

**Verfahrenstechnik**

Michael Ott

**Reaktionskinetik und Destillation  
formaldehydhaltiger Mischungen**

**SHAKER  
VERLAG**

Home

the best ever  
that ever was  
Greatest

Thanks for all

Michael

11 November 2004

# Reaktionskinetik und Destillation formaldehydhaltiger Mischungen

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

von

**Dipl.-Ing. Michael Ott**

aus Heidelberg

Eingereicht am: 19.04.2004

Mündliche Prüfung am: 17.09.2004

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. M. Zeitz

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. K. Schaber

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Prof. E.h. Dr.-Ing. E.h.  
Dr. h.c. mult. E. Westkämper

# Reaktionskinetik und Beschleunigung formaldehydhaltiger Mischungen

von  
Dr. phil. Michael Ott  
aus Heidelberg

von

Dr. phil. Michael Ott

aus Heidelberg

1904 2004

17.00 2004

Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. M. Zeltz  
Prof. Dr.-Ing. H. Harns  
Prof. Dr.-Ing. K. Schuber

Prof. Dr.-Ing. Prof. E. B. F. Ing. R. B.  
Dr. h. c. h. c. K. Westphal

Berichte aus der Verfahrenstechnik

**Michael Ott**

**Reaktionskinetik und Destillation  
formaldehydhaltiger Mischungen**

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

**Shaker Verlag  
Aachen 2004**

**Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek**

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

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2004

Copyright Shaker Verlag 2004

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-3336-9

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen  
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9  
Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1998 bis 2003 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hasse am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart.

Herr Prof. Dr. Hasse gab mir während dieser Zeit in zahlreichen Diskussionen wertvolle Ratschläge. Er hat meine Arbeit stets engagiert betreut, gefördert und mir in praktischen wie in wissenschaftlichen Fragen viele Anregungen gegeben. Für sein Engagement, sein Vertrauen und die vielen fachlichen und privaten Gespräche möchte ich ihm ganz herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. K. Schaber für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das EU Projekt „*Intelligent Column Internals for Reactive Distillation*“ mit dem Acronym INTINT gefördert. Die Destillationsmessungen wurden innerhalb dieses Projektes in der BASF AG Ludwigshafen durchgeführt. Für die gute Zusammenarbeit in der BASF AG will ich mich bei den Herren Drs. H. Schoenmakers und H. Bäder, die die Möglichkeiten für die Durchführung der Messungen und die Bereitstellung der Daten für diese Arbeit geschaffen haben, und bei den Herren Juchem und Brauch, die die Arbeit vor Ort im Destillationslabor tatkräftig unterstützt haben, bedanken.

Die Kernresonanzmessungen wurden zum größten Teil am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik durchgeführt. Bei den Herren Drs. H. Fischer und M. Maiwald möchte ich mich für die Durchführung der Messungen und die zahlreichen und fast endlosen Gespräche über Formaldehyd aufrichtig bedanken. Ausserdem wurden Kernresonanzmessungen am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Weitere NMR spektroskopische Daten stammen vom Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern. Auch hier gilt mein Dank für die Überlassung dieser Daten und die gute Zusammenarbeit den Herren Prof. Dr. K. Albert von der Universität Tübingen und Prof. Dr.-Ing. G. Maurer und Dipl.-Ing. C. Kuhnert

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BUN-Projekt "Forschung und Entwicklung für die Wirtschaft" gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der Zeitschrift "Zeitschrift für Naturwissenschaften" veröffentlicht. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Schuler in der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Zürich betreut.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BUN-Projekt "Forschung und Entwicklung für die Wirtschaft" gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der Zeitschrift "Zeitschrift für Naturwissenschaften" veröffentlicht. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Schuler in der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Zürich betreut.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BUN-Projekt "Forschung und Entwicklung für die Wirtschaft" gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der Zeitschrift "Zeitschrift für Naturwissenschaften" veröffentlicht. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Schuler in der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Zürich betreut.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BUN-Projekt "Forschung und Entwicklung für die Wirtschaft" gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der Zeitschrift "Zeitschrift für Naturwissenschaften" veröffentlicht. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Schuler in der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Zürich betreut.

Die vorliegende Arbeit wurde durch das BUN-Projekt "Forschung und Entwicklung für die Wirtschaft" gefördert. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in der Zeitschrift "Zeitschrift für Naturwissenschaften" veröffentlicht. Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. K. Schuler in der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Zürich betreut.

von der Universität Kaiserslautern.

Weiterhin will ich mich herzlich bedanken bei Herrn Dr. S. Blagov für die vielen wertvollen und interessanten Gespräche, die die Modellierung und Simulation betrafen.

Ferner hat der Fleiß von Martin Effenberger, Markus Schmitt, Lars Grabow, David Oberle und Tobias Voithl durch Studien- und Diplomarbeiten einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen. Dankend anerkennen möchte ich außerdem die Mithilfe von Frau Dr. R. Nording, die durch ihren tatkräftigen Einsatz die NMR Daten ausgewertet hat.

Nicht zuletzt danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern, die mir stets mit großer Hilfsbereitschaft und Verständnis den Rücken frei gehalten haben. Sie haben mich in jeder Hinsicht unterstützt und entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Heidelberg, im April 2004

Michael Ott



# Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	VI
1 Einführung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Chemische Grundlagen . . . . .	4
2.1.1 Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen	4
2.1.2 Trioxan . . . . .	7
2.2 Modellierung . . . . .	8
2.2.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht . . . . .	8
2.2.2 Reaktionskinetik . . . . .	12
2.2.3 Enthalpie . . . . .	17
2.2.4 Dichte . . . . .	19
2.2.5 Destillation . . . . .	26
2.3 NMR-Spektroskopie . . . . .	28
2.3.1 Physikalische Grundlagen . . . . .	29
2.3.2 Spektrenauswertung . . . . .	34
2.4 Destillationslinien ternärer formaldehydhaltiger Systeme .	38
2.4.1 System Formaldehyd-Wasser-Methanol . . . . .	38
2.4.2 System Formaldehyd-Wasser-Trioxan . . . . .	42
3 Experimentelle Untersuchungen	44

3.1	NMR-spektroskopische Messungen . . . . .	45
3.1.1	Reaktionsgleichgewicht . . . . .	45
3.1.1.1	Vorgehen . . . . .	45
3.1.1.2	Ergebnisse . . . . .	47
3.1.2	Reaktionskinetik . . . . .	50
3.1.2.1	Vorgehen . . . . .	50
3.1.2.2	Ergebnisse . . . . .	56
3.2	Destillationsversuche . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Modellierung und Simulation</b>	<b>64</b>
4.1	Überblick . . . . .	64
4.2	Reaktionskinetik . . . . .	67
4.3	Destillation . . . . .	85
4.3.1	Stufenmodell mit physikalischem und chemischem Gleichgewicht . . . . .	86
4.3.2	Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Reaktionskinetik . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzung Grundlagen</b>	<b>110</b>
A.1	Berechnung pauschaler Konzentrationen . . . . .	110
A.2	Berechnung von Flächenanteilen . . . . .	111
A.3	Umrechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten . . . . .	114
A.4	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell . . . . .	119

A.5 Implementierung in ASPEN PLUS . . . . .	122
<b>B Ergänzung experimentelle Untersuchungen</b>	<b>124</b>
B.1 Probenherstellung . . . . .	124
B.2 Analysemethoden . . . . .	124
B.2.1 Formaldehydanalyse . . . . .	125
B.2.2 Wasseranalyse . . . . .	125
B.2.3 Methanolanalyse . . . . .	126
<b>C Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>127</b>
C.1 Reaktionsgleichgewicht . . . . .	127
C.2 Reaktionskinetik . . . . .	129
C.2.1 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Wasser	129
C.2.2 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Methanol	141
C.2.3 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Wasser- Methanol . . . . .	157
<b>D Simulationsergebnisse</b>	<b>159</b>
D.1 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Wasser . . . . .	159
D.2 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Methanol . . . . .	167
D.3 Destillationsversuche . . . . .	183
D.3.1 Methanolabtrennung . . . . .	183
D.3.2 Formaldehydabtrennung . . . . .	188
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>193</b>

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

$a_{k,m}$	Wechselwirkungsparameter (UNIFAC) zwischen den Gruppen $k$ und $m$
$A, B, C, D$	Parameter in Korrelationen
$A_k$	Peakfläche der Gruppe $k$
$a, b$	anpassbare Parameter in Lorentz-Gauss Funktion
$B_0$	Magnetfeldstärke
$c_p$	molare Wärmekapazität bei konstantem Druck
$\Delta_R h_i$	molare Reaktionsenthalpie für die Bildung der Komponente $i$
$\Delta_V h_i$	molare Verdampfungsenthalpie der Komponente $i$
$E$	Energie
$f$	skalare Fehlergröße
$h$	Plancksches Wirkungsquantum oder molare Enthalpie
$I$	Spinquantenzahl
$K$	thermodynamische Gleichgewichtskonstante, Verteilungskoeffizient oder Zahl der Komponenten
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
$l$	Anzahl der Banden in einem Spektrum
$\dot{m}$	Massenstrom
$m$	Anzahl der Datenpunkte in einem Spektrum
$n$	Molzahl
$N$	Anzahl der Edukte in einer Reaktion
$p$	Druck
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$
$p_i^s$	Dampfdruck der reinen Komponente $i$
$p_0$	Standarddruck (= 1 bar)
$Q_k$	Oberflächenparameter (UNIFAC) der Gruppe $k$
$r$	Reaktionsgeschwindigkeit
$R$	Anzahl der reversiblen Reaktionen oder allgemeine Gaskonstante

$R_v$	Rücklaufverhältnis
$R_k$	Volumenparameter (UNIFAC) der Gruppe $k$
$T$	Temperatur in K
$t$	Temperatur in °C
$T_b$	Normalsiedetemperatur
$T^\ominus$	Standardtemperatur (=273,15 K)
$v$	spezifisches Volumen
$V$	Volumen
$\dot{V}$	Volumenstrom
$x$	wahrer Mol- bzw. Massenanteil in der Flüssigphase
$\tilde{x}$	pauschaler Mol- bzw. Massenanteil in der Flüssigphase
$y$	wahrer Mol- bzw. Massenanteil in der Gasphase
$\tilde{y}$	pauschaler Mol- bzw. Massenanteil in der Gasphase
$Z$	Realgasfaktor
$Z_R$	Rackett Parameter

## Griechische Buchstaben

$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\delta$	chemische Verschiebung
$\zeta$	Peakflächenanteil
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient oder Frequenz
$\rho$	Dichte

## Indizes und Abkürzungen

$c$	kritische Größe, Molarität
calc	berechnet
D	Destillat

E	Exzessgröße
exp	experimentell
F	Zulauf (Feed)
FA	Formaldehyd
GGW	Gleichgewicht
HF <sub>1</sub>	Hemiformal
HF <sub>n</sub>	Poly(oxymethylen)hemiformal mit $n$ CH <sub>2</sub> O-Segmenten
$i$	Laufindex für Komponenten
INTINT	EU-Projekt <i>Intelligent Column Internals</i> for Reactive Distillation
ITT	Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart
$j$	Laufindex für Reaktionen
Kinetik I	Reaktionsschema vgl. S. 15
Kinetik II	Reaktionsschema vgl. S. 15
L	Flüssigphase
m	Mischung
ME	Methanol
MG <sub>1</sub>	Methylenglykol
MG <sub>n</sub>	Poly(oxymethylen)glykol mit $n$ CH <sub>2</sub> O-Segmenten
NTSM	Stufenzahl pro Meter (Number of theoretical stages per meter)
$n$	Laufindex für Kettenlänge
S	Sumpfprodukt
TMS	Tetramethylsilan
V	Gasphase
W	Wasser
+	Hinreaktion
-	Rückreaktion
↑↑	parallel
↑↓	antiparallel

# 1 Einführung

Formaldehyd zählt mit einer weltweiten Jahresproduktion von ca. 12 Millionen Tonnen zu den wichtigsten Zwischenprodukten der chemischen Industrie. Der größte Teil des hauptsächlich aus Methanol hergestellten Formaldehyds wird in der Kunstharzproduktion (Harnstoff-, Phenol- und Melaminharze) und in der Synthese von Polyacetalkunststoffen verwendet [2].

Formaldehyd wird aufgrund seiner hohen Reaktivität nicht in reiner Form, sondern meist in wässrigen, methanolhaltigen Lösungen eingesetzt, in denen er überwiegend chemisch gebunden in Form einer Vielzahl von Reaktionsprodukten (Oligomeren) vorliegt.

Die Destillation formaldehydhaltiger Mischungen ist eine technisch bedeutende Trennoperation. Die Auslegung destillativer Trennverfahren setzt die Kenntnis thermophysikalischer Eigenschaften voraus. Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte und kalorische Größen formaldehydhaltiger Mischungen wurden in den letzten Jahren eingehend von Maurer und Mitarbeitern an der Universität Kaiserslautern untersucht und modelliert [3, 4, 5, 32, 34, 36, 43, 45, 50]. Jedoch gibt es in der Literatur wegen der Komplexität des betrachteten Stoffsystems bislang nur wenige Arbeiten zur Modellierung und Simulation destillativer Trennungen formaldehydhaltiger Mischungen.[23, 26, 53, 54]. Die Trennleistung in Destillationskolonnen zur Aufarbeitung formaldehydhaltiger Mischungen wird neben den starken Realeffekten in der flüssigen Phase durch reaktionskinetische Effekte beeinflusst, da die Zeiten bis zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts in der Regel größer als die üblichen Verweilzeiten auf einer Stufe sind. Einige Autoren haben auf die langsamen Reaktionen der Oligomere und deren erhebliche Auswirkungen auf Destillationsprozesse in ihren Arbeiten hingewiesen [26, 31, 33, 34, 54, 58, 71]. Ein reaktionskinetisches Modell für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol wurde bisher nur von Hahnenstein et al. [31] angegeben. Dieses Modell wurde jedoch nur in den Systemen Formaldehyd-Wasser und Formaldehyd-Methanol bei niedrigen Temperaturen validiert. Außerdem ist dieses Modell

zu keinem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell konsistent und sollte daher nicht in Prozesssimulationen angewendet werden. Des Weiteren gibt es in der Literatur keine experimentellen Destillationsdaten, die für den technischen Maßstab von Bedeutung sind und für die Validierung eines Modells verwendet werden können. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb mit der Entwicklung eines thermodynamisch konsistenten reaktionskinetischen Modells formaldehydhaltiger Mischungen sowie der Prozesssimulation destillativer Trennungen dieser Systeme auf der Basis neuer, umfangreicher experimenteller Destillationsdaten.

Für die Entwicklung des reaktionskinetischen Modells musste die Datenbasis von Hahnenstein et al. [31] auf den für die Destillation formaldehydhaltiger Mischungen wichtigen Temperaturbereich erweitert werden. Die Messungen wurden mit quantitativer, online  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie durchgeführt und decken einen großen Temperatur- und pH-Wert Bereich ab ( $20\text{ °C} < t < 100\text{ °C}$  und  $2 < \text{pH} < 8$ ). Die reaktionskinetischen Konstanten konnten somit in Abhängigkeit dieser Größen korreliert werden. Dabei wurde erstmals ein reaktionskinetischer Ansatz gewählt, bei dem der monomere Formaldehyd zu den Oligomeren reagiert. Als Grundlage für Prozesssimulationen diente das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell von Albert et al. [5]. Dabei stellte sich heraus, dass das chemische Gleichgewicht des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol mit diesem Modell nicht ausreichend genau beschrieben wird. Dies ist jedoch die Grundlage für die Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells. In einer Kooperation mit der Universität Kaiserslautern wurden daraufhin zusätzliche  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopische Gleichgewichtsmessungen im System Formaldehyd-Wasser-Methanol durchgeführt [49] und das Modell [5] von Kuhnert überarbeitet [43].

Für die Validierung des Modells sind umfangreiche Destillationsdaten notwendig. In der Literatur sind bisher nur wenige Daten zu Formaldehyd-Destillationen zu finden [18, 23, 53, 54]. Diese Daten sind jedoch nur an kleinen Bodenkolumnen durchgeführt, viele Jahre alt und kaum auf die industriellen Trennoperationen zu übertragen. Daher wurden im Rahmen eines EU Projektes mit dem Acronym INTINT (*Intelligent Column*

Internals for Reactive Distillation) umfangreiche Destillationsversuche für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol im Labormassstab in Kooperation mit der BASF AG durchgeführt.

Für die Prozesssimulationen wurde der in der Industrie weit verbreitete kommerzielle Simulator ASPEN PLUS<sup>†</sup> verwendet. Das Modell wird über externe Programme an den Simulator hinzugelinkt. Es können verschiedene, technisch wichtige thermische Trennprozesse wie die Destillation und Absorption/Desorption formaldehydhaltiger Mischungen simuliert werden.

Simulationen der Destillationsversuche mit dem überarbeiteten Gleichgewichtsmodell ohne reaktionskinetische Effekte zeigen, dass die Reaktionskinetik mit in die Modellierung einbezogen werden muss. Durch die Implementierung der in dieser Arbeit entwickelten Reaktionskinetiken in das Gesamtmodell kann das komplexe Verhalten des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol bei der Destillation zuverlässig beschrieben werden. Das hier entwickelte Modell wird bereits in der industriellen Praxis eingesetzt.

---

<sup>†</sup>Produkt der Firma Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, U.S.A

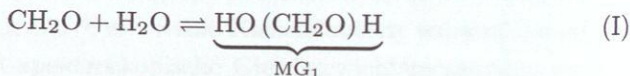
## 2 Grundlagen

### 2.1 Chemische Grundlagen

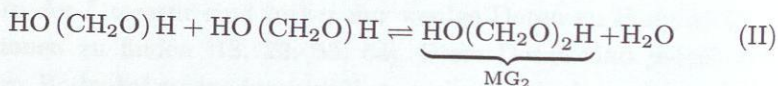
#### 2.1.1 Wässrige und methanolische Formaldehydlösungen

Reiner monomerer Formaldehyd ist bei Normalbedingungen ein farbloses, stechend riechendes Gas und ist wegen seiner hohen Reaktivität technisch bedeutungslos. In der Regel wird Formaldehyd in wässrigen Lösungen eingesetzt, in denen er überwiegend chemisch gebunden vorliegt. Aufgrund des Herstellungsprozesses, bei dem Methanol mit Luft oxidiert wird, liegen in diesen wässrigen Formaldehyd-Lösungen geringe Mengen Methanol vor. Die Anwesenheit von Methanol ist in vielen Fällen sogar erwünscht, da Methanol die Lösungen stabilisiert und somit Feststoffausfall vorbeugt. Die Löslichkeitsgrenze ist stark temperaturabhängig und wird durch die Zugabe von Alkoholen erheblich beeinflusst. In wässrigen und methanolischen Lösungen liegt Formaldehyd hauptsächlich in Form von langkettigen Polymeren vor [2, 71], die nur in diesen Lösungen existieren und nicht isoliert werden können.

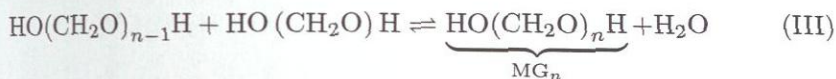
In wässriger Lösung hydratisiert Formaldehyd unter der Bildung von Methylenglykol ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{H}$ ):



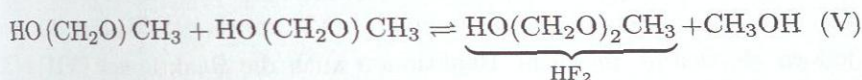
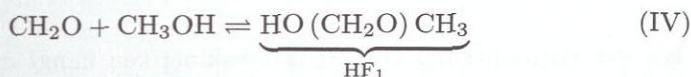
Unter Wasserabspaltung bilden sich aus Methylenglykol Polyoxymethylenglykole ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$   $n \geq 2$ ):



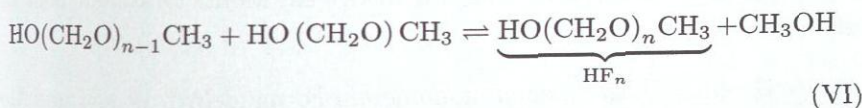
⋮



In methanolischen Lösungen laufen ähnliche Reaktionen ab, die zur Bildung der Halbacetale Hemiformal ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_3$ ) und Polyoxymethylenhemiformalen ( $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$   $n \geq 2$ ) führen:



⋮



Alternativ zu den Reaktionen (II), (III), (V) und (VI) kann auch ein Reaktionsschema betrachtet werden, bei dem der monomere Formaldehyd zu den höheren Oligomeren reagiert:



⋮





⋮



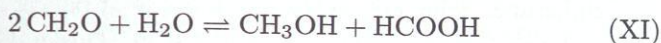
Bei der Formulierung von Reaktionskinetiken hängt die Quantifizierung davon ab, welcher der oben aufgeführten Mechanismen zugrunde gelegt wird. Bei der Betrachtung von Gleichgewichtsreaktionen werden in der Literatur sehr häufig die Reaktionen (I)÷(VI) verwendet. Walker [71] gibt jedoch als weitere mögliche Reaktionen auch die Reaktionen (VII)÷(X) an.

Die Reaktionen in wässrigen und methanolischen Formaldehyd-Systemen sind selbstkatalysierend. Die Reaktionsgeschwindigkeiten hängen neben der Temperatur auch vom pH-Wert der Lösung ab. Der pH Wert einer wässrigen Formaldehyd-Lösung mit niedrigem Methanol Gehalt liegt bei etwa 4-5.

In der Gasphase liegen neben monomerem Formaldehyd, Wasser und Methanol nur Methylenglykol und Hemiformal vor. Der Anteil der Poly(oxy-methylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale kann in der Gasphase aufgrund der niedrigen Dampfdrücke vernachlässigt werden. Die Reaktionen (II), (III), (V), (VI) oder (VII)÷(X) müssen daher nur in der flüssigen Phase berücksichtigt werden. Formaldehyd liegt in der flüssigen Phase fast ausschliesslich chemisch gebunden vor. Jedoch kann der Gehalt an monomeren Formaldehyd in der Gasphase beträchtlich sein.

Die oben genannten Reaktionen finden stets in wässrigen, methanolischen Formaldehyd-Lösungen statt. Darüberhinaus gibt es weitere Reaktionen, die nur unter bestimmten Bedingungen auftreten. Bezüglich weiterführender Literatur wird auf Ullmann [2] und Walker [71] verwiesen. Im Folgenden werden die wichtigsten dieser Reaktionen kurz dargestellt.

a) Bildung von Ameisensäure (Cannizzaro Reaktion)

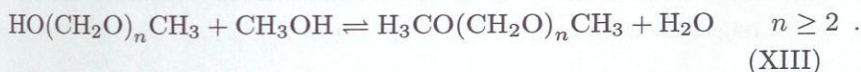


Die Bildung der Ameisensäure findet vor allem im alkalischen Bereich bei hohen Temperaturen statt.

b) Bildung von Vollacetalen



⋮



Die Bildung von Vollacetalen findet im sauren Bereich bei hohen Temperaturen statt. Die Vollacetale bilden, ähnlich wie die Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale, ebenfalls eine homologe Reihe. Die ersten drei Glieder dieser Reihe sind:

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

### 2.1.2 Trioxan

Trioxan (vgl. Abbildung 1), das zyklische Trimere des Formaldehyds, ist eines der wichtigsten Ausgangsprodukte für die Herstellung von Polyacetalen. Trioxan verhält sich in wässrigen und methanolischen

Formaldehyd-Lösungen chemisch inert, sofern keine starken Säuren zugesetzt werden. Trioxan ist unter Normalbedingungen eine farblose, kristalline Substanz. Seine Schmelztemperatur liegt bei ca. 335 K und seine Normalsiedetemperatur beträgt ca. 387,7 K [2]. Durch die Möglichkeit, Trioxan zu depolymerisieren, kann es praktisch für alle Formaldehydreaktionen eingesetzt werden.

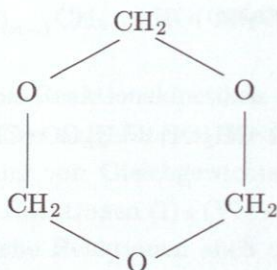


Abbildung 1: Strukturformel des Trioxans

## 2.2 Modellierung

### 2.2.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell basiert auf dem Modell von Maurer [50] und wurde in den vergangenen Jahren stetig weiter entwickelt [3, 4, 5, 32, 34, 36, 43, 45]. Neben den starken Realeffekten werden die Eigenschaften in wässrigen und methanolischen Formaldehyd-Lösungen entscheidend durch die chemischen Reaktionen beeinflusst. Bei diesem Modell werden die chemischen Reaktionen in der Gas- und Flüssigphase sowie physikalische Wechselwirkungen in der Flüssigphase berücksichtigt, so dass die Einbeziehung weiterer, nicht reagierender Stoffe möglich ist. Die thermodynamischen Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen wurden außerdem von zahlrei-

chen anderen Autoren <sup>†</sup> untersucht.

Abbildung 2 zeigt schematisch die wesentlichen Annahmen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells. In der flüssigen Phase treten die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Reaktionen (I)÷(VI) auf. In der Gasphase wird lediglich die Bildung von Methylenglykol und Hemiformal betrachtet, da die Dampfdrücke der Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale vernachlässigt werden. Durch die Berechnung von experimentellen Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten wurde in dieser Arbeit getestet, wieviele Reaktionen in der flüssigen Phase berücksichtigt werden müssen. Für den technisch interessanten Formaldehydkonzentrationsbereich stellte sich heraus, dass 10 reversible Polymerbildungsreaktionen im Wasserzweig (Reaktion (III),  $n = 10$ ) und im Methanolzweig (Reaktion (VI),  $n = 10$ ) notwendig und ausreichend sind. Die Beschränkung auf eine maximale, konstante Kettenlänge ist erforderlich, da bei der Implementierung des Modells in den Prozesssimulator ASPEN PLUS eine variable Kettenlänge, die von der pauschalen<sup>††</sup> Formaldehydkonzentration abhängt, nicht zu realisieren ist. Bei 10 reversiblen Reaktionen pro Reaktionszweig hat man ein System mit 23 Komponenten vorliegen.

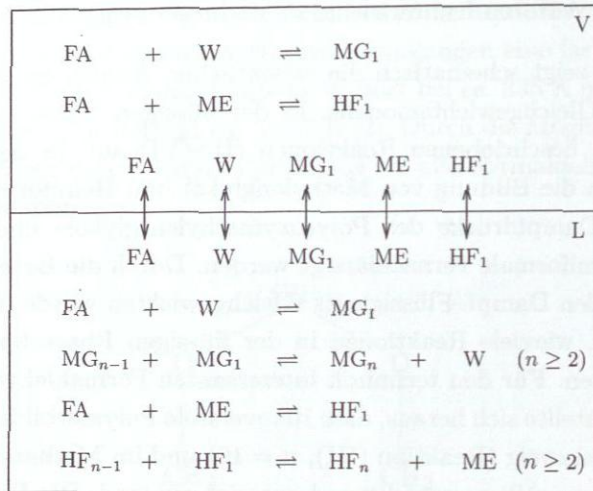
In der Praxis treten bei der Aufarbeitung formaldehydhaltiger Mischungen Drücke bis maximal 5 bar auf, so dass die Gasphase annähernd als ideal betrachtet und das Phasengleichgewicht durch das erweiterte Raoult'sche Gesetz beschrieben werden kann:

$$p_i^s x_i \gamma_i = p y_i \quad , i = \text{FA, W, MG}_1, \text{ME, HF}_1 \quad (1)$$

Zusätzlich müssen die Bedingungen für das chemische Gleichgewicht für beide Phasen erfüllt sein. Die Gleichgewichtskonstanten der Methylenglykol- und Hemiformalbildung in der Gasphase sind mit denen der Flüssigphase durch das erweiterte Raoult'sche Gesetz (Gleichung (1)) verknüpft:

<sup>†</sup>Quellen vgl. Referenz: [7, 8, 11, 12, 14, 15, 16, 25, 29, 33, 40, 39, 41, 52, 64, 66, 70]

<sup>††</sup>Unter „pauschaler“ Konzentration wird die Konzentration ohne Berücksichtigung der chemischen Reaktionen verstanden, wie sie sich aufgrund üblicher Analyseverfahren oder der Einwaage ergibt. Die Berechnung pauschaler Konzentrationen ist im Anhang A.1 aufgeführt.



**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im System Formaldehyd-Wasser-Methanol

$$\begin{aligned}
 K(T)_{MG_1}^V &= \frac{y_{MG_1}}{y_{FA} y_W} \cdot \frac{p_0}{p} \\
 &= \frac{x_{MG_1}}{x_{FA} x_W} \cdot \frac{\gamma_{MG_1}}{\gamma_{FA} \gamma_W} \cdot \frac{p_{MG_1}^s p_0}{p_{FA}^s p_W^s} \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K(T)_{HF_1}^V &= \frac{y_{HF_1}}{y_{FA} y_{ME}} \cdot \frac{p_0}{p} \\
 &= \frac{x_{HF_1}}{x_{FA} x_{ME}} \cdot \frac{\gamma_{HF_1}}{\gamma_{FA} \gamma_{ME}} \cdot \frac{p_{HF_1}^s p_0}{p_{FA}^s p_{ME}^s} \quad (3)
 \end{aligned}$$

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

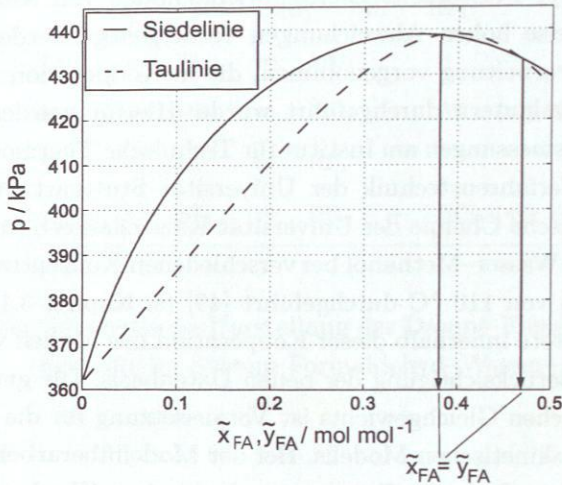
$$K(T)_{MG_n}^L = \frac{x_{MG_n} x_W}{x_{MG_{n-1}} x_{MG_1}} \cdot \frac{\gamma_{MG_n} \gamma_W}{\gamma_{MG_{n-1}} \gamma_{MG_1}} \quad n \geq 2 \quad (4)$$

$$K(T)_{HF_n}^L = \frac{x_{HF_n} x_{ME}}{x_{HF_{n-1}} x_{HF_1}} \cdot \frac{\gamma_{HF_n} \gamma_{ME}}{\gamma_{HF_{n-1}} \gamma_{HF_1}} \quad n \geq 2 \quad (5)$$

Für die Auswertung der Gleichgewichtsbedingungen werden Angaben zu den Reinstoffdampfdrücken, den Gleichgewichtskonstanten und den Aktivitätskoeffizienten benötigt. Die Aktivitätskoeffizienten werden nach der UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode berechnet [27]. Da die Konzentrationen der Komponenten im System Formaldehyd–Wasser–Methanol im chemischen Gleichgewicht mit dem bis zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden neuesten Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell von Albert et al. [5] nur mit teilweise hohen Abweichungen vorhergesagt werden, wurde eine Modellüberarbeitung vorgenommen, die in Kooperation mit der Universität Kaiserslautern durchgeführt wurde. Hierfür wurden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Gleichgewichtsmessungen am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart und am Institut für Organische Chemie der Universität Kaiserslautern für das System Formaldehyd–Wasser–Methanol bei verschiedenen Konzentrationen bis zu Temperaturen von 110 °C durchgeführt [49] (s. Kapitel 3.1.1). Kuhnert [43] überarbeitete innerhalb dieser Kooperation das Modell von Albert et al. [5] unter Berücksichtigung der neuen Datenbasis. Die gute Wiedergabe des chemischen Gleichgewichts ist Voraussetzung für die Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells. Bei der Modellüberarbeitung wurden außerdem alle verfügbaren Daten zum chemischen Gleichgewicht in den Systemen Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol sowie umfangreiches Datenmaterial zu Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichten aus der neueren Literatur miteinbezogen. Da Methylenglykol und Hemmiformal nicht in reiner Form existieren, mussten auch Reinstoffeigenschaften dieser Komponenten angepasst werden. Die Bestimmung der Parameter erfolgte durch simultanes Anpassen von UNIFAC-Wechselwirkungsparametern, Antoine Konstanten und Parametern für die chemischen Gleichgewichtskonstanten. Die Parameter dieser Anpassung sind dem Anhang A.4 zu entnehmen.

