle B.11: Parameter zur Berechnung der chemischen Pseudogleichgewichtskonstanten in der Flüssigphase K_x nach Hahnenstein et al. [49]

Parameter	A	B
$K_{x, MG1}^L$ aus [109]	-2,325	2579,0
$K_{x, MG2}^L$	0,01449	560,9
$K_{x, n > MG2}^L$	-0,1084	460,4

B.5.2 Reaktionskinetische Konstanten

Kinetik nach Ott [89]

Ott hat seine Reaktionskinetik für das Stoffsystem Formaldehyd / Wasser / Methanol formuliert. Da das Modell in der vorliegenden Arbeit ausschließlich für wässrige Formaldehydlösungen verwendet wird, sind im folgenden nur die Korrelationen für die Methylenglykol- und Poly(oxymethylen)glykolbildung angegeben.

Ott hat meist die Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten der betrachteten Reaktionen angepasst, einzige Ausnahme ist die MG_1 -Bildung, bei der die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion angegeben ist. Die Kopplung von Hin- und Rückreaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt über die Gleichgewichtskonstante K_a nach Gleichung 3.35. Für die Methylenglykolbildung (Reaktion 3.2) ist die Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung B.27 korreliert. Die Parameter sind in Tabelle B.12 gezeigt.

$$k_i / s^{-1} = A \cdot \exp\left(\frac{B}{(T/K)}\right) \quad (\text{B.27})$$

Tabelle B.12: Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der MG_1 -Bildung nach Reaktion 3.2 nach Ott [89].

	A	B
$k_{MG_1}^h$	$0,785 \cdot 10^5$	-2936

Für die Bildungsreaktionen der Poly(oxymethylen)glykole hat Ott [89] neben der Temperatur- auch die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Poly(oxymethylen)glykolbildung ist nach Gleichung B.28 korreliert. Ott gibt zwei unterschiedliche Parametersätze an: Für Temperaturen $< 95^\circ\text{C}$ (Tabelle B.13) sowie für Temperaturen $\geq 95^\circ\text{C}$ (Tabelle B.14).

$$k_i / s^{-1} = \left(\exp \left(C_1 - \frac{C_2}{(T/K)} \right) \cdot \text{pH}^2 - \exp \left(C_3 - \frac{C_4}{(T/K)} \right) \cdot \text{pH} + C_5 \right) \cdot \exp \left(A - \frac{B}{(T/K)} \right) \quad (\text{B.28})$$

Tabelle B.13: Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykolbildung bei $t < 95^\circ\text{C}$ nach Ott [89].

	A	B	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$k_{MG_2}^r$	4,76	4220,32	-6,46	-2040,33	-3,23	-1661,38	28,53
$k_{MG_n}^r$	13,89	7865,13	4,78	-223,07	7,24	-78,93	3525,97

Tabelle B.14: Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykolbildung bei $t \geq 95^\circ\text{C}$ nach Ott [89].

	A	B	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
$k_{MG_2}^r$	1,29	3180,77	-5,90	-1862,43	-3,30	-1672,68	28,39
$k_{MG_n}^r$	11,32	7063,13	4,77	-226,97	7,27	-68,59	3525,97

Kinetik nach Hahnenstein et al. [49]

In der Arbeit von Hahnenstein et al. [49] ist für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten eine temperatur- und pH-abhängige Korrelation angegeben. Gleichung B.29 für $k_{MG_1}^h$ sowie Gleichung B.30 für $k_{MG_n}^h$ (mit $n \geq 2$). Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle B.15 (für $k_{MG_n}^h$) zu finden.

$$k_{MG_1} / s^{-1} = (1 + C_1 \cdot 10^{-pH} + C_2 \cdot 10^{pH}) \cdot \exp\left(A - \frac{B}{(T/K)}\right) \quad (B.29)$$

$$k_i / s^{-1} = \left(1 + C_1 \cdot 10^{-pH} + \exp\left(C_2 - \frac{C_3}{(T/K)}\right) \cdot 10^{pH}\right) \cdot \exp\left(A - \frac{B}{(T/K)}\right); \quad \text{mit } i = MG_2, \dots, MG_n. \quad (B.30)$$

Tabelle B.15: Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykol- und der Poly(oxymethylen)hemiformalbildung nach Hahnenstein et al. [50].

	A	B	C ₁	C ₂	C ₃
$k_{MG_1}^h$	8,962	1913,0	870,0	$-6,30 \cdot 10^{-8}$	-
$k_{MG_n}^h$ mit $n \geq 2$	23,12	8551,0	247,3	-0,8380	3102,0

C Experimentelle Ergebnisse

C.1 Langzeiteffekte

Bei der Lagerung hochkonzentrierter wässriger Formaldehydlösungen (FA-Anteil höher $0,50 \text{ g g}^{-1}$) treten einige Effekte auf, die zum jetzigen Zeitpunkt teilweise noch unverstanden sind. Während der Lagerung bei hohen Temperaturen bildet sich Ameisensäure entsprechend Gleichung 3.14. Die damit verbundene Absenkung des pH-Werts katalysiert die Reaktion hin zum Trioxan. GC-Messungen ergeben, daß der Trioxangehalt wässriger, hochkonzentrierter Formaldehydlösungen (FA-Anteil $0,50\text{--}0,60 \text{ g g}^{-1}$) mit einem typischen pH-Wert von ca. 3 - 4 bei einer Lagerung bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 24 h $0,0014 \text{ g g}^{-1}$, nach 48 h $0,003 \text{ g g}^{-1}$ und nach 72 h $0,0053 \text{ g g}^{-1}$ beträgt. Während dieser Zeit bildet sich eine Komponente in derselben Größenordnung wie Trioxan, die als Tetroxan identifiziert wurde. Die Messungen zeigen, daß Tetroxan in größerem Umfang entsteht als bisher in der Literatur angenommen [24]. Abbildung C.1 zeigt ein Total-Ion-Chromatogramm (TIC) einer wässrigen Formaldehydlösung mit $0,51 \text{ g g}^{-1}$ Formaldehyd nach 72 h Lagerung bei $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Die verwendete GC/MS-Methode ist in Anhang A.2.4 dokumentiert. Der Peak bei einer Retentionszeit von 5,46 min kann Tetroxan zugeordnet werden. Abbildung C.1 zeigt außerdem das Massenspektrum von Tetroxan. Auch wenn das Massenspektrum von keiner guten Qualität ist, es fehlen im gezeigten Fall charakteristische Massen bei m/z von 90 und 120, konnte Tetroxan durch Aufstockung eindeutig nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte experimentell gezeigt werden, daß dieser Stoff Schwertsieder im vorliegenden System ist. Aus dieser Tatsache kann folgen, daß es im Verfahren zur Aufkonzentrierung dieser Spezies kommen kann, mit negativen Auswirkungen für den Gesamtprozeß.

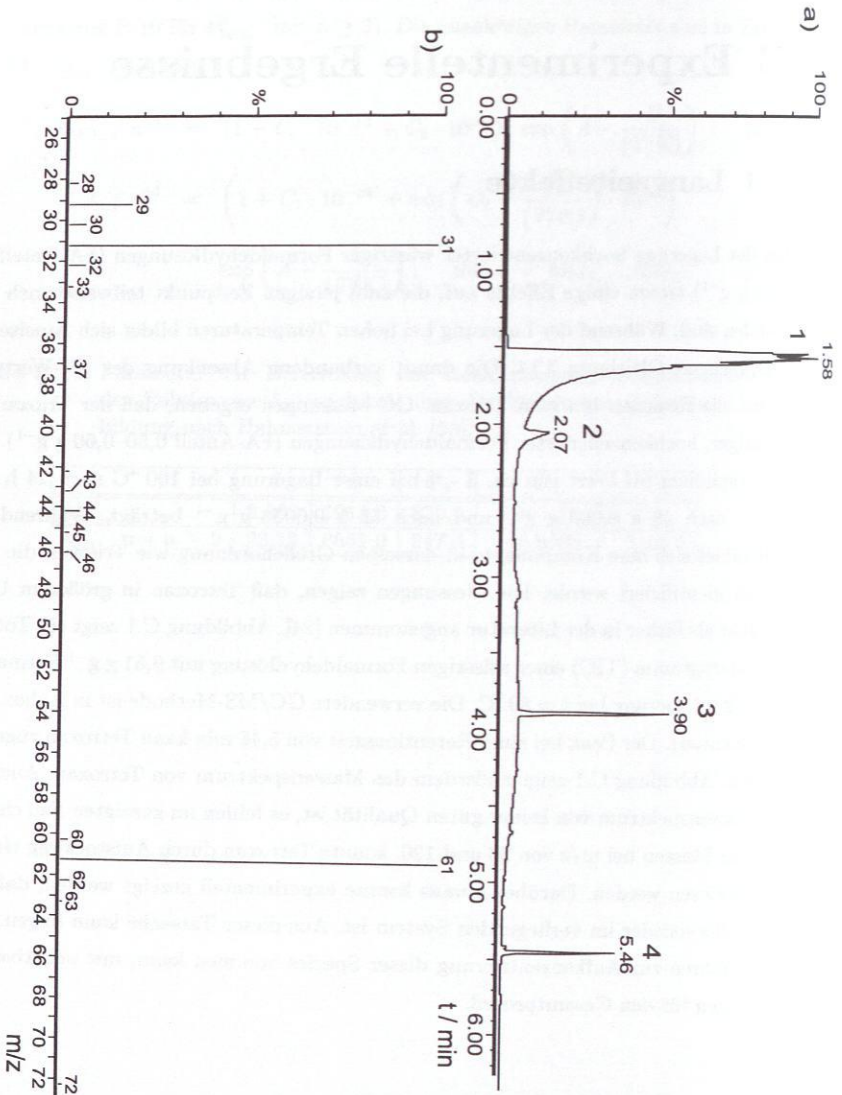


Abbildung C.1: a) GC/MS-TIC-Chromatogramm. 0,51 g g^{-1} FA in Wasser nach 72 h Lagerung bei $t = 80^\circ \text{C}$ im Trockenschrank.
 1: Formaldehyd; 2: Methanol; 3: Trioxan; 4: Tetroxan.
 b) Massenspektrum von Tetroxan.

Ein weiterer ungeklärter Punkt bei der Lagerung von Formaldehydproben sind Langzeiteffekte, die nach einigen Wochen zum irreversiblen Ausfall festen Formaldehyds führen können. Dies kann auf Kettenlängenwachstum hinweisen, das zu sehr langkettigen Poly-(oxymethylen)glykolen führt, die in Form von Paraformaldehyd ausfallen. Eine Analyse der vorhandenen Kinetikmodelle zeigt allerdings kein solches Verhalten.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die Lagerung wässrige Formaldehydlösung beeinflusst. Die Auswirkungen auf die Lösung hängen von einer Vielzahl unterschiedlicher Parameter ab und sind nicht immer reproduzierbar.