Neben der guten Wiedergabe der experimentellen Daten zum chemischen- und Dampf–Flüssigkeits Gleichgewicht ist ein weiterer Vorteil des Modells von Kuhnert [43], dass die Gleichungen (1)–(5) thermodynamisch konsistent formuliert sind. In allen bisherigen Arbeiten über Simulationen von Formaldehyd-Destillationen wurden nur Modelle verwendet, bei denen die

chemischen Gleichgewichte nicht in Aktivitäten, sondern in Molenbrüchen formuliert wurden. Dieses Vorgehen führt zu Problemen bei der Berechnung von Siede- und Taulinien, besonders in der Nähe von azeotropen Punkten [35]. Abbildung 3 zeigt als Beispiel ein  $p$ - $\tilde{x}$ - $\tilde{y}$  Diagramm im System Formaldehyd–Wasser bei 140 °C, das mit einem inkonsistenten thermodynamischen Modell berechnet wurde.



**Abbildung 3:** Thermodynamisch inkonsistente Modellierung des Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichts im System Formaldehyd–Wasser bei 140 °C

Die Siede- und Taulinie zeigen in der Nähe des azeotropen Punktes an Stelle eines Berührungspunktes zwei Schnittpunkte. Azeotrope Punkte können mit solch einem Modell daher nicht wiedergegeben werden.

### 2.2.2 Reaktionskinetik

Für die thermische Aufbereitung formaldehydhaltiger Mischungen spielt die Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle, da die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes üblicherweise länger dauert als typische Verweilzeiten in technischen Apparaten [31]. Hasse [34] formulierte einen

reaktionskinetischen Ansatz zweiter Ordnung für wässrige Formaldehyd-Systeme. Dieser Ansatz wurde von Hahnenstein et al. [31] mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen auf das System Formaldehyd-Wasser-Methanol erweitert. Die Validierung des Modells von Hahnenstein et al. [31] erfolgte jedoch nur für niedrige Temperaturen und lieferte für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol keine quantitativ befriedigende Ergebnisse. Das reaktionskinetische Modell von Hahnenstein et al. [31] kann außerdem nicht thermodynamisch konsistent mit dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell aus Kapitel 2.2.1 kombiniert werden, da dieses Modell in Molenbrüchen formuliert ist. Ein reaktionskinetischer Ansatz, der auf Molenbrüchen basiert, führt bei Berechnung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts mit Aktivitäten zu einem thermodynamisch inkonsistenten Modell. Bei der Berechnung der Siede- und Taulinie treten die in Kapitel 2.2.1 erwähnten Probleme auf. Daher musste ein reaktionskinetisches Modell entwickelt werden, das, wie das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell auch, auf Aktivitäten basiert.

Die Molzahländerung einer Komponente  $i$  in homogener Phase bei einem System gekoppelter, reversibler Reaktionen  $j$  ist mit der Reaktionsgeschwindigkeit gekoppelt über:

$$\frac{dn_i}{dt} = V \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot r_j^* \quad (6)$$

Summiert wird über  $2R$  Reaktionsgleichungen, da Hin- und Rückreaktion einer reversiblen Reaktion als jeweils eine Reaktion betrachtet wird.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_j$  gibt es verschiedene halb- oder vollempirische Ansätze. Der hier gewählte Ansatz ist in Aktivitäten formuliert, um die thermodynamische Konsistenz sicherzustellen:

$$r_j^* = k_j^* \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \quad (7)$$

$N_j$  steht hier für die Anzahl der Komponenten, die in der betrachteten Re-

aktion als Edukte auftreten. Einsetzen der Gleichung (7) in Gleichung (6) liefert:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= V \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot k_j^* \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \\ &= n_{\text{ges}} \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} \cdot \frac{k_j^*}{\rho} \cdot \prod_{i=1}^{N_j} (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|} \end{aligned} \quad (8)$$

Nimmt man an, dass die molare Dichte  $\rho$  konstant ist, so folgt mit

$$k_j = \frac{k_j^*}{\rho} \quad (9)$$

die Gleichung für die Molzahländerung in einem homogenen System mit gekoppelten Reaktionen:

$$\frac{dn_i}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \sum_{j=1}^{2R} \nu_{i,j} k_j \underbrace{\prod_i (x_i \gamma_i)^{|\nu_{i,j}|}}_{r_j} \quad (10)$$

Um bei einer gegebenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer reversiblen Reaktion die thermodynamische Konsistenz sicherzustellen, muss die andere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante aus der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$K(T)_j = \frac{k_j^+}{k_j^-} \quad \text{für } j = 1, \dots, R \quad (11)$$

Für die reaktionskinetischen Berechnungen wird Gleichung (10) auf formaldehydhaltige Mischungen angewendet. Dadurch erhält man einen Satz gekoppelter, gewöhnlicher, nichtlinearer Differentialgleichungen erster Ordnung. Ott et al. [55] zeigten, dass sich der reaktionskinetische Ansatz

nach Gleichung (10) erfolgreich auf die Reaktionen (I)÷(VI) der binären Randsysteme Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol anwenden lässt. Dieser reaktionskinetische Ansatz wird im Folgenden als *Kinetik I* bezeichnet.

Werden mit Hilfe von Übergangszuständen die möglichen Reaktionen im Detail betrachtet, so ist es energetisch günstiger, dass an Stelle der Reaktionen (II), (III), (V) und (VI) der hochreaktive monomere Formaldehyd durch Additionsreaktionen zu den Oligomeren reagiert. Die Reaktionen (II), (III), (V) und (VI) sind theoretisch nur über säurekatalysierte Übergangszustände möglich ( $S_N^2$ -Mechanismus). Diese Übergangszustände sind ionisch und liegen somit auf relativ hohem Energieniveau. Die Wahrscheinlichkeit, dass derartige Übergangszustände auftreten, ist sehr gering. Würde der Mechanismus der *Kinetik I* in formaldehydhaltigen Mischungen auftreten, so müsste neben der Bildung von Halbacetalen stets auch die Bildung von Vollacetalen im Experiment beobachtet werden. Die Bildung von Vollacetalen wird jedoch nur im stark sauren Bereich beobachtet. Daher wird in dieser Arbeit für die Simulation der Destillationen der Reaktionsmechanismus der kettenbildenden Reaktionen mit monomerem Formaldehyd verwendet (Reaktionen (I), (IV) und (VII)÷(X)) und in den nächsten Abschnitten dargestellt. Dieser Reaktionsmechanismus wird als *Kinetik II* bezeichnet. Der Gleichgewichtszustand ist derselbe wie der, der sich mit *Kinetik I* einstellt, da die Reaktionen des neu formulierten Mechanismus linear von den Reaktionen (I)÷(VI) abhängig sind.

#### a) System Formaldehyd–Wasser

Wendet man Gleichung (10) auf die Reaktionen (I), (VII) und (VIII) an, so ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen für die Molzahländerungen der im Wasserzweig auftretenden Komponenten:

$$\begin{aligned} \frac{dn_{FA}}{dt} = & n_{ges} \cdot \left[ -k_{MG_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_W \cdot \gamma_W + k_{MG_1}^- \cdot x_{MG_1} \cdot \gamma_{MG_1} \right. \\ & - \sum_{n=2}^{\infty} k_{MG_n}^+ \cdot x_{MG_{n-1}} \cdot \gamma_{MG_{n-1}} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \\ & \left. + \sum_{n=2}^{\infty} k_{MG_n}^- \cdot x_{MG_n} \cdot \gamma_{MG_n} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{dn_W}{dt} = n_{ges} \cdot \left[ -k_{MG_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_W \cdot \gamma_W + k_{MG_1}^- \cdot x_{MG_1} \cdot \gamma_{MG_1} \right] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{MG_1}}{dt} = & n_{ges} \cdot \left[ k_{MG_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_W \cdot \gamma_W - k_{MG_1}^- \cdot x_{MG_1} \cdot \gamma_{MG_1} \right. \\ & \left. - k_{MG_2}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_{MG_1} \cdot \gamma_{MG_1} + k_{MG_2}^- \cdot x_{MG_2} \cdot \gamma_{MG_2} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{MG_n}}{dt} = & n_{ges} \cdot \left[ k_{MG_n}^+ \cdot x_{MG_{n-1}} \cdot \gamma_{MG_{n-1}} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \right. \\ & - k_{MG_n}^- \cdot x_{MG_n} \cdot \gamma_{MG_n} \\ & - k_{MG_{n+1}}^+ \cdot x_{MG_n} \cdot \gamma_{MG_n} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \\ & \left. + k_{MG_{n+1}}^- \cdot x_{MG_{n+1}} \cdot \gamma_{MG_{n+1}} \right] \end{aligned} \quad (15)$$

## b) System Formaldehyd-Methanol

Die zeitliche Molzahländerungen der Komponenten im System Formaldehyd-Methanol berechnet man durch Anwendung der Gleichung (10) auf die Reaktionen (IV), (IX) und (X):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{FA}}{dt} = & n_{ges} \cdot \left[ -k_{HF_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_{ME} \cdot \gamma_{ME} + k_{HF_1}^- \cdot x_{HF_1} \cdot \gamma_{HF_1} \right. \\ & - \sum_{n=2}^{\infty} k_{HF_n}^+ \cdot x_{HF_{n-1}} \cdot \gamma_{HF_{n-1}} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \\ & \left. + \sum_{n=2}^{\infty} k_{HF_n}^- \cdot x_{HF_n} \cdot \gamma_{HF_n} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{dn_{ME}}{dt} = n_{ges} \cdot [-k_{HF_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_{ME} \cdot \gamma_{ME} + k_{HF_1}^- \cdot x_{HF_1} \cdot \gamma_{HF_1}] \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{HF_1}}{dt} = & n_{ges} \cdot [k_{HF_1}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_{ME} \cdot \gamma_{ME} - k_{HF_1}^- \cdot x_{HF_1} \cdot \gamma_{HF_1} \\ & - k_{HF_2}^+ \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \cdot x_{HF_1} \cdot \gamma_{HF_1} + k_{HF_2}^- \cdot x_{HF_2} \cdot \gamma_{HF_2}] \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{HF_n}}{dt} = & n_{ges} \cdot [k_{HF_n}^+ \cdot x_{HF_{n-1}} \cdot \gamma_{HF_{n-1}} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \\ & - k_{HF_n}^- \cdot x_{HF_n} \cdot \gamma_{HF_n} \\ & - k_{HF_{n+1}}^+ \cdot x_{HF_n} \cdot \gamma_{HF_n} \cdot x_{FA} \cdot \gamma_{FA} \\ & + k_{HF_{n+1}}^- \cdot x_{HF_{n+1}} \cdot \gamma_{HF_{n+1}}] \end{aligned} \quad (19)$$

### c) System Formaldehyd–Wasser–Methanol

Die Reaktionen im System Formaldehyd–Wasser–Methanol setzen sich additiv zusammen aus den Reaktionen der binären Randsysteme Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol. Die Reaktionen (I), (IV) und (VII)÷(X) gelten daher auch für das System Formaldehyd–Wasser–Methanol. Bis auf die zeitliche Molzahländerung des Formaldehyds sind die Gleichungen (13)÷(15) und die Gleichungen (17)÷(19) gültig. Die entsprechend formulierte Differentialgleichung des Formaldehyds setzt sich additiv aus den rechten Seiten der Gleichung (12) und Gleichung (16) zusammen.

### 2.2.3 Enthalpie

Die Berechnung der Enthalpien der einzelnen Komponenten in formaldehydhaltigen Mischungen erfolgt nach Albert [3], der das Modell von Hasse [34] erweitert hat. Kuhnert hat bei der Neuanpassung des Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells keine Änderung des Enthalpiemodells

vorgenommen. Wendet man das Modell nach Kuhnert [43] auf das Enthalpiemodell von Albert [3] an, so ergeben sich nur geringfügige Abweichungen, die vernachlässigt werden können †. Eine wesentliche Annahme des Enthalpiemodells ist die Vernachlässigung der Exzessenthalpie in der flüssigen Phase. Weiterhin werden die Enthalpien der reinen, gasförmigen Komponenten Formaldehyd, Wasser und Methanol bei  $T^\ominus = 273,15\text{ K}$  zu null gesetzt. Es gilt daher:

$$h^{L,E} = 0 \quad (20)$$

$$h_i^V(T^\ominus) = 0 \quad i = \text{FA, W, ME} \quad (21)$$

Die Berechnung der Reinstoffenthalpien von Formaldehyd, Wasser und Methanol in der Gasphase erfolgt durch Integration vom Bezugszustand:

$$h_i^V(T) = \int_{T^\ominus}^T c_{p,i}^V(T) dT \quad i = \text{FA, W, ME} \quad (22)$$

Die Reinstoffenthalpien dieser Komponenten in der flüssigen Phase folgen aus der Enthalpie der Gasphase und den Verdampfungsenthalpien:

$$h_i^L(T) = h_i^V(T) - \Delta_V h_i(T) \quad i = \text{FA, W, ME} \quad (23)$$

Mit den Reinstoffenthalpien von Formaldehyd, Wasser und Methanol lassen sich mit Hilfe der Reaktionsenthalpien und der Verdampfungsenthalpien die Enthalpien von Methylenglykol und Hemiformal berechnen:

$$h_{\text{MG}_1}^V(T) = h_{\text{FA}}^V(T) + h_{\text{W}}^V(T) + \Delta_{\text{R}} h_{\text{MG}_1}^V \quad (24)$$

$$h_{\text{HF}_1}^V(T) = h_{\text{FA}}^V(T) + h_{\text{ME}}^V(T) + \Delta_{\text{R}} h_{\text{HF}_1}^V \quad (25)$$

† persönliche Mitteilung von C. Kuhnert

$$h_i^L(T) = h_i^V(T) - \Delta_V h_i(T) \quad i = \text{MG}_1, \text{HF}_1 \quad (26)$$

Höhere Methylenglykole und Poly(oxymethylen)hemiformale treten nur in der Flüssigphase auf. Deren Enthalpien können daher mit den bekannten Reaktionsenthalpien in der Flüssigphase berechnet werden.

$$h_{\text{MG}_n}^L(T) = h_{\text{MG}_{n-1}}^L(T) - h_{\text{W}}^L(T) + h_{\text{MG}_1}^L(T) + \Delta_{\text{R}} h_{\text{MG}_n}^L \quad n \geq 2 \quad (27)$$

$$h_{\text{HF}_n}^L(T) = h_{\text{HF}_{n-1}}^L(T) - h_{\text{ME}}^L(T) + h_{\text{HF}_1}^L(T) + \Delta_{\text{R}} h_{\text{HF}_n}^L \quad n \geq 2 \quad (28)$$

Die kalorischen Größen können der Arbeit von Albert [3] entnommen werden.

Die Berechnung der Enthalpien der Gas- und Flüssigphase erfolgt dann aus:

$$h^V(T, \underline{y}) = \sum_i y_i \cdot h_i^V(T) \quad i = \text{alle Komp. in der Gasphase} \quad (29)$$

$$h^L(T, \underline{x}) = \sum_i x_i \cdot h_i^L(T) \quad i = \text{alle Komp. in der Flüssigphase} \quad (30)$$

#### 2.2.4 Dichte

Für die Modellierung und Simulation thermischer Trennverfahren werden in der Regel auch hydrodynamische Eigenschaften des Gemisches benötigt. Hierfür muss auch die Dichte der Mischung bekannt sein. Hat man ferner chemische Reaktionen bei der Auslegung thermischer Trennapparate zu berücksichtigen, so muss das Volumen der Phase, in der

die Reaktionen stattfinden, bekannt sein. Die Umrechnungen zwischen dem Massenstrom, dem Volumenstrom, dem Volumen der betrachteten Phase, der Verweilzeit und der Gesamtmolzahl geschieht über die Dichte der Mischung. Bei der Simulation von Destillationsprozessen formaldehydhaltiger Mischungen, bei denen reaktionskinetische Effekte berücksichtigt werden, muss somit die Dichte der flüssigen Phase bekannt sein. Walker [71] gibt für wässrige Formaldehyd-Lösungen eine empirische Gleichung zur Berechnung der Dichte bei 18 °C an. Diese Gleichung ist zwar für unterschiedliche Formaldehydkonzentrationen gültig, eine Extrapolation auf andere Temperaturen ist jedoch nicht möglich. Eine weitere empirische Korrelationsfunktion für die Dichteberechnung wässriger Formaldehyd-Lösungen ist in [42] zu finden. Dort ist jedoch nicht angegeben, welche Genauigkeit diese Funktion besitzt und in welchem Temperatur- und Konzentrationsbereich sie gültig ist. Winkelmann und Beenackers [73] stellten auf der Basis experimenteller Daten aus der Literatur [44, 65, 71] eine neue empirische Korrelationsfunktion auf. Auch diese Funktion ist lediglich für das System Formaldehyd-Wasser gültig. Eine empirische Korrelationsfunktion für die Dichteberechnung des Systems Formaldehyd-Methanol bei 18 °C ist nur in Walker [71] zu finden. Auch diese Funktion ist für die Extrapolation ungeeignet. Andere Literaturangaben für die Berechnung der Dichte formaldehydhaltiger Mischungen sind nicht bekannt. Keine der in der Literatur angegebenen Gleichungen ist jedoch auf das System Formaldehyd-Wasser-Methanol anwendbar. außerdem sind rein empirische Korrelationsfunktionen für die Extrapolation auf Temperaturen und Konzentrationen, die nicht für die Anpassung verwendet wurden, meist ungeeignet. Die Dichteberechnung bei Destillationsprozessen formaldehydhaltiger Mischungen muss jedoch über einen großen Temperatur- und Konzentrationsbereich für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol erfolgen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Methode nach Rackett [59] für die Berechnung der Dichte verwendet. Die Methode nach Rackett kann auf sehr unterschiedliche Stoffsysteme angewendet werden und wird von vielen Autoren empfohlen [60]. Es müssen keine Parameter an Messdaten angepasst werden. Die Vorhersage beruht auf Reinstoffeigenschaften und Mischungsregeln. Verschiedene Autoren geben hierzu unterschiedliche

Mischungsregeln an [60]. In der vorliegenden Arbeit wird die Mischungsregel nach Spencer und Danner [67] verwendet.

Die Methode nach Rackett lässt sich jedoch nicht direkt auf formaldehydhaltige Mischungen anwenden, da das Berechnungsverfahren die kritischen Größen benötigt. Die kritischen Größen sind Reinstoffeigenschaften, die für Methylenglykol, Hemiformal und für die Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale unbekannt sind. Diese Komponenten existieren nur in formaldehydhaltigen Mischungen und können nicht isoliert werden. Im Folgenden wird die Vorgehensweise der Dichteberechnung kurz skizziert und an experimentellen Daten die Validierung aufgezeigt.

Das molare Volumen einer flüssigen Mischung berechnet sich nach Racketts Methode aus [59]:

$$v_m^L = \frac{R T_{c m} Z_{R m}^{[1+(1-T/T_{c m})^{2/7}]}}{p_{c m}} \quad (31)$$

worin  $Z_{R m}$  der Rackett Parameter der Mischung ist. Der Rackett Parameter der Mischung errechnet sich aus den Rackett Parametern der reinen Komponenten wie folgt:

$$Z_{R m} = \sum_i x_i Z_{R i} \quad (32)$$

Um hochgenaue Berechnungsverfahren zu erhalten, kann man die Rackett Parameter der reinen Stoffe an Messdaten anpassen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Rackett Parameter der reinen Komponenten mit den kritischen Realgasfaktoren gleichzusetzen [1, 59]. Diese Annahme wurde ausser für Wasser und Methanol auch in der vorliegenden Arbeit getroffen. Die Rackett Parameter für Wasser und Methanol wurden der ASPEN PLUS Datenbank entnommen. Die Firma ASPEN Technology hat diese Parameter an Reinstoffdichten angepasst und in einer Datenbank abgelegt.

Die Racket Parameter für Wasser und Methanol sind durch die folgenden Werte bestimmt:

$$Z_{RW} = 0,2432 \quad (33)$$

$$Z_{RME} = 0,2353 \quad (34)$$

Für alle übrigen Komponenten gilt:

$$Z_{Ri} = Z_{ci} = \frac{RT_{ci}}{p_{ci} v_{ci}} \quad (35)$$

Die kritischen Größen der Mischung berechnen sich aus folgenden Gleichungen:

$$T_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j v_{ci} v_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} \frac{(1 - k_{ij})}{v_{cm}^2} \quad (36)$$

$$k_{ij} = 1 - \frac{8 (v_{ci} \cdot v_{cj})^{1/2}}{(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3} \quad (37)$$

$$\frac{T_{cm}}{p_{cm}} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{p_{ci}} \quad (38)$$

$$v_{cm} = \sum_i x_i v_{ci} \quad (39)$$

Wie aus den Gleichungen (35)÷(39) erkennbar ist, werden für die Berechnung des molaren Volumens die kritischen Größen der Reinstoffe benötigt. Da diese Größen für die Oligomere in formaldehydhaltigen Mischungen experimentell nicht messbar sind, musste eine Gruppenbeitragsmethode angewendet werden. Es wurde die Methode nach Joback und Reid angewendet [38, 60]. Da für die Berechnung der kritischen Temperatur die

Normalsiedetemperatur benötigt wird, musste auch diese Größe nach einer anderen Gruppenbeitragsmethode berechnet werden. Diese Gruppenbeitragsmethode wurde ebenfalls von Joback entwickelt und ist in [60] beschrieben. Die Reinstoffgrößen, die nach den Gruppenbeitragsmethoden berechnet wurden, sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Reinstoffgrößen von Formaldehyd, Wasser und Methanol in Tabelle 1 wurden der Literatur [60] entnommen.

Mit der berechneten kritischen Temperatur, dem kritischen Druck, dem kritischen Volumen und dem kritischen Realgasfaktor kann das molare Volumen und somit die Dichte formaldehydhaltiger Mischungen berechnet werden. Die Abbildungen 4 und 5 zeigen einen Vergleich der Dichteberechnung zwischen der Rackett-Methode und der nach Winkelmann und Beenackers [73] angegebenen Korrelationsfunktion bei unterschiedlichen Temperaturen. Der relative Fehler nach der Rackett-Methode ist im Vergleich zu den experimentellen Daten unter 1,7 %. Dieses Ergebnis ist vor dem Hintergrund einer rein prädiktiven Berechnung als sehr gut zu bewerten. Abbildung 6 zeigt die Dichteberechnung mit der Rackett-Methode für das System Formaldehyd–Wasser–Methanol. Die relativen Abweichungen liegen hier über einen großen Konzentrationsbereich unter 0,8 %. Im Gegensatz zu angepassten empirischen Korrelationsfunktionen zur Dichteberechnung formaldehydhaltiger Mischungen, die auch nur für die Systeme Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol im angegebenen Temperatur- und Konzentrationsbereich gültig sind, ist diese Berechnungsmethode vollständig prädiktiv.

**Tabelle 1** : Ergebnis der Abschätzung von Reinstoffeigenschaften der Methylenglykole und Hemiformale nach der Methode von Joback und Reid [38], Reinstoffeigenschaften von FA, W und ME nach [60]

Komp.	Molmasse / (g mol <sup>-1</sup> )	T <sub>b</sub> / K	T <sub>c</sub> / K	p <sub>c</sub> / kPa	v <sub>c</sub> / (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	Z <sub>c</sub>
FA	30,026	254,05	408,00	6590	0,1150	0,2234
W	18,015	373,15	647,13	22055	0,0559	0,2293
ME	32,042	337,85	512,60	8097	0,1180	0,2242
MG <sub>1</sub>	48,041	406,64	566,9	7,83	0,1295	0,2152
MG <sub>2</sub>	78,067	451,94	611,9	6,47	0,2035	0,2589
MG <sub>3</sub>	108,093	497,24	656,6	5,44	0,2775	0,2764
MG <sub>4</sub>	138,119	542,54	701,5	4,63	0,3515	0,2793
MG <sub>5</sub>	168,145	587,84	746,9	4,00	0,4255	0,2738
MG <sub>6</sub>	198,171	633,14	793,3	3,48	0,4995	0,2636
MG <sub>7</sub>	228,197	678,44	841,2	3,06	0,5735	0,2509
MG <sub>8</sub>	258,223	723,74	890,7	2,71	0,6475	0,2369
MG <sub>9</sub>	288,249	769,04	942,6	2,42	0,7215	0,2225
MG <sub>10</sub>	318,275	814,34	997,0	2,17	0,7955	0,2082
HF <sub>1</sub>	62,068	359,76	522,8	5,61	0,1845	0,2382
HF <sub>2</sub>	92,094	405,06	568,5	4,77	0,2585	0,2608
HF <sub>3</sub>	122,120	450,36	613,3	4,10	0,3325	0,2676
HF <sub>4</sub>	152,146	495,66	657,8	3,57	0,4065	0,2652
HF <sub>5</sub>	182,172	540,96	702,3	3,13	0,4805	0,2577
HF <sub>6</sub>	212,198	586,26	747,4	2,77	0,5545	0,2472
HF <sub>7</sub>	242,224	631,56	793,5	2,50	0,6285	0,2351
HF <sub>8</sub>	272,250	676,86	840,8	2,21	0,7025	0,2223
HF <sub>9</sub>	302,276	722,16	889,9	1,99	0,7765	0,2093
HF <sub>10</sub>	332,302	767,46	941,2	1,81	0,8505	0,1965

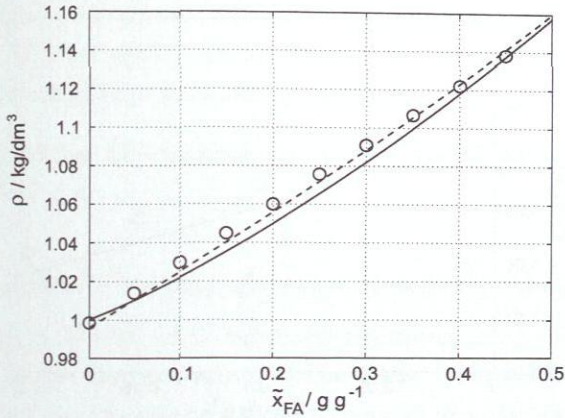


Abbildung 4: System Formaldehyd–Wasser: Dichten bei  $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\circ$ : experimentelle Daten nach Walker [71];  $-\cdot-$ : Winkelman und Beenackers [73] (Korrelation);  $-$ : diese Arbeit (Vorhersage)

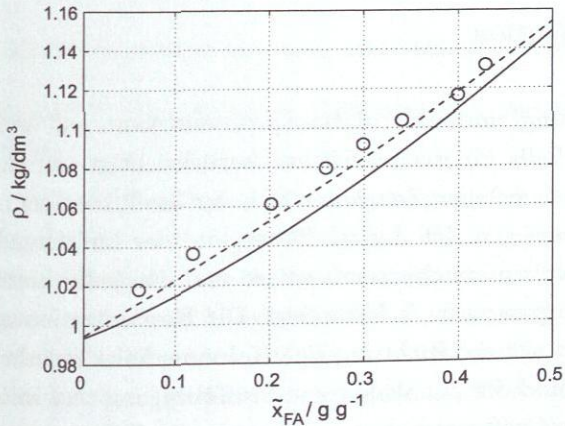
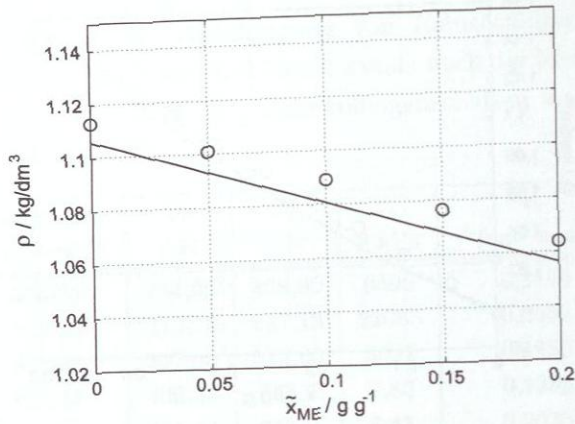


Abbildung 5: System Formaldehyd–Wasser: Dichten bei  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\circ$ : experimentelle Daten nach Skelding und Ashbolt [65];  $-\cdot-$ : Winkelman und Beenackers [73] (Korrelation);  $-$ : diese Arbeit (Vorhersage)



**Abbildung 6:** System Formaldehyd–Wasser–Methanol: Dichten bei  $t = 18 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,37 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\circ$ : experimentelle Daten nach Walker [71]; —: diese Arbeit (Vorhersage)

### 2.2.5 Destillation

Die Modellierung eines Destillationsprozesses kann auf verschiedene Arten erfolgen. Falls kinetische Effekte berücksichtigt werden müssen, ist entscheidend, in welchen Zeitskalen sich der Stoffübergang und die Reaktionskinetik bewegen. Ist der Stoffübergang der limitierende Zeitfaktor, so wird die Kolonnenhöhe segmentiert und für jedes einzelne Segment einen Stoffübergangsansatz formuliert. Die Konzentrationen der Komponenten ändern sich in Richtung der Kolonnenhöhe innerhalb eines Segments nicht. Sind die Zeitskalen von Stoffübergang und Reaktionskinetik in der gleichen Größenordnung, so muss der Stoffübergang mit überlagerten reaktionskinetischen Effekten berücksichtigt werden. Da die Zeitskalen des Stoffübergangs bei wässrigen und methanolischen formaldehydhaltigen Systemen klein gegenüber den Zeitskalen der Reaktionskinetik sind (s. Kapitel 4.2), wird hier nicht weiter auf Stoffübergangsmodelle eingegangen.

Ein in der Praxis bewährtes Modellierungsverfahren ist das Modell der Trennstufen. Hierbei wird die Kolonne als ein Apparat mit mehreren hintereinander geschalteten Trennstufen betrachtet.