C.2 Feststofflöslichkeit

Die Versuche zur Löslichkeit von Formaldehyd und Trioxan in wässrigen Systemen sind in diesem Abschnitt tabellarisch zusammengefaßt.

C.2.1 System Formaldehyd / Wasser

Tabelle C.1: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Feststoffausfalls in wässrigen, formaldehydhaltigen Systemen. Abkühlgeschwindigkeit: $2,50 \text{ K min}^{-1}$. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

SAC	MeOH	FA	Temperatur
g g^{-1}			$^{\circ}\text{C}$
0,0	0,002	0,6509	65,60
		0,6987	72,93
0,015	0,002	0,5354	42,81
		0,5656	46,51
		0,6412	59,86
		0,7214	81,79
		0,7214	78,18
		0,7282	80,26
		0,7766	89,98
		0,8058	93,60

Tabelle C.2: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Feststoffausfalls in wässrigen, formaldehydhaltigen Systemen. Abkühlgeschwindigkeit: $0,067 \text{ K min}^{-1}$. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

SAC	MeOH	FA	Temperatur	SAC	MeOH	FA	Temperatur
g g ⁻¹			°C	g g ⁻¹			°C
0,0	0,002	0,4610	27,46	0,10	0,002	0,5555	78,10
		0,4648	32,60			0,5139	70,72
		0,5134	42,83			0,4593	58,07
		0,6132	61,32			0,5951	97,25
		0,6647	73,38			0,5977	92,17
		0,6691	72,31			0,5016	73,30
		0,6799	66,98			0,5396	92,40
		0,6975	78,05			0,5370	90,13
		0,6975	80,72			0,4837	82,15
		0,7100	83,59			0,6159	105,86
0,015	0,018	0,7407	89,88			0,3866	44,28
		0,7457	86,86			0,3831	41,11
		0,5134	45,37			0,4315	63,46
		0,5854	77,61			0,4820	79,50
		0,6490	83,69			0,3535	29,10
		0,6975	90,12			0,5323	90,74
		0,7100	100,00			0,5910	99,12
		0,7408	95,48			0,5914	92,12
		0,7457	102,62			0,5517	95,00
		0,4512	22,21				
0,4835	39,30						
0,6047	61,18						
0,6284	64,50						
0,6895	78,60						
0,6958	82,07						
0,7408	89,56						
0,7457	101,61						
0,0	0,018	0,4648	22,04				
		0,4967	39,02				
		0,6057	52,38				
		0,6935	69,00				
		0,7334	80,38				
		0,7647	88,25				

Tabelle C.3: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Feststoffausfalls in wässrigen, formaldehydhaltigen Systemen. Abkühlgeschwindigkeit: $7,0 \text{ K min}^{-1}$. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

SAC	MeOH	FA	Temperatur	SAC	MeOH	FA	Temperatur
g g^{-1}			$^{\circ}\text{C}$	g g^{-1}			$^{\circ}\text{C}$
0,0	0,002	0,5354	37,81	0,015	0,002	0,7774	85,57
		0,5530	42,20			0,7774	83,62
		0,5545	40,82			0,8058	83,88
		0,5545	40,50			0,5354	40,80
		0,5851	45,62	0,5656	43,72		
		0,5906	48,07	0,6412	58,44		
		0,5906	46,66	0,7214	76,5		
		0,6412	58,80	0,7282	77,17		
		0,6509	60,71	0,7766	85,06		
		0,6987	68,25	0,7774	89,98		
		0,7214	73,93	0,8058	93,31		
		0,7234	69,89				
		0,7282	82,70				
		0,7282	81,32				
		0,7293	83,17				
		0,7339	78,53				
		0,7339	74,20				
		0,7339	74,18				
		0,7766	86,91				
		0,7766	93,05				
0,7774	85,69						
0,8058	87,71						
0,015	0,002	0,5354	39,70				
		0,5530	44,03				
		0,5545	40,35				
		0,5851	45,64				
		0,5906	46,66				
		0,6412	57,61				
		0,6615	65,20				
		0,7214	73,70				
		0,7240	79,64				
		0,7282	77,64				
		0,7291	73,83				
		0,7348	80,53				
0,7766	87,47						

C.2.2 System Trioxan / Wasser

Tabelle C.4: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Trioxanlöslichkeit in Wasser.

Trioxan g g ⁻¹	Temperatur °C
0,2037	28,13
<i>0,2430</i>	<i>28,775</i>
0,3000	33,72
0,3781	39,73
<i>0,448</i>	<i>42,620</i>
0,4643	43,39
0,4941	44,35
0,4960	44,20
<i>0,540</i>	<i>45,320</i>
0,5551	45,00
0,5880	45,96
0,5992	46,25
0,5999	45,24
0,6011	45,37
0,6159	46,38
0,6540	45,90
0,6776	46,19
0,6990	46,74
<i>0,736</i>	<i>47,340</i>
0,7495	47,14
0,7551	46,38
<i>0,780</i>	<i>47,950</i>
0,8928	47,86
0,8994	46,73

Die *kursiv* gesetzten Meßwerte wurden gaschromatographisch ermittelt.

C.2.3 Korrelation der Löslichkeitsgrenzen

Die ermittelten Löslichkeitsgrenze für Formaldehyd in wässrigen Systemen wird nach folgender Korrelation beschrieben:

$$t / ^\circ\text{C} = A \left(\frac{x_{\text{FA}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right) + B \quad (\text{C.1})$$

Tabelle C.5: Parameter zur Beschreibung der Löslichkeitsgrenzen nach Korrelation C.1.

Bedingung	A	B
Formaldehyd / Wasser 0,002 g g ⁻¹ CH ₃ OH 0,0 g g ⁻¹ H ₂ SO ₄ Abkühlgeschwindigkeit 0,067 K min ⁻¹	204,30	-64,07
Formaldehyd / Wasser 0,002 g g ⁻¹ CH ₃ OH 0,015 g g ⁻¹ H ₂ SO ₄ Abkühlgeschwindigkeit 0,067 K min ⁻¹	215,52	-57,93
Formaldehyd / Wasser 0,002 g g ⁻¹ CH ₃ OH 0,10 g g ⁻¹ H ₂ SO ₄ Abkühlgeschwindigkeit 0,067 K min ⁻¹	264,80	-56,97
Formaldehyd / Wasser 0,018 g g ⁻¹ CH ₃ OH 0,0 g g ⁻¹ H ₂ SO ₄ Abkühlgeschwindigkeit 0,067 K min ⁻¹	200,21	-66,92
Formaldehyd / Wasser 0,018 g g ⁻¹ CH ₃ OH, 0,015 g g ⁻¹ H ₂ SO ₄ Abkühlgeschwindigkeit 0,067 K min ⁻¹	215,52	-57,93

Die Löslichkeitsgrenze von Trioxan in Wasser wird nach folgender Korrelation beschrieben:

$$t / ^\circ\text{C} = A \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right)^6 + B \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right)^5 + C \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right)^4 + D \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right)^3 + E \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right)^2 + F \left(\frac{x_{\text{Tri}}^{(m)}}{\text{g g}^{-1}} \right) + G \quad (\text{C.2})$$

Tabelle C.6: Parameter zur Beschreibung der Löslichkeitsgrenzen nach C.2.

A	B	C	D	E	F	G
1856,6	-5146,7	5378,7	-2533,2	369,7	126,93	0,0

C.3 Destillation

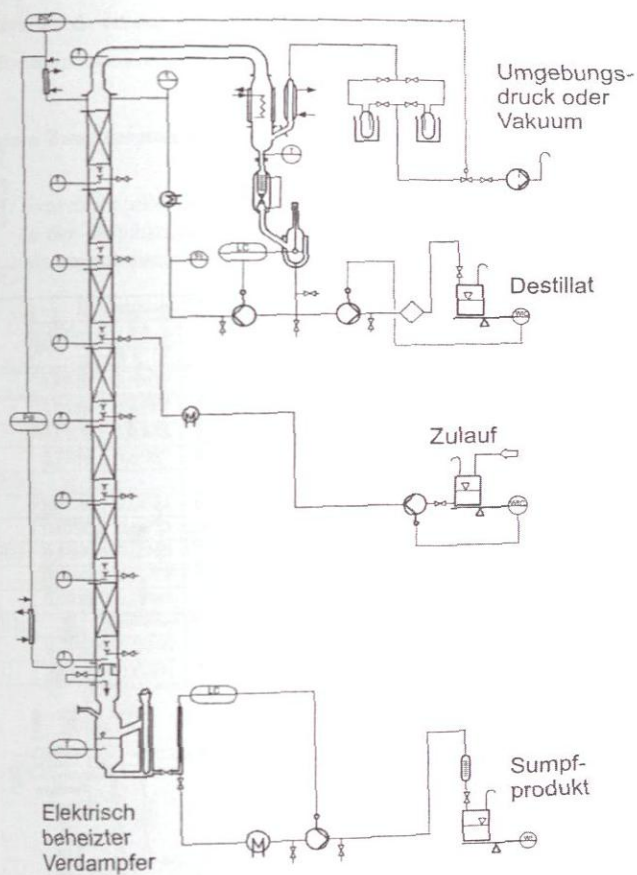


Abbildung C.2: Fließbild der Vakuumkolonne [120].

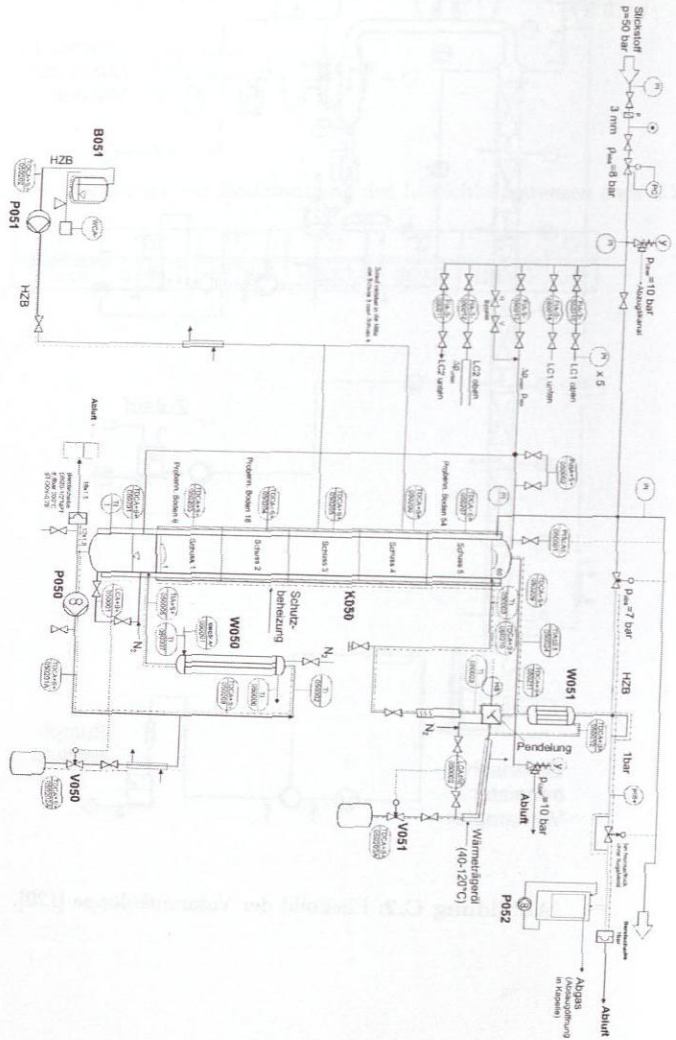


Abbildung C.3: Fließbild der Druckkolonne [120].