Bei dem Modell der Trennstufen können unterschiedliche Annahmen getroffen werden:

- Stufenmodell I: Physikalisches und chemisches Gleichgewicht

Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass sich innerhalb einer Stufe das physikalische Gleichgewicht an der Phasengrenze und zusätzlich das chemische Gleichgewicht in den Bulkphasen einstellt. Es gelten daher die folgenden Beziehungen:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (40)$$

$$\sum_i^K \nu_i \cdot \mu_{i,j} = 0 \quad j = 1, \dots, R \quad (41)$$

Dieses Modell entspricht also dem einer theoretischen Trennstufe.

- Stufenmodell II: Physikalisches Gleichgewicht und reaktionskinetische Effekte

Müssen reaktionskinetische Effekte mit in die Modellierung einbezogen werden, so werden im einfachsten Fall die Bulkphase auf der betrachteten Stufe als vollständig durchmischt angenommen und der Reaktionsumsatz in Abhängigkeit von der Verweilzeit auf der Stufe ermittelt. Für die aus der Stufe ablaufenden Ströme wird weiter physikalisches Gleichgewicht angenommen. Für dieses Modell gilt:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (42)$$

$$\sum_i^K \nu_i \cdot \mu_{i,j} \neq 0 \quad j = 1, \dots, R \quad (43)$$

Dieses Modell geht bei hohen Verweilzeiten der Komponenten in das Modell der theoretischen Trennstufe (Stufenmodell I) über.

In dieser Arbeit wurden für die Simulationen der Destillationsversuche beide Modelle verwendet.

## 2.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance*) ist ein wichtiges analytisches Verfahren, das nicht nur für qualitative, sondern auch für quantitative Analysen verwendet werden kann. Die interessantesten ingenieurwissenschaftlichen Anwendungen sind NMR-Bildgebungsverfahren (NMR imaging) [6, 13, 28], MAS (*magic angle spinning*)-NMR-Spektroskopie [22, 37] und die hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie [47, 48, 51, 72].

In vielen technischen Prozessen müssen komplexe Mehrkomponentenmischungen aufbereitet werden. Die NMR-Spektroskopie eignet sich besonders gut für die Analyse solcher Mischungen. Der Vorteil der NMR-Spektroskopie ist vor allem die Anwendbarkeit auf Mischungen mit chemisch ähnlichen Komponenten (hier können andere analytische Methoden wie z. B. UV- oder IR-Spektroskopie häufig nur schwer angewendet werden) ohne notwendige Kalibrierung. Weiterhin lassen sich die Komponenten vieler chemisch reagierender Mischungen nicht trennen, oder sie reagieren sensitiv auf Temperatur- und Konzentrationsänderungen, so dass sich chromatographische Methoden, wie z. B. die Gaschromatographie, nicht anwenden lassen. Die Online-NMR-Spektroskopie hat außerdem den Vorteil, dass unter Druck gearbeitet und dadurch das Sieden der zu untersuchenden Flüssigkeit verhindert werden kann. Da es sich bei formaldehydhaltigen Mischungen um komplexe Mehrkomponentengemische handelt, die sich nicht voneinander trennen lassen und bei denen die Komponenten chemisch sehr ähnlich sind, können die wahren Konzentrationen dieser Gemische nur mit der quantitativen NMR-Spektroskopie analysiert werden. Im Folgenden wird auf die physikalischen Grundlagen und die Aus-

wertung von NMR-Spektren eingegangen. Für detailliertere Ausführungen über NMR-Spektroskopie sei auf weiterführende Literatur verwiesen [30, 47].

### 2.3.1 Physikalische Grundlagen

Die NMR-Spektroskopie beruht auf dem Kernmagnetismus von Atomkernen. Nur bestimmte Kerne sind NMR-aktiv, die wichtigsten sind  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{17}\text{O}$ . Voraussetzung für den Kernmagnetismus ist ein Drehimpuls der Atomkerne mit einer Spinquantenzahl  $I \neq 0$  (Kernspin). Durch den Drehimpuls des Atomkerns wird ein magnetisches Spinnmoment erzeugt, das ohne äusseres magnetisches Feld aufgrund der thermischen Bewegung in alle Raumrichtungen zeigen kann. Legt man ein äusseres Magnetfeld  $B_0$  an, so können sich die magnetischen Momente in Richtung des Feldes  $B_0$  oder in Gegenrichtung ausrichten. Die Ausrichtung in Richtung des äusseren Feldes besitzt eine geringere Energie als die Ausrichtung in Gegenrichtung. Das äussere Magnetfeld  $B_0$  wird in der Regel durch sehr starke Kryomagnete mit supraleitenden Eigenschaften erzeugt.

Sei  $E_0$  die Energie eines Kerns mit Spin  $1/2$  (z. B.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kern) ohne äusseres Magnetfeld, so folgt für die Energiezustände dieses Kerns im Magnetfeld  $B_0$ :

$$E_{\uparrow\uparrow} = E_0 - \mu \cdot B_0 \quad (\text{parallel}) \quad (44)$$

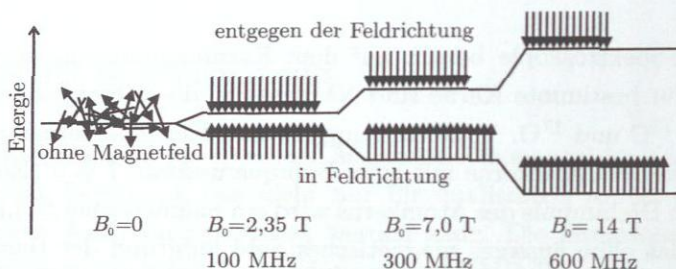
$$E_{\uparrow\downarrow} = E_0 + \mu \cdot B_0 \quad (\text{antiparallel}) \quad (45)$$

Daraus folgt eine Energiedifferenz der beiden Zustände von

$$\Delta E_{\text{magn}} = E_{\uparrow\downarrow} - E_{\uparrow\uparrow} = 2 \cdot \mu \cdot B_0 \quad (46)$$

Da es günstiger ist, den energetischen Grundzustand anzunehmen, besetzen immer mehr Kerne den energetischen Grundzustand als den angeregten Zustand. Die Verteilung der Kerne auf die Energieniveaus wird durch

die Boltzmann-Verteilung beschrieben. Abbildung 7 zeigt schematisch die Verteilung der Kerne auf den Grundzustand und angeregten Zustand in Abhängigkeit der äusseren Feldstärke. Regt man die Kerne durch elektromagnetische Strahlung an, so können zusätzlich höhere Energieniveaus besetzt werden.



**Abbildung 7:** Population der Energieniveaus der Atomkerne bei Einwirkung eines äusseren Magnetfeldes

Um einen Kern anzuregen (Energiezufuhr) wird er einer elektromagnetischen Welle der Energie

$$\Delta E_{\text{strahl}} = h \cdot \nu \quad (47)$$

ausgesetzt. Für die Anregung des Kerns muß die Resonanzbedingung

$$\Delta E_{\text{strahl}} = \Delta E_{\text{magn}} \quad (48)$$

erfüllt sein. Aus Gl. (46), (47) und (48) folgt die Resonanzfrequenz des Kerns:

$$\nu = 2 \cdot \frac{\mu \cdot B_0}{h} \quad (49)$$

Die Resonanzfrequenz eines Protons beträgt bei einem Magnetfeld von  $B_0 = 9,4\text{ T}$   $400\text{ MHz}$ .

Die Probe ist umgeben von einer Sende- und Empfängerspule. Die Sendespule sendet zur Anregung der Kernspins elektromagnetische Strahlung aus, deren magnetischer Feldvektor mit den Kernspins in Wechselwirkung tritt. Hierdurch werden die Kerne energetisch angeregt (verstärkte Besetzung angeregter Kernspinquantenzustände) und die Richtung ihrer magnetische Momente verändert. Es ändert sich auch die Richtung des magnetischen Gesamtmomentes. Die Richtungsänderung der Gesamtmagnetisierung induziert in der Empfängerspule einen Wechselstrom mit der Resonanzfrequenz. Danach richtet sich die Gesamtmagnetisierung wieder nach der Boltzmann-Verteilung aus (s. Abbildung 7).

Das durch die elektromagnetische Strahlung induzierte magnetische Feld kann so gesteuert werden, dass der Vektor der Gesamtmagnetisierung einen bestimmten Winkel  $\alpha$  (Pulswinkel) zu dem Richtungsvektor des äusseren Feldes  $B_0$  einnimmt. Der Pulswinkel wird so gewählt, dass er direkt nach der Anregung  $\alpha = 90^\circ$  beträgt. Die Gesamtmagnetisierung besitzt dann nur einen transversalen Anteil (senkrecht zum Richtungsvektor des äusseren Feldes  $B_0$ ). Nach Beendigung der Energieeinstrahlung strebt das System wieder die Boltzmann-Verteilung an. Der transversale Anteil der Gesamtmagnetisierung nimmt ab und der longitudinale Anteil (parallel zum Richtungsvektor des äusseren Feldes  $B_0$ ) nähert sich seinem Grundzustand. Die Zeit der longitudinalen Relaxation bezeichnet man als  $T_1$ -Zeit und die bis zur Relaxation des transversalen Anteils als  $T_2$ -Zeit. Für quantitative Messungen ist die  $T_1$ -Zeit von großer Bedeutung. Man wartet in der Regel  $5 \cdot T_1$  bis die nächste Pulsanregung erfolgen kann, was einer Erholung der Magnetisierung von 99,3 % entspricht.

Zur Aufnahme des gesamten Spektrums wird heute die Puls-Fouriertransformationstechnik eingesetzt. Hierbei wird ein sehr kurzer, energiereicher Anregungspuls ausgesendet, der alle Frequenzbänder mit genügender Leistung anregt. Die Empfängerspule detektiert dabei die Überlagerung der Magnetisierung aller angeregten Kerne. Das so erhaltene Signal wird FID (*free induction decay*) genannt. Mit Hilfe der Fourier-Transformation werden die Frequenzanteile der interferierenden Signale aus der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne transformiert.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit von NMR-Spektren verschieden starker Spektrometer wird die Verschiebung der Resonanzfrequenzen gegenüber der Arbeitsfrequenz als *chemische Verschiebung*  $\delta$  angegeben. Unter Arbeitsfrequenz versteht man die Resonanzfrequenz einer Referenzsubstanz. In den meisten Fällen wird hierfür Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die chemische Verschiebung ist definiert als:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \text{ ppm} \quad (50)$$

Bei der Online-NMR-Spektroskopie [49] wird ein Apparat direkt mit dem NMR-Spektrometer verbunden und die zu untersuchende Probe im Durchfluss gemessen. Die Online-NMR-Spektroskopie ist besonders geeignet für reaktionskinetische Messungen, bei denen ein Reaktor mit dem NMR-Spektrometer gekoppelt ist. Für diese Messungen ist die geringe Zeitverzögerung vom Reaktor zum NMR-Spektrometer und die geringe Empfindlichkeit der magnetischen Eigenschaften der Probe auf das homogene Magnetfeld (die magnetische Suszeptibilität der Probe kann sich durch Reaktion verändern) wichtig. Während bei der üblichen NMR-Messung ca. 5–10 Minuten Zeitverzögerung entstehen durch Probenaufbereitung, Shim (Homogenisierung des Magnetfeldes) und Lock (Frequenzstabilisierung), kann bei der Online-NMR-Spektroskopie eine Zeitverzögerung von ca. 1 Minute erreicht werden. Ein weiterer Vorteil ist die rückwirkungsfreie Messung, bei der der eigentliche Prozess nicht gestört wird. Bei der Online-NMR-Spektroskopie wird jedoch eine spezielle Durchflusszelle benötigt, bei der die einzustellende Verweilzeit von der  $T_1$ -Zeit der Kerne in der zu untersuchenden Substanz abhängt. Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Zelle.

Im Vormagnetisierungsvolumen  $V_{\text{vormagn.}}$  werden die Kerne gemäss der Boltzmannverteilung magnetisiert. Im darauffolgenden aktiven Volumen  $V_{\text{aktiv}}$  werden die Kerne angeregt und die Änderung der Gesamtmagnetisierung detektiert. Die Spule dient hierbei als Sende- und Empfängerspule. Voraussetzung für quantitative Messungen ist, dass die Boltzmannverteilung bei der Magnetisierung erreicht wird. Für diese Einstellung ist, wie

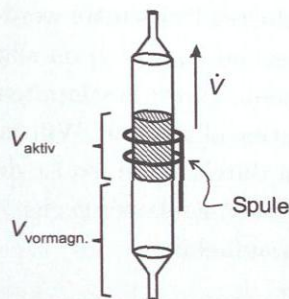


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der Durchflusszelle bei der Online-NMR-Spektroskopie

bei der Relaxation nach der Anregung, die  $T_1$ -Zeit der Kerne verantwortlich.

Hat man ein Gemisch vorliegen, bei dem die zu untersuchenden Komponenten C- oder H-Atome enthalten, so kann die  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie angewendet werden. Verwendet man Wasser als Lösungsmittel, so hat die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie den Vorteil, dass kein H-Atom der zu untersuchenden Moleküle mit dem Wasser in Wechselwirkung tritt und dadurch sehr breite Signale hervorruft, die die anderen Signale überlagern <sup>†</sup>. Des Weiteren befinden sich die  $^{13}\text{C}$ -Signale eines einzigen Moleküls innerhalb eines großen Bereichs der chemischen Verschiebung. Dies führt dazu, dass die Auswertung der Spektren erleichtert wird. Nachteilig ist jedoch, dass  $^{13}\text{C}$ -Messungen größere  $T_1$ -Zeiten haben und, wegen der niedrigen relativen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ -Kernen, viele Spektren aufgenommen werden müssen, um ein gutes Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten. Daher kann man  $^{13}\text{C}$ -Spektren nur in großen Zeitabständen aufnehmen. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wird deshalb in erster Linie auf quantitative Gleichgewichtsmessungen und Strukturaufklärungen angewendet. Messzeiten können jedoch bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durch verschiedene Pulsanregungen (Ernst-Bedingungen) verkürzt werden [10, 24]. Der Pulswinkel  $\alpha$  (Ernst-Winkel) wird dabei so gewählt, dass er kleiner als  $90^\circ$  ist.

<sup>†</sup>Hierbei kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken, s. Kapitel 2.3.2.

Durch die Anwendung kleinerer Pulswinkel werden so die Relaxationszeiten verkürzt. Diese Messtechnik lässt sich im allgemeinen nicht auf quantitative Messungen anwenden. Unter bestimmten Bedingungen ist jedoch der quantitative Fehler vernachlässigbar. Will man relativ schnelle reaktionskinetische Messungen durchführen, so ist die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie häufig besser geeignet. Die Kerne relaxieren eher, und man kann innerhalb kurzer Zeit viele Spektren aufnehmen.

Üblicherweise verwendet man bei der NMR-Spektroskopie für den Lock und den Shim deuterierte Lösungsmittel. Bei der quantitativen Messung von Reaktionskinetiken ist dies jedoch nicht immer möglich, weil das Deuterium den Verlauf der Kinetik beeinflussen kann. Moderne NMR-Magnete besitzen jedoch eine sehr gute  $B_0$ -Stabilität, so dass der Lock nicht unbedingt erforderlich ist. Die Magnetfeldhomogenisierung kann mit einem automatischen Shim-Prozess ( $^1\text{H}$  field mapping) durchgeführt werden [47].

Bei der NMR-Spektroskopie treten im Spektrum häufig Multipletts auf, die darauf zurückzuführen sind, dass chemisch nicht äquivalente Kerne miteinander koppeln. Dies können  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  oder  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  Kopplungen sein. Bei der quantitativen NMR-Spektroskopie können die Multipletts die Auswertung erheblich stören. Bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie wird dann häufig die Methode der Protonenbreitbandentkopplung (inverse gated decoupling) angewendet, die auch auf quantitative Messungen angewendet werden kann.

### 2.3.2 Spektrenauswertung

Bei der quantitativen Analyse von NMR-Spektren macht man von der Tatsache Gebrauch, dass die Zahl der angeregten Atomkerne proportional zur jeweiligen Peakfläche ist. Da die Proportionalitätsfaktoren alle gleich sind, besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Peakflächenanteilen und den Molenbrüchen der zu untersuchenden Komponenten. Die Berechnung von Peakflächenanteilen für formaldehydhaltige Mischungen ist im Anhang A.2 gegeben.

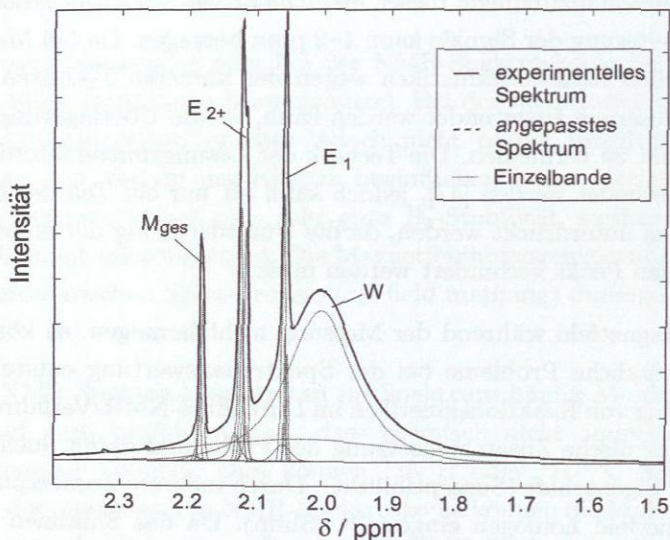
Während der Auswertung von NMR-Spektren kann es zu Problemen kommen, die verschiedene Ursachen haben. Verwendet man z. B. Wasser als Lösungsmittel, so entsteht bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ein breites Wassersignal, das die anderen Signale überlagern kann. Dies liegt an der Ausbildung von Wasserstoffbrücken, wodurch die Protonen zusätzlich mit benachbarten Molekülen verknüpft sind. Dadurch verändert sich auch die Resonanzfrequenz dieser nicht mehr fest lokalisierbaren Kerne. Die Verbreiterung der Signale kann 1–2 ppm betragen. Da bei Messungen von schnellen Reaktionskinetiken wegen der kürzeren  $T_1$ -Zeiten nur die  $^1\text{H}$ -Spektroskopie angewendet werden kann, ist die Überlagerung von Signalen nicht zu vermeiden. Die Technik der Lösungsmittelunterdrückung kann angewendet werden [47], jedoch kann oft nur ein Teil des Lösungsmittelpeaks unterdrückt werden, da die Unterdrückung der anderen auszuwertenden Peaks verhindert werden muss.

Ist das Magnetfeld während der Messung nicht homogen, so können dadurch zusätzliche Probleme bei der Spektrenauswertung entstehen. Bei der Messung von Reaktionskinetiken im Durchfluss-NMR-Verfahren ändert sich die chemische Zusammensetzung der Probe und damit auch die magnetische Eigenschaft (Suszeptibilität). Durch mehrere Zusatzspulen wird das Magnetfeld homogen eingestellt (Shim). Da das Shimmen ein sehr zeitaufwendiger Arbeitsschritt ist, kann das Magnetfeld nicht während der Messung neu eingestellt werden. Bei schlechtem Shim erhält man Peaks mit Mehrfachspitzen, die die Auswertung erschweren.

Die quantitative Auswertung von Spektren, bei denen der Shim nicht optimal eingestellt ist oder bei denen sich außerdem die Signale überlagern, kann nur durch computergestützte Bandenauflösung geschehen. Hierbei werden den einzelnen Peaks Banden zugeordnet, die durch eine angepasste mathematische Funktion dargestellt werden. Die Summe der Intensitäten aller Banden muss das gesamte Spektrum wiedergeben. Die angepassten mathematischen Funktionen können integriert werden, und man erhält somit die Peakflächenanteile der detektierten Molekülgruppen.

Abbildung 9 zeigt als Beispiel ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Formaldehyd-Wasser Gemisches, das während einer reaktionskinetischen Messung

aufgenommen wurde. Die Nomenklatur der detektierten Gruppen ist in Kapitel 3.1.1.2 dargestellt. Man erkennt, wie sich das gesamte Spektrum aus der Summe der Intensitäten aller Banden zusammensetzt. In diesem Fall werden einzelne experimentelle Peaks durch mehrere Banden wiedergegeben, was die Zuordnung der Banden und die Auswertung zusätzlich erschwert.



**Abbildung 9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Formaldehyd-Wasser-Spektrum nach Verdünnung mit Wasser bei  $T = 313\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,01$ ,  $\tilde{x}_{FA} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Vorlage),  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ , 120 s nach Verdünnung, Anpassung durch Lorentz-Gauss Funktionen

Als mathematische Funktion einer einzelnen Bande wurde eine Lorentz-Gauss Funktion gewählt:

$$I(\delta) = I_{\max} \cdot \frac{1}{1 + a^2 \cdot (\delta - \delta_{\max})^2} \cdot \exp\left[-b^2 \cdot (\delta - \delta_{\max})^2\right] \quad (51)$$

Der Lorentz-Anteil gibt ein ideales NMR-Signal wieder, während der Gauss-

Anteil statistische Messabweichungen berücksichtigt. Die Funktion hat 4 anzupassende Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $I_{\max}$  und  $\delta_{\max}$ , wobei  $I_{\max}$  und  $\delta_{\max}$  die Intensität und die chemische Verschiebung am Maximum der Bande sind. Da jeder Peak durch mindestens eine Bande wiedergegeben wird (s. Abbildung 9), liegt ein Optimierungsproblem vor mit einer großen Anzahl anzupassender Parameter. Da die anzupassenden Parameter physikalisch nicht abgeschätzt werden können, ist es schwierig, geeignete Startwerte für die Anpassung zu finden.

Das Auffinden geeigneter Startwerte und die Anpassung wurde innerhalb der MATLAB <sup>†</sup> Umgebung umgesetzt. Dafür wurde eine graphische Benutzeroberfläche programmiert, die das experimentelle Spektrum einliest und graphisch darstellt. Die einzelnen Banden nach Gleichung (51) können per Mausklick auf der Graphik positioniert und verändert werden. Dabei ändert MATLAB automatisch die Werte der Lorentz-Gauss Parameter. Bei der Positionierung der Banden wird außerdem das gesamte berechnete Spektrum dargestellt, so dass sofort die Qualität der Startwerte beurteilt werden kann. Gibt die Überlagerung aller Banden das gesamte Spektrum gut wieder, so kann der Anpassungsalgorithmus gestartet werden.

Die Anpassung der Parameter erfolgte mit einer modifizierten Newton-Methode [17]. Als Abbruchkriterium wurde die Minimierung der Fehlerquadratsumme gewählt

$$F = \sum_{i=1}^m f(\delta_i) = \sum_{i=1}^m [I_{\text{exp}}(\delta_i) - I_{\text{calc}}(\delta_i)]^2 \quad (52)$$

$I_{\text{calc}}(\delta_i)$  ist hierbei die Summe aller mit Gleichung (51) berechneten Einzelintensitäten an der Stelle  $\delta_i$ :

$$I_{\text{calc}}(\delta_i) = \sum_{k=1}^l I_{k,\text{calc}}(\delta_i) \quad (53)$$

<sup>†</sup>Mathematische Programmierumgebung der Firma The Mathworks, Inc., Massachusetts, U.S.A

Das automatisierte Anpassen von Spektren einer kinetischen Versuchsreihe ist nicht möglich, da sich die Spektren sehr voneinander unterscheiden. Die Anpassung eines Spektrums auf einem ALPHA Prozessor mit 670 MHz dauert ca. 3-4 Stunden. Die Auswertung einer Versuchsreihe ist deshalb ein zeitaufwendiger Prozess, da etwa 20 Spektren pro Versuchsreihe ausgewertet werden mussten.

Nach der Anpassung der Banden können die Flächenanteile der Signale durch Integration bestimmt werden.

## 2.4 Destillationslinien ternärer formaldehydhaltiger Systeme

### 2.4.1 System Formaldehyd-Wasser-Methanol

Technisch wichtige destillative Trennungen formaldehydhaltiger Mischungen können prinzipiell in zwei verschiedene Typen eingeteilt werden. Beim ersten Typ, der Methanolabtrennung, soll das Methanol, das sich durch den Formaldehyd-Herstellungprozess oder durch vorherige Zugaben als Stabilisator in der Lösung befindet, abgetrennt werden. Beim zweiten Typ soll Formaldehyd abgetrennt werden. In beiden Fällen reichert sich Methanol als Leichtsieder im Destillat an. Abbildung 10 zeigt ein vereinfachtes Schema dieser beiden Trennprozesse. Zu beachten ist hierbei, dass es sich bei den dargestellten Komponenten um die pauschalen Komponenten handelt.

Das Destillationsverhalten von Stoffgemischen lässt sich durch die Darstellung von Destillationslinien beschreiben [68]. Auch wenn Destillationslinien quantitativ nur für Sonderfälle (unendlicher Rücklauf, keine kinetischen Effekte) gültig sind, so sind sie ein praktisches Hilfsmittel, um das destillative Verhalten eines Stoffgemisches besser zu verstehen. Bei einem Dreistoffsystem ist die Kenntnis des Verlaufs von Destillationslinien in einem 2-dimensionalen Gibbsschen Dreiecksdiagramm vorteilhaft. Da es sich beim System Formaldehyd-Wasser-Methanol pauschal um ein Dreistoffsystem handelt und die Konzentrationen dieser Komponenten übli-

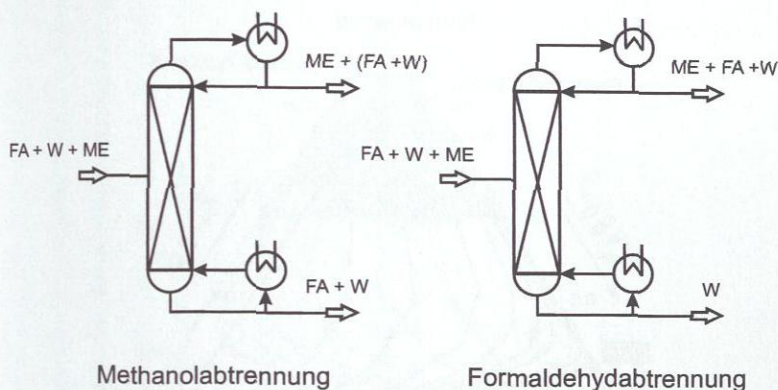
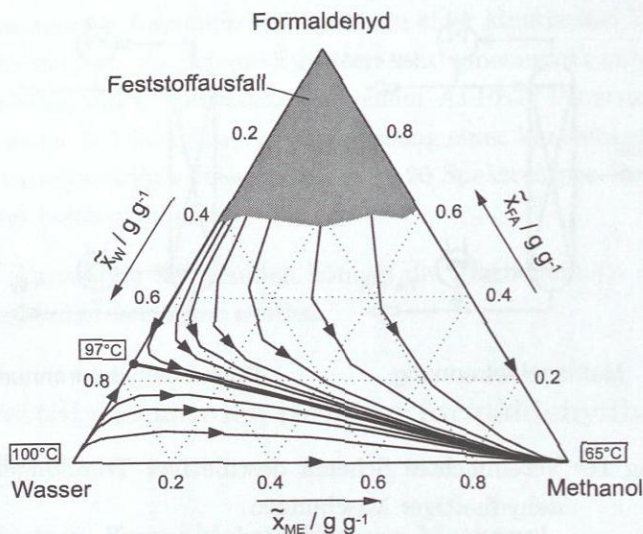


Abbildung 10: Vereinfachtes Schema destillativer Trennungen formaldehydhaltiger Mischungen

cherweise als pauschale Konzentrationen bei der Destillation gemessen werden, ist die Darstellung von Destillationslinien dieses komplexen Systems im Gibbsschen Dreiecksdiagramm zweckmäßig. In der Literatur sind bisher keine Destillationsliniendiagramme formaldehydhaltiger Mischungen bekannt. Abbildung 11 zeigt mit dem Modell nach Kuhnert [43] berechnete Destillationslinien und die Siedetemperaturen der Knotenpunkte im System Formaldehyd–Wasser–Methanol bei 1 bar. Die dargestellten Destillationslinien für das System Formaldehyd–Wasser–Methanol sind für das Verständnis von Destillationsprozessen formaldehydhaltiger Mischungen von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 11 sind der Einfachheit wegen die pauschalen Konzentrationen aufgetragen. Für die Berechnungen wurden jedoch alle 23 Komponenten berücksichtigt. Aus den berechneten wahren Konzentrationen wurden die pauschalen Konzentrationen durch Umrechnung bestimmt.

Bei 1 bar besitzt das System Formaldehyd–Wasser ein Leichtsiederazeotrop bei ca.  $0,24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  Formaldehyd. Durch das Auftreten des Azeotrops verläuft eine Destillationsgrenzlinie von diesem Azeotrop zum Leichtsieder Methanol und teilt somit das Diagramm in zwei Destillationsgebiete. Ohne Berücksichtigung kinetischer Effekte ist es unmöglich, die Destillati-



**Abbildung 11:** Destillationslinien im System Formaldehyd–Wasser–Methanol bei 1 bar

ongrenzlinie durch einfache Destillation zu überschreiten. Im oberen Destillationsgebiet hat man Destillationen vom Typ Methanolabtrennung, und im unteren Destillationsgebiet können, je nach Trennschnitt, Destillationen vom Typ Formaldehydabtrennung oder Methanolabtrennung durchgeführt werden. Bei sehr hohen Formaldehydkonzentrationen kann es zum Feststoffausfall kommen. Die Grenzlinie für den Feststoffausfall ist in Abbildung 11 lediglich qualitativ dargestellt.

Die Abbildungen 12÷13 zeigen weitere Destillationsliniendiagramme bei unterschiedlichen Drücken. Es ist deutlich die Verschiebung des Azeotrops mit steigendem Druck zum Formaldehyd zu erkennen. Durch Destillation im Vakuum kann ein Verschwinden des Azeotrops erreicht werden. Destillationen vom Typ Formaldehydabtrennung sind dann nicht mehr möglich.