In den Tabellen C.7 - C.11 sind die Ergebnisse der Destillationsversuche tabellarisch zusammengefasst. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurden häufig mehrere Probenahmen während eines Experiments durchgeführt. Zwischen den einzelnen Entnahmen wurde erneut die Einstellung des stationären Betriebszustandes abgewartet. Die Reproduktionsversuche sind mit (R) gekennzeichnet.

Die angegebenen Zusammensetzungen sind nach Gleichung 5.1 normiert.

Tabelle C.7: Experimentelle Kolonnenkonzentrationsprofile bei unendlichem Rücklauf in der Druckkolonne bei $p = 1,0$ bar. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

	Experiment D1			Experiment D2			Experiment D3		
	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa
	$g\ g^{-1}$			$g\ g^{-1}$			$g\ g^{-1}$		
Feed	0,7800	0,0200	0,200	0,5113	0,1182	0,3705	0,7600	0,0700	0,1700
Kopf	0,7101	0,0277	0,2622	0,6929	0,0449	0,2622	0,6992	0,0162	0,2846
Kopf (R1)	0,7125	0,0333	0,2542	0,6838	0,0491	0,2671	-	-	-
Schuss 5	0,7236	0,0087	0,2677	0,7160	0,0371	0,2469	0,6921	0,0153	0,2926
Schuss 5 (R1)	-	-	-	-	-	-	0,6880	0,0466	0,2654
Schuss 4	0,6796	0,0074	0,3130	0,7117	0,0358	0,2525	0,7005	0,0096	0,2899
Schuss 3	0,6790	0,0073	0,3137	0,6927	0,0358	0,2715	0,6602	0,0080	0,3317
Schuss 3 (R1)	0,6580	0,0246	0,3174	0,6766	0,0523	0,2711	0,6783	0,0540	0,2677
Schuss 2	0,6977	0,0072	0,2951	0,7021	0,0306	0,2673	0,7012	0,0042	0,2946
Schuss 1	0,6972	0,0085	0,2943	0,6983	0,0261	0,2756	0,6870	0,0034	0,3097
Schuss 1 (R1)	-	-	-	-	-	-	0,6831	0,0591	0,2579
Sumpf	0,7897	0,0240	0,1863	0,3197	0,0576	0,6227	0,9860	0,0013	0,0127
Sumpf (R1)	0,8417	0,0302	0,1281	0,3748	0,1364	0,4888	-	-	-

Tabelle C.8: Experimentelle Kolonnenkonzentrationsprofile bei unendlichem Rücklauf in Druckkolonne bei $p = 4,0$ bar. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

	Experiment D4			Experiment D5		
	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa
	$g\ g^{-1}$			$g\ g^{-1}$		
Feed	0,2108	0,0231	0,7661	0,7800	0,0200	0,2000
Kopf	0,6287	0,0607	0,3105	0,6467	0,0675	0,2858
Kopf (R1)	0,6405	0,0583	0,3012	0,6260	0,0811	0,2929
Schuss 5	-	-	-	0,4591	0,0227	0,5182
Schuss 4	-	-	-	-	-	-
Schuss 3	0,6225	0,0013	0,3762	0,6730	0,0008	0,3262
Schuss 3 (R1)	-	-	-	0,6742	0,0007	0,3252
Schuss 2	0,0404	0,0012	0,9584	-	-	-
Schuss 1	0,0408	0,0012	0,9580	0,6432	0,0002	0,3566
Schuss 1 (R1)	-	-	-	0,5928	0,0007	0,4065
Sumpf	0,0021	0,0011	0,9969	0,9346	0,0002	0,0652

Tabelle C.9: Experimentelle Kolonnenkonzentrationsprofile bei unendlichem Rücklauf in Druckkolonne bei $p = 4,0$ bar. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

	Experiment D6			Experiment D7		
	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa
	$g\ g^{-1}$			$g\ g^{-1}$		
Feed	0,8400	0,0600	0,1000	0,6000	0,0500	0,3500
Kopf	0,6001	0,1428	0,2571	0,5911	0,1694	0,2395
Kopf (R1)	-	-	-	0,6151	0,1394	0,2454
Kopf (R2)	-	-	-	0,5928	0,1808	0,2265
Schuss 2	0,6351	0,0018	0,3631	-	-	-
Sumpf	0,7528	0,0039	0,2433	-	-	-

Tabelle C.10: Experimentelle Kolonnenkonzentrationsprofile bei unendlichem Rücklauf in Druckkolonne bei $p = 4,0$ bar und $p = 6,0$ bar (D10). Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

	Experiment D8			Experiment D9			Experiment D10		
	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa	Tri	FA	Wa
	g g ⁻¹			g g ⁻¹			g g ⁻¹		
Feed	0,7000	0,0500	0,2500	0,6200	0,1200	0,2600	0,6000	0,1000	0,3000
Kopf	0,5920	0,1833	0,2247	0,5569	0,2059	0,2371	0,5535	0,2586	0,1879
Kopf (R1)	0,6083	0,1445	0,2471	0,5879	0,2074	0,2046	0,5393	0,2563	0,2045
Kopf (R2)	0,6263	0,1098	0,2639	0,5869	0,2091	0,2039	0,5372	0,2511	0,2116
Sumpf	-	-	-	0,5925	0,0018	0,4058	0,4790	0,0096	0,5114

Tabelle C.11: Experimentelle Temperaturprofile der Destillationsversuche bei endlichem Rücklauf.

Boden	D15	D16	D17	Boden	D18
	°C				°C
Kopf	85,2	91,4	91,6	Kopf	134,2
Boden 19	91,3	97,8	97,5	Boden 29	134,4
Boden 16	92,0	98,6	98,2	Boden 25	135,0
Boden 13	91,7	98,1	97,9	Boden 23	135,5
Boden 10	91,5	98,0	97,5	Boden 19	135,5
Boden 7	91,8	98,0	97,6	Boden 17	135,9
Boden 4	92,4	98,3	98,1	Boden 13	136,0
Sumpf	94,3	100,2	99,8	Boden 11	136,3
				Boden 7	165,3
				Boden 5	166,5
				Boden 1	166,8
				Sumpf	166,1

Tabelle C.12: Experimentelle Kolonnenkonzentrationsprofile und Versuchsbedingungen der Destillationsversuche bei endlichem Rücklauf. Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

	Experiment D15			Experiment D16			Experiment D17			Experiment D18			Experiment D19		
	Th	FA	Wa	Th	FA	Wa	Th	FA	Wa	Th	FA	Wa	Th	FA	Wa
Feed	0,0584	0,6527	0,2889	0,0760	0,6040	0,3190	0,0930	0,5750	0,3320	0,8776	0,0385	0,0839	0,8447	0,0478	0,1075
Kopf	0,6525	0,0877	0,2598	0,5360	0,1470	0,3170	0,6030	0,1230	0,2740	0,6307	0,0645	0,3047	0,6279	0,0743	0,2978
Schuss 7	0,0236	0,2308	0,7456	0,0130	0,2690	0,7180	0,0200	0,2850	0,6940	-	-	-	-	-	-
Schuss 5	0,0231	0,3525	0,6249	0,0110	0,3880	0,6020	0,0280	0,3260	0,6470	-	-	-	-	-	-
Schuss 2	0,0098	0,4440	0,5462	0,0000	0,5750	0,4250	0,0000	0,5230	0,4770	0,9922	0,0016	0,0062	-	-	-
Schuss 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9769	0,0014	0,0216	-	-	-
Stumpf	0,0093	0,6957	0,2949	0,0000	0,7070	0,2930	0,0000	0,6460	0,3540	0,9959	0,0033	0,0007	0,9983	0,0	0,0017
$R / -$	6,5			6,5			11,0			3,0			2,0		
$\dot{m}_{re} / \text{kg h}^{-1}$	2,5			1,0			1,0			0,10			0,10		
Spüte $\dot{m}_K \dot{m}_S^{-1} / -$	0,0875			0,250			0,176			0,428			0,667		
p / bar	0,8			1,0			1,0			4,0			4,0		

C.4 Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht

C.4.1 Initialisierung des Gleichungssystems

Da es sich bei dem von gPROMS zu lösenden reaktionskinetischen Modell um ein Differentialgleichungssystem handelt, muß dieses vor der Durchführung einer Simulation bzw. einer Parameteranpassung initialisiert werden. Das heißt, es sind die Startwerte für die Konzentrationen jeder Komponente bei $t = 0$ s, also zum Zeitpunkt des Reaktionsstarts bei Säurezugabe, vorzugeben. Da die Initialisierung des Gleichungssystems nicht trivial ist, wird im folgenden genauer darauf eingegangen. Für die Startzusammensetzung kann nicht die Einwaagekonzentration verwendet werden, da aufgrund der hohen Temperaturen während der Lagerung bereits die Reaktionen ablaufen, die zu den zu messenden Haupt- und Nebenprodukten führen (vgl. Anhang C.1). Die dem Simulator vorgegebenen Startwerte für die Nebenkomponenten Methanol und Ameisensäure, die bereits vor Versuchsbeginn vorhanden sind, werden durch Linearisierung der Meßwerte und deren Extrapolation bis $t = 0$ s ermittelt. Methylformiat wird stets zu Null gesetzt. Die Trioxanbildungsrate während der Lagerung ist aus GC/MS-Messungen bekannt (vgl. Anhang C.1), so daß die Trioxanmenge bei Versuchsbeginn aus diesem Zusammenhang, in Abhängigkeit der Lagerungsdauer, abgeschätzt wird. Für den verwendeten Katalysator Schwefelsäure wird der Wert der Einwaage als Startwert definiert. Die Poly-(oxymethylen)glykole (MG_1 - MG_{10}) werden zu Null gesetzt. Der gesamte eingewogene Formaldehyd wird dem Simulator zu $t = 0$ s als monomeres Formaldehyd vorgegeben. Daß dieses Vorgehen berechtigt ist, zeigt Abb. C.4 am Beispiel von MG_3 . Dort ist die Bildungskinetik ausgehend von einer wässrigen Formaldehydlösung mit pauschal 63 Gew.-% Formaldehyd bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die Rechnungen auf Basis des Modells von Hahnenstein et al. [49] zeigen, daß bei Temperaturen von 60 °C bereits nach 40 s, bei 80 °C nach 20 s, chemisches Gleichgewicht erreicht wird. Soll das reaktionskinetische Modell verwendet werden, um Simulationen bei Temperaturen unterhalb von 60 °C durchzuführen, so ist durch eine geeignete Routine sicherzustellen, daß die Oligomere beim Start der Reaktion bereits im chemischen Gleichgewicht vorliegen.

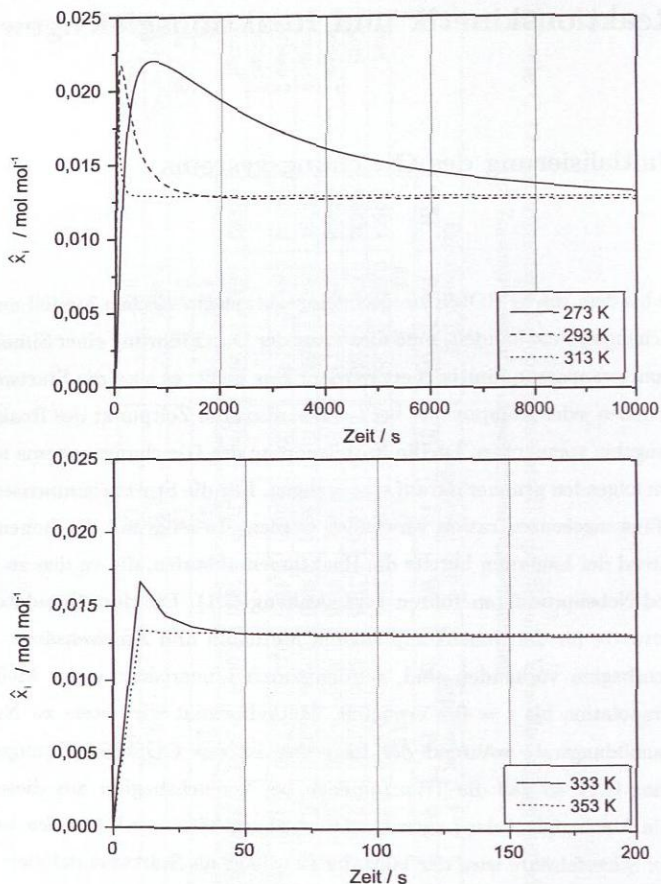


Abbildung C.4: Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtseinstellung von MG_3 in einer wässrigen Formaldehydlösung ausgehend von 63 Gew.-% pauschalen Formaldehyd. Gerechnet nach Hahnenstein et al. [49].

C.4.2 Bildung von Methanol und Ameisensäure

Die Tatsache, daß bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Kinetiken die Bildung von Methanol und Ameisensäure nicht äquimolar verläuft steht im Widerspruch zum postulierten Mechanismus (vgl. Gleichung 3.14). Eine Reihe von Gründen kommen in Betracht, die hier kurz diskutiert werden.

- Eine Erklärung wäre das Ablaufen weiterer, bisher nicht berücksichtigter Reaktionen, die entweder Methanol oder Ameisensäure zehren oder bilden. Allerdings sind in der Literatur keine Hinweise auf derartige Reaktionen zu finden und auch die Konsultation von Organikern [30] lieferte keine Erkenntnisse in dieser Richtung. Außerdem sollten weitere ablaufende Reaktionen durch Zu- oder Abnahme von Komponentenpeaks im NMR-Spektrum zu erkennen sein, was aber nicht der Fall ist. Insbesondere die Reaktion von Methanol zu Methylal findet nicht statt, was konform zu den Arbeiten von Gruznov et al. ist [47]. Die Bildung, bzw. der Verbrauch von Ameisensäure und Methanol durch unbekannte Reaktionen erscheint aufgrund der genannten Punkte unwahrscheinlich, auch wenn nach jetzigem Stand des Wissens eine Überlagerung von Folgeproduktpeaks mit Wasser oder Formaldehyd im NMR-Spektrum nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.
- Eine weitere Möglichkeit für das langsamere Anwachsen des Methanols bei Versuchen mit Formaldehydvorlage wäre das Abdampfen des leichtflüchtigen Methanols aus der Lösung im Laufe des Versuches. Überschlägige Berechnungen zeigen allerdings, daß dies, aufgrund des sehr kleinen Gasvolumens im NMR-Druckröhrchen (ca. 5 mL), den beobachteten Methanolverlust nicht erklären kann.
- Weiterhin ist eine fehlerhafte Auswertung der NMR-Spektren denkbar. Dies erscheint aufgrund der Tatsache, daß das beschriebene Phänomen bei allen Versuchen auftritt, als wenig wahrscheinlich. Außerdem können die Peaks von Methanol und Ameisensäure im Spektrum meist direkt, d. h. ohne die fehlerträchtigere manuelle Bandenanpassung, integriert werden, was einen Fehler in der beobachteten Größenordnung weiter unwahrscheinlich werden läßt.

C.4.3 Ergebnisse der NMR-Messungen

In den Tabellen C.13 - C.24 sind die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Kinetikversuche dokumentiert. Die vollständige tabellarische Zusammenfassung aller durchgeführten Versuche ist im BASF-Abschlußbericht [46] zu finden. Angegeben sind die absoluten Peakflächen als Ergebnis der Integration der ^1H -NMR-Spektren sowie die pauschalen Einwaagen in absoluten Stoffmengen. Mit diesen Angaben können sowohl die absoluten Stoffmengen als auch die Pseudomolanteile zu jedem angegebenen Zeitpunkt berechnet werden.

Tabelle C.13: Absolute Peakflächen Versuch R4 bei $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,1967\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,1805\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0065\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0035\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Th	FA	MeOH	DMSO
372,00	0,00440	0,00000	0,28500	27,70088	1,89624	26,03082	0,20013	1,78678
465,00	0,01316	0,00000	0,57310	55,53136	3,76969	50,24887	0,40479	3,47827
559,00	0,03170	0,00000	1,31791	127,21821	9,23732	122,03360	0,96088	8,05314
746,00	0,04746	0,00000	1,30730	117,91630	8,62834	118,74658	0,97241	7,98494
1213,00	0,10478	0,00000	1,68571	166,84669	11,27575	148,28537	1,37279	10,34817
1981,00	0,11901	0,00000	1,18178	109,17430	7,90568	113,90533	1,11729	7,26053
3648,00	0,22422	0,00000	1,16776	109,71033	7,79838	103,96991	1,41559	7,26960
6516,00	0,42375	0,00000	1,18299	104,57569	8,24884	99,48522	1,96370	7,31651
13883,00	2,58883	0,03980	3,28772	328,39896	22,39271	320,06738	9,83957	20,53956
30251,00	5,52124	0,17691	3,32544	333,78994	21,23448	304,38760	17,85840	20,37818
52018,00	9,03184	0,42626	3,31650	328,20947	21,90283	284,49437	27,97580	20,31882
66485,00	10,88587	0,60645	3,24836	316,90255	21,34347	272,26240	33,19730	19,82983

Tabelle C.14: Absolute Peakflächen Versuch R8 bei $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,2120\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,2069\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0073\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0050\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
647,00	0,05771	0,00000	0,22981	173,73892	12,12040	163,16118	0,61433	12,20712
740,00	0,06845	0,00000	0,23348	174,13372	11,79082	164,64189	0,64576	12,15603
834,00	0,08078	0,00000	0,23370	172,87277	11,69280	166,55413	0,67088	12,11788
1021,00	0,10230	0,00000	0,23362	172,93408	11,57295	166,38056	0,72745	12,15169
1688,00	0,18374	0,00000	0,23783	172,43058	11,53736	163,66747	0,96549	12,25114
2406,00	0,26794	0,00000	0,23770	171,52989	11,09288	164,83352	1,20766	12,43244
3423,00	0,38865	0,00000	0,23671	171,03509	11,98118	161,49219	1,56251	12,52463
5341,00	0,60815	0,00000	0,22501	168,36387	11,68624	162,13034	2,20253	12,29034
6458,00	0,99507	0,00000	0,24054	170,18591	12,43681	157,96773	3,28698	12,72234
16076,00	1,88504	0,02673	0,24633	171,12899	11,56690	157,79971	5,78620	12,80668
32693,00	3,62840	0,10522	0,23865	167,59729	11,24039	145,23280	10,35233	12,86067
47427,00	4,87573	0,20099	0,23205	168,47185	11,02094	139,30172	13,63445	12,85391
54627,00	9,57941	0,46190	0,38496	293,76599	18,44425	232,37217	26,54121	22,09033
56427,00	12,56480	0,62834	1,39740	378,86757	24,03286	303,34899	35,54147	28,03316

Tabelle C.15: Absolute Peakflächen Versuch R10 bei $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,2119\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,2095\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0014\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0029\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
647,00	0,12234	0,00000	0,28373	-	4,60447	-	0,50862	3,76647
740,00	0,13444	0,00000	0,30736	-	4,88748	-	0,55999	4,10793
834,00	0,16601	0,00000	0,39327	-	6,26224	-	0,73478	5,41984
1021,00	0,17522	0,00000	0,40279	-	5,99116	-	0,74162	5,47813
1688,00	0,13668	0,00000	0,28364	-	5,07311	-	0,52025	3,85033
2406,00	0,06226	0,00000	0,11689	-	2,04572	-	0,23699	1,64169
3423,00	0,16048	0,00000	0,27948	-	5,35693	-	0,58393	3,88295
5341,00	0,07873	0,00000	0,11661	-	2,07188	-	0,27119	1,67368
8458,00	0,25124	0,00000	0,31947	-	6,34293	-	0,80617	4,61168
16076,00	0,60304	0,00000	0,52318	-	9,80079	-	1,79468	7,66413
32693,00	4,07860	0,00000	2,16846	-	42,70309	-	11,19858	32,19538
43744,00	0,27017	0,00000	0,11688	-	2,01108	-	0,70810	1,68447