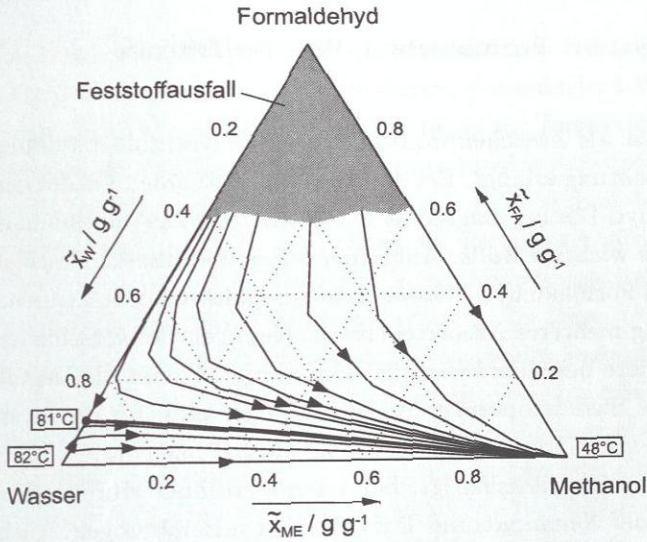


Abbildung 12: Destillationslinien im System Formaldehyd–Wasser–Methanol bei 0,5 bar

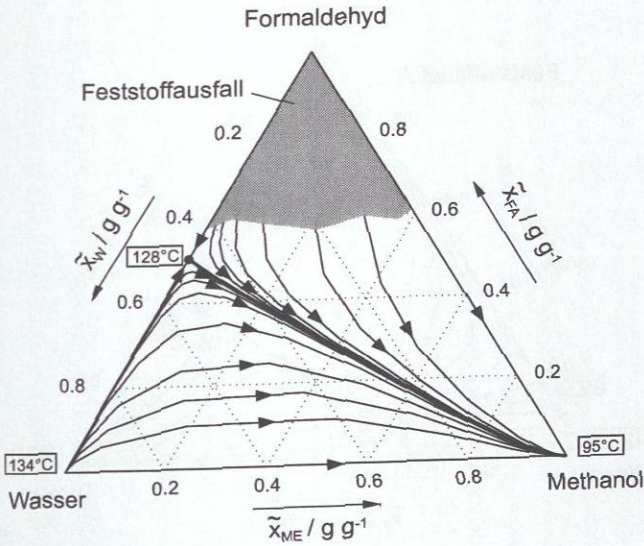


Abbildung 13: Destillationslinien im System Formaldehyd–Wasser–Methanol bei 3 bar

### 2.4.2 System Formaldehyd-Wasser-Trioxan

Trioxan hat als Zwischenprodukt für die Polyacetalherstellung technisch große Bedeutung erlangt. Bei der Trioxanherstellung, bei der eine wässrige Formaldehyd-Lösung eingesetzt wird, spielt die Destillation in der Prozesskette eine wichtige Rolle. Auch hier ist es vorteilhaft, Destillationslinien im System Formaldehyd-Wasser-Trioxan quantitativ zu kennen. Durch die Ausbildung mehrerer Azeotrope ist die Kenntnis der verschiedenen Destillationsgebiete besonders wichtig. Abbildung 14 zeigt die Destillationslinien und die Siedetemperaturen der Knotenpunkte für das System Formaldehyd-Wasser-Trioxan, die mit dem Modell nach Albert [3], das Trioxan explizit mitberücksichtigt, bei 1 bar berechnet wurden. Kuhnert [43] hat bei seiner Neuanpassung Trioxan nicht miteinbezogen. Auch in Abbildung 14 entsprechen die Punkte auf den Destillationslinien den pauschalen Konzentrationen eines Kolonnenprofils im thermodynamischen Gleichgewicht bei unendlichem Rücklauf.

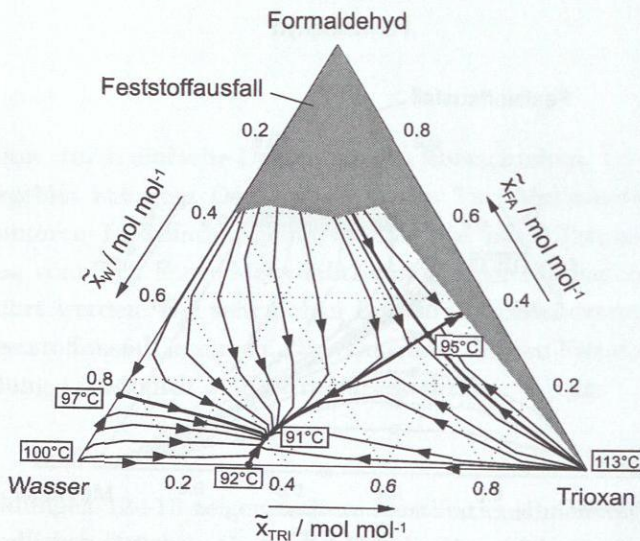


Abbildung 14: Destillationslinien im System Formaldehyd-Wasser-Trioxan bei 1 bar

Das System Formaldehyd-Wasser-Trioxan besitzt bei 1 bar neben den binären Leichtsiedeazeotropen in den Systemen Formaldehyd-Wasser und Wasser-Trioxan auch ein ternäres Azeotrop bei einer Temperatur von ca. 91 °C. Aus topologischen Gründen muss dieses ternäre Azeotrop der Endpunkt von drei Destillationsgrenzlinien sein. Aus dem Verlauf der Destillationslinien ist zu erkennen, dass das Modell ein weiteres ternäres Azeotrop (Sattelpunkt) bei ca. 95 °C vorhersagt. Dieser Sattelpunkt ist einerseits Senke von zwei weiteren Destillationsgrenzlinien, die ihren Ursprung im reinen Trioxan und in einem Schwersieder-Azeotrop im System Formaldehyd-Wasser haben und andererseits ist er Quelle einer Destillationsgrenzlinie, die zu einem Leichtsieder-Azeotrop im System Formaldehyd-Trioxan führt. Das ternäre Azeotrop bei 95 °C ist jedoch eine Modellvorhersage, die experimentell bisher nicht bestätigt wurde. Da das Modell zwei binäre Azeotrope in den Gebieten des Feststoffausfalls vorhersagt, kann es in diesen Bereichen nicht mehr angewendet werden.

### 3 Experimentelle Untersuchungen

Für die Überarbeitung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells von Albert et al. [5] (s. Kapitel 2.2.1) mussten neue Reaktionsgleichgewichtsmessungen für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol durchgeführt werden, da das Modell die Konzentrationen in diesem System nicht ausreichend gut vorhersagt. Die Messungen des Reaktionsgleichgewichts erfolgte mit Hilfe der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie in einem für die Destillationen formaldehydhaltiger Mischungen wichtigen Temperaturbereich ( $75\text{ }^\circ\text{C} < t < 110\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Hahnenstein et al. [31] waren bis zu Beginn dieser Arbeit die einzigen Autoren, die Reaktionskinetiken der Oligomerreaktionen formaldehydhaltiger Systeme untersucht haben. Hahnenstein et al. [31] haben jedoch nur wenige NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Die meisten ihrer reaktionskinetischen Versuche beruhen auf Messungen von Dichteänderungsverläufen, die weniger aussagekräftig sind als NMR-spektroskopische Messungen. Alle Versuche wurden bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Für die Entwicklung eines reaktionskinetischen Modells, das für Destillationprozesse anwendbar sein soll, sind jedoch auch Messungen bei hohen Temperaturen erforderlich. Daher wurden für die Entwicklung des reaktionskinetischen Modells, das in Aktivitäten formuliert ist, neue Messungen mittels der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt, da kurze Messzeiten erforderlich waren (kürzere  $T_1$ -Zeiten).

Die NMR-spektroskopischen Messungen in dieser Arbeit wurden zusammen mit Mitarbeitern der Arbeitsgruppe „NMR-Spektroskopie“ des ITT durchgeführt.

Experimentelle Daten von Destillationen des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol bei endlichem Rücklaufverhältnis, hoher Trennstufenzahl und mit einer strukturierten Packung als Einbauten waren bisher nicht der Literatur zu entnehmen. Gerade diese Destillationen sind für die chemische Industrie von besonderem Interesse. Daher wurden für die Validierung des Modells neue Messungen benötigt. In der vorliegenden Arbeit wurden Destillationsversuche in Kooperation mit der BASF AG innerhalb

des EU Projektes INTINT durchgeführt <sup>†</sup>.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Vorgehensweise und Ergebnisse der Messungen des Reaktionsgleichgewichts, der Reaktionskinetik und der Destillationsversuche. Die Vor- und Nachteile der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sind in Kapitel 2.3.1 dargestellt.

Alle NMR-spektroskopischen Daten, die nicht speziell gekennzeichnet sind stammen vom ITT.

## 3.1 NMR-spektroskopische Messungen

### 3.1.1 Reaktionsgleichgewicht

#### 3.1.1.1 Vorgehen

Maiwald et al. [49] zeigten, dass das chemische Gleichgewicht des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol mit dem zu Beginn dieser Arbeit vorliegenden aktuellsten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell von Albert et al. [5] nicht ausreichend genau beschrieben werden kann. Die Vorhersage des chemischen Gleichgewichts ist jedoch die Voraussetzung, um reaktionskinetische Effekte quantitativ genau beschreiben zu können. Bei der Destillation formaldehydhaltiger Mischungen sind besonders große Konzentrationsbereiche bis zu Temperaturen von etwa 100 °C interessant. Die Messungen wurden in Kooperation mit der Universität Kaiserslautern (Lehrstuhl für Technische Thermodynamik), die die Grundlage für eine spätere Überarbeitung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells waren, durchgeführt. Es wurden 6 verschiedene Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen bei 5 verschiedenen Temperaturen untersucht (Universität Kaiserslautern: 298 K, 323 K, 348 K; ITT: 348 K, 363 K, 383 K). Tabelle 2 gibt einen Überblick über den untersuchten Konzentrationsbereich. Die Herstellung der Lösungen ist im Anhang B.1 beschrieben. Die Messungen bei 348 K wurden an der Universität Kaiserslautern und am ITT

<sup>†</sup>Die Messungen fanden im Destillationslabor der Technischen Entwicklung (BASF AG, Ludwigshafen) statt.

durchgeführt, um die Messergebnisse verschiedener NMR-Spektrometer (ITT: 400 MHz, Unity Inova 400, Varian, Palo Alto, USA; Universität Kaiserslautern: 400 MHz, AMX, Bruker, Rheinstetten, Deutschland) zu vergleichen. Die Vorgehensweise bei den Experimenten, die an der Universität Kaiserslautern gemessen wurden, ist in [49] beschrieben.

**Tabelle 2** : Pauschale Konzentrationen der untersuchten Proben im Reaktionsgleichgewicht

Probe	I	II	III	IV	V	VI
$\tilde{x}_{\text{FA}} / \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0,3608	0,3719	0,3808	0,3860	0,3924	0,3978
$\tilde{x}_{\text{W}} / \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0,4850	0,3564	0,2533	0,1938	0,1203	0,0580
$\tilde{x}_{\text{ME}} / \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	0,1543	0,2717	0,3659	0,4202	0,4873	0,5442

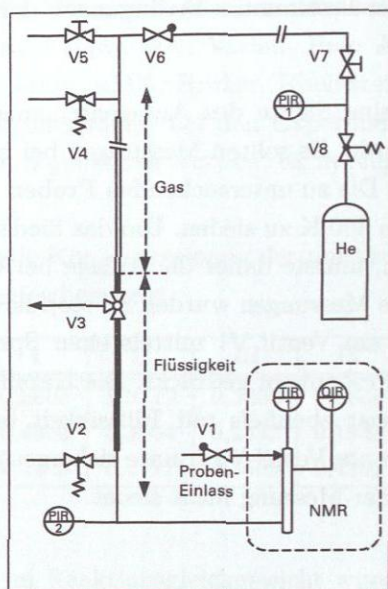
Für die Messungen im Reaktionsgleichgewicht wurde die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie angewendet. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie hat gegenüber der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie den Vorteil, dass eine bessere Auflösung der Spektren erreicht werden kann, die Peaks sich weniger überlagern und keine störenden OH-Gruppen-Peaks die quantitative Auswertung erschweren. Wegen der niedrigeren relativen Häufigkeit von  $^{13}\text{C}$ -Kernen im Vergleich zu  $^1\text{H}$ -Kernen müssen jedoch viele Spektren aufgenommen werden, um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern. Außerdem besitzen  $^{13}\text{C}$ -Kerne größere  $T_1$ -Zeiten, was die Messzeit zusätzlich erhöht. Bei den Messungen wurden etwa 200 Spektren akkumuliert bei einer Relaxationszeit von 60 Sekunden und einer Pulsanregung von  $90^\circ$ . Da kein deuteriertes Lösungsmittel verwendet wurde, war es wegen der Frequenzstabilisierung vorteilhaft, die Messzeit durch verschiedene Pulsanregungen (Ernst-Bedingungen) zu verkürzen [10, 24]. Bei den Messungen konnten Ernst-Winkel eingestellt werden, bei denen die Relaxationszeit auf 2 Sekunden verkürzt wurde. Die Ernst-Bedingungen sind im allgemeinen nicht auf quantitative Messungen anwendbar, da  $^{13}\text{C}$ -Kerne unterschiedliche  $T_1$ -Zeiten haben und bis zur erneuten Pulsanregung teilweise nicht relaxieren. Maiwald et al. [49] wandten die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie mit verschiedenen Ernst-Bedingungen auf die in dieser Arbeit untersuchten Proben an

und zeigten, dass unter bestimmten Bedingungen der quantitative Fehler vernachlässigbar ist.

Abbildung 15 zeigt eine Skizze des Anlagenschemas, das für die Messungen verwendet wurde. Es sollten Messungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Die zu untersuchenden Proben beginnen jedoch bei Normaldruck bei etwa 360 K zu siedeln. Um das Sieden während der Messungen zu verhindern, musste daher die Anlage bei Überdruck (2-5 bar) betrieben werden. Die Messungen wurden im stop-flow durchgeführt. Dabei wurde die Probe am Ventil V1 mittels einer Spritze durch eine Kapillare in den NMR-Probenkopf gedrückt. Die Kapillare am Austritt des NMR-Probenkopfes war ebenfalls mit Flüssigkeit befüllt. Durch Beobachtung des Meniskus am Ventil V3 konnte sichergestellt werden, dass die Flüssigkeit während der Messung nicht siedet.

### 3.1.1.2 Ergebnisse

Bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie liefern neben den endständigen  $\text{OCH}_3$ -Gruppen alle  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Oligomere Signale im Spektrum (bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie außerdem OH-Gruppen). Besitzt eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe die gleichen Endgruppen (Restgruppen des Moleküls) wie eine andere, so liefern diese Gruppen im NMR-Spektrum das gleiche Signal. Die Oligomere können daher in verschiedene NMR-aktive  $\text{CH}_2$ -Gruppen eingeteilt werden. Abbildung 16 gibt einen Überblick über die  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale, die mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie detektiert werden können. Die endständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen werden mit E gekennzeichnet und die mittelständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit M. Der tiefgestellte Index kennzeichnet die Anzahl der gebundenen Formaldehyd-Segmente. Die  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die die gleichen Signale im NMR-Spektrum liefern, sind gleich gekennzeichnet. Da es sich bei den Poly(oxymethylen)hemiformalen um unsymmetrische Teilchen handelt, gibt es im Gegensatz zu den Poly(oxymethylen)glykolen bei diesen Molekülen keine  $\text{CH}_2$ -Gruppen, die die gleichen NMR-Signale liefern. Die Signale der  $\text{OCH}_3$ -



**Abbildung 15:** Anlagenschema für  $^{13}\text{C}$ -NMR Gleichgewichtsmessungen; V1: Probeneinlassventil, V2, V4: Sicherheitsventil, V3: 3-Wege Ventil zum Spülen, V5: Druckablassventil, V6: Rückdruckventil, V7: Absperrventil, V8: Entnahmeventil

Gruppen wurden in dieser Arbeit nicht für die Auswertung verwendet und sind daher nicht gekennzeichnet. Das + Zeichen bei den Indizes kennzeichnet die Einbeziehung der jeweils gleichen Gruppen in länger-kettigen Oligomeren. Die Peakfläche von  $E_{4+}^{\text{MG}}$  setzt sich beispielsweise zusammen aus  $A_{E_{4+}^{\text{MG}}} = 2 \cdot (A_{E_4^{\text{MG}}} + A_{E_5^{\text{MG}}} + A_{E_6^{\text{MG}}} \dots)$  und die von  $A_{M_{4+}^{\text{HF}}}$  aus  $A_{M_{4+}^{\text{HF}}} = A_{M_4^{\text{HF}}} + A_{M_5^{\text{HF}}} + A_{M_6^{\text{HF}}} \dots$ . Der monomere Formaldehyd liefert bei wässrigen, methanolischen Formaldehyd-Lösungen im allgemeinen kein Signal, da er in zu geringer Konzentration vorliegt.

Poly(oxy-methylen)glykole	Poly(oxy-methylen)hemiformale
HO-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>1</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>1</sub> <sup>HF</sup>
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>2</sub> <sup>MG</sup> E <sub>2</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>2</sub> <sup>HF</sup> E <sub>2</sub> <sup>HF</sup>
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>3</sub> <sup>MG</sup> M <sub>3</sub> <sup>MG</sup> E <sub>3</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>3</sub> <sup>HF</sup> M <sub>3</sub> <sup>HF</sup> E <sub>3</sub> <sup>HF</sup>
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>4</sub> <sup>MG</sup> M <sub>4</sub> <sup>MG</sup> M <sub>4</sub> <sup>MG</sup> E <sub>4</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>4</sub> <sup>HF</sup> M <sub>4</sub> <sup>HF</sup> M <sub>4</sub> <sup>HF</sup> E <sub>4</sub> <sup>HF</sup>
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>5</sub> <sup>MG</sup> M <sub>5</sub> <sup>MG</sup> M <sub>5</sub> <sup>MG</sup> M <sub>5</sub> <sup>MG</sup> E <sub>5</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>5</sub> <sup>HF</sup> M <sub>5</sub> <sup>HF</sup> M <sub>5</sub> <sup>HF</sup> M <sub>5</sub> <sup>HF</sup> E <sub>5</sub> <sup>HF</sup>
HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OH E <sub>6</sub> <sup>MG</sup> M <sub>6</sub> <sup>MG</sup> M <sub>6</sub> <sup>MG</sup> M <sub>6</sub> <sup>MG</sup> M <sub>6</sub> <sup>MG</sup> E <sub>6</sub> <sup>MG</sup>	HO-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub> E <sub>6</sub> <sup>HF</sup> M <sub>6</sub> <sup>HF</sup> M <sub>6</sub> <sup>HF</sup> M <sub>6</sub> <sup>HF</sup> M <sub>6</sub> <sup>HF</sup> E <sub>6</sub> <sup>HF</sup>
⋮	⋮

Abbildung 16: Zuordnung von NMR-Signalen zu CH<sub>2</sub>-Gruppen in Poly(oxy-methylen)glykol und Poly(oxy-methylen)hemiformal

Abbildung 17 zeigt ein Spektrum, das von einer Formaldehyd-Wasser-Methanol-Mischung im chemischen Gleichgewicht aufgenommen wurde. Dargestellt sind nur die Peaks der CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die Signale der OCH<sub>3</sub>-Gruppen befinden sich bei etwa 55 ppm. Die Zuordnung der Peaks wurde von Maiwald et al. [49] anhand umfangreichen Datenmaterials vorgenommen. Man erkennt, dass sich die Peaks der niedrigen Oligomere teilweise überlagern und die der höheren im Rauschen des Spektrums verschwinden, was die quantitative Auswertung erheblich erschwert.

Innerhalb des Messprogramms wurden bei einer Temperatur (348 K) alle 6 Proben an verschiedenen Spektrometern (s. Kapitel 3.1.1.1) untersucht und die Ergebnisse miteinander verglichen. Die Ergebnisse der Flächenanteile unterscheiden sich nur geringfügig und sind auf die Auswertung zurückzuführen [49]. Durch Wiederholung der Messungen wurde außerdem die Reproduzierbarkeit überprüft. Es hat sich gezeigt, dass die Messungen sehr gut reproduzierbar sind und die Fehler der Peakflächenanteile

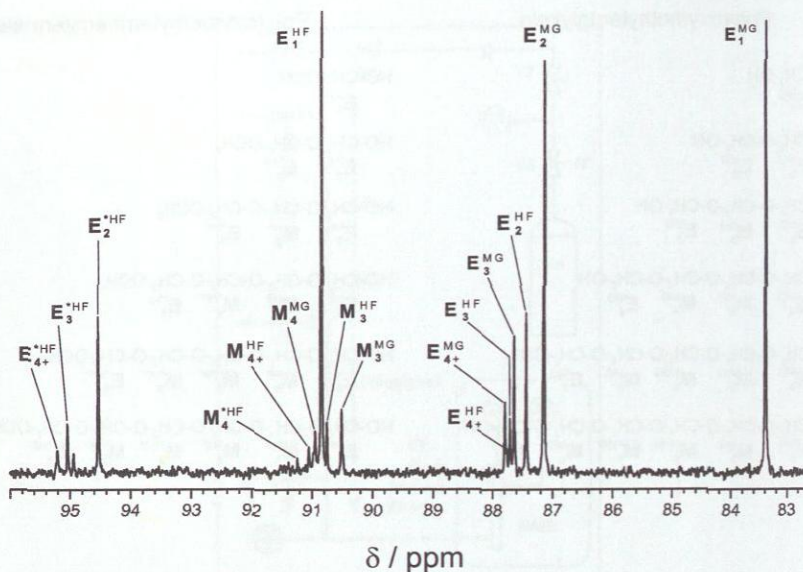


Abbildung 17:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum einer Formaldehyd-Wasser-Methanol-Mischung im chemischen Gleichgewicht bei  $T = 383\text{ K}$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,361\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}} = 0,485\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{ME}} = 0,154\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$

unter 0,5 % liegen.

Die aus den gemessenen Spektren ausgewerteten Peakflächenanteile der Reaktionsgleichgewichtsmessungen sind im Anhang C.1 aufgelistet.

### 3.1.2 Reaktionskinetik

#### 3.1.2.1 Vorgehen

Die reaktionskinetischen Messungen wurden mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Für die Anpassung der reaktionskinetischen Konstanten wurden die Reaktionskinetiken der binären Randsysteme Formaldehyd-Wasser und Formaldehyd-Methanol vermessen. Außerdem wurde

das ternäre System Formaldehyd–Wasser–Methanol untersucht. Die Messungen wurden größtenteils am ITT durchgeführt. Weitere Messungen wurden mit einem anderen NMR-Spektrometer (400 MHz, ARX, Bruker, Rheinstetten, Deutschland) am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Die folgenden Ausführungen beziehen sich auf beide NMR-spektroskopische Untersuchungen, da die Vorgehensweise die gleiche war. Messungen unter Druck konnten mit dem NMR-Spektrometer der Universität Tübingen nicht durchgeführt werden.

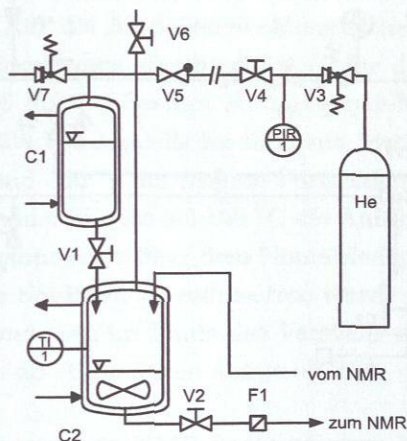
Es wurden NMR-Spektren nach der Verdünnung einer formaldehydhaltigen Lösung detektiert. Da die Reaktionskinetiken bei formaldehydhaltigen Mischungen nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom pH Wert abhängen, wurden die Experimente zwischen 25 °C und 100 °C und pH Werten zwischen 2 und 8 durchgeführt. Beim System Formaldehyd–Wasser wurden etwa 100 g einer wässrigen Formaldehyd-Lösung (ca. 0,34 g · g<sup>-1</sup> Formaldehyd) mit ca. 100 g Wasser verdünnt. Die Konzentration des Formaldehyds in der methanolischen Formaldehyd-Vorlagenlösungen betrug etwa 0,48 g · g<sup>-1</sup>. Die vorgelegten Massen vor der Verdünnung (methanolische Formaldehyd-Lösung und reines Methanol) waren auch hier jeweils ca. 100 g. Beim ternären System Formaldehyd–Wasser–Methanol wurde etwa 50 g der Vorlagenlösung (ca. 0,43 g · g<sup>-1</sup> Formaldehyd und 0,4 g · g<sup>-1</sup> Wasser) mit etwa 50 g einer Wasser–Methanol-Mischung (ca. 0,7 g · g<sup>-1</sup> Wasser) verdünnt. Die Herstellung der Lösungen ist im Anhang B.1 beschrieben. Bei den wässrigen Systemen und beim ternären System Formaldehyd–Wasser–Methanol wurde der pH Wert mit Salzsäure und Natriumhydroxid und bei den methanolischen Systemen mit Schwefelsäure und Natriummethylat eingestellt. Vor der Verdünnung wurde sowohl bei der Vorlagenlösung als auch beim Lösungsmittel annähernd der gleiche pH Wert eingestellt. Der pH Wert wurde mit einer pH Glaselektrode (H 6180, Schott) gemessen, die mit einem pH-Meter (pH 537, WTW) verbunden war. Die Glaselektrode wurde mit handelsüblichen wässrigen Standards (Firma Merck, Darmstadt) bis 50 °C kalibriert. Da bei höheren Temperaturen keine Kalibrierung möglich war, wurde auf höhere Temperaturen extrapoliert. Bei den wässrigen Systemen lag die Genauigkeit der Messungen unter 50 °C bei etwa 0,2 pH Einheiten und bei höher-

en Temperaturen bei etwa 0,4-0,5 pH Einheiten. Für wasserfreie Lösungen existieren keine Standards. Der Messwert lässt sich nicht einfach als pH Wert interpretieren. Trotzdem wurde für die wasserfreien, methanolischen Formaldehyd-Lösungen dieselbe Messmethode verwendet wie für die wässrigen Systeme. Die Unsicherheiten lagen hier bei Temperaturen unter 50 °C bei etwa 0,5 pH Einheiten und bei höheren Temperaturen wegen der Extrapolation bei etwa 0,8 pH Einheiten. Die Messung des pH Wertes bei den wasserfreien, methanolisch Formaldehyd-Lösungen ist daher als Arbeitsvorschrift anzusehen. Es sei hier auf alternative Methoden für die Messung des pH Wertes in nicht wässrigen Systemen verwiesen [9, 19, 20, 21].

Die Vorlagenlösung wurde in einer beheizten Rührzelle (250 ml Volumen) auf Temperatur gebracht. Es bestand die Möglichkeit, die Rührzelle durch Helium bei erhöhtem Druck (2-5 bar) zu betreiben, so dass Messungen über der Normalsiedetemperatur möglich waren. Dadurch konnte bei Temperaturen gemessen werden, wie sie in üblichen Destillationskolonnen für formaldehydhaltige Mischungen vorkommen (bis 100 °C). In einem Behälter, der oberhalb der Rührzelle angebracht war, befand sich das Lösungsmittel, das ebenfalls temperiert wurde. Die Temperaturen wurden in der Rührzelle und in dem zweiten Behälter mit einem Pt 100 Thermometer gemessen. Es wurde durch lange Wartezeiten (1-2 Stunden) darauf geachtet, dass sich das System vor der Verdünnung im Gleichgewicht befindet. Die Rührzelle war ca. 1,5 m online mit dem NMR-Spektrometer verbunden.

Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung der Rührzelle. In der Rührzelle C2 wurde die Vorlagenlösung vor dem Versuch auf Temperatur gebracht und gewartet, bis sich in der Lösung das Gleichgewicht eingestellt hatte. In einem zweiten Behälter, der über das Ventil V1 mit der Rührzelle verbunden war und ebenfalls temperiert wurde, befand sich das Lösungsmittel. Zu Versuchsbeginn wurde das Ventil V1 geöffnet und das Lösungsmittel lief innerhalb 10 Sekunden in die Rührzelle. Die verdünnte Lösung floss dann über das Ventil V2 und den Filter F1 zum NMR. Die Behälter C1 und C2 konnten mit Helium unter Druck gesetzt werden, um

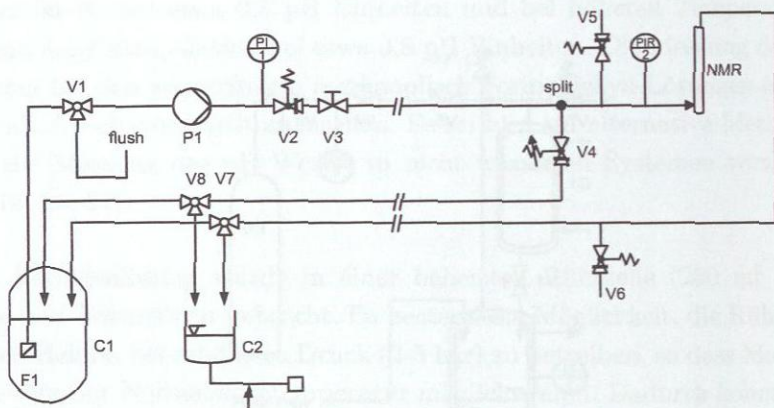
Messungen über dem Normalsiedepunkt der Lösung durchzuführen. Der Druck wurde über das Ventil V3 geregelt. Zur Anlagensicherheit wurden zusätzlich die Sicherheits- und Absperrventile V4, V5 und V7 installiert. Nach dem Versuch wurde der Druck über das Ventil V6 abgelassen. Das austretende Gas wurde über eine Kühlfalle geleitet.



**Abbildung 18:** Anlagenschema der Rührzelle; C1: Vorlagenbehälter, C2: Rührzelle, F1: Filter, V1: Verbindungsventil, V2: Absperrventil, V3: Entnahmeventil, V4: Absperrventil, V5: Rückdruckventil, V6: Druckablassventil, V7: Sicherheitsventil

Abbildung 19 zeigt das Anlagenschema der Kopplung zwischen der Rührzelle und dem NMR-Spektrometer. Die Lösung wurde über die Pumpe P1 zum NMR Probenkopf gepumpt. Hierbei diente das Ventil V2 als Rückdruckventil. Da einerseits eine hohe Fließgeschwindigkeit wegen der kurzen Zeitverzögerung der verdünnten Lösung zum NMR erwünscht war, andererseits aber der Volumenstrom der Lösung wegen der  $T_1$ -Zeiten nicht zu hoch sein durfte, wurde der Massenstrom der Lösung aufgeteilt. Ein Teil der Lösung fließt ohne das NMR-Spektrometer zu durchströmen wieder in die Rührzelle C1 zurück. Der Volumenstrom der Lösung, der in die Durchflusszelle des NMR-Spektrometers fließt, wurde über das Ventil V4

geregelt. Die Ventile V3, V5 und V6 dienen als Sicherheitsventile. Das Ventil V1 wurde zum Spülen der Anlage benutzt. Um den Durchfluss durch das NMR-Spektrometer zu messen, konnte der Massenstrom über das Ventil V7 oder V8 gemessen werden.



**Abbildung 19:** Anlagenschema der Kopplung zwischen Rührzelle und NMR-Spektrometer; C1: Rührzelle, C2: Auffangbehälter, F1: Filter, V1: 3-Wege Ventil zum Spülen, P1: Pumpe, V2: Rückdruckventil, V3: Absperrventil, V4: variables Rückdruckventil, V5, V6: Sicherheitsventile, V7, V8: 3-Wege Ventile zur Umleitung auf Waage

In den wässrigen Systemen wurde im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 50 °C gemessen und pH Werte zwischen 2 und 8 eingestellt. Messungen bei höheren Temperaturen als 50 °C waren beim System Formaldehyd-Wasser nicht sinnvoll, da durch die Kopplung zwischen Rührzelle und NMR-Spektrometer die Lösung ca. 2 Minuten Fliesszeit braucht bis sie am NMR Probenkopf angekommen ist. Die verdünnte Lösung befindet sich jedoch bei Temperaturen über 50 °C nach dieser Zeit schon wieder im Gleichgewicht, so dass keine zeitliche Änderung der Peakflächen detektiert werden kann. Die Aufnahmezeit der Spektren der wässrigen Lösungen betrug, je nach Temperatur, etwa 30 Minuten.

Bei den methanolischen Systemen sind die Reaktionen langsamer als im System Formaldehyd-Wasser. Hier wurden Messungen bis 100 °C durchgeführt. Da diese Temperaturen über dem Normalsiedepunkt von methanolischen Formaldehyd-Systemen liegen, musste die komplette Anlage bei etwa 2 bar betrieben werden. Die pH Werte wurden auch hier zwischen 2 und 8 variiert. Die Aufnahmezeit der methanolischen Systeme betrug bis zu 2 Stunden. Für die Modellentwicklung wurden insgesamt 25 Experimente an Binärsystemen durchgeführt (9 für das System Formaldehyd-Wasser und 16 für das System Formaldehyd-Methanol). Zusätzlich wurden, um die Güte des Modells im ternären System zu testen, 2 Messungen bei 70 °C und 100 °C im System Formaldehyd-Wasser-Methanol durchgeführt. Auch hier musste bei 100 °C die Anlage unter Druck gesetzt werden, da diese Temperatur über dem Normalsiedepunkt der Lösung lag. Um die Anzahl der Spektren zu reduzieren, wurde das Zeitintervall zwischen den Aufnahmezeiten im Laufe des Versuchs vergrößert. Es wurden pro Experiment ca. 50-70 Spektren aufgenommen.

Der verwendete Magnet des NMR-Spektrometers besitzt eine sehr gute  $B_0$ -Stabilität. Somit konnte auf den Einsatz von deuteriertem Lösungsmittel verzichtet werden (s. Kapitel 2.3.1). Deuteriertes Lösungsmittel beeinflusst den Verlauf der Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen [31]. Zum Teil wurde durch eine selektive Anregungstechnik (WET) der Lösungsmittelpeak unterdrückt [47, 55]. Diese Technik konnte jedoch nur dann angewendet werden, wenn der Wasserpeak die Peaks der  $\text{CH}_2$ -Gruppen nicht zu sehr überlagerte. Bei einer starken Überlappung der Peaks wird durch die Anregungstechnik Magnetisierung auf die  $\text{CH}_2$ -Gruppen übertragen, und folglich können die detektierten Peaks nicht für quantitative Analysen verwendet werden. Durch die Lösungsmittelunterdrückung wird die Auswertung der Spektren erheblich vereinfacht.

Die Durchflusszelle (s. Abbildung 8) hatte ein aktives Volumen von 95  $\mu\text{l}$  und ein Gesamtvolumen von 165  $\mu\text{l}$ . Die Durchflussrate muss entsprechend der  $T_1$ -Zeit eingestellt werden, um eine vollständige Magnetisierung der Kerne zu erreichen. Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beträgt die  $T_1$ -Zeit bei 383 K etwa 3-4 Sekunden. Daraus ergibt sich ein Volumenstrom

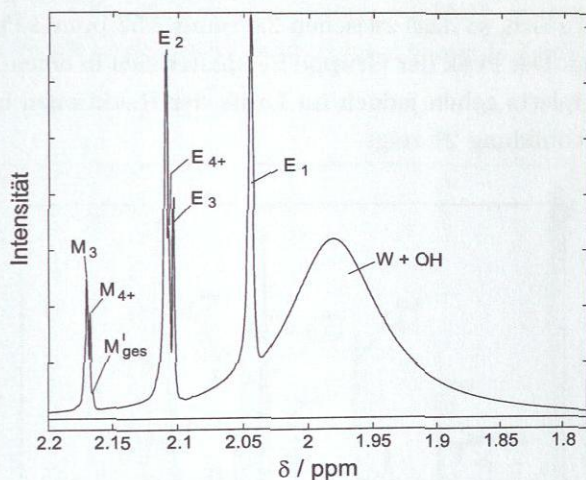
durch die Durchflusszelle von etwa  $0,45 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$  [47]. Bei niedrigerer Temperatur sinkt die  $T_1$ -Zeit, und der Volumenstrom muss folglich erhöht werden. Für die Auswertung der NMR-Spektren konnten nur die Spektren verwendet werden, die von einer Lösung stammen, die vollständig vermischt zum NMR fließt. Zu Beginn der Messung vermischt sich die Lösung, zu der das Lösungsmittel zugegeben wurde, mit unverdünnter Lösung, die sich noch in den Leitungen befindet. Eine vollständige Vermischung mit Fließzeit zum NMR Probenkopf ist nach ca. 2 Minuten gegeben. Eine Referenzsubstanz, wie z.B. TMS, wurde nicht verwendet, da eine Referenzierung bei den gewünschten quantitativen Messungen nicht nötig war. Dadurch, dass sich die magnetische Suszeptibilität der Lösungen während der Reaktionen ändert, ändert sich das Magnetfeld in der Probe. Es verbleibt während der Reaktionen jedoch zu wenig Zeit, um den Shim neu einzustellen. Es kann daher auf den Anfangszustand oder Endzustand der Lösung geschimmt werden. Es hat sich hinsichtlich der Auswertung der Spektren gezeigt, dass der Shim auf die Endlösung vorzuziehen ist. Eine detaillierte Beschreibung der Online-NMR Spektroskopie findet man in [47].

### 3.1.2.2 Ergebnisse

Bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie treten im Spektrum auch Signale von Protonen in Hydroxylgruppen auf. Bei methanolischen Formaldehyd-Spektren liegen die Signale der OH-Gruppen weit ausserhalb des interessierenden Spektrums und stören die quantitative Auswertung nicht. Bei wässrigen Formaldehyd-Lösungen kommt es teilweise zu einer starken Überlagerung der Signale der OH-Gruppen mit den Signalen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Poly(oxymethylen)glykole. Die Überlagerung der Peaks hängt stark vom pH-Wert und von der Temperatur der Lösung ab. Die Gruppeneinteilung der Moleküle ist bei der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie diesselbe wie bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie (s. Kapitel 3.1.1.2).

Abbildung 20 zeigt ein Spektrum, das während eines Verdünnungsversuches einer wässrigen Formaldehyd-Lösung aufgenommen wurde. Bei den Signalen wurde auf den oberen Index MG in dieser Abbildung verzich-

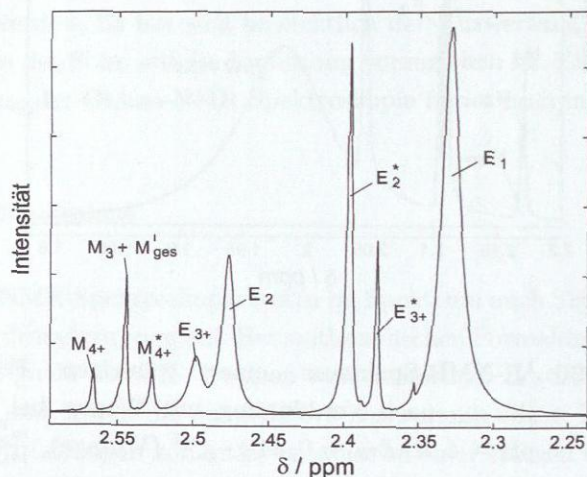
tet, da eine Verwechslung mit den Poly(oxymethylen)hemiformalen nicht möglich ist. Man erkennt deutlich, dass der breite Wasser- und OH-Peak die anderen Peaks überlagert. Das + Zeichen bei den Indizes kennzeichnet auch hier die Einbeziehung der jeweils gleichen Gruppen in den länger-kettigen Oligomeren. Der Peak  $M'_{\text{ges}}$  setzt sich zusammen aus den Peaks aller inneren Mittelgruppen (indiziert mit '). Da die Auswertung kleiner Peaks schwierig ist und die dadurch gewonnenen Ergebnisse stark streuen, wurden die Peaks mancher Gruppen zusammengefasst (s. Kapitel 4.2).



**Abbildung 20:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer wässrigen Formaldehyd-Lösung nach Verdünnung mit Wasser bei  $T = 313\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,01$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Vorlage),  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ , 480 s nach Verdünnung

Abbildung 21 zeigt ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer methanolischen Formaldehyd-Lösung, das während eines Verdünnungsversuches aufgenommen wurde. Da Poly(oxymethylen)hemiformal-Moleküle mehr unterschiedliche NMR aktive  $\text{CH}_2$ -Gruppen besitzen als Poly(oxymethylen)glykole, befinden sich im Spektrum mehr Peaks. Auch in dieser Abbildung wurde auf die Indizierung HF verzichtet, da eine Verwechslung mit den Poly(oxy-

methylen)glykolen nicht möglich ist. Bei den methanolischen Formaldehyd-Mischungen liegen die Peaks der OH-Gruppen der Poly(oxymethylen)-hemiformale bei hohen und die Signale der OH-Gruppe des Methanols und der OCH<sub>3</sub>-Gruppen bei niedrigen ppm-Skalen. Diese Signale stören das Spektrum der zu untersuchenden CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht. Die Peaks der Gruppen M<sub>3</sub> und M'\_{ges} fallen zu einem zusammen. Bei manchen Lösungen war der Restgehalt an Wasser so gering, dass im Spektrum Multipletts infolge <sup>3</sup>J(H, H)-Kopplungen auftraten. Die Peaks der Gruppen E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> und E<sub>3+</sub> spalten sich dann zu Dupletts auf. Die Dupletts der Gruppen E<sub>2</sub> und E<sub>3+</sub> überlagern sich, so dass zwischen 2.45 und 2.52 ppm 3 Peaks anstatt 4 zu sehen sind. Der Peak der Gruppe E<sub>1</sub> spaltet sich in einen Doppelpeak auf. Die Multipletts gehen jedoch im Laufe der Reaktionen in Singulets über, wie es Abbildung 21 zeigt.

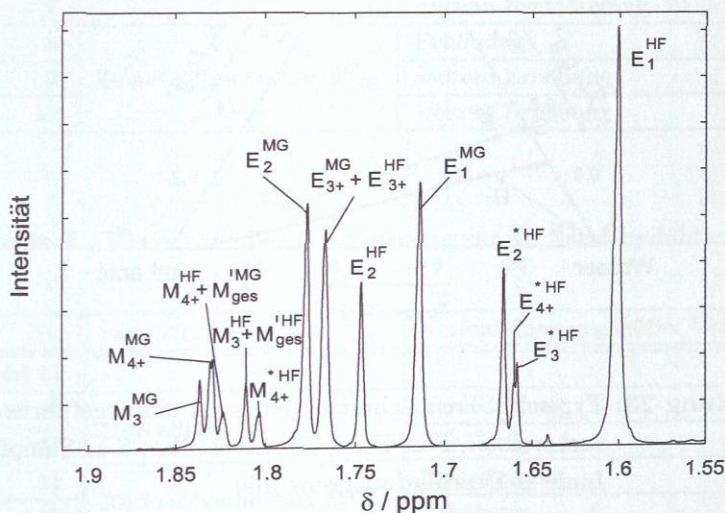


**Abbildung 21:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum einer methanolischen Formaldehyd-Lösung nach Verdünnung mit Methanol bei T = 353 K, pH = 2,38,  $\tilde{x}_{FA} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  (Vorlage),  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,1$ , 10 s nach Verdünnung

Abbildung 22 zeigt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Formaldehyd-Wasser-

Methanol-Gemisches, das mit einer Wasser-Methanol-Mischung verdünnt wurde. Das Spektrum setzt sich aus einer Überlagerung von  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der binären Randsysteme Formaldehyd-Wasser und Formaldehyd-Methanol zusammen. Teilweise kommt es zu einer starken Überlagerung der Peaks, so dass eine Peaktrennung nur sehr schwer möglich ist.

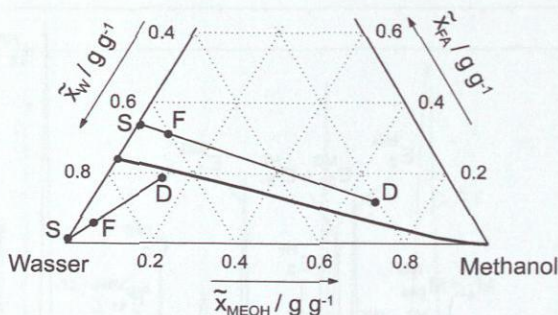
Die Fehler der ausgewerteten Peakflächenanteile liegen bei den Verdünnungsversuchen, wie bei den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen des Reaktionsgleichgewichts, bei etwa 0,5 %. Die aus den gemessenen Spektren ausgewerteten Peakflächen der Verdünnungsversuche sind im Anhang C.2 aufgelistet.



**Abbildung 22:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer Formaldehyd-Wasser-Methanol-Mischung nach Verdünnung einer wasserhaltigen, methanolischen Lösung;  $T = 343,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,4$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{Vorlage}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Vorlage}} = 0,4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Zugabe}} = 0,7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}} = 0,3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ , 120 s nach Verdünnung

### 3.2 Destillationsversuche

Destillationen im System Formaldehyd–Wasser–Methanol kann man prinzipiell in zwei Prozesse mit unterschiedlichen Trennaufgaben unterteilen (s. Abbildung 10). Zu jeder dieser Trennaufgaben wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit je eine Messreihe durchgeführt (Methanol- bzw. Formaldehydabtrennung). Bei den durchgeführten Messungen befinden sich die Kolonnenprofile bei der Methanolabtrennung im oberen Destillationsgebiet, die bei der Formaldehydabtrennung immer im unteren Destillationsgebiet. Abbildung 23 zeigt zwei typische Trennschnitte für die Versuchsreihen in beiden Destillationsgebieten. Dargestellt sind die pauschalen Konzentrationen im Feed (F), im Sumpf (S) und im Destillat (D).



**Abbildung 23:** Typische Trennschnitte der zwei durchgeführten Versuchsreihen, F  $\equiv$  Feed, D  $\equiv$  Destillat, S  $\equiv$  Sumpf, fette Linie  $\equiv$  Destillationsgrenzlinie

Zu jeder dieser Versuchsreihen wurde jeweils ein Basisversuch durchgeführt. Abweichend von diesem Basisversuch wurde in weiteren Versuchen immer nur ein Parameter geändert, um die Einflüsse dieses variierten Parameters im Vergleich zum Basisversuch erkennen zu können. Hierbei wurden die Zulaufzusammensetzungen, das Rücklaufverhältnis, die Belastung der Kolonne und der Druck variiert. Die Zulaufkonzentrationen wurden dabei so gewählt, dass ein großer Konzentrationsbereich in den Destillationsgebieten abgedeckt wurde. Insgesamt wurden 21 Versuche (10 Versuche vom

Typ Methanolabtrennung und 11 Versuche vom Typ Formaldehydabtrennung) durchgeführt. Die Tabellen 3÷4 geben einen Überblick über alle durchgeführten Versuche.

**Tabelle 3** : Übersicht über die Versuche zur Methanolabtrennung

Nr.	variierter Parameter	Veränderung gegenüber Versuch 1
(Basis) 1	-	-
2	Durchfluss	Erniedrigung
3		Erhöhung
4	Rücklaufverhältnis $R_v$	Erniedrigung
5		Erhöhung
6	Kolonnendruck $p$	Erniedrigung
7		weitere Erniedrigung
8	Zulaufkonzentration $\tilde{x}_{ME}^F$	Erhöhung
9		weitere Erhöhung
10		weitere Erhöhung

**Tabelle 4** : Übersicht über die Versuche zur Formaldehydabtrennung

Nr.	variierter Parameter	Veränderung gegenüber Versuch 11
(Basis) 11	-	-
12	Durchfluss	Erniedrigung
13		Erhöhung
14	Rücklaufverhältnis $R_v$	Erniedrigung
15		Erhöhung
16	Kolonnendruck $p$	Erniedrigung
17		weitere Erniedrigung
18	Zulaufkonzentration $\tilde{x}_{ME}^F$	Erhöhung
19		weitere Erhöhung
20		weitere Erhöhung
21		Erniedrigung bzw. Minimierung

Die Versuche wurden im Rahmen des EU-Projektes INTINT in einer

Glaskolonne mit strukturierter Gewebepackung im Destillationslabor der Technischen Entwicklung der BASF AG (Ludwigshafen) durchgeführt. Als Packung wurde eine A3-500 der Firma Montz mit 50 mm Durchmesser verwendet. Die Kolonne bestand aus 7 Abschnitten, wobei jeder Abschnitt eine Packungshöhe von 0,5 m hatte. Zwischen jedem Abschnitt und für den Rücklauf, das Destillat, den Sumpf und den Feed wurde die Temperatur gemessen. Für die Validierung des Modells sind besonders die Konzentrationen wichtig. Neben der Konzentrationsmessung des Feeds, des Destillats und des Sumpfproduktes wurden außerdem Profilproben entnommen. Die Profilprobenentnahme in der Kolonne erfolgte nach 0,5 m, 1 m, 2,5 m und 3 m Packungshöhe. Abbildung 24 zeigt eine Skizze der verwendeten Destillationskolonne.

Um Wärmeverluste zu vermeiden, war die Kolonne mit einer geregelten Schutzheizung ausgestattet. Der Verdampfer, der ein Fassungsvermögen von ca. 0,75 l hatte, wurde mit 4 geregelten Heizstäben elektrisch beheizt. Das Gas am Kopf der Kolonne wurde durch 2 hintereinander geschaltete Kondensatoren vollständig kondensiert. Der Kopf der Kolonne war außerdem mit einer Vakuumpumpe verbunden, mit der Drücke unter Umgebungsdruck realisiert werden konnten. Während des Betriebs wurde die Kolonne über die Heizleistung des Verdampfers und den Massenstrom des Destillats geregelt. Ein stationärer Zustand stellte sich nach ca. 2 Stunden ein (Beobachtung durch Einschwingen der Temperaturen).

Die vollständigen Messdaten sind Eigentum der BASF AG. Daher sind die Ergebnisse in dieser Arbeit nicht in tabellarischer Form dargestellt. In Kapitel 4.3 und Anhang D.3 sind jedoch die Messergebnisse der pauschalen Konzentrationen im Vergleich zu den Simulationsergebnissen in graphischer Form über der Packungshöhe dargestellt.

Die Analysen der pauschalen Komponenten Formaldehyd, Wasser und Methanol ist in Kapitel B.2 beschrieben. Die relativen Fehler waren für jede Komponente unter 2 %. Die Summe aller drei gemessenen pauschalen Konzentrationen lag im System Formaldehyd-Wasser-Methanol meistens zwischen 0,98 und  $1,02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Für die Versuche 1 ÷ 10 liegt der relative Fehler der Massenbilanz unter 0,6 %. Bei den Versuchen 11 ÷ 21 liegt

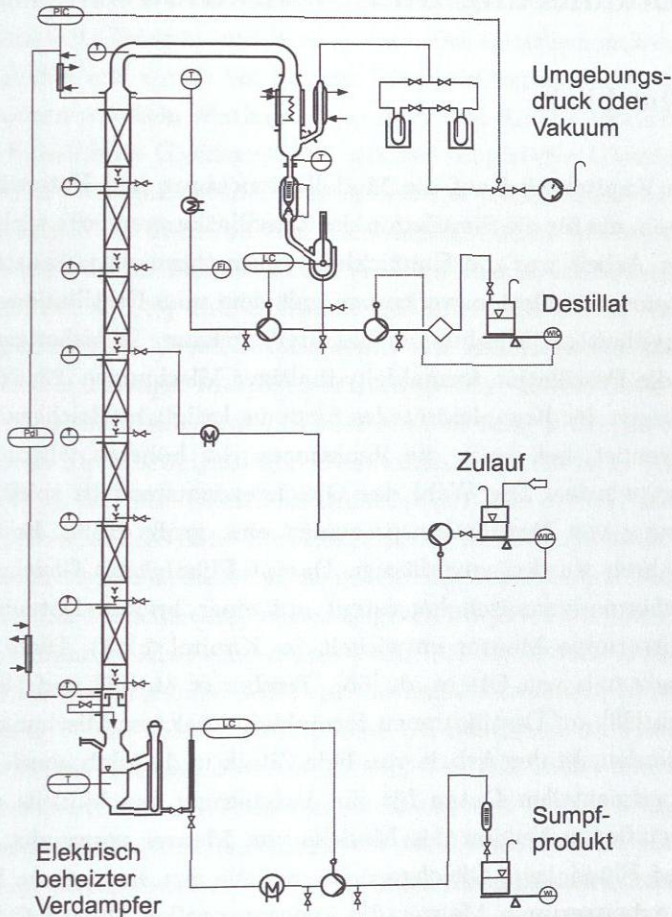


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Destillationskolonne

der relative Fehler in den Massenbilanzen meistens unter 2 %. Die höhere Abweichung beruht auf der Tatsache, dass die Massenströme bei der Versuchsreihe Formaldehydabtrennung kleiner waren. Der relative Fehler ist somit größer.

## 4 Modellierung und Simulation

### 4.1 Überblick

In diesem Kapitel wird auf die Modellentwicklung und Untersuchungen eingegangen, die für die Simulation der Destillationsversuche wichtig sind. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines thermophysikalischen Modells und eines Simulationswerkzeugs, mit dem man Destillationsprozesse formaldehydhaltiger Mischungen beschreiben kann. In bisherigen Arbeiten über die Destillation formaldehydhaltiger Mischungen [23, 26, 53, 54] wurden wegen der Komplexität des Systems lediglich Gleichgewichtsmodelle verwendet, bei denen die Reaktionen der höheren Oligomere vernachlässigt wurden. Die Wahl des Gleichgewichtsmodells spielt bei der Modellierung von Destillationsprozessen eine große Rolle. Erst in den letzten Jahren wurden zuverlässige Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle thermodynamisch konsistent auf einer breiten Datenbasis von der Arbeitsgruppe Maurer entwickelt (s. Kapitel 2.2.1). Diese Modelle konnten erstmals von Ott et al. [56], Terelak et al. [69] und Fele Zilnik und Golob [26] auf Destillationen formaldehydhaltiger Mischungen angewendet werden. In der Arbeit von Fele Zilnik und Golob wurden jedoch keine experimentellen Daten für die Validierung des Modells und eine stark vereinfachte Version des Modells von Maurer verwendet. Obwohl die Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle aus der neueren Literatur von der Arbeitsgruppe Maurer die experimentellen Dampf-Flüssigkeits Daten sehr gut wiedergeben, konnten Ott et al. [56] zeigen, dass Simulationen destillativer Trennprozesse mit diesen Modellen ohne Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte experimentelle Daten von Destillationsversuchen nicht ausreichend gut wiedergeben. Dieser Sachverhalt wird in der vorliegenden Arbeit auch mit der Anwendung des neuesten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells von Kuhnert [43] bei Simulationen mit einem reinen Gleichgewichtsstufenmodell gezeigt (s. Kapitel 4.3.1). Auf die Notwendigkeit der Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte bei destillativen Trennprozessen formaldehydhaltiger Mischungen haben auch andere Autoren in ihren Arbeiten hingewiesen [26, 31, 33, 34, 54, 58, 71].

Olsson und Svenson [53, 54] verwendeten in ihren Arbeiten eine Destillationskolonne mit Glocken- und Ventilböden. Die Destillationskolonne hatte wenige Böden und wurde bei totalem Rücklauf betrieben. Den destillierten Lösungen war kein Methanol zugesetzt und für die Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts wurden empirische Gleichungen verwendet. Ein wichtiger Befund ihrer Arbeit war jedoch, dass die Murphree Wirkungsgrade mit abnehmender Temperatur kleiner werden. Dieses Ergebnis deutete schon damals auf die Wirkung reaktionskinetischer Effekte hin. Davies et al. [18] und Dulfanian [23] waren die ersten Autoren, die Messungen an einer Destillationskolonne mit endlichem Rücklaufverhältnis formaldehydhaltiger Mischungen durchgeführt haben. Dazu verwendeten sie eine Siebbodenkolonne. Bei der Modellierung wurde jedoch nur die Bildung von Methylenglykol und Hemiformal berücksichtigt (Reaktionen (I) und (IV)). Aus der Arbeit von Dulfanian [23] geht hervor, dass die Validierung seines Modells ohne Berücksichtigung der Oligomerreaktionen mit reaktionskinetischen Effekten keine guten Ergebnisse liefert. Dulfanian [23] musste bei der Modellierung Wirkungsgrade für jede Komponente und jede Stufe einführen. Aber auch damit wurde die Methanolkonzentration im Destillat bei Destillationen des Typs Methanolabtrennung häufig zu klein vorausgesagt. Eine weitere Arbeit über Destillationen im System Formaldehyd-Wasser-Methanol wurde kürzlich von Fele Zilnik und Golob [26] publiziert. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell berücksichtigt die Oligomerreaktionen bis zu Oligomeren von drei Formaldehydsegmenten. Die chemischen Gleichgewichte wurden über Pseudogleichgewichtskonstanten ohne Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte zusammen mit Nichtidealitäten in der flüssigen Phase modelliert. Eine Validierung des Modells konnte nicht vorgenommen werden, da keine Messdaten vorlagen.

In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die Reaktionen höherer Oligomere unter Berücksichtigung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells von Albert et al. [5] in die Modellierung und Simulation formaldehydhaltiger Destillationen miteinbezogen [56]. Hierfür wurde ein reines Gleichgewichtsstufenmodell betrachtet (Stufenmodell I, s. Kapitel 2.2.5). Die Validierung des Modells zeigte, dass die Übereinstimmung mit den Messwerten der Konzentrationsprofile qualitativ, und nur teilweise quan-

titativ, befriedigend ist. Die schlechte Wiedergabe der experimentellen Daten resultiert aus der Vernachlässigung reaktionskinetischer Effekte. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Ott et al. [56] dargestellt.

Innerhalb des EU Projektes INTINT wurde das Modell von Kuhnert [43] auf Destillationsversuche, die von ICSO (Institute of Heavy Organic Synthesis „Blachownia“, Kedzierzyn-Kozle, Poland) durchgeführt wurden, angewandt. Die Planung des Messprogramms und die Simulationen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Bei den Simulationen wurde ebenfalls das Modell der theoretischen Trennstufe verwendet (Stufenmodell I, s. Kapitel 2.2.5). Die Experimente wurden jedoch alle bei unendlichem Rücklaufverhältnis und hoher Stufenzahl durchgeführt und unterscheiden sich kaum. Bei den Messungen konnte lediglich die Anfangskonzentration im Verdampfer und die Belastung der Kolonne variiert werden. Auf die Reaktionskinetik wichtige Einfluss nehmende Faktoren wie Split, Rücklaufverhältnis und Druck konnten nicht untersucht werden. Die Ergebnisse der Simulationen und eine Beschreibung der Versuche wurde in Zusammenarbeit mit ICSO (Institute of Heavy Organic Synthesis „Blachownia“, Kedzierzyn-Kozle, Poland) publiziert und ist in Terelak et al. [69] dargestellt. Das Ergebnis der Simulationen war, dass die experimentellen Daten gut vorausgesagt werden konnten. Reaktionskinetische Effekte konnten jedoch durch die bei den Versuchen durchgeführte Fahrweise nicht aufgedeckt werden, da die Trennleistung zu hoch war.

In der vorliegenden Arbeit werden u.a. die Simulationsergebnisse unter Anwendung des neuesten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells von Kuhnert [43] mit den aussagekräftigen Messungen, die in Kooperation innerhalb des EU Projektes INTINT mit der BASF AG entstanden sind, verglichen (s. Kapitel 4.3).

Wie aus den erwähnten Arbeiten hervorgeht, ist eine thermodynamisch konsistente Modellierung des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol unter Berücksichtigung höherer Oligomere und reaktionskinetischer Effekte bei Destillationsprozessen *erforderlich*. Hahnenstein et al. [31] waren bis zu Beginn dieser Arbeit die einzigen Autoren, die ein reaktionskinetisches Modell auf der Grundlage von NMR-spektroskopischen Daten für das Sy-

stem Formaldehyd–Wasser–Methanol aufstellten. Dieses Modell kann jedoch nicht sinnvoll mit den Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichtsmodellen aus der neueren Literatur von der Arbeitsgruppe Maurer in Verbindung gebracht werden, weil die Reaktionskinetik in Molenbrüchen formuliert ist (s. Kapitel 2.2.1). Da die Dampf–Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle das physikalische Gleichgewicht in Aktivitäten beschreiben, muss auch die Reaktionskinetik in Aktivitäten formuliert werden. Die reaktionskinetischen Konstanten eines in Aktivitäten formulierten reaktionskinetischen Modells müssen daher neu bestimmt werden.

Die nachfolgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Entwicklung eines thermodynamisch konsistenten reaktionskinetischen Modells und der anschließenden Validierung des Modells an den in dieser Arbeit gemessenen Destillationsdaten. Die Simulationen wurden durch Implementierung des Modells in den kommerziellen Prozesssimulator ASPEN PLUS durchgeführt.

## 4.2 Reaktionskinetik

Für die Entwicklung des reaktionskinetischen Modells wurden die reaktionskinetischen Konstanten mit dem Reaktionsmechanismus nach *Kinetik I* (vgl. S. 15) an die pauschalen binären Randsysteme Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol angepasst. Eine Anpassung der reaktionskinetischen Konstanten an das System Formaldehyd–Wasser–Methanol ist zwar theoretisch möglich, ist aber wegen der hohen Anzahl der anzupassenden und später zu korrelierenden Parameter sehr schwer durchführbar. Die Ergebnisse dieser Anpassungen sind in dieser Arbeit im Anhang D.1, Anhang D.2 und außerdem in Ott et al. [55] dargestellt. Durch diese Ergebnisse sieht man, dass die Verdünnungsversuche, die in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, sehr gut mit dem *Reaktionsmechanismus* nach *Kinetik I* beschrieben werden können. Die Reaktionskinetik im System Formaldehyd–Wasser–Methanol wird jedoch neben der Bildungsreaktionen der Oligomere massgeblich bestimmt durch die Kopplung des Wasserzweigs mit dem Methanolzweig. In diesem Abschnitt wird gezeigt,

dass nach Berechnungen von Verdünnungsversuchen im System Formaldehyd-Wasser-Methanol mit der *Kinetik I* und den ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten das System unrealistisch lange braucht, bis es wieder den Gleichgewichtszustand erreicht hat (bei Raumtemperatur mehr als 1 Jahr bei einer 0,1 %-igen Abweichung vom exakten Gleichgewichtszustand). Der Grund hierfür liegt an der Kopplung des Wasser- und Methanolzweiges nur durch den monomeren Formaldehyd in den ersten Reaktionen (Reaktion (I) und (IV)). Die Oligomerverteilung auf die einzelnen Zweige findet hierdurch zu langsam statt. In Kapitel 2.2.2 ist dargestellt, dass die Reaktionen der *Kinetik II* viel wahrscheinlicher stattfinden als die Reaktionen der *Kinetik I* (vgl. S. 15). Durch die verstärkte Kopplung des Wasser- und Methanolzweiges bei *Kinetik II* findet außerdem eine schnellere Oligomerverteilung nach Störung eines Gleichgewichtszustandes statt. Daher wurde in dieser Arbeit für die Simulationen der Destillationsversuche ausschliesslich der Reaktionsmechanismus der *Kinetik II* verwendet. Die beiden verschiedenen Reaktionsmechanismen nach *Kinetik I* und *Kinetik II* sind für die binären Systeme praktisch gleichwertig. Die reaktionskinetischen Konstanten können ineinander umgerechnet werden, so dass die Modellvorhersage für die Binärsysteme fast identisch ist. Nur im ternären System Formaldehyd-Wasser-Methanol zeigen die so parametrisierten Modelle erhebliche Abweichungen.