Tabelle C.16: Absolute Peakflächen Versuch R24 bei $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,1477\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,2582\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0029\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0033\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
232,00	0,39472	0,00000	0,58700	-	-	-	1,32410	9,00698
325,00	0,35412	0,00000	0,53653	164,77967	3,49612	97,36130	1,27382	8,35026
419,00	0,26900	0,00000	0,39067	123,68428	2,89272	77,23147	0,88645	5,92036
606,00	0,37955	0,00000	0,51975	163,27320	4,30418	91,70093	1,26811	8,09109
1273,00	0,18567	0,00000	0,52528	158,46579	3,73937	97,76051	1,33521	8,08586
1991,00	0,40270	0,00000	0,52037	155,68194	4,25728	95,62793	1,35661	8,02723
2948,00	0,44623	0,00000	0,51558	178,13924	3,87194	83,47715	1,45715	7,94379
4686,00	0,47500	0,00000	0,51281	189,68160	3,96676	80,67848	1,63013	8,16023
7203,00	0,51782	0,00000	0,44535	141,14079	4,07790	88,95879	1,59124	6,98678
13921,00	0,79336	0,00000	0,50895	-	4,72209	-	2,48367	8,36269
28738,00	1,27629	0,00000	0,50933	-	4,33965	-	3,91363	8,47913
47156,00	1,66359	0,05185	0,51414	139,73435	3,68999	107,36316	5,40118	8,49747
83573,00	2,63449	0,09470	0,52645	140,58457	4,00940	102,64749	6,95311	8,58546
119991,00	3,40838	0,16641	0,51864	155,57366	3,94062	73,80850	8,31889	8,28235
156408,00	4,49222	0,32578	0,52884	159,60689	3,53807	77,99240	10,68554	8,30891
192826,00	3,31845	0,26451	0,32208	103,27800	2,09015	48,63257	8,48589	5,00147
221960,00	2,52750	0,18264	0,21733	72,63657	1,16830	30,73313	6,37740	3,49353

Tabella C.17: Absolute Peakflächen Versuch R27 bei $t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,2243\text{ mol}$, $n_{\text{MeOH}} = 0,1690\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0032\text{ mol}$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0032\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
257,00	0,10696	0,00000	0,16339	21,27360	6,09444	43,00871	0,41563	1,96489
350,00	0,09914	0,00000	0,12382	28,52391	2,50052	39,54288	0,36846	1,77192
444,00	0,08734	0,00000	0,13175	24,89562	2,83179	35,96701	0,33246	1,58468
631,00	0,08853	0,00000	0,11091	23,32915	2,49003	36,59002	0,32955	1,55050
1298,00	0,09573	0,00000	0,11498	24,48049	2,32685	34,15930	0,35649	1,55052
2016,00	0,10436	0,00000	0,11759	23,89977	2,25402	35,64546	0,41842	1,56460
2973,00	0,11838	0,00000	0,12392	24,42021	2,35966	34,75762	0,44062	1,56696
4711,00	0,14276	0,00000	0,10924	22,80083	2,22339	35,54702	0,49929	1,54511
7228,00	0,18255	0,00000	0,13389	25,16720	1,99149	33,74930	0,61507	1,56988
13946,00	0,92770	0,00000	0,38426	76,83670	7,87513	115,40660	2,82232	5,03136
28763,00	0,46396	0,00000	0,11459	27,76220	-	31,58792	1,40907	1,50714
47181,00	2,39116	0,00000	0,38232	29,35777	-	160,13489	6,91262	4,87949

Tabelle C.18: Absolute Peakflächen Versuch R36 bei $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,1347\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,5335\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0054\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0034\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
132,00	0,05797	-	-	1675,0000	0,7068	410,1000	3,69800	31,4700
397,00	0,00881	-	-	236,3000	0,3418	56,6200	0,51560	4,3830
662,00	0,02252	-	-	532,4000	1,1140	125,5000	1,16600	9,8800
928,00	0,02615	-	-	528,8000	1,4250	124,5000	1,15100	9,8220
1373,00	0,02617	-	-	516,6000	1,9350	121,7000	1,15300	9,6880
1818,00	0,03230	-	-	515,1000	2,1130	122,3000	1,16700	9,5880
2263,00	0,03385	-	-	509,9000	2,2440	120,2000	1,17000	9,5780
3008,00	0,01706	-	-	211,6000	0,9866	49,5800	0,48200	3,9730
3904,00	0,02049	-	-	210,4000	1,0610	49,4100	0,48790	3,9280
4799,00	0,02272	-	-	208,8000	1,0610	49,1700	0,49020	3,8950
6294,00	0,02717	-	-	205,0000	1,0480	47,2200	0,49280	3,8740
8989,00	0,03570	-	-	204,6000	1,0610	47,9900	0,51940	3,8600

Tabelle C.19: Absolute Peakflächen Versuch R37 bei $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,1340\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,5309\text{ mol}$, $n_{\text{ASac}} = 0,0053\text{ mol}$, $n_{\text{DMSo}} = 0,0035\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Thi	FA	MeOH	DMISO
132,00	0,00460	-	-	132,0000	0,1120	31,9000	0,29400	2,5200
220,00	0,00526	-	-	129,0000	0,1190	31,0000	0,28500	2,4300
309,00	0,00485	-	-	127,0000	0,1710	30,4000	0,27700	2,3800
397,00	0,00493	-	-	126,0000	0,1800	29,8000	0,26900	2,3700
486,00	0,00527	-	-	126,0000	0,2560	29,7000	0,26600	2,3600
574,00	0,01110	-	-	266,0000	0,5690	63,9000	0,56600	4,9900
839,00	0,01250	-	-	263,0000	0,7000	62,6000	0,56600	4,9900
1076,00	0,01320	-	-	264,0000	0,8620	63,5000	0,58200	5,0100
1373,00	0,00705	-	-	122,0000	0,4570	29,3000	0,27600	2,3200
1670,00	0,00913	-	-	152,0000	0,6370	36,0000	0,34400	2,8900
1966,00	0,00972	-	-	152,0000	0,6630	36,3000	0,33800	2,8900
2263,00	0,00934	-	-	151,0000	0,7010	36,1000	0,34200	2,8700
2710,00	0,01160	-	-	151,0000	0,7560	36,0000	0,34200	2,8700
3307,00	0,01290	-	-	149,0000	0,7680	35,3000	0,34400	2,8600
4202,00	0,01490	-	-	149,0000	0,8470	35,6000	0,35600	2,8500
5097,00	0,01600	-	-	149,0000	0,8450	35,5000	0,35100	2,8500
7192,00	0,02060	-	-	148,0000	0,8130	35,2000	0,36600	2,8400
9888,00	0,02720	-	-	147,0000	0,8320	35,0000	0,38200	2,8400
11684,00	0,03060	-	-	147,0000	0,8230	35,0000	0,39200	2,8600

Tabelle C.20: Absolute Peakflächen Versuch R38 bei $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,1340\text{ mol}$, $n_{\text{wa}} = 0,5309\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0053\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0035\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
132,00	0,01660	-	-	444,0000	0,3020	109,0000	0,96900	8,4300
397,00	0,01650	-	-	416,0000	0,6170	98,1000	0,91100	7,8900
662,00	0,01730	-	-	417,0000	0,8870	97,9000	0,91000	7,8800
928,00	0,01980	-	-	416,0000	1,1100	96,9000	0,89300	7,8800
1373,00	0,03370	-	-	627,0000	2,1700	146,0000	1,40000	11,9000
1818,00	0,01110	-	-	182,0000	0,7660	42,9000	0,41100	3,4600
2263,00	0,01240	-	-	182,0000	0,8130	43,2000	0,41300	3,4500
3008,00	0,01450	-	-	182,0000	0,8710	42,8000	0,41700	3,4500
3904,00	0,01640	-	-	182,0000	0,9270	42,7000	0,41100	3,4500
4799,00	0,01930	-	-	181,0000	0,9200	42,4000	0,42000	3,4400
6294,00	0,02340	-	-	180,0000	0,9170	42,6000	0,43100	3,4500
8989,00	0,03070	-	-	180,0000	0,9310	42,5000	0,46300	3,4700
10786,00	0,03590	-	-	180,0000	0,9340	42,6000	0,47000	3,4700

Tabelle C.21: Absolute Peakflächen Versuch R46 bei $t = 87^\circ\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{pa}} = 0,1929$ mol, $n_{\text{wa}} = 0,3297$ mol, $n_{\text{sac}} = 0,0139$ mol, $n_{\text{DMSO}} = 0,0027$ mol.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Thi	FA	MeOH	DMSO
22,00	0,05780	-	-	121,0000	1,0400	69,0000	0,69800	3,0400
66,00	0,05530	-	-	124,0000	1,0700	70,8000	0,68900	3,0900
198,00	0,05680	-	-	131,0000	1,4000	74,1000	0,71200	3,2400
331,00	0,05770	-	-	134,0000	1,7200	74,9000	0,73100	3,3000
464,00	0,06060	-	-	135,0000	2,0200	75,0000	0,73700	3,3500
776,00	0,06440	-	-	136,0000	2,5000	76,0000	0,75300	3,3900
1089,00	0,06600	-	-	137,0000	2,8200	75,9000	0,76900	3,3900
1401,00	0,06750	-	-	138,0000	3,0000	75,8000	0,77200	3,4200
2014,00	0,07140	-	-	140,0000	3,2800	75,7000	0,78800	3,4600
2777,00	0,07520	-	-	141,0000	3,4300	77,1000	0,79100	3,5000
4048,00	0,07970	-	-	141,0000	3,4600	77,3000	0,80600	3,5100
8319,00	0,09450	-	-	141,0000	3,4600	76,5000	0,86300	3,5400
11735,00	0,10800	-	-	142,0000	3,4700	77,7000	0,90100	3,5600
17852,00	0,13200	-	-	141,0000	3,4500	76,9000	0,97900	3,5600

Tabelle C.22: Absolute Peakflächen Versuch R49 bei $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{FA} = 0,1859\text{ mol}$, $n_{WA} = 0,3107\text{ mol}$, $n_{SAC} = 0,0048\text{ mol}$, $n_{DMSO} = 0,0029\text{ mol}$.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	Thi	FA	MeOH	DMSO
66,00	0,068890	-	-	341,0000	3,3400	182,0000	1,54000	8,3200
198,00	0,05820	-	-	264,0000	4,9400	139,0000	1,19000	6,3800
331,00	0,06350	-	-	263,0000	5,7800	138,0000	1,21000	6,3900
375,00	0,07080	-	-	263,0000	5,8500	137,0000	1,21000	6,3600
464,00	0,07200	-	-	263,0000	6,2000	138,0000	1,23000	6,3500
568,00	0,08200	-	-	264,0000	6,2900	137,0000	1,27000	6,4100
672,00	0,08780	-	-	263,0000	6,2600	137,0000	1,29000	6,4000
776,00	0,09270	-	-	263,0000	6,1900	137,0000	1,32000	6,4300
880,00	0,09790	-	-	262,0000	6,4100	137,0000	1,32000	6,4300
985,00	0,10400	-	-	263,0000	6,2600	137,0000	1,33000	6,4500
1089,00	0,10900	-	-	263,0000	6,3400	137,0000	1,35000	6,4300
1401,00	0,12600	-	-	263,0000	6,2900	137,0000	1,40000	6,4300
2014,00	0,16000	-	-	263,0000	6,5000	136,0000	1,50000	6,4300
2777,00	0,20000	-	-	261,0000	6,4200	136,0000	1,62000	6,4300
3539,00	0,24600	-	-	261,0000	6,3900	136,0000	1,76000	6,4100
4902,00	0,32600	-	-	260,0000	6,4000	136,0000	2,02000	6,4500
7464,00	0,47800	-	-	259,0000	6,5300	135,0000	2,46000	6,4700
10027,00	0,62700	-	-	259,0000	6,2400	134,0000	2,87000	6,5200
12590,00	0,77800	-	-	259,0000	6,3500	133,0000	3,34000	6,5300
17852,00	1,10000	-	-	259,0000	6,3500	133,0000	4,27000	6,6300
24869,00	1,52000	-	-	258,0000	6,2300	130,0000	5,47000	6,6600

Tabelle C.23: Absolute Peakflächen Versuch R56 bei $t = 87^\circ\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{TH}} = 0,0643$ mol, $n_{\text{WA}} = 0,3265$ mol, $n_{\text{SAC}} = 0,0136$ mol, $n_{\text{DMISO}} = 0,0031$ mol.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	TH	FA	MeOH	DMISO
22,00	0,00000	-	-	8,3000	4,0800	0,4720	0,00000	0,2290
155,00	0,00000	-	-	8,5500	3,7300	0,8240	0,00000	0,2310
287,00	0,00000	-	-	8,7600	3,4500	1,2700	0,00000	0,2390
672,00	0,00003	-	-	9,0300	2,5100	2,7100	0,00006	0,2540
985,00	0,00012	-	-	9,4700	1,2600	3,9500	0,00049	0,2630
1402,00	0,00021	-	-	9,6100	0,7600	4,5300	0,00091	0,2660
2015,00	0,00028	-	-	9,7000	0,3630	4,9900	0,00203	0,2700
2777,00	0,00083	-	-	9,7300	0,2460	5,1100	0,00284	0,2700
3540,00	0,00118	-	-	9,7600	0,2320	5,1400	0,00409	0,2710
4902,00	0,00185	-	-	9,7600	0,2370	5,1500	0,00659	0,2720
7465,00	0,00306	-	-	9,7900	0,2290	5,1600	0,01030	0,2740
10027,00	0,00422	-	-	9,7400	0,2330	5,1500	0,01490	0,2760

Tabelle C.24: Absolute Peakflächen Versuch R60 bei $t = 106\text{ }^{\circ}\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{TH}} = 0,0612\text{ mol}$, $n_{\text{WA}} = 0,3107\text{ mol}$, $n_{\text{SAC}} = 0,0130\text{ mol}$, $n_{\text{DMSO}} = 0,0029\text{ mol}$.

Zeit	AS	MeFo	VR	Wasser	Tri	FA	MeOH	DMSO
s								
155,00	0,00017	-	-	4,3700	0,3280	2,0500	0,00068	0,1150
287,00	0,00034	-	-	4,5400	0,1270	2,3000	0,00149	0,1190
420,00	0,00059	-	-	4,5400	0,1110	2,3200	0,00217	0,1200
672,00	0,00112	-	-	4,5400	0,1050	2,3200	0,00381	0,1240
985,00	0,00167	-	-	4,5300	0,1170	2,3300	0,00585	0,1240
1298,00	0,00227	-	-	4,5200	0,1070	2,3000	0,00785	0,1230
1760,00	0,00329	-	-	4,5500	0,1090	2,3000	0,01110	0,1260
2523,00	0,00441	-	-	4,5300	0,1080	2,2900	0,01560	0,1260

Tabelle C.25: Absolute Peakflächen Versuch R61 bei $t = 110^\circ\text{C}$. Einwaage: $n_{\text{FA}} = 0,5021$ mol, $n_{\text{WA}} = 1,7047$ mol, $n_{\text{RSAC}} = 0,0235$ mol, $n_{\text{DMSO}} = 0,0115$ mol.

Zeit s	AS	MeFo	VR	Wasser	TH	FA	MeOH	DMSO
0,00	1,63000	-	-	280,0000	0,1200	-	1,55000	5,7700
142,00	1,10000	-	-	203,0000	0,5970	-	1,04000	4,0700
284,00	1,15000	-	-	204,0000	0,8800	-	1,04000	4,0700
426,00	1,16000	-	-	203,0000	1,0800	-	0,98200	4,0100
568,00	1,18000	-	-	205,0000	1,2100	-	1,03000	4,0900
860,00	1,11000	-	-	206,0000	1,1500	-	1,05000	4,0900
1081,00	2,00000	-	-	374,0000	2,2200	-	1,76000	7,2600
1302,00	1,19000	-	-	212,0000	1,5800	-	1,01000	4,0900
1523,00	2,07000	-	-	389,0000	2,3600	-	1,69000	7,0600
1744,00	1,13000	-	-	223,0000	1,3000	-	1,12000	4,2100
1965,00	1,96000	-	-	407,0000	2,4000	-	1,85000	7,4200
2186,00	1,18000	-	-	226,0000	1,6400	-	1,02000	4,1100
2628,00	1,17000	-	-	231,0000	1,5100	-	1,12000	4,2400
3671,00	1,16000	-	-	237,0000	1,5300	-	1,25000	4,3600

C.4.4 Ergebnisse der Vorversuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes

Auf den folgenden Seiten sind die experimentellen Ergebnisse der Vorversuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes von Trioxan im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan / Schwefelsäure zusammengefaßt.

Tabelle C.26: Versuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes von Trioxan im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei $t = 90^\circ\text{C}$.

Versuch	Einwaage				Zeit h	Ergebnis		Reproduktion 1	
	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{WA}	\bar{n}_{TH}	\bar{n}_{SAC}		\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{TH}	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{TH}
	mol					mol		mol	
G01	0	0,435	0,133	0,0018	22	0,407	-0,00234	0,397	0,00089
G02	0	0,435	0,133	0,0018	22	0,393	0,00229	0,378	0,00746
G03	0	0,761	0,0666	0,00314	23	0,211	-0,00376	0,199	0,000297
G04	0	0,760	0,0666	0,00314	23	0,193	0,00213	0,195	0,00175
G05	0	0,598	0,0999	0,00247	24	0,291	0,00286	0,288	0,00388
G06	0	0,597	0,0999	0,00247	24	0,291	0,00303	0,286	0,00460
G07	0	0,923	0,0333	0,00381	26	0,100	-2,3 · 10 ⁻⁵	0,105	-0,00154
G08	0	0,923	0,0333	0,00381	26	0,110	-0,00351	0,105	-0,00182
G23	0,165	0,660	0	0,00749	140	0,160	0,00164	0,162	8,38 · 10 ⁻⁴
G24	0,166	0,663	0	0,00728	140	0,161	0,00161	0,161	0,00159
G25	0,285	0,511	0	0,0076	140	0,276	0,00320	0,272	0,00454
G26	0,286	0,513	0	0,00772	140	0,265	0,00725	0,262	0,00806
G27	0,469	0,365	0	0,0088	144	0,429	0,0133	0,427	0,0140
G28	0,486	0,377	0	0,00958	312	0,289	0,0657	0,225	0,0870
G29	0,173	0,665	0	0,0197	145	0,151	0,00756	0,155	0,00603
G30	0,174	0,669	0	0,0196	168	0,148	0,00871	0,147	0,00898
G31	0,305	0,504	0	0,0206	145	0,223	0,0274	0,235	0,0231
G32	0,304	0,503	0	0,0206	168	0,219	0,0285	0,219	0,0282

Tabelle C.27: Versuche zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtes von Trioxan im System Formaldehyd / Wasser / Trioxan bei $t = 110^{\circ}\text{C}$.

Versuch	Einwaage						Zeit		Ergebnis			Reproduktion 1		
	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{Wa}	\bar{n}_{TH}	\bar{n}_{SAC}	Zeit	Zeit	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{TH}	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{TH}	\bar{n}_{FA}	\bar{n}_{TH}		
	mol						h		mol			mol		
G09	0	0,435	0,133	0,0018	21	0,423	-0,00767	0,371	0,00967					
G10	0	0,435	0,133	0,0018	21	0,362	0,0126	0,388	0,0039					
G11	0	0,760	0,0666	0,00314	21	0,192	0,00241	0,192	0,00248					
G12	0	0,760	0,0666	0,00314	25	0,225	-0,00834	0,195	0,00155					
G13	0	0,597	0,0998	0,00247	25	0,277	0,00758	0,295	0,00137					
G14	0	0,599	0,0999	0,00247	25	0,279	0,0069	0,277	0,00749					
G15	0	0,929	0,0334	0,00384	69	0,0987	$4,78 \cdot 10^{-4}$	0,0948	0,00178					
G16	0	0,925	0,0333	0,00382	69	0,105	-0,00173	0,097	0,00101					
G17	0,176	0,670	0	0,00766	51	0,149	0,00908	0,145	0,0102					
G18	0,175	0,668	0	0,00740	51	0,149	0,00883	0,146	0,00994					
G19	0,417	0,371	0	0,00887	48	0,237	0,0599	0,233	0,0615					
G20	0,419	0,372	0	0,00823	48	0,250	0,0564	0,252	0,0557					
G21	0,297	0,490	0	0,00802	94	0,150	0,0491	0,149	0,0493					
G22	0,301	0,495	0	0,00768	94	0,159	0,0472	0,161	0,0465					

C.5 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse der Analysen der Dampf- und Flüssigphasen der Messungen zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht in den Binärsystemen Trioxan / Wasser, Trioxan / Wasser / Salz, Formaldehyd / Wasser sowie Formaldehyd / Wasser / Salz zusammengefaßt.

Tabelle C.28: Ergebnisse der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte unter dem Einfluß von NaCl und CaCl₂ auf das System Trioxan / Wasser bei $p = 0,8$ bar. Die Berechnung der Massenanteile erfolgt ohne Berücksichtigung der Salze.

Salz	Temperatur	$x_{\text{Tri}}^{*(m) F}$	$x_{\text{Tri}}^{*(m) L}$	$x_{\text{Tri}}^{(m) V}$	K_{Tri}^*	m^L	m^V
	°C	g g ⁻¹			-	g	
-	90,2	0,200	0,150	0,437	2,91	n. V.	n. V.
	91,6	0,120	0,070	0,256	3,61	11,31	2,03
	91,6	0,120	0,080	0,270	3,28	12,06	1,67
5 Gew.-% NaCl	90,1	0,200	0,126	0,495	3,93	n. V.	n. V.
	90,0	0,200	0,126	0,509	4,01	n. V.	n. V.
10 Gew.-% NaCl	89,0	0,198	0,176	0,696	3,95	12,48	1,26
	90,0	0,198	0,135	0,651	4,83	12,76	2,35
	91,1	0,198	0,11	0,651	5,97	11,92	0,30
	91,1	0,198	0,106	0,65	6,11	12,26	0,32
	92,0	0,118	0,088	0,602	6,85	10,63	0,73
5 Gew.-% CaCl ₂	89,6	0,210	0,142	0,539	3,80	12,38	1,26
	90,1	0,210	0,114	0,585	5,11	12,30	3,09
	91,1	0,120	0,076	0,438	5,75	11,24	1,52
	91,9	0,120	0,072	0,474	6,59	11,88	1,66
	89,1	0,210	0,143	0,588	4,11	12,91	1,45
10 Gew.-% CaCl ₂	91,1	0,200	0,123	0,610	4,93	10,10	3,35
	89,1	0,200	0,153	0,560	3,66	11,34	1,04
	90,0	0,200	0,120	0,660	5,56	12,81	2,46
	91,4	0,200	0,100	0,753	7,59	11,32	0,77
	92,0	0,121	0,080	0,835	10,40	11,38	1,47
	92,2	0,120	0,061	0,535	8,80	10,65	1,92

Tabelle C.29: Ergebnisse der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte unter dem Einfluß von NaCl und CaCl₂ auf das System Formaldehyd / Wasser bei $p = 0,8$ bar. Die Berechnung der Massenanteile erfolgt ohne Berücksichtigung der Salze.