Da die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zunächst mit *Kinetik I* erfolgte und sehr aufwendig ist, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für *Kinetik II* aus diesen durch Umrechnung bestimmt. Im folgenden Abschnitt sind die Ergebnisse der Umrechnung und Vergleiche zwischen Simulationsergebnissen, die mit *Kinetik I* und *Kinetik II* durchgeführt wurden, dargestellt. Die Umrechnungen sind dem Anhang A.3 zu entnehmen. Alle reaktionskinetischen Berechnungen wurden in Aktivitäten nach den Gleichungen (12)÷(19) durchgeführt. Die Aktivitätskoeffizienten wurden dabei thermodynamisch konsistent zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43] berechnet.

Im NMR Experiment konnte die Bildung von Methylenglykol aus Formaldehyd und Wasser (Reaktion (I)) und die Bildung von Hemiformal aus

Formaldehyd und Methanol (Reaktion (IV)) wegen der sehr geringen Konzentration des monomeren Formaldehyds nicht beobachtet werden. Ott et al. [55] zeigten, dass diese Reaktionen in den pauschalen binären Randsystemen vernachlässigt werden können. Die Reaktionen (I) und (IV) spielen jedoch wegen der Kopplung beider Reaktionszweige im System Formaldehyd-Wasser-Methanol eine wichtige Rolle. Da bei den Destillationsprozessen die Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Wasser-Methanol betrachtet wird, mussten die reaktionskinetischen Konstanten dieser Reaktionen aus Literaturdaten übernommen und auf das in Aktivitäten formulierte Modell umgerechnet werden.

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Methylenglykolbildung

Winkelman et al. [74] und Schecker und Schulz [63] geben eine korrelierte reaktionskinetische Konstante der Methylenglykolbildung aus Formaldehyd und Wasser (Reaktion (I)) an, die aus UV-spektroskopischen Messungen bei hoher Verdünnung bestimmt wurde. Schecker und Schulz [63] vernachlässigten die Oligomerreaktionen bei pauschalen Formaldehydkonzentrationen von  $0,2 \div 1,3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ . Bei diesen Bedingungen ist es jedoch fraglich, ob die Oligomerreaktionen vernachlässigt werden können. Winkelman et al. [74] verwendeten eine breite experimentelle Datenbasis bei kleinen pauschalen Formaldehydkonzentrationen ( $\tilde{x}_{\text{FA}} < 0,01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ). In diesem Konzentrationsbereich kann von einer unendlichen Verdünnung des Formaldehyds und des Methylenglykols in Wasser ausgegangen werden. Für die vorliegende Arbeit wurde die reaktionskinetische Konstante von Winkelman et al. [74] verwendet. Der reaktionskinetische Ansatz, der von Winkelman et al. [74] bei der Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten  $k_{c, \text{MG}_1}^+$  verwendet wurde, ist jedoch in Molaritäten formuliert. Um die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu erhalten, die auf einem in Aktivitäten formulierten Ansatz beruht, musste die reaktionskinetische Konstante  $k_{c, \text{MG}_1}^+$  nach Winkelman et al. [74] umgerechnet werden. Aus der Umrechnung erhält man folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Methylenglykolbildung bei hoher Verdünnung:

$$k_{\text{MG}_1}^+ / \text{s}^{-1} = 0.785 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{2936}{T/\text{K}}\right) \quad (54)$$

Diese Korrelation kann für die *Kinetik I* und die *Kinetik II* verwendet werden, da die Bildung des Methylenglykols in beiden Fällen identisch beschrieben wird. Es gilt folglich:

$$k_{\text{MG}_1}^{\text{KinI}} = k_{\text{MG}_1}^{\text{KinII}} = k_{\text{MG}_1}^+ \quad (55)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird, um die thermodynamische Konsistenz nach Kuhnert [43] sicherzustellen, nach Gleichung (11) berechnet.

Abbildung 25 zeigt einen Vergleich der Berechnungen der Methylenglykolbildung (Reaktion (I)) nach den kinetischen Ansätzen nach Winkelmann et al. [74], Schecker und Schulz [63] und der Rechnung, die auf Aktivitäten basiert, bei sehr hoher Verdünnung. Aus Abbildung 25 erkennt man, dass die Übereinstimmung der kinetischen Verläufe bei niedrigen Formaldehyd-Konzentrationen sehr gut ist. Bei höheren Formaldehyd-Konzentrationen, für die keine Messwerte vorliegen, sagt die aktivitäten-basierte Berechnung eine Verlangsamung der Methylenglykolbildung voraus. Abbildung 26 zeigt hierzu ein Vergleich, bei dem die Berechnungen ebenfalls nach Winkelmann et al. [74], Schecker und Schulz [63] und dem nach dieser Arbeit verwendeten reaktionskinetischen Ansatz mit Aktivitäten durchgeführt wurden. In diesem Konzentrationsbereich sind jedoch die Korrelationen nach Winkelmann et al. [74] und Schecker und Schulz [63] sehr unsicher, da die Autoren nur bei hoher Verdünnung ihre Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angeben konnten. Abbildung 26 zeigt, dass die Aktivitätskoeffizienten einen großen Einfluss auf den reaktionskinetischen Verlauf haben. Bei den Berechnungen in Abbildung 25 und Abbildung 26 wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen aus Gleichung (11) berechnet. Die Gleichgewichtskonstante wurde hierbei vom jeweiligen Autor übernommen, wobei beim Aktivitätenansatz auf die Gleichgewichtskonstante von Kuhnert [43] zurückgegriffen wurde.

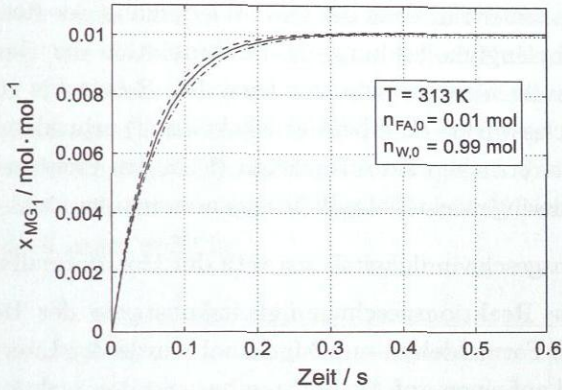


Abbildung 25: Bildung von Methylenglykol nach Reaktion von Formaldehyd mit Wasser bei niedriger Formaldehyd-Konzentration, —: Winkelman et al. [74], --: Schecker, Schulz [63], ·-: diese Arbeit

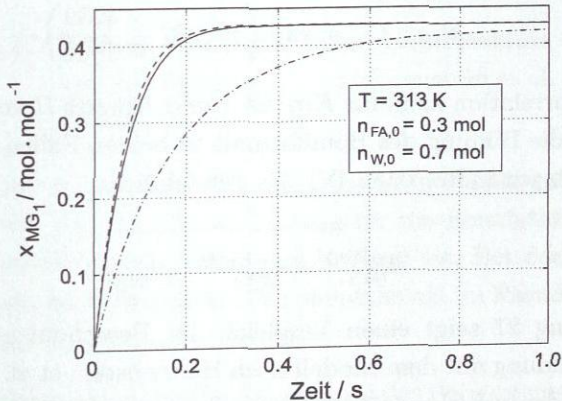


Abbildung 26: Bildung von Methylenglykol nach Reaktion von Formaldehyd mit Wasser bei hoher Formaldehyd-Konzentration, —: Winkelman et al. [74], --: Schecker, Schulz [63], ·-: diese Arbeit

Es ist anzumerken, dass die gute Wiedergabe der Reaktionskinetik der Methylenglykolbildung für die Simulation der Destillationsversuche häufig nicht entscheidend ist. Die Zeiten bis zum Erreichen des Gleichgewichts sind bei der Reaktion (I) sehr klein. Bei den Destillationsversuchen kann Reaktion (I) in den meisten Fällen als im Pseudogleichgewicht befindlich angenommen werden.

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hemiformalbildung

Auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hemiformalbildung aus Formaldehyd und Methanol wurde der Literatur entnommen und auf einen auf Aktivitäten basierenden reaktionskinetischen Ansatz umgerechnet, weil der monomere Formaldehyd auch bei dieser Reaktion beteiligt ist und daher nicht im NMR-Experiment gemessen werden konnte. Hierfür wurde  $k_{x,\text{HF}_1}^-$  nach Hahnenstein et al. [31] verwendet. Diese Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beruht auf UV-spektroskopischen Messungen von Rudnev et al. [62], die bei sehr hoher Verdünnung durchgeführt wurden. Aus der Umrechnung folgt bei hoher Verdünnung:

$$k_{\text{HF}_1}^- / \text{s}^{-1} = \exp \left( 10,987 - \frac{4939}{T/\text{K}} \right) \quad (56)$$

Diese Korrelation kann für *Kinetik I* und *Kinetik II* verwendet werden, da die Bildung des Hemiformals in beiden Fällen identisch beschrieben wird (Reaktion IV). Es gilt folglich:

$$k_{\text{HF}_1}^{-\text{KinI}} = k_{\text{HF}_1}^{-\text{KinII}} = k_{\text{HF}_1}^- \quad (57)$$

Abbildung 27 zeigt einen Vergleich der Berechnungen der Hemiformalbildung mit dem Modell nach Hahnenstein et al. [31] und dem Modell, das auf Aktivitäten basiert, bei hoher Verdünnung. Man erkennt, dass die Kurven näherungsweise identisch sind. Die Abweichung resultiert aus der Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion aus Gleichung (11) berechnet wurde. Beim Modell nach Hahnenstein et al. [31] wurde hierfür der  $K_x$ -Wert, der in [31] bestimmt wurde, verwendet. Beim Modell, das Ak-

tivitäten berücksichtigt, wurde, um thermodynamische Konsistenz zu sichern, die Gleichgewichtskonstante nach Kuhnert [43] verwendet. Die kinetischen Verläufe sind nur dann identisch wenn ausser der Reaktionsgeschwindigkeiten der Rückreaktionen auch die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hinreaktionen gleich sind. Dieser Effekt macht sich auch bei den Abbildungen 25 und 26 bemerkbar. Er ist dort jedoch kaum auffällig.

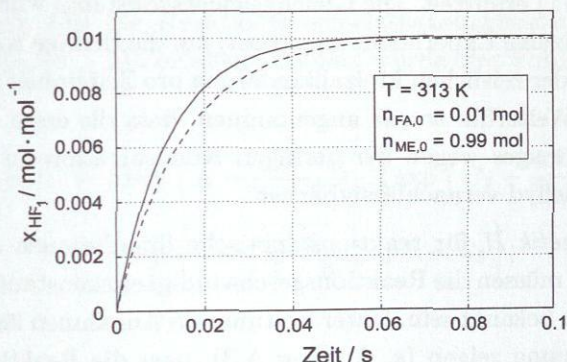


Abbildung 27: Bildung von Hemiformal nach Reaktion von Formaldehyd mit Methanol, —: Hahnenstein et al. [31], ---: diese Arbeit

Auch hier ist anzumerken, dass die gute Wiedergabe der Reaktionskinetik der Hemiformalbildung für die Simulation der Destillationsversuche häufig nicht entscheidend ist. Bei den Destillationsversuchen kann Reaktion (IV) ebenfalls als im Pseudogleichgewicht befindlich angenommen werden.

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole  
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole wurden durch Anpassung an jedes einzelne Verdünnungsexperiment des pauschalen binären Randsystems Formaldehyd-Wasser bestimmt. Dieses Vorgehen wurde mit *Kinetik I* durchgeführt. Bei der Anpassung wurde angenommen, dass die Geschwindigkeitskon-

stanten der zweiten und dritten reversiblen Reaktion (Reaktionen (II) und (III)) unterschiedlich und ab der dritten reversiblen Reaktion alle gleich sind, d.h. es gilt:

$$k_{\text{MG}_2}^{-\text{KinI}} \neq k_{\text{MG}_3}^{-\text{KinI}} = k_{\text{MG}_4}^{-\text{KinI}} = \dots \quad (58)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der gegenläufigen Reaktion einer betrachteten reversiblen Reaktion wird wiederum aus Gleichung (11) ermittelt. Die Gleichgewichtskonstante wurde jedoch für jedes einzelne Experiment angepasst, um die richtige Krümmung der Kurven der zeitlichen Molzahländerung pro Zeiteinheit zu gewährleisten<sup>†</sup>. Weiterhin wurde angenommen, dass die erste Reaktion des Wasserzweiges wegen der geringen Konzentration an monomerem Formaldehyd vernachlässigbar ist.

Um *Kinetik II* für reaktionskinetische Simulationen anwenden zu können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen bekannt sein. Unter bestimmten Annahmen lässt sich durch Umrechnung zeigen (s. Anhang A.3), dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktionen von *Kinetik I* und *Kinetik II* identisch sind, d.h. es gilt:

$$k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinII}} = k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinI}} = k_{\text{MG}_n}^{-}, \quad n \geq 2 \quad (59)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen lassen sich wiederum aus Gleichung (11) berechnen. Die Gleichgewichtskonstanten des Mechanismus der *Kinetik II* erhält man durch einfache Umrechnung aus denen des Mechanismus der *Kinetik I* (Modell Kuhnert [43]), da die Reaktionsgleichungen linear abhängig sind.

Abbildung 28 zeigt den Verlauf der angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit der Temperatur und des pH Wertes. In Abbildung 28 erkennt man für jede Temperatur einen

<sup>†</sup>Der Anfangs- und Endzustand eines Verdünnungsversuches ist durch das Gleichgewicht bestimmt. Durch schlecht wiedergegebene Gleichgewichtskonzentrationen kann sich der angepasste zeitliche Kurvenverlauf der Konzentrationen erheblich vom gemessenen Verlauf unterscheiden.

parabolischen Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit des pH Wertes, wie er auch von Hasse [34] und Hahnenstein et al. [31] beobachtet wurde. Das parabelförmige Verhalten nimmt jedoch mit steigender Temperatur ab. D.h., dass die Geschwindigkeiten der Reaktionen bei hohen Temperaturen immer mehr ihre pH Wert Abhängigkeit verlieren.

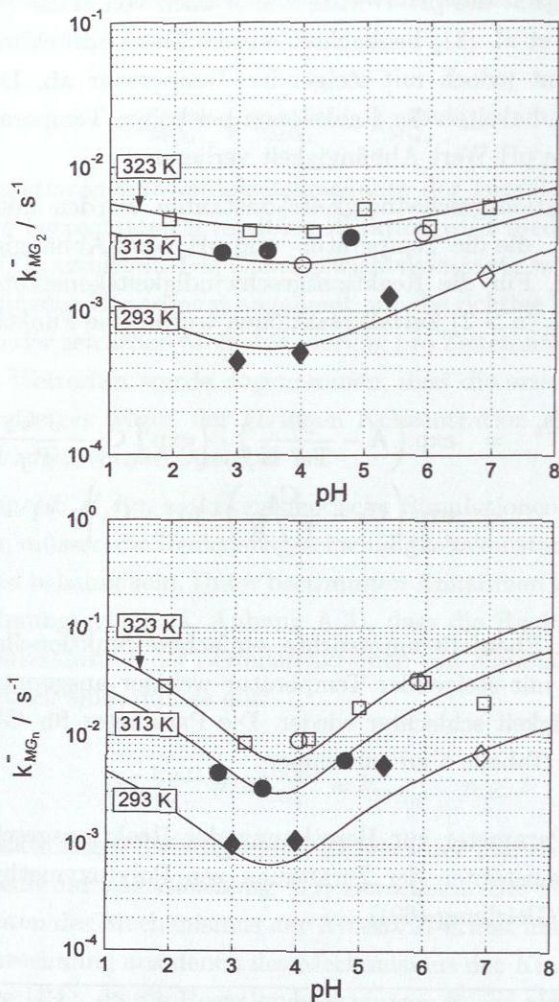
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden mit Funktionen korreliert, die die Temperatur- und pH Wert Abhängigkeit berücksichtigen. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der  $MG_2$  und  $MG_n$  ( $n > 2$ ) Zerfallsreaktionen wurde eine Funktion der Form

$$k_i^- / s^{-1} = \exp\left(A - \frac{B}{T/K}\right) \cdot \left\{ \exp\left(C_1 - \frac{C_2}{T/K}\right) \cdot pH^2 - \exp\left(C_3 - \frac{C_4}{T/K}\right) \cdot pH + C_5 \right\}; \quad i = MG_2, MG_n \quad (60)$$

gewählt. Ebenfalls untersuchte, einfachere funktionelle Formen geben die mit steigender Temperatur weniger ausgeprägte pH Wert Abhängigkeit schlechter wieder. Die Parameter für Gleichung (60) sind der Tabelle 5 zu entnehmen.

**Tabelle 5** : Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Poly(oxy-methylen)glykolen (Gleichung (60))

	A	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
$k_{MG_2}^- / s^{-1}$	4,76	4220,32	-6,46	-2040,33	-3,23	-1661,38	28,53
$k_{MG_n}^- / s^{-1}$	13,89	7865,13	4,78	-223,07	7,24	-78,93	3525,97



**Abbildung 28:** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxy-methylen)glykol-Rückreaktionen;  $\blacklozenge$  (293 K),  $\bullet$  (313 K): Primärdaten nach [31];  $\diamond$  (293 K),  $\circ$  (313 K),  $\square$  (323 K): diese Arbeit; —: Korrelation (Gleichung (60))

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)hemiformale

Die Anpassung und Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)hemiformale wurde analog dem Vorgehen, das für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole angewandt wurde, durchgeführt. Es wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktionen der Poly(oxymethylen)hemiformale im System Formaldehyd-Methanol durch Anpassung mit dem Mechanismus der *Kinetik I* an die experimentellen NMR-Daten ermittelt. Auch bei diesen Anpassungen wurde angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstanten der zweiten und dritten reversiblen Reaktion (Reaktionen (V) und (VI)) unterschiedlich aber ab der dritten reversiblen Reaktion alle gleich sind, d.h. es gilt:

$$k_{\text{HF}_2}^{-\text{KinI}} \neq k_{\text{HF}_3}^{-\text{KinI}} = k_{\text{HF}_4}^{-\text{KinI}} = \dots \quad (61)$$

Die Vorgehensweise bei der Anpassung, der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen und der Umrechnungen für den Mechanismus der *Kinetik II* erfolgt auf dieselbe Art und Weise wie sie bei der Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole dargestellt wurde.

Nach Umrechnung erhält man folgende Beziehung zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten:

$$k_{\text{HF}_n}^{-\text{KinII}} = k_{\text{HF}_n}^{-\text{KinI}} = k_{\text{HF}_n}^-, \quad n \geq 2 \quad (62)$$

Abbildung 29 zeigt die Ergebnisse der Anpassungen in Abhängigkeit der Temperatur und des pH-Wertes. Auch hier ist ein parabolischer Verlauf der Isothermen zu erkennen, der mit steigender Temperatur flacher wird.

Für die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hemiformalreaktionen wurden ähnliche Funktionen gewählt wie die

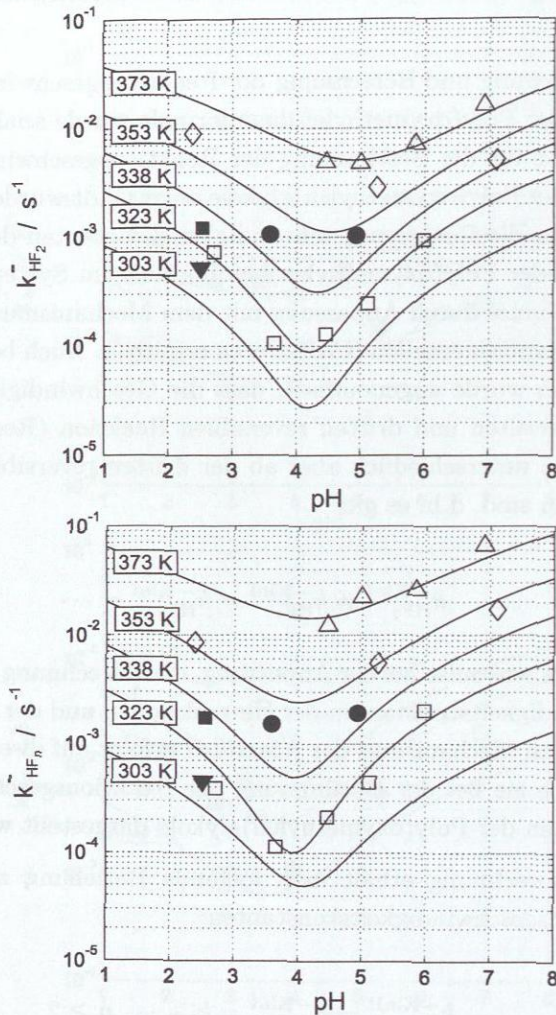


Abbildung 29: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxy-methylen)hemiformal-Rückreaktionen; ▼ (303 K), ■ (323 K), ● (338 K): Universität Tübingen (diese Arbeit); □ (323 K), ◇ (353 K), △ (373 K): ITT (diese Arbeit); —: Korrelation (Gleichung (63))

für die Poly(oxymethylen)glykole. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den formaldehydhaltigen Methanolzweig lassen sich aus der Funktion

$$\begin{aligned}
 k_i^- / s^{-1} = & \exp\left(A_1 - \frac{A_2}{T / K + A_3}\right) \cdot pH^2 \\
 & - \exp\left(B_1 - \frac{B_2}{T / K + B_3}\right) \cdot pH \\
 & + \exp\left(C_1 - \frac{C_2}{T / K + C_3}\right); \quad i = HF_2, HF_n \quad (63)
 \end{aligned}$$

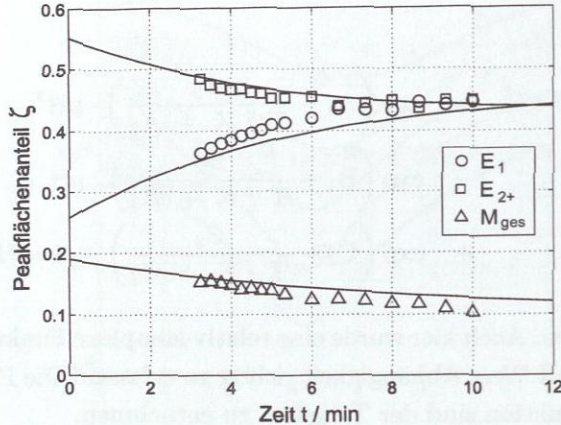
berechnen. Auch hier wurde eine relativ komplexe Funktion gewählt, um die pH Wert Abhängigkeit richtig zu erfassen. Die Parameter für diese Funktion sind der Tabelle 6 zu entnehmen.

**Tabelle 6** : Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Poly(oxymethylen)hemiformalen (Gleichung (63))

	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
$k_{HF_2}^- / s^{-1}$	3,61	2758,14	-91,29	9,98	4935,07	-17,42
$k_{HF_n}^- / s^{-1}$	5,86	2926,03	-111,20	10,78	4309,9	-64,69
	$C_1$	$C_2$	$C_3$			
$k_{HF_2}^- / s^{-1}$	24,05	15833,14	214,55			
$k_{HF_n}^- / s^{-1}$	25,15	14325,41	148,93			

Um die Güte des neuen Reaktionsmechanismus (*Kinetik II*) mit den umgerechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu überprüfen, wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Verdünnungsversuche simuliert. Um befriedigende Ergebnisse im ternären System zu erhalten, muss das Modell die experimentellen Daten qualitativ und quantitativ in den Systemen Formaldehyd-Wasser und Formaldehyd-Methanol gut wiedergeben. Die Abbildungen 30 und 31 zeigen zwei mit der *Kinetik II* simulierte

Verdünnungsversuche in den Systemen Formaldehyd–Wasser und Formaldehyd–Methanol.

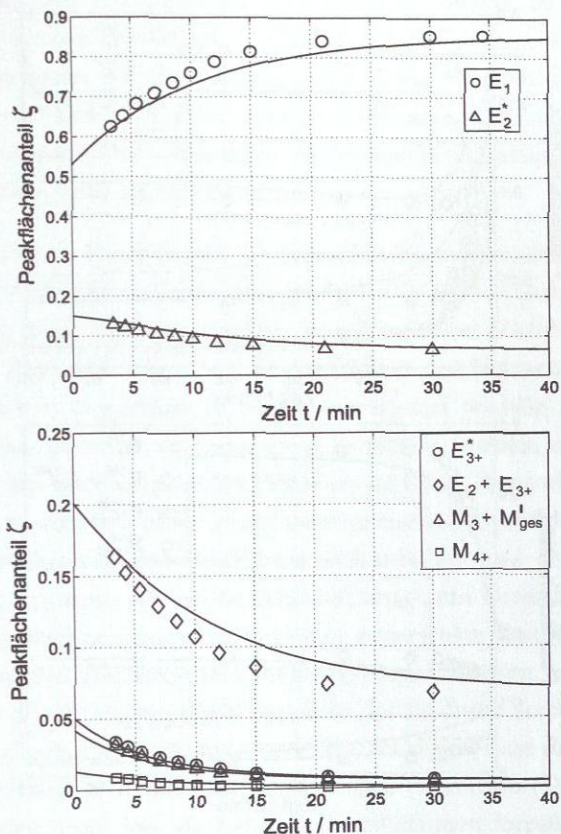


**Abbildung 30:** Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung;  $T = 313 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,01$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell (*Kinetik II*)

Die Simulationen geben in beiden Fällen die experimentellen Daten gut wieder. Für die Berechnungen wurden die Korrelationen nach Gleichung (60) und (63) und die Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten nach Kuhnert [43] verwendet. Letzteres erklärt im Wesentlichen die verbleibenden kleinen Abweichungen.

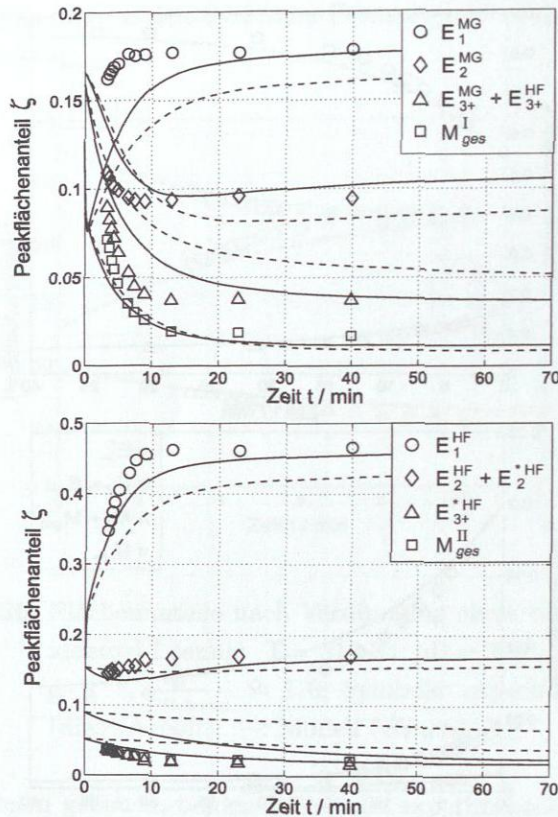
Da das reaktionskinetische Modell auf das System Formaldehyd–Wasser–Methanol angewendet werden soll, wurden außerdem beide kinetischen Modelle (*Kinetik I* und *Kinetik II*) an experimentellen Daten im ternären System überprüft. Abbildung 32 zeigt den Vergleich beider Modelle.

Wie bereits zu Beginn des Abschnitts erwähnt, ist in Abbildung 32 deutlich zu erkennen, dass *Kinetik I* einen deutlich langsameren Reaktionsfortschritt vorhersagt als *Kinetik II*. Dadurch, dass bei *Kinetik I* der Wasser- und Methanolzweig nur durch die ersten Reaktionen (Reaktion (I) und



**Abbildung 31:** Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung;  $T = 353,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,26$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell (*Kinetik II*)

(IV)) gekoppelt sind, findet die Oligomerumverteilung zu langsam statt. Der Mechanismus der *Kinetik II* sagt die experimentellen Daten, wenn auch nicht perfekt, so doch wesentlich besser voraus. Die Betrachtung der Kurvenverläufe könnte zur Auffassung führen, dass beide Kinetiken unterschiedlichen Gleichgewichtswerten zustreben. Integriert man jedoch bei *Kinetik I* zu sehr langen Zeiten, so stimmen die Gleichgewichtswerte



**Abbildung 32:** Flächenanteile nach Verdünnung einer wasserhaltigen, methanolischen Formaldehyd-Lösung;  $T = 343,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,4$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{Vorlage}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Vorlage}} = 0,4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Zugabe}} = 0,7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}} = 0,3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m^{\text{Zugabe}}}{m^{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); -- Kinetik I; — Kinetik II

te beider Kinetiken exakt überein. Der Gleichgewichtswert bei *Kinetik II* wird nur sehr viel schneller erreicht. Auch wenn die Simulation mit *Kinetik II* die experimentellen Daten nicht sehr gut wiedergibt, so kann man das Modell vor dem Hintergrund der Komplexität des Systems und den

Schwierigkeiten der Datengewinnung als gut bewerten. In Abbildung 32 sind alle im Versuch detektierten Flächenanteile gezeigt. Hahnenstein et al. [31] verwendeten für die Verifizierung ihres Modells lediglich Oligomere mit einem und zwei Formaldehydsegmenten. Andere Autoren, die die Reaktionskinetik der Oligomere in formaldehydhaltigen Mischungen berechnet haben, sind nicht bekannt.

Für die Simulation thermischer Trennverfahren mit reaktionskinetischen Effekten spielt die Verweilzeit eine große Rolle. Um Abschätzungen vorzunehmen, ab wann sich das System im chemischen Gleichgewicht befindet, müssen Aussagen über das Zeitverhalten des betrachteten Systems getroffen werden. Derartige Abschätzungen sind wichtig für die Auslegung der Trennapparate, denn es kann ermittelt werden, ob reaktionskinetische Effekte überhaupt einen Einfluss auf die Trennwirksamkeit haben. Das Zeitverhalten eines reaktionskinetischen Systems ist abhängig von der Formulierung des Reaktionsmechanismus und den reaktionskinetischen Konstanten. Als grobe Abschätzung zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts kann man bei einer reversiblen Reaktion den Kehrwert der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten betrachten. Die Abbildungen 33÷34 zeigen die Kehrwerte der in dieser Arbeit ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Man erkennt, dass die ersten Reaktionen des Wasser- und des Methanolzweiges (Reaktion (I) und (IV)) bei hohen Temperaturen, wie sie bei den Destillationen formaldehydhaltiger Mischungen vorkommen, unter 1 Sekunde bzw. etwa 10 Sekunden brauchen, bis sie das chemische Gleichgewicht erreicht haben<sup>†</sup>. Die Kehrwerte der Oligomerreaktionen liegen selbst bei hohen Temperaturen im Größenordnungsbereich 100 Sekunden. Wie schon erwähnt, sind die Kehrwerte aus den Abbildungen 33÷34 nur grobe Anhaltswerte für die Abschätzungen bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts.

---

<sup>†</sup>Da diese Reaktionen mit den Oligomerreaktionen gekoppelt sind, die sich noch nicht im Gleichgewicht befinden, ist hier ein chemischer Pseudogleichgewichtszustand gemeint.