Salz	Temperatur	$\tilde{x}_{FA}^{*(m) F}$	$\tilde{x}_{FA}^{*(m) L}$	$\tilde{x}_{FA}^{*(m) V}$	\tilde{K}_{FA}^*	m^L	m^V
	°C	g g ⁻¹			-	g	
-	93,9	0,438	0,455	0,355	0,78	13,00	1,73
	93,9	0,107	0,105	0,127	1,20	12,23	0,91
5 Gew.-% NaCl	94,9	0,426	0,447	0,405	0,90	12,56	1,20
	95,8	0,426	0,460	0,404	0,88	9,35	3,38
	95,5	0,426	0,452	0,396	0,876	11,1	1,87
10 Gew.-% NaCl	96,9	0,430	0,430	0,426	0,99	10,70	1,91
	97,8	0,430	0,457	0,434	0,95	14,50	5,35
	98,2	0,430	0,442	0,433	0,98	16,79	5,73
5 Gew.-% CaCl ₂	94,6	0,40	0,432	0,373	0,86	13,19	2,40
	94,1	0,40	0,425	0,387	0,91	11,1	0,72
10 Gew.-% CaCl ₂	95,1	0,447	0,448	0,431	0,96	10,92	0,39
	95,7	0,447	0,453	0,420	0,93	9,85	2,34
	98,5	0,447	0,445	0,429	0,96	12,22	2,11

Phosphorsäure-Gleichgewicht

Die Phosphorsäure-Gleichgewichte wurden in der Weise bestimmt, dass eine genau abgemessene Menge Phosphorsäure in einem genau abgemessenen Volumen Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde in einem genau abgemessenen Volumen Wasser verdünnt. Die Phosphorsäure-Gleichgewichte wurden in der Weise bestimmt, dass eine genau abgemessene Menge Phosphorsäure in einem genau abgemessenen Volumen Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde in einem genau abgemessenen Volumen Wasser verdünnt.

Die Phosphorsäure-Gleichgewichte wurden in der Weise bestimmt, dass eine genau abgemessene Menge Phosphorsäure in einem genau abgemessenen Volumen Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde in einem genau abgemessenen Volumen Wasser verdünnt. Die Phosphorsäure-Gleichgewichte wurden in der Weise bestimmt, dass eine genau abgemessene Menge Phosphorsäure in einem genau abgemessenen Volumen Wasser gelöst wurde. Die Lösung wurde in einem genau abgemessenen Volumen Wasser verdünnt.

Phosphorsäure-Gleichgewicht	Phosphorsäure-Gleichgewicht	Phosphorsäure-Gleichgewicht	Phosphorsäure-Gleichgewicht
0,1	0,2	0,3	0,4
0,5	1,0	2,0	3,0
1,0	2,0	3,0	4,0
2,0	3,0	4,0	5,0
3,0	4,0	5,0	6,0
4,0	5,0	6,0	7,0
5,0	6,0	7,0	8,0
6,0	7,0	8,0	9,0
7,0	8,0	9,0	10,0
8,0	9,0	10,0	11,0
9,0	10,0	11,0	12,0
10,0	11,0	12,0	13,0
11,0	12,0	13,0	14,0
12,0	13,0	14,0	15,0
13,0	14,0	15,0	16,0
14,0	15,0	16,0	17,0
15,0	16,0	17,0	18,0
16,0	17,0	18,0	19,0
17,0	18,0	19,0	20,0
18,0	19,0	20,0	21,0
19,0	20,0	21,0	22,0
20,0	21,0	22,0	23,0
21,0	22,0	23,0	24,0
22,0	23,0	24,0	25,0
23,0	24,0	25,0	26,0
24,0	25,0	26,0	27,0
25,0	26,0	27,0	28,0
26,0	27,0	28,0	29,0
27,0	28,0	29,0	30,0
28,0	29,0	30,0	31,0
29,0	30,0	31,0	32,0
30,0	31,0	32,0	33,0
31,0	32,0	33,0	34,0
32,0	33,0	34,0	35,0
33,0	34,0	35,0	36,0
34,0	35,0	36,0	37,0
35,0	36,0	37,0	38,0
36,0	37,0	38,0	39,0
37,0	38,0	39,0	40,0
38,0	39,0	40,0	41,0
39,0	40,0	41,0	42,0
40,0	41,0	42,0	43,0
41,0	42,0	43,0	44,0
42,0	43,0	44,0	45,0
43,0	44,0	45,0	46,0
44,0	45,0	46,0	47,0
45,0	46,0	47,0	48,0
46,0	47,0	48,0	49,0
47,0	48,0	49,0	50,0
48,0	49,0	50,0	51,0
49,0	50,0	51,0	52,0
50,0	51,0	52,0	53,0
51,0	52,0	53,0	54,0
52,0	53,0	54,0	55,0
53,0	54,0	55,0	56,0
54,0	55,0	56,0	57,0
55,0	56,0	57,0	58,0
56,0	57,0	58,0	59,0
57,0	58,0	59,0	60,0
58,0	59,0	60,0	61,0
59,0	60,0	61,0	62,0
60,0	61,0	62,0	63,0
61,0	62,0	63,0	64,0
62,0	63,0	64,0	65,0
63,0	64,0	65,0	66,0
64,0	65,0	66,0	67,0
65,0	66,0	67,0	68,0
66,0	67,0	68,0	69,0
67,0	68,0	69,0	70,0
68,0	69,0	70,0	71,0
69,0	70,0	71,0	72,0
70,0	71,0	72,0	73,0
71,0	72,0	73,0	74,0
72,0	73,0	74,0	75,0
73,0	74,0	75,0	76,0
74,0	75,0	76,0	77,0
75,0	76,0	77,0	78,0
76,0	77,0	78,0	79,0
77,0	78,0	79,0	80,0
78,0	79,0	80,0	81,0
79,0	80,0	81,0	82,0
80,0	81,0	82,0	83,0
81,0	82,0	83,0	84,0
82,0	83,0	84,0	85,0
83,0	84,0	85,0	86,0
84,0	85,0	86,0	87,0
85,0	86,0	87,0	88,0
86,0	87,0	88,0	89,0
87,0	88,0	89,0	90,0
88,0	89,0	90,0	91,0
89,0	90,0	91,0	92,0
90,0	91,0	92,0	93,0
91,0	92,0	93,0	94,0
92,0	93,0	94,0	95,0
93,0	94,0	95,0	96,0
94,0	95,0	96,0	97,0
95,0	96,0	97,0	98,0
96,0	97,0	98,0	99,0
97,0	98,0	99,0	100,0

D Simulationsergebnisse

D.1 Simulation der Destillationsversuche

Auf den folgenden Seiten sind die Simulationsergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit diskutierten Destillationsversuche bei endlichem Rücklaufverhältnis tabellarisch zusammengefasst. Einen vollständigen Überblick über die Simulationsergebnisse aller durchgeführten Destillationsversuche gibt der BASF-Abschlußbericht [46] .

Tabella D.1: Simulation des Versuches D15 nach *Modell I* und *Modell II* (Stufe 22 \triangleq Destillatzusammensetzung, Stufe 1 \triangleq Summfrz-sammensetzung), Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

th. Stufe	Modell I				Modell II			
	FA	Wa	Th	t	FA	Wa	Th	t
	$g\ g^{-1}$				$^{\circ}C$			
22	0,0529	0,2695	0,6777	85,6580	0,0612	0,2626	0,6763	85,2356
21	0,0991	0,4072	0,4937	85,6580	0,1022	0,3985	0,4993	85,4014
20	0,1731	0,6391	0,1878	88,2694	0,1759	0,6316	0,1925	88,0785
19	0,2048	0,7303	0,0650	90,8038	0,2112	0,7225	0,0664	90,7352
18	0,2140	0,7451	0,0409	91,4497	0,2244	0,7342	0,0414	91,4109
17	0,2200	0,7430	0,0370	91,5633	0,2347	0,7279	0,0374	91,5222
16	0,2276	0,7358	0,0366	91,5858	0,2471	0,7158	0,0371	91,5344
15	0,2389	0,7243	0,0368	91,5982	0,2635	0,6990	0,0375	91,5320
14	0,2563	0,7064	0,0373	91,6194	0,2858	0,6761	0,0381	91,5324
13	0,2840	0,6778	0,0381	91,6670	0,3168	0,6441	0,0391	91,5471
12	0,3291	0,6313	0,0396	91,7820	0,3601	0,5993	0,0406	91,5994
11	0,4018	0,5561	0,0420	92,0708	0,4204	0,5368	0,0428	91,7456
10	0,5074	0,4471	0,0456	92,7653	0,5008	0,4535	0,0458	92,1220
9	0,6261	0,3254	0,0486	94,1003	0,6247	0,3265	0,0487	93,9882
8	0,6305	0,3278	0,0418	94,2411	0,6291	0,3289	0,0420	94,1529
7	0,6348	0,3301	0,0351	94,3811	0,6336	0,3311	0,0353	94,3081
6	0,6390	0,3323	0,0287	94,5170	0,6380	0,3331	0,0289	94,4554
5	0,6430	0,3343	0,0227	94,6470	0,6425	0,3346	0,0229	94,5924
4	0,6471	0,3358	0,0172	94,7728	0,6479	0,3348	0,0174	94,7151
3	0,6525	0,3353	0,0122	94,9109	0,6556	0,3320	0,0124	94,8175
2	0,6649	0,3272	0,0079	95,1403	0,6705	0,3215	0,0080	94,8908
1	0,7052	0,2907	0,0041	95,8032	0,7044	0,2913	0,0043	94,9565

Tabelle D.2: Simulation des Versuches D16 nach *Modell I* und *Modell II* (Stufe 22 \triangleq Destillatzusammensetzung, Stufe 1 \triangleq Sumpfszusammensetzung). Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