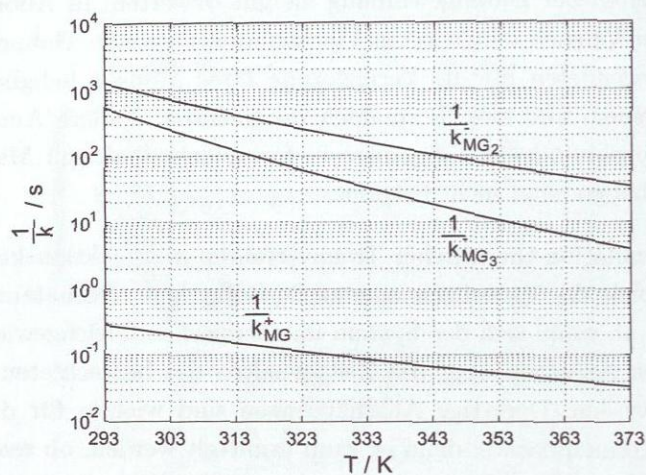


Abbildung 33: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen in wässrigen Formaldehyd-Lösungen bei pH = 5

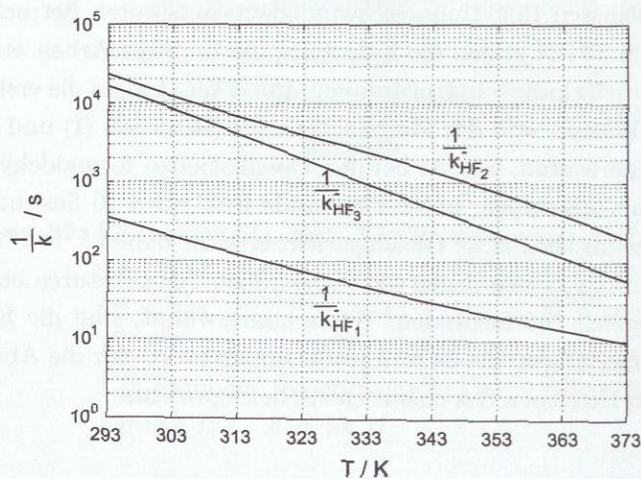


Abbildung 34: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktionen in methanolischen Formaldehyd-Lösungen bei pH = 5

Will man das Zeitverhalten genauer betrachten, so ist dies durch eine Eigenwertanalyse des linearisierten Differentialgleichungssystems möglich. Hierbei wird eine Taylor-Entwicklung um einen Entwicklungspunkt (Gleichgewichtspunkt) durchgeführt und die Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Berechnet man dann die Eigenwerte der Jakobi-Matrix, so ist das Erreichen des chemischen Gleichgewichts durch den betragsmäßig kleinsten, von null verschiedenen Eigenwert bestimmt [46]. Eine Eigenwertanalyse bei wässrigen, methanolhaltigen Formaldehyd-Lösungen ergibt, dass alle von null verschiedenen Eigenwerte reell und negativ sind. Dadurch liegt ein schwingungsfreies, stabiles System vor. Nulleigenwerte resultieren aus der Elementerhaltung bei chemischen Reaktionen [46]. Die Eigenwertanalyse ergibt, dass das Erreichen des chemischen Gleichgewichtes immer länger dauert als der Kehrwert der kleinsten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des gesamten Systems.

### 4.3 Destillation

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Destillationsprozess-Simulationen vorgestellt und mit den experimentellen Daten, die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Destillationsversuche, verglichen. Hierbei wurden drei verschiedene Modelle berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.2.5), die hier näher spezifiziert sind:

- **Modell I:** Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und chemischem Gleichgewicht, Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43]
- **Modell II:** Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Bulk-Reaktionskinetik, Reaktionsmechanismus nach *Kinetik II*, Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43]
- **Modell III:** Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Bulk-Reaktionskinetik, Reaktionsmechanismus nach *Kinetik II*, überarbeitetes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43], Modellparameter s. Kapitel 4.3.2

Im Folgenden wird diese Bezeichnung beibehalten. Eine genaue Spezifizierung der Einzelmodelle erfolgt im Text.

Neben der Darstellung der Simulationsergebnisse wird auf das komplexe Verhalten des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol bei der Destillation eingegangen und die verschiedenen Modelle diskutiert. Exemplarisch werden hierbei die beiden Basisversuche (Versuch 1 und 11) mit den Simulationen verglichen. Die Simulationsergebnisse der restlichen Versuche sind dem Anhang D.3 zu entnehmen.

Für alle Simulationen wurde neben der Feedzusammensetzung und dem Feedmassenstrom, der Druck und der Massenstrom des Rücklaufs und des Destillats spezifiziert. Bei den reaktionskinetischen Rechnungen wurde außerdem angenommen, dass sich im Verdampfer und im Kondensator wegen der großen Verweilzeiten das Gleichgewicht einstellt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da der flüssige Holdup im Verdampfer sehr viel größer war als auf den einzelnen Stufen und den Kondensatoren für die Regelung des Flüssigkeitsstandes ein Behälter mit ebenfalls großem flüssigen Holdup nachgeschaltet war.

#### 4.3.1 Stufenmodell mit physikalischem und chemischem Gleichgewicht

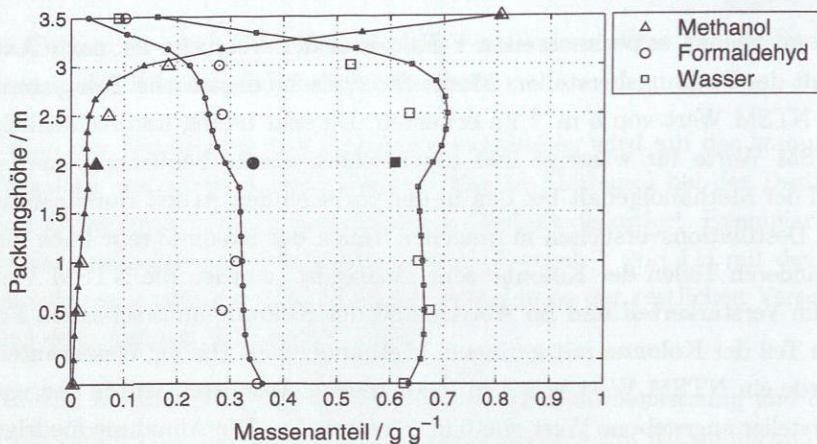
Ein wichtiger Schritt für die Modellierung und Simulation von Destillationsversuchen ist die Berechnung der Destillationsexperimente mit Gleichgewichtsmodellen. An der Berechnung mit Gleichgewichtsmodellen kann man sehen, inwiefern kinetische Effekte (Diffusion und/oder Reaktion) explizit berücksichtigt werden müssen.

Um die Güte des neu überarbeiteten Stoffdatenmodells von Kuhnert [43] bei der Simulation von Destillationsversuchen zu überprüfen, wurden Berechnungen durchgeführt, bei denen sich auf jeder Stufe des Destillationsprozesses das Gleichgewicht einstellt (*Modell I*). Da bei Simulationen mit einem Stufenmodell die Zahl der theoretischen Stufen bekannt sein muss, wurden zu Beginn der Simulationen NTSM Werte festgelegt. Bei

den gegebenen experimentellen F-Faktoren der Versuche ist nach Auskunft des Packungsherstellers Montz für typische organische Testsysteme ein NTSM Wert von  $6 \text{ m}^{-1}$  zu erwarten. Da sehr häufig unterschiedliche NTSM Werte für wässrige und organische Systeme beobachtet werden und der Methanolgehalt bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Destillationsversuchen in manchen Teilen der Kolonne sehr hoch und in anderen Teilen der Kolonne sehr niedrig ist, wurden die NTSM Werte im Verstärkerteil und im Abtriebsteil der Kolonne unterschieden. Für den Teil der Kolonne mit geringem Methanolgehalt (hoher Wasseranteil) wurde ein NTSM Wert von  $4 \text{ m}^{-1}$  angesetzt. Ansonsten wurde der vom Hersteller angegebene Wert von  $6 \text{ m}^{-1}$  verwendet. Die Annahme niedrigerer NTSM Werte wird auch durch die Arbeit von Ott et al. [56] gestützt. In Tabelle 8 (s. Kapitel 4.3.2) sind für alle Versuche die verwendeten NTSM Werte für die verschiedenen Kolonnenteile angegeben.

Abbildung 35 zeigt die mit *Modell I* ermittelten Simulationsergebnisse des Basisversuchs der Methanolabtrennung (Versuch 1) im Vergleich zu den experimentellen Daten. Dargestellt sind die berechneten und die experimentellen Konzentrationen über der Kolonnenhöhe.

In Abbildung 35 stimmen die vorhergesagten Konzentrationsprofile qualitativ und teilweise auch quantitativ gut mit den experimentellen überein. Auffällig sind die relativ hohen Abweichungen im Verstärkerteil der Kolonne. Bei diesem Modell wird die Konzentration von Formaldehyd im Kopf der Kolonne zu niedrig vorausgesagt. Wie man aus den Daten sieht, wird mehr chemisch gebundener Formaldehyd über das Destillat ausgebracht als nach der Simulation zu erwarten wäre. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Absorption des Formaldehyds im Verstärkerteil kinetisch gehemmt ist. Die Reaktionskinetik ist zu langsam, um den Formaldehyd aus der Gasphase bis zur Gleichgewichtskonzentration zu absorbieren. Die Konzentrationen des Destillats werden mit diesem Modell zu schlecht vorhergesagt. Das Ergebnis ist dennoch besser als einige der Simulationen, die Dilfanian [23] in seiner Arbeit durchgeführt hat. Dilfanian [23] hat ausschliesslich destillative Trennungen vom Typ Methanolabtrennung experimentell untersucht und simuliert.



**Abbildung 35:** Simulation des Versuches 1 (Basisversuch Methanolabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: *Modell I*

Abbildung 36 zeigt zum Vergleich die im anderen Destillationsgebiet liegende Formaldehydabtrennung des Versuches 11 (Basisversuch), die ebenfalls mit einem reinen Gleichgewichtsstufenmodell nach Kuhnert [43] simuliert wurde.

Die Konzentrationen am Kopf der Kolonne werden vom *Modell I* sehr gut wiedergegeben, die vorhergesagte Formaldehydkonzentration in der restlichen Kolonne ist aber zu gering. Der chemisch gebundene Formaldehyd kann in der Realität offenbar nur sehr schwer abgetrennt werden. Auch dieser Effekt kann durch den Einfluss der Reaktionskinetik erklärt werden. Die Oligomerreaktionen verlaufen so langsam, dass der chemisch gebundene Formaldehyd bei der gegebenen Verweilzeit <sup>†</sup> nicht in die Gasphase freigesetzt und über das Destillat ausgetragen werden kann. Allerdings ist es erstaunlich, dass bei Temperaturen zwischen 95 °C (Destillat) und 100 °C (Sumpf) das System bei Versuch 11 so weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist.

<sup>†</sup>Die Verweilzeit auf einer Stufe beträgt etwa 15 Sekunden.

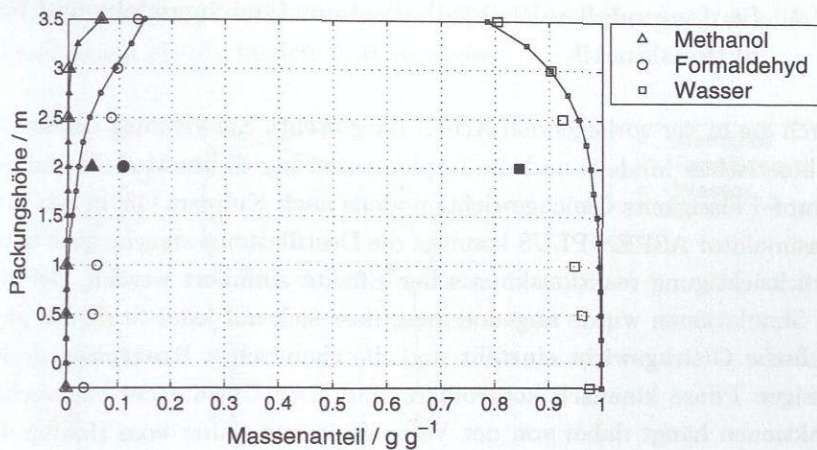


Abbildung 36: Simulation des Versuches 11 (Basisversuch Formaldehydabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: *Modell I*

Die Simulationsergebnisse mit *Modell I* zeigen, dass reaktionskinetische Effekte in die Modellierung miteinbezogen werden müssen. Die Simulationen mit diesem Modell zeigen auch prinzipiell dieselben Ergebnisse wie die in der Arbeit von Ott et al. [56], die mit einer Vorgängerversion des hier verwendeten Stoffdatenmodells (Albert et al. [5]) durchgeführt wurden. Die Befunde der hier dargestellten Simulationsergebnisse der Basisversuche sind typisch für alle Versuche der Methanol- und Formaldehydabtrennung. Daher wird hier auf eine detaillierte Darstellung der Simulationsergebnisse der anderen Versuche verzichtet. Durch die Implementierung des komplexen Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells in den Prozesssimulator ASPEN PLUS konnte somit die Notwendigkeit der Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte bei der Simulation der Destillation formaldehydhaltiger Mischungen aufgezeigt werden.

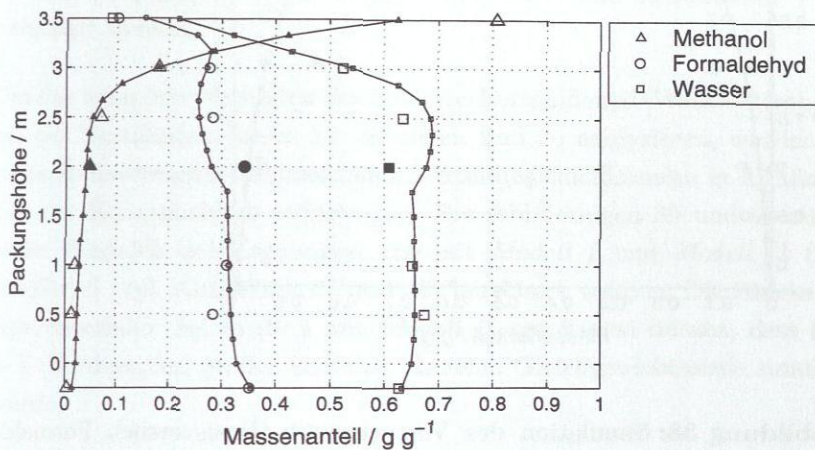
#### 4.3.2 Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Reaktionskinetik

Durch die in der vorliegenden Arbeit dargestellte Entwicklung des reaktionskinetischen Modells und die Implementierung dieses Modells und des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells nach Kuhnert [43] in den Prozesssimulator ASPEN PLUS konnten die Destillationsversuche auch unter Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte simuliert werden. Bei diesen Simulationen wurde angenommen, dass sich auf jeder Stufe das physikalische Gleichgewicht einstellt und die chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase kinetisch kontrolliert sind. Der Umsatz der chemischen Reaktionen hängt dabei von der Verweilzeit und daher vom Holdup der flüssigen Phase auf der Stufe ab. Zu Beginn der Untersuchungen wurde getestet, wie gut dieses Stufenmodell unter Verwendung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells nach Kuhnert [43] und des in Abschnitt 4.2 entwickelten reaktionskinetischen Modells die experimentellen Destillationsdaten wiedergibt. Für dieses Modell, das im Folgenden mit *Modell II* bezeichnet wird, gelten folgende Einzelmodelle:

*Modell II*: Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Bulk-Reaktionskinetik, Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43], *Kinetik II* mit reaktionskinetischen Konstanten nach Gleichung (60) und Gleichung (63) und Parametern aus Tabelle 5 und Tabelle 6 (Parametersatz 2 (s. S. 100))

Für die Berechnungen wurden Holdup-Daten der Firma Montz verwendet. Montz gibt bei der Packung A3-500 3 Messdaten des flüssigen Holdups bei gegebener Berieselungsdichte an. Die experimentellen flüssigen Holdups mussten für die Simulationen interpoliert werden. Für die Stufenzahl (NTSM Wert) wurden dieselben Annahmen getroffen wie in Kapitel 4.3.1. Dieses Modell (*Modell II*) ist durch diese Vorgehensweise vollständig prädictiv und zeigt erstmals das Verhalten des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol bei der Destillation unter Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte.

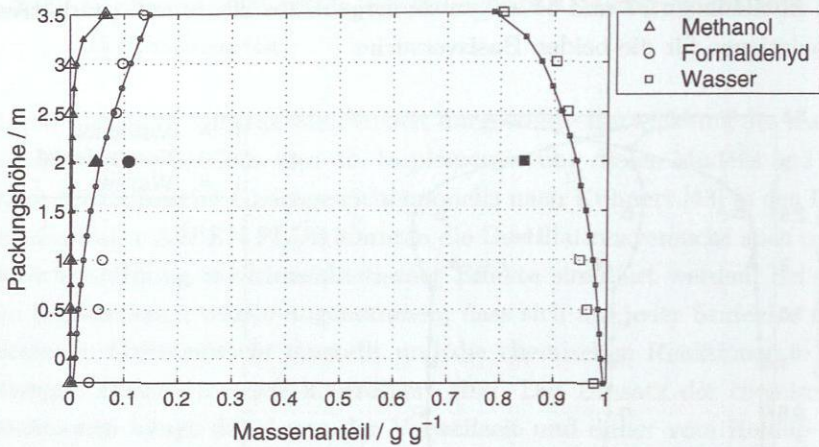
Die Abbildungen 37 und 38 zeigen die Ergebnisse dieser rein prädiktiven Simulationen für die beiden Basisversuche.



**Abbildung 37:** Simulation des Versuches 1 (Basisversuch Methanolabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell II (reine Prädiktion); flüssiger Holdup pro Stufe nach Montz:  $1,97 \cdot 10^{-5} m^3$  (Verstärkerteil),  $3,3 \cdot 10^{-5} m^3$  (Abtriebsteil)

In Abbildung 37 stimmen die Konzentrationsverläufe qualitativ mit den experimentellen überein. Auffällig ist die große Abweichung im Destillat. Man kann jedoch die richtige Tendenz des rein prädiktiven reaktionskinetischen Modells beim Vergleich der Abbildung 37 mit Abbildung 35 erkennen. Während bei der Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell die Konzentration von Formaldehyd im Destillat zu niedrig vorausgesagt wird, wird sie bei der Verwendung des rein prädiktiven reaktionskinetischen Modells zu hoch berechnet. Die Simulation zeigt, dass die Ergebnisse in Abbildung 37 „übersteuert“ wurden und der kinetische Effekt zu groß ist.

In Abbildung 38 ist ebenfalls die richtige Tendenz des rein prädiktiven Modells zu erkennen. Der Formaldehyd wird durch reaktionskinetische



**Abbildung 38:** Simulation des Versuches 11 (Basisversuch Formaldehydabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell II (reine Prädiktion); flüssiger Holdup pro Stufe nach Montz:  $2,86 \cdot 10^{-5} m^3$  (Verstärker teil),  $2,89 \cdot 10^{-5} m^3$  (Abtriebsteil)

Effekte schlechter abgetrennt. Die simulierte Formaldehydkonzentration ist jedoch immer noch zu gering im Vergleich zum Experiment. Im Gegensatz zu Abbildung 37 werden bei der Formaldehydabtrennung die reaktionskinetischen Effekte zu „schwach“ vorausgesagt, da der Formaldehyd offensichtlich fester chemisch gebunden in den Oligomeren vorliegt als es durch die Simulation zu erwarten wäre.

Da das rein prädiktive Modell die experimentellen Destillationsdaten noch nicht befriedigend vorhersagt, musste eine Modifizierung des Modells vorgenommen werden. Hierbei wurde das Modell *nicht* direkt an die experimentellen Daten angepasst, sondern es wurden bestimmte Größen innerhalb physikalisch sinnvoller Bereiche verändert. Diese Größen sind teilweise mit Unsicherheiten behaftet, so dass kleine Veränderungen, die zum Teil große Auswirkungen auf die Simulationsergebnisse haben, durchaus gerechtfertigt sind. Die Schwierigkeit bestand darin, die sensiblen Ein-

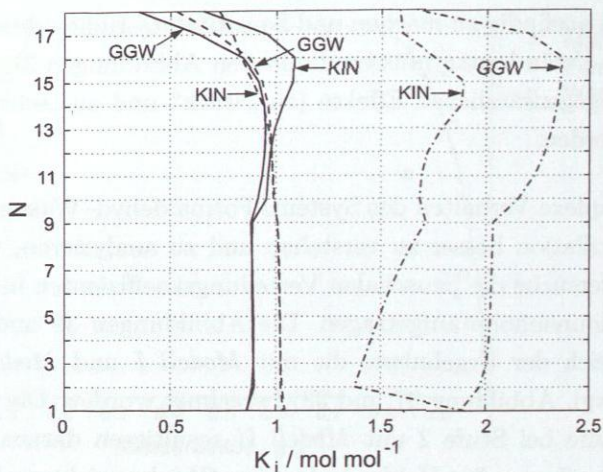
flussfaktoren ausfindig zu machen und Sensitivitätsstudien durchzuführen<sup>†</sup>. Durch die Veränderung müssen die in den Abbildungen 37 und 38 beschriebenen gegensätzlichen Effekte (zu „stark“ und zu „schwach“) vorhergesagt werden.

Um das komplexe Verhalten des Systems Formaldehyd–Wasser–Methanol bei der Destillation besser zu verstehen und zu analysieren, wurden für beide Basisversuche die pauschalen Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit der Kolonnenhöhe aufgetragen. Die Abbildungen 39 und 40 zeigen einen Vergleich der Ergebnisse, die mit *Modell I* und *Modell II* (rein prädiktiv) (vgl. Abbildung 37 und 38) berechnet wurden. Die Knicke der Kurvenverläufe bei Stufe 2 mit *Modell II* resultieren daraus, dass Stufe 1 (Verdampfer, großer Holdup) als reine Gleichgewichtsstufe simuliert wurde.

In Abbildung 39 erkennt man an den Simulationen, die mit *Modell I* ohne Berücksichtigung reaktionskinetischer Effekte durchgeführt wurden, dass auf jeder Stufe Formaldehyd der Schwersieder und Wasser der Mittelsieder ist (Betrachtung pauschaler Konzentrationen). Bei der Simulation mit dem in dieser Arbeit entwickelten prädiktiven *Modell II* kann man jedoch sehen, dass sich die Kurven der Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd und Wasser an zwei Punkten in der Kolonne schneiden. Dieser komplexe Sachverhalt führt dazu, dass zwischen der zwölften und siebzehnten Stufe Formaldehyd zum Mittelsieder und Wasser zum Schwersieder wird. Man kann diesen Effekt auch in Abbildung 37 erkennen. Zwischen 2,5 und 3 m Packungshöhe nimmt die Konzentration von Formaldehyd zum Kopf der Kolonne wieder zu (nachdem sie vorher abgenommen hatte). Dieser Effekt wird vom rein prädiktiven *Modell II* richtig vorhergesagt (die experimentelle Formaldehyd-Konzentration ist nahezu konstant im Verstärkerteil). Die relative Flüchtigkeit von Methanol wird durch Berücksichtigung der Reaktionskinetik herabgesetzt, was durch die stärkere chemische Bindung von Methanol in den Oligomeren auch anschaulich klar wird.

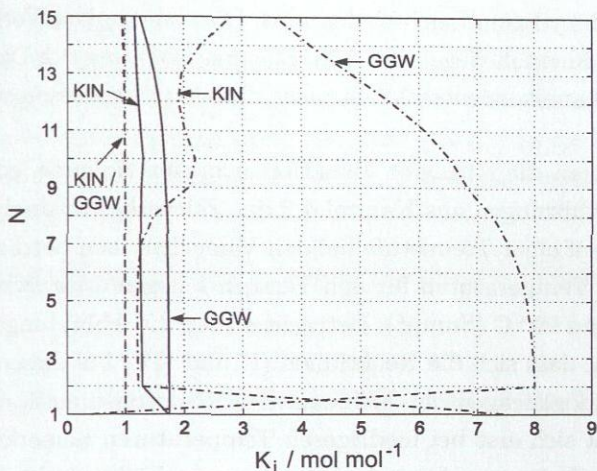
---

<sup>†</sup>Es sei angemerkt, dass Sensitivitätsstudien bei der Simulation von Destillationsprozessen formaldehydhaltiger Mischungen wegen Konvergenzschwierigkeiten schwer durchzuführen sind.



**Abbildung 39:** Pauschale Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd, Wasser und Methanol bei einer Simulation von Versuch 1 (Basisversuch Methanolabtrennung) mit *Modell I* (GGW) und mit rein prädiktiven *Modell II* (KIN); —: Formaldehyd, ---: Wasser, -.-: Methanol

Die Messergebnisse des Versuches 11 zeigen, dass Formaldehyd nur schwer abtrennbar ist (vgl. Abbildung 38). Dieser Effekt lässt sich bei der Betrachtung des Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd und Wasser verstehen (vgl. Abbildung 40). Für die Trennung bei Versuch 11 ist die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Wasser entscheidend, da Methanol nur in sehr geringer Konzentration vorliegt. In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass die relative Flüchtigkeit zwischen Wasser und Formaldehyd bei der Gleichgewichtssimulation relativ groß ist, so dass dieses Gemisch leicht getrennt werden kann. Das reaktionskinetische Modell sagt einen wesentlich geringeren Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd voraus als bei der Gleichgewichtsrechnung. Dadurch, dass der Verteilungskoeffizient von Wasser bei beiden Simulationen annähernd konstant bleibt, wird die relative Flüchtigkeit zwischen Formaldehyd und Wasser herabgesetzt und ist nahe eins. Das Gemisch lässt sich folglich schwer trennen. Der bei den Mes-



**Abbildung 40:** Pauschale Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd, Wasser und Methanol bei einer Simulation von Versuch 11 (Basisversuch Formaldehydabtrennung) mit *Modell I* (GGW) und mit rein prädiktiven *Modell II* (KIN); —: Formaldehyd, ---: Wasser, -·-: Methanol

sungen beobachtete Effekt wird somit durch die Berücksichtigung des rein prädiktiven Modells qualitativ richtig beschrieben. In Abbildung 40 ist außerdem zu sehen, dass für die Rechnung mit *Modell II* ab der siebten Stufe nach unten alle Verteilungskoeffizienten nahe eins sind. Das hat zur Folge, dass man hier annähernd ein aus reaktionskinetischen Effekten resultierendes, pauschales ternäres Azeotrop vorliegen hat. Bei der Modellierung muss beachtet werden, dass sich bei einer relativen Flüchtigkeit nahe eins diese sehr sensitiv auf die Simulation auswirkt. Eine geringe Veränderung der relativen Flüchtigkeit hat einen sehr großen Einfluss auf die Trennstufenzahl. Dadurch gestaltet sich die Modellierung und Simulation der Versuchsreihe Formaldehydabtrennung, bei der bei allen Versuchen Trennfaktoren zwischen Wasser und Formaldehyd nahe eins beobachtet werden, als schwierig. Weiterhin auffällig ist, dass beim reaktionskinetischen Modell zwischen der zweiten und siebten Stufe Methanol zum Mittelsieder

und Formaldehyd zum Leichtsieder wird. Dieses komplexe Verhalten kann jedoch experimentell wegen der auftretenden Streuung der Daten bei den kleinen Methanolkonzentrationen nicht direkt nachgewiesen werden.

Betrachtet man die einzelnen Reaktionen in der Kolonne, so kann man mit den Ausführungen aus Kapitel 4.2 das Zeitverhalten analysieren. Die Verweilzeit auf einer Trennstufe bei den Versuchsreihen beträgt ca. 15 Sekunden. Die Temperaturen für den Versuch 1 liegen etwa zwischen 70 °C (Destillat) und 99 °C (Sumpf). Betrachtet man die Abbildungen 33÷34 so erkennt man, dass sich die Reaktionen (I) und (IV) bei diesen Bedingungen im Pseudogleichgewicht befinden. Die Reaktionskinetik dieser Reaktionen macht sich erst bei niedrigeren Temperaturen bemerkbar. Die Simulationsergebnisse werden jedoch stark vom Gleichgewichtszustand dieser Reaktionen beeinflusst, denn dieser Gleichgewichtszustand bestimmt die Verteilung des Formaldehyds auf den Wasser- und Methanolzweig. Aus den Abbildungen 33÷34 sieht man außerdem, dass die Oligomerreaktionen in der Kolonne weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Bei Versuch 11 ergibt sich für die einzelnen Reaktionen in der Kolonne ein ähnlicher Sachverhalt wie bei der Methanolabtrennung. Die Temperaturen für den Versuch 11 liegen etwa zwischen 95 °C (Destillat) und 99 °C (Sumpf). Somit sind auch hier die Reaktionen (I) und (IV) im Pseudogleichgewicht. Die Oligomerreaktionen in der Kolonne sind auch bei Versuch 11 weit vom Gleichgewichtszustand entfernt. Die Tatsache, dass die Reaktionen (I) und (IV) bei den in der vorliegenden Arbeit interessierenden Bedingungen als Gleichgewichtsreaktionen beschrieben werden können, wurde auch in direkten Simulationen von Destillationsprozessen bestätigt. Dort zeigen sich keine Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit Berücksichtigung der Kinetik und solchen, die auf der Annahme des chemischen Gleichgewichts basieren.

Wie bereits erwähnt, musste eine Überarbeitung des Modells vorgenommen werden, um die experimentellen Destillationsdaten besser wiederzugeben zu können. Einen großen Einfluss auf die Simulationen hat das in Kapitel 2.2.1 vorgestellte Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell. Manche der Modellparameter haben kaum einen Einfluss auf das Dampf-

Flüssigkeits Gleichgewicht, aber in erheblichem Maße auf den Destillationsprozess. Hierzu gehört auch die Gleichgewichtskonstante der Hemiformalbildung in der Gasphase  $K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}$ . Durch eine Neuanpassung von  $K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}$  in der vorliegenden Arbeit wurde erreicht, dass die Destillations-Simulationen wesentlich verbessert wurden. Durch die Neuanpassung wurde  $K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}$  verringert.

Für die reaktionskinetischen Simulationen wurde die Gleichung

$$\ln (K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}) = 56,36 - 0,253987 \cdot (T/K) + 2,8139 \cdot 10^{-4} \cdot (T/K)^2 \quad (64)$$

verwendet.

Abbildung 41 zeigt die Gleichgewichtskonstante der Gasphasenreaktion von monomerem Formaldehyd zu Hemiformal  $K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}$  verschiedener Autoren. Wie man aus der Abbildung erkennt, sind die Unterschiede, besonders bei hohen Temperaturen, nicht groß.

Die Veränderung von  $K(T)_{\text{HF}_1}^{\text{V}}$  gegenüber dem Modell von Kuhnert [43] hat nur geringen Einfluss auf das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell. Abbildung 42 zeigt den pauschalen Verteilungskoeffizienten von Formaldehyd im System Formaldehyd-Wasser-Methanol bei konstantem Formaldehydgewichtsanteil. Die experimentellen Daten werden mit dem Modell von Kuhnert [43] in Verbindung mit Gleichung (64) weiterhin sehr gut wiedergegeben.