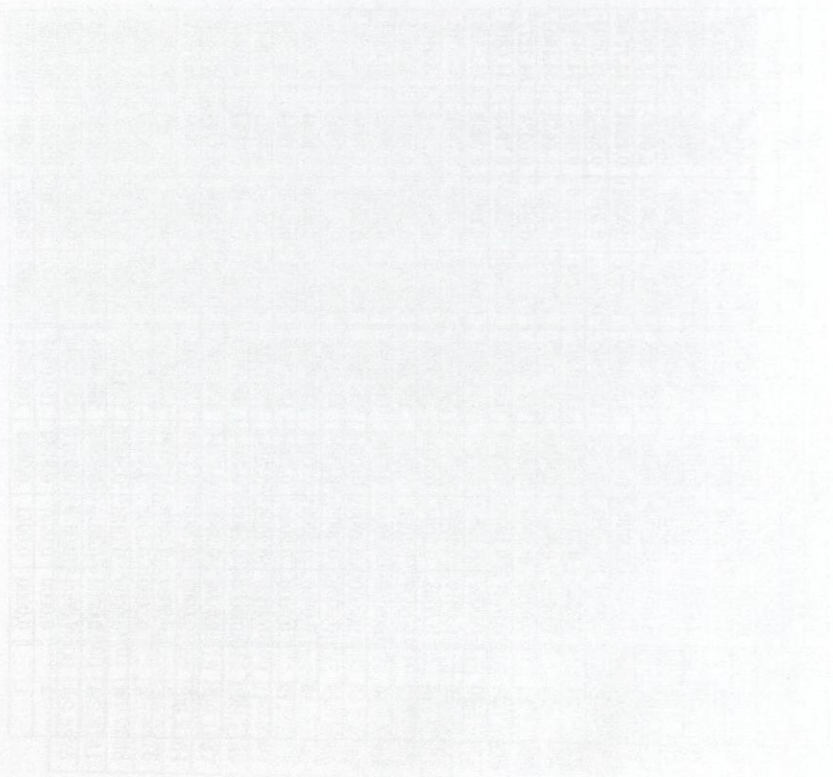
th. Stufe	Modell I				Modell II			
	FA	Wa	Tri	t	FA	Wa	Tri	t
	g g ⁻¹				g g ⁻¹			
	°C				°C			
22	0,1157	0,3842	0,5001	94,2585	0,1227	0,3772	0,5001	91,3460
21	0,2064	0,6088	0,1848	94,2585	0,2113	0,6025	0,1861	94,0647
20	0,2453	0,7011	0,0536	96,9045	0,2518	0,6939	0,0543	96,8323
19	0,2549	0,7179	0,0272	97,5921	0,2640	0,7083	0,0276	97,5475
18	0,2590	0,7181	0,0229	97,7129	0,2712	0,7056	0,0232	97,6679
17	0,2634	0,7143	0,0223	97,7337	0,2789	0,6984	0,0227	97,6805
16	0,2696	0,7082	0,0223	97,7395	0,2887	0,6885	0,0227	97,6743
15	0,2786	0,6989	0,0224	97,7455	0,3015	0,6755	0,0230	97,6645
14	0,2923	0,6850	0,0227	97,7576	0,3183	0,6583	0,0233	97,6554
13	0,3130	0,6638	0,0232	97,7843	0,3407	0,6354	0,0239	97,6513
12	0,3450	0,6312	0,0239	97,8447	0,3708	0,6047	0,0246	97,6614
11	0,3942	0,5808	0,0250	97,9849	0,4111	0,5633	0,0256	97,7068
10	0,4666	0,5066	0,0268	98,3047	0,4646	0,5084	0,0270	97,8355
9	0,5602	0,4108	0,0290	98,9646	0,5596	0,4112	0,0292	98,7832
8	0,5703	0,4176	0,0121	99,3216	0,5705	0,4173	0,0122	99,2034
7	0,5750	0,4200	0,0049	99,4799	0,5766	0,4183	0,0050	99,4009
6	0,5781	0,4199	0,0020	99,5550	0,5819	0,4160	0,0020	99,4959
5	0,5821	0,4171	0,0008	99,6090	0,5892	0,4100	0,0008	99,5499
4	0,5902	0,4094	0,0003	99,6889	0,6014	0,3982	0,0003	99,5981
3	0,6088	0,3911	0,0001	99,8652	0,6229	0,3770	0,0001	99,6770
2	0,6487	0,3513	0,0001	100,2889	0,6599	0,3400	0,0001	99,8637
1	0,7210	0,2790	0,0000	101,2615	0,7193	0,2807	0,0000	100,3783

Table D.3: Simulation des Versuches D17 nach *Modell I* und *Modell II* (Stufe 22 \triangleq Destillatzusammensetzung, Stufe 1 \triangleq Sumpfnzusammensetzung), Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

th. Stufe	<i>Modell I</i>				t °C	<i>Modell II</i>				t °C
	FA	Wa g g ⁻¹	Tri			FA	Wa g g ⁻¹	Tri		
22	0,0805	0,2993	0,6201	92,3726	0,0898	0,2901	0,6201	91,0946		
21	0,1591	0,4925	0,3485	92,3726	0,1624	0,4835	0,3541	92,0202		
20	0,2287	0,6646	0,1067	95,6856	0,2318	0,6585	0,1097	95,5134		
19	0,2500	0,7137	0,0363	97,3478	0,2553	0,7075	0,0372	97,2840		
18	0,2556	0,7213	0,0231	97,7056	0,2635	0,7130	0,0235	97,6623		
17	0,2589	0,7202	0,0208	97,7689	0,2698	0,7090	0,0212	97,7220		
16	0,2632	0,7163	0,0205	97,7807	0,2774	0,7017	0,0209	97,7229		
15	0,2695	0,7099	0,0206	97,7851	0,2873	0,6917	0,0210	97,7116		
14	0,2795	0,6997	0,0208	97,7914	0,3006	0,6781	0,0213	97,6967		
13	0,2953	0,6837	0,0211	97,8058	0,3187	0,6596	0,0216	97,6809		
12	0,3206	0,6578	0,0216	97,8410	0,3436	0,6342	0,0222	97,6688		
11	0,3619	0,6157	0,0224	97,9299	0,3781	0,5990	0,0229	97,6722		
10	0,4278	0,5483	0,0239	98,1571	0,4259	0,5500	0,0240	97,7222		
9	0,5238	0,4502	0,0260	98,7062	0,5231	0,4506	0,0262	98,5482		
8	0,5322	0,4570	0,0107	99,0395	0,5321	0,4570	0,0109	98,9367		
7	0,5359	0,4597	0,0043	99,1837	0,5368	0,4588	0,0044	99,1149		
6	0,5380	0,4602	0,0017	99,2468	0,5406	0,4576	0,0018	99,1947		
5	0,5404	0,4589	0,0007	99,2830	0,5458	0,4535	0,0007	99,2304		
4	0,5454	0,4543	0,0003	99,3270	0,5549	0,4448	0,0003	99,2476		
3	0,5583	0,4416	0,0001	99,4269	0,5718	0,4280	0,0001	99,2638		
2	0,5908	0,4092	0,0000	99,6985	0,6035	0,3964	0,0000	99,3141		
1	0,6622	0,3378	0,0000	100,4503	0,6606	0,3394	0,0000	99,5375		

Tabelle D.4: Simulation des Versuches D18 nach Modell I und Modell II (Stufe 31 \triangleq Destillatzusammensetzung, Stufe 1 \triangleq Sumpffzusammensetzung). Zusammensetzung in pauschalen Massenanteilen.

th. Stufe	Modell I				Modell II			
	FA	Wa g g ⁻¹	Thi	t °C	FA	Wa g g ⁻¹	Thi	t °C
31	0,1283	0,2678	0,6039	132,9970	0,1283	0,2677	0,6040	132,7056
30	0,1122	0,2749	0,6129	132,9970	0,1092	0,2762	0,6147	132,9142
29	0,0951	0,2824	0,6225	133,0944	0,0901	0,2846	0,6253	133,0688
28	0,0778	0,2901	0,6321	133,2387	0,0721	0,2927	0,6352	133,2654
27	0,0617	0,2974	0,6409	133,4295	0,0565	0,2999	0,6437	133,4930
26	0,0482	0,3036	0,6482	133,6490	0,0441	0,3056	0,6504	133,7246
25	0,0381	0,3082	0,6538	133,8636	0,0351	0,3096	0,6553	133,9295
24	0,0313	0,3105	0,6581	134,0407	0,0292	0,3116	0,6593	134,0882
23	0,0269	0,3082	0,6649	134,1670	0,0252	0,3089	0,6658	134,1984
22	0,0229	0,2864	0,6907	134,2556	0,0215	0,2861	0,6924	134,2777
21	0,0147	0,1934	0,7918	134,5623	0,0169	0,1920	0,7911	134,6808
20	0,0052	0,1981	0,7967	135,3035	0,0081	0,1966	0,7953	135,2596
19	0,0016	0,1999	0,7986	135,7987	0,0034	0,1989	0,7977	135,6761
18	0,0004	0,2004	0,7992	135,9999	0,0013	0,2000	0,7987	135,9102
17	0,0001	0,2005	0,7993	136,0622	0,0005	0,2004	0,7991	136,0171
16	0,0000	0,2006	0,7994	136,0795	0,0002	0,2005	0,7993	136,0595
15	0,0000	0,2006	0,7994	136,0842	0,0001	0,2005	0,7994	136,0751
14	0,0000	0,2006	0,7994	136,0855	0,0001	0,2006	0,7994	136,0807
13	0,0000	0,2006	0,7994	136,0858	0,0000	0,2006	0,7994	136,0828
12	0,0000	0,2006	0,7994	136,0859	0,0000	0,2006	0,7994	136,0837
11	0,0000	0,2006	0,7994	136,0859	0,0000	0,2006	0,7994	136,0842
10	0,0000	0,2006	0,7994	136,0859	0,0000	0,2006	0,7994	136,0845
9	0,0000	0,2006	0,7994	136,0860	0,0000	0,2006	0,7994	136,0848
8	0,0000	0,2006	0,7994	136,0861	0,0000	0,2006	0,7994	136,0851
7	0,0000	0,2004	0,7996	136,0870	0,0000	0,2004	0,7996	136,0861
6	0,0000	0,1995	0,8005	136,0931	0,0000	0,1995	0,8005	136,0922
5	0,0000	0,1934	0,8066	136,1350	0,0000	0,1935	0,8065	136,1337
4	0,0000	0,1615	0,8385	136,4608	0,0000	0,1619	0,8381	136,4545
3	0,0000	0,0829	0,9171	139,2291	0,0000	0,0835	0,9165	139,1843
2	0,0000	0,0237	0,9763	150,0565	0,0000	0,0240	0,9760	149,9593
1	0,0000	0,0051	0,9949	160,9614	0,0000	0,0051	0,9949	160,9131



Logos Verlag Berlin

ISBN 978-3-8325-1627-7