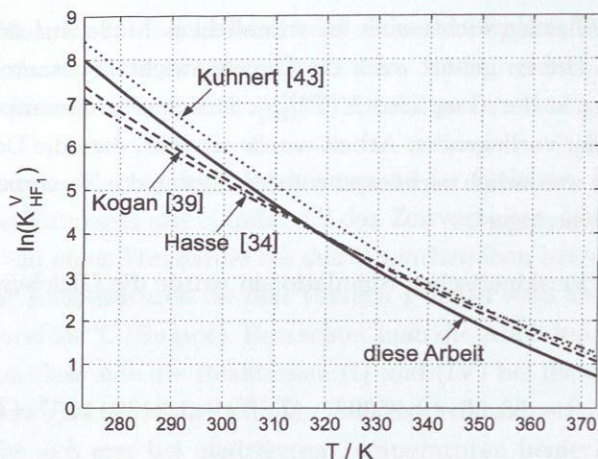


Abbildung 41: Gleichgewichtskonstante der Bildung von Hemiformal aus monomerem Formaldehyd in der Gasphase

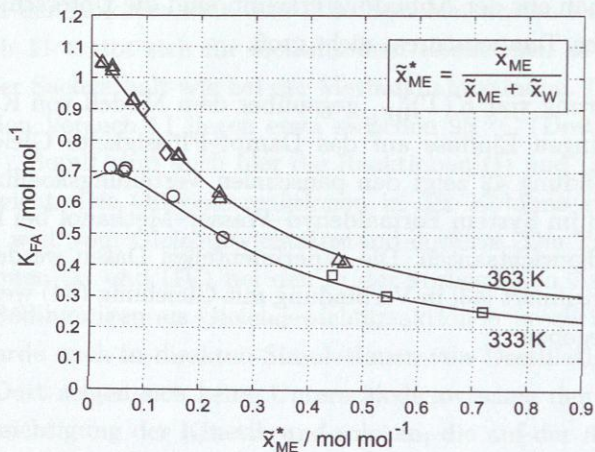


Abbildung 42: Pauschaler Verteilungskoeffizient von Formaldehyd bei 333 und 363 K und  $\tilde{x}_{FA} = 0,15 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\circ$ , exp. (333 K),  $\triangle$ , exp. (363 K), Albert et al. [5];  $\square$ , exp. (333 K), Kogan und Ogoridnikov [41];  $\diamond$ , exp. (363 K), Blazhin et al. [11]; —: Modell nach Kuhnert [43] und neu angepasster Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (64)

Der flüssige Holdup, der vom Hersteller durch Interpolation an lediglich 3 Messwerte ermittelt wurde, ist mit Unsicherheiten behaftet, da nur wenige Messungen vorlagen und die Messungen nur an einem organischen Testsystem erfolgten. Die Herstellerangabe zum Holdup wurde bei der Methanolabtrennung (überwiegend organische Mischungen) um 20 % erhöht und bei der Formaldehydabtrennung (überwiegend wässrige Mischungen) um 50 % erniedrigt. Dieses Vorgehen wurde jedoch jeweils für die ganze Versuchsreihe beibehalten. Tabelle 8 gibt einen Überblick über den Holdup und den NTSM Wert für die einzelnen Versuche.

Abbildung 38 zeigt, dass der reaktionskinetische Effekt bei der Formaldehydabtrennung mit dem rein prädiktiven *Modell II* zu schwach vorhergesagt wird. Da bei dieser Versuchsreihe näherungsweise eine Auftrennung des binären Gemisches Formaldehyd–Wasser vorliegt, muss der Haupteinflussfaktor in der Reaktionskinetik des Wasserzweiges liegen. In der Anwendung auf die Destillationsversuche wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten weit über den experimentell untersuchten Temperaturbereich hinaus extrapoliert. Die NMR-spektroskopischen Messungen konnten nur bis 50 °C durchgeführt werden. Eine Extrapolation ist daher unsicher. Die Destillationsversuche der Formaldehydabtrennung liegen bei 1 bar etwa zwischen 95 °C und 100 °C. Daher wurden die Parameter für die Funktion nach Gleichung (60) neu bestimmt, so dass die Reaktionskinetik bei hohen Temperaturen langsamer verläuft. In Tabelle 7 sind die Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Zerfalls der Poly(oxy-methylen)glykole, die durch Neuanpassung bestimmt wurden, aufgelistet. Es sei angemerkt, dass diese Parameter sowohl für *Kinetik I* als auch für *Kinetik II* verwendbar sind, da die Umrechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der *Kinetik II* aus denen der *Kinetik I* zeigt, dass die Rückreaktions-Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für beide Kinetiken gleich sind (s. Gleichung (59) und Gleichung (62)). Bei niedrigen Temperaturen (Temperaturen, bei denen die NMR-Messungen durchgeführt wurden) werden die angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten genauso gut wiedergegeben wie in Abbildung 28 durch die ursprünglich angepasste Funktion mit den Parametern nach Tabelle 5.

**Tabelle 7** : Parameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Zersetzung von Poly(oxymethylen)glykolen nach Gleichung (60)

	A	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>
$k_{MG_2}^-/s^{-1}$	1,29	3180,77	-5,90	-1862,43	-3,30	-1672,68	28,39
$k_{MG_n}^-/s^{-1}$	11,32	7063,13	4,77	-226,97	7,27	-68,59	3525,97

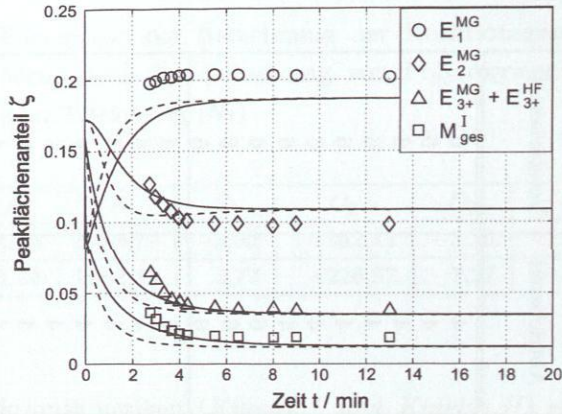
Für die Reaktionskinetiken (*Kinetik I* und *Kinetik II*) stehen somit 2 Parametersätze zur Verfügung:

1. Parametersatz 1: Gleichung (60) und Gleichung (63) mit Parametern aus Tabelle 5 und Tabelle 6
2. Parametersatz 2: Gleichung (60) und Gleichung (63) mit Parametern aus Tabelle 6 und Tabelle 7

Um das Modell mit den neuen reaktionskinetischen Parametern bei hohen Temperaturen im Vergleich zu dem Modell mit den reaktionskinetischen Parametern nach Kapitel 4.2 zu überprüfen, wurde ein Verdünnungsversuch im System Formaldehyd-Wasser-Methanol bei 100 °C mit der *Kinetik II* simuliert. Abbildung 43 zeigt das Ergebnis dieser Simulation. Dargestellt sind nur die zeitlichen Veränderungen der Oligomere im Wasserzweig, da die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)glykole kaum einen Einfluss auf den reaktionskinetischen Verlauf der Poly(oxymethylen)hemiformale hat. Für die Simulationen wurden, wie bei den Destillations-Simulationen, ebenfalls die Gleichgewichtskonstanten nach Kuhnert [43] verwendet.

**Tabelle 8** : Holdup der Flüssigkeit und NTSM für die Versuchsreihen Methanolabtrennung (Versuch 1-10) und Formaldehydabtrennung (Versuch 11-21)

Nr.	Holdup Abtriebsteil $/ (10^{-5} \cdot \text{m}^3)$	Holdup Verstärkersteil $/ (10^{-5} \cdot \text{m}^3)$	Holdup pro Stufe Abtriebsteil $/ (10^{-5} \cdot \text{m}^3)$	Holdup pro Stufe Verstärkersteil $/ (10^{-5} \cdot \text{m}^3)$	NTSM / $\text{m}^{-1}$ Abtriebsteil	NTSM / $\text{m}^{-1}$ Verstärkersteil
1	26,4	17,7	3,96	2,36	4	6
2	23,7	16,4	3,55	2,18	4	6
3	27,6	20,0	4,14	2,67	4	6
4	23,9	14,4	3,58	1,91	4	6
5	26,6	19,2	3,99	2,56	4	6
6	25,8	18,0	3,87	2,40	4	6
7	25,9	18,0	3,88	2,40	4	6
8	27,6	20,2	2,76	2,69	6	6
9	28,3	20,1	2,83	2,68	6	6
10	28,5	20,1	2,85	2,68	6	6
11	23,1	17,1	1,45	1,43	4	4
12	19,9	14,8	1,25	1,23	4	4
13	18,9	18,7	1,18	1,56	4	4
14	20,5	15,0	1,28	1,25	4	4
15	24,8	18,5	1,55	1,54	4	4
16	23,0	17,1	1,44	1,43	4	4
17	17,1	17,1	1,07	1,42	4	4
18	22,3	16,6	1,39	1,38	4	4
19	20,9	15,8	1,31	1,31	4	4
20	20,3	15,7	1,27	1,31	4	4
21	23,0	17,1	1,44	1,42	4	4



**Abbildung 43:** Flächenanteile nach Verdünnung einer wasserhaltigen, methanolischen Formaldehyd-Lösung;  $T = 373,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,4$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{Vorlage}} = 0,43 \text{ g/g}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Vorlage}} = 0,4 \text{ g/g}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Zugabe}} = 0,7 \text{ g/g}$ ,  $\tilde{x}_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}} = 0,3 \text{ g/g}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit);  $---$ : Modell *Kinetik II* mit Parametersatz 1 (s. S. 100);  $---$ : Modell *Kinetik II* mit Parametersatz 2 (s. S. 100)

Wie aus Abbildung 43 zu erkennen ist, wurde durch die Neuanpassung der reaktionskinetischen Parameter eine Verlangsamung der Reaktionskinetik und eine bessere Wiedergabe der experimentellen Daten der Poly(oxy-methylen)glykole erzielt. Dieser langsamere Verlauf hat erheblichen Einfluss auf den Destillationsprozess. Auffällig ist in Abbildung 43 jedoch, dass der Gleichgewichtswert des Methylenglykols nach dem Modell von Kuhnert [43] bei diesen hohen Temperaturen nicht sehr gut wiedergegeben wird. Bei kleinen Zeiten durchläuft die Konzentration von Methylenglykol ein Minimum, das in Abbildung 43 kaum zu erkennen ist. Dieses Minimum kann experimentell leider nicht bestätigt werden, da die Spektren erst ab ca. 2 Minuten ausgewertet werden konnten (s. Kapitel 3.1.2.1).

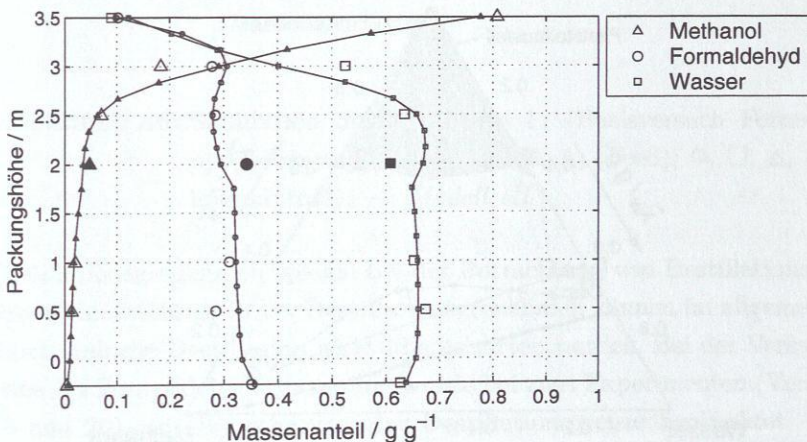
Mit den in diesem Abschnitt erläuterten Modelländerungen wurden alle in dieser Arbeit durchgeführten Destillationsversuche simuliert, um die Güte des Modells zu überprüfen. Die dargestellten Modelländerungen sollen im

Folgenden mit *Modell III* bezeichnet werden.

Zusammenfassend gelten folgende Einzelmodelle für *Modell III*:

*Modell III*: Stufenmodell mit physikalischem Gleichgewicht und Bulk-Reaktionskinetik, Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell nach Kuhnert [43] mit  $K(T)_{HF_1}^V$  nach Gleichung (64), *Kinetik II* mit Parametersatz 2 (s. S. 100)

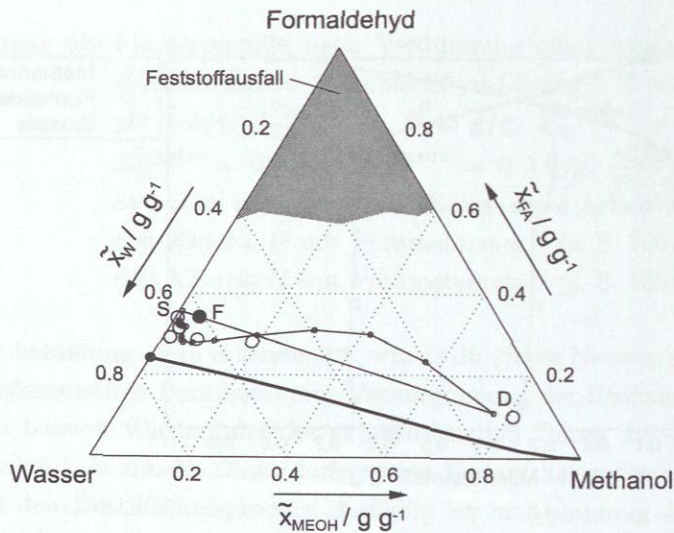
Abbildung 44 zeigt die Ergebnisse der Simulation für den Basisversuch der Methanolabtrennung (Versuch 1), die mit *Modell III* durchgeführt wurden.



**Abbildung 44:** Simulation des Versuches 1 (Basisversuch Methanolabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: *Modell III*

Die berechneten Konzentrationsverläufe zeigen einen deutlich besseren Verlauf als die in den Abbildungen 35 und 37. Lediglich die Konzentrationen bei 3 m Packungshöhe werden nicht befriedigend wiedergegeben. Das Modell sagt richtig voraus, dass mehr chemisch gebundener Formaldehyd über das Destillat ausgetragen wird als es durch das Gleichgewicht

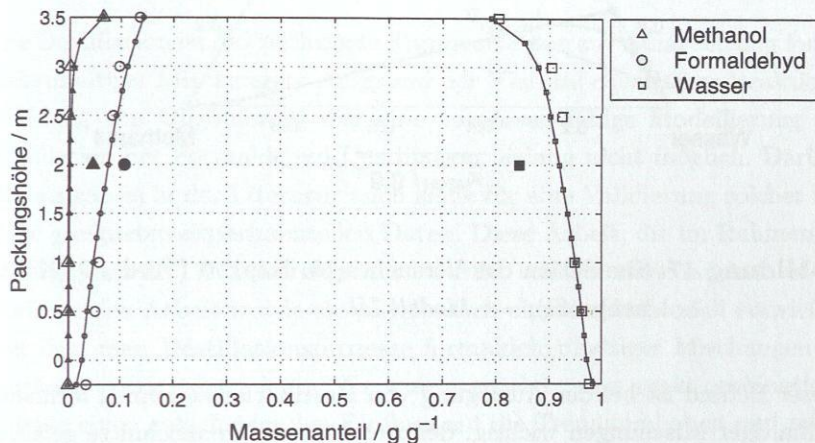
zu erwarten wäre. Eine andere Darstellungsweise als die Konzentrationsverläufe über der Packungshöhe ist die Auftragung der Konzentrationen im Gibbsschen Dreiecksdiagramm. Abbildung 45 zeigt das Simulationsergebnis von Versuch 1 im Vergleich zu den experimentellen Daten. In diesem Diagramm sieht man, dass der experimentelle Konzentrationsverlauf in Richtung Kopf der Kolonne nicht in Richtung Destillationsgrenze weist. Die Formaldehyd-Konzentration ändert sich kaum. Die Richtung des Konzentrationsverlaufes (von der Destillationsgrenze weg) wird durch die Simulationsergebnisse richtig wiedergegeben. Dieser Effekt kann durch ein Gleichgewichtsstufenmodell ohne Berücksichtigung der Reaktionskinetik nicht beschrieben werden.



**Abbildung 45:** Simulation des Versuches 1 (Basisversuch Methanolabtrennung): Exp.: ● (Feed); ○ (Kolonnenprofil); —: Modell III

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse der Simulation des Basisversuches Formaldehydabtrennung, die mit der *Modell III* durchgeführt wurde, dargestellt. Auch bei dieser Versuchsreihe werden die experimentellen Daten sehr viel besser wiedergegeben als in den Abbildungen 36 und 38. Die

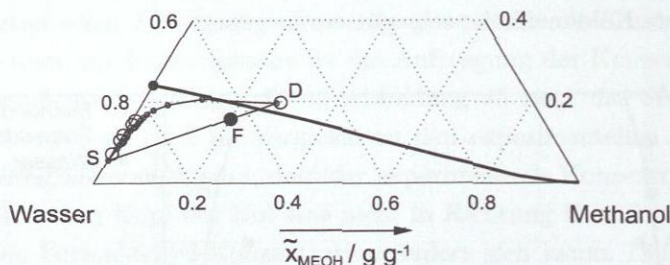
starke chemische Bindung von Formaldehyd in den Oligomeren wird über die gesamte Kolonnenhöhe sehr gut vorausgesagt.



**Abbildung 46:** Simulation des Versuches 11 (Basisversuch Formaldehydabtrennung): Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: *Modell III*

Destillationsgrenzlinien spielen bei der Betrachtung von Destillationsprozessen eine wichtige Rolle. Destillationsgrenzlinien können im allgemeinen durch einfache Destillation nicht überschritten werden. Bei der Versuchsreihe der Formaldehydabtrennung wurde bei zwei Experimenten (Versuch 18 und 20) ein Überschreiten der Destillationsgrenze beobachtet. Dies läßt sich nur durch kinetische Effekte erklären. Diese Experimente konnten folglich nicht mit einem reinen Gleichgewichtsstufenmodell simuliert werden. An den Versuchen 18 und 20 wurde getestet, ob das reaktionskinetische Modell ein Überschreiten der Destillationsgrenze voraussagt. Abbildung 47 zeigt die Simulationsergebnisse des Versuches 18 im Dreiecksdiagramm.

Wie man in Abbildung 47 sieht, wird durch das reaktionskinetische Modell das Experiment sehr gut wiedergegeben, ohne dass reaktionskinetische Konstanten an das Kolonnenprofil angepasst wurden. Das Modell gibt somit auch das Überschreiten der Destillationsgrenzlinie richtig wieder.



**Abbildung 47:** Simulation des Versuches 18: Exp.: ● (Feed); ○ (Kolonnenprofil); —: *Modell III*

Dieser Befund ist bei der Auslegung von Destillationskolonnen formaldehydhaltiger Mischungen wichtig, denn es können Trennschnitte gefahren und vorausgesagt werden, die aus thermodynamischer Sicht nicht möglich sind.

Die Simulationen der restlichen Destillationsversuche, die mit der Modelldversion *Modell III* durchgeführt wurden, liefern ähnlich gute Ergebnisse wie die in diesem Abschnitt dargestellten und sind dem Anhang D.3 zu entnehmen.

## 5 Zusammenfassung

Die Destillation ist das wichtigste Trennverfahren zur Aufarbeitung formaldehydhaltiger Mischungen. Aufgrund der Vielzahl chemischer Reaktionen (Bildung von Oligomeren) war eine voraussagefähige Modellierung und Simulation der Formaldehyd-Destillation bislang nicht möglich. Darüber hinaus gab es in der Literatur auch keine für eine Validierung solcher Modelle geeigneten experimentellen Daten. Diese Arbeit, die im Rahmen des EU-Projekts INTINT durchgeführt wurde, schließt diese Lücken. In der vorliegenden Arbeit wurde ein physikalisch-chemisches Modell entwickelt, mit dem man Destillationsprozesse formaldehydhaltiger Mischungen zuverlässig wiedergeben kann. Es wurde gezeigt, dass reaktionskinetische Effekte einen entscheidenden Einfluss auf die Trennung haben und mit in die Modellierung einbezogen werden müssen.

Aufbauend auf früheren Arbeiten über Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodelle [5, 34, 50] wurde in Kooperation mit der Universität Kaiserslautern das bis zu Beginn dieser Arbeit neueste Modell von Albert et al. [5] überarbeitet [43, 49]. Hierfür wurden 18  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Messungen des chemischen Gleichgewichts (6 verschiedene Konzentrationen bei 348 K, 363 K und 383 K) innerhalb großer Konzentrations- und Temperaturbereiche durchgeführt. Das auf dieser Basis neue parametrisierte Modell von Kuhnert [43] gibt das chemische Gleichgewicht im System Formaldehyd-Wasser-Methanol wesentlich besser wieder als ältere Versionen.

Das Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [43] war Grundlage für die Entwicklung eines kinetischen Modells des Reaktionsnetzwerkes formaldehydhaltiger Mischungen. Chemische Reaktionen müssen thermodynamisch konsistent mit dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell modelliert werden. Daher konnte das einzige in der Literatur vorhandene reaktionskinetische Modell für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol von Hahnenstein et al. [31] für die Prozesssimulationen nicht verwendet werden, da dieses Modell statt in Aktivitäten in Molenbrüchen formuliert ist. Für die Bestimmung der reaktionskinetischen Konstanten des neuen reakti-

onskinetischen Modells wurden 25  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Messungen für die Systeme Formaldehyd-Wasser und Formaldehyd-Methanol durchgeführt. Dabei wurde das Gleichgewicht der Lösungen durch Verdünnung mit dem Lösungsmittel gestört und die sich zeitlich verändernden Peakflächenanteile bestimmt. Bei den Versuchen wurde der pH Wert zwischen 2 und 8 und die Temperatur zwischen 20 °C und 100 °C variiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des neuen reaktionskinetischen Modells wurden in Abhängigkeit des pH Wertes und der Temperatur korreliert. Bei der reaktionskinetischen Modellierung wurden zwei verschiedene Reaktionsmechanismen untersucht. Die Untersuchungen zeigten, dass der auch chemisch plausiblere Reaktionsmechanismus, bei dem die Oligomere durch monomeren Formaldehyd gebildet werden, die experimentellen Daten besser wiedergibt als der Reaktionsmechanismus, mit dem die Gleichgewichtsreaktionen bislang formuliert wurden (Bildung der Oligomere über Methylenglykol und Hemiformal). Das entwickelte reaktionskinetische Modell gibt die NMR-Messdaten sehr gut wieder.

Da für reaktionskinetische Umrechnungen die Dichte der Lösung benötigt wird und in der Literatur kein Dichtemodell für das System Formaldehyd-Wasser-Methanol verfügbar ist, wurde ausserdem ein Dichtemodell auf der Basis der Rackett Gleichung [59] entwickelt. Das Dichtemodell gibt ohne Anpassung an experimentelle Daten die Messwerte mit relativen Abweichungen unter 2 % wieder.

Ferner wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfangreiche Destillationsmessungen (21 Experimente) in Kooperation mit der BASF AG durchgeführt, da die wenigen bislang in der Literatur verfügbaren Destillationsmessungen nicht aussagekräftig sind. Bei den Messungen wurden zwei technisch wichtige Anwendungsfälle untersucht (Methanolabtrennung und Formaldehydabtrennung). Für jeden der beiden Anwendungsfälle wurde ein Basisversuch durchgeführt und ausgehend von diesem der Druck, das Rücklaufverhältnis, die Belastung der Kolonne und die Feedzusammensetzung variiert.

Auf der Basis des neuen Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodells und des neuen reaktionskinetischen Modells wurde ein Modell für die Destilla-

tion formaldehydhaltiger Mischungen entwickelt. Dabei wurde das Stufenkonzept verwendet. Das Modell wurde in den kommerziellen Prozesssimulator ASPEN PLUS implementiert. Es konnten erstmals Destillationsliniendiagramme dargestellt werden, die für den konzeptionellen Entwurf von Destillationsprozessen und bei der Ermittlung von Trenngrenzen eine wichtige Rolle spielen. Erste Simulationen mit einem reinen Gleichgewichtsstufenmodell ergaben dass die Konzentrationen bei der Destillation nicht zuverlässig wiedergegeben werden können. Es konnte gezeigt werden, dass reaktionskinetische Effekte bei der Destillation formaldehydhaltiger Mischungen einen entscheidenden Einfluss haben. Auf der Basis der eigenen reaktionskinetischen Arbeiten wurde daher ein neues Modell der destillativen Trennung formaldehydhaltiger Mischungen entwickelt. Mit diesem Modell kann das komplexe Verhalten des Stoffsystems Formaldehyd-Wasser-Methanol bei der Destillation qualitativ und quantitativ richtig wiedergegeben werden. Hierunter zählt auch die Umkehr relativer Flüchtigkeiten innerhalb der Destillationskolonne, die starke chemische Bindung des Formaldehyds in den Oligomeren und das Überspringen von Destillationsgrenzlinien aufgrund reaktionskinetischer Effekte.

## A Ergänzung Grundlagen

### A.1 Berechnung pauschaler Konzentrationen

Die wahren und pauschalen Konzentrationen sind über Mengenbilanzen miteinander gekoppelt. Für wässrige und methanolische Formaldehyd-Lösungen erhält man mit den in Kapitel 2.1.1 dargestellten Reaktionen folgende Ausdrücke für die pauschalen Molzahlen:

$$\tilde{n}_{\text{FA}} = n_{\text{FA}} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{\text{MG}_i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{\text{HF}_i} \quad (65)$$

$$\tilde{n}_{\text{W}} = n_{\text{W}} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{\text{MG}_i} \quad (66)$$

$$\tilde{n}_{\text{ME}} = n_{\text{ME}} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{\text{HF}_i} \quad (67)$$

$$\tilde{n}_{\text{TRI}} = n_{\text{TRI}} \quad (68)$$

$$\tilde{n}_{\text{ges}} = \tilde{n}_{\text{FA}} + \tilde{n}_{\text{W}} + \tilde{n}_{\text{ME}} + \tilde{n}_{\text{TRI}} \quad (69)$$

Mit

$$n_{\text{ges}} = n_{\text{FA}} + n_{\text{W}} + n_{\text{ME}} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{\text{MG}_i} + \sum_{i=1}^{\infty} n_{\text{HF}_i} + n_{\text{TRI}} \quad (70)$$

folgt hieraus für die pauschale Gesamt molzahl:

$$\tilde{n}_{\text{ges}} = n_{\text{ges}} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{\text{MG}_i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot n_{\text{HF}_i} \quad (71)$$

Die pauschalen Molenbrüche  $\tilde{x}_i = \frac{\tilde{n}_i}{\tilde{n}_{\text{ges}}}$  lassen sich hieraus in Abhängigkeit der wahren Molenbrüche berechnen:

$$\tilde{x}_{\text{FA}} = \frac{1}{s} \cdot \left( x_{\text{FA}} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{\text{MG}_i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{\text{HF}_i} \right) \quad (72)$$

$$\tilde{x}_{\text{W}} = \frac{1}{s} \cdot \left( x_{\text{W}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{\text{MG}_i} \right) \quad (73)$$

$$\tilde{x}_{\text{ME}} = \frac{1}{s} \cdot \left( x_{\text{ME}} + \sum_{i=1}^{\infty} x_{\text{HF}_i} \right) \quad (74)$$

$$\tilde{x}_{\text{TRI}} = \frac{1}{s} \cdot x_{\text{TRI}} \quad (75)$$

mit

$$s = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{\text{MG}_i} + \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{\text{HF}_i} \quad (76)$$

## A.2 Berechnung von Flächenanteilen

Bei der quantitativen Auswertung der NMR-Spektren wird davon ausgegangen, dass die Peakfläche direkt proportional zu der Molzahl der entsprechenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist. Durch diese Annahme entsteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Peakflächenanteil

$$\zeta_j = \frac{A_j}{\sum_k A_k} \quad (77)$$

und den Molenbrüchen.

Im Folgenden wird die Zurodnung von Peakflächenanteilen der detektierten Peaks zu den wahren Molanteilen für die Systeme Formaldehyd-Wasser, Formaldehyd-Methanol und Formaldehyd-Wasser-Methanol dargestellt.

a) System Formaldehyd-Wasser

$$\zeta_{E_1} = \frac{x_{MG_1}}{s} \quad (78)$$

$$\zeta_{E_{2+}} = \zeta_{E_2} + \zeta_{E_3} + \zeta_{E_{4+}} = \frac{2}{s} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} x_{MG_i} \quad (79)$$

$$\zeta_{M_{ges}} = \zeta_{M_3} + \zeta_{M_{4+}} + \zeta_{M'_{ges}} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=3}^{\infty} (i-2) \cdot x_{MG_i} \quad (80)$$

mit

$$s = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{MG_i} \quad (81)$$

b) System Formaldehyd-Methanol

$$\zeta_{E_1} = \frac{x_{HF_1}}{s} \quad (82)$$

$$\zeta_{E_2^*} = \frac{x_{HF_2}}{s} \quad (83)$$

$$\zeta_{E_{3+}^*} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=3}^{\infty} x_{HF_i} \quad (84)$$

$$\zeta_{E_2} + \zeta_{E_{3+}} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} x_{HF_i} \quad (85)$$

$$\zeta_{M_3} + \zeta_{M'_{ges}} = \frac{1}{s} \cdot \left[ x_{HF_3} + \sum_{i=5}^{\infty} (i-4) \cdot x_{HF_i} \right] \quad (86)$$

$$\zeta_{M_{4+}} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=4}^{\infty} x_{HF_i} \quad (87)$$

mit

$$s = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot x_{\text{HF}_i} \quad (88)$$

c) System Formaldehyd-Wasser-Methanol

$$\zeta_{\text{E}_1^{\text{MG}}} = \frac{x_{\text{MG}_1}}{s} \quad (89)$$

$$\zeta_{\text{E}_2^{\text{MG}}} = 2 \cdot \frac{x_{\text{MG}_2}}{s} \quad (90)$$

$$\zeta_{\text{E}_{3+}^{\text{MG}}} + \zeta_{\text{E}_{3+}^{\text{HF}}} = \frac{1}{s} \cdot \left[ 2 \cdot \sum_{i=3}^{\infty} x_{\text{MG}_i} + \sum_{i=3}^{\infty} x_{\text{HF}_i} \right] \quad (91)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{M}_{\text{ges}}^{\text{I}}} &= \zeta_{\text{M}_3^{\text{MG}}} + \zeta_{\text{M}_{4+}^{\text{MG}}} + \zeta_{\text{M}_{4+}^{\text{HF}}} + \zeta_{\text{M}_{\text{ges}}^{\text{MG}}} \\ &= \frac{1}{s} \cdot \left[ \sum_{i=3}^{\infty} (i-2) \cdot x_{\text{MG}_i} + \sum_{i=4}^{\infty} x_{\text{HF}_i} \right] \end{aligned} \quad (92)$$

$$\begin{aligned} \zeta_{\text{M}_{\text{ges}}^{\text{II}}} &= \zeta_{\text{M}_3^{\text{HF}}} + \zeta_{\text{M}_{4+}^{\text{HF}}} + \zeta_{\text{M}_{\text{ges}}^{\text{HF}}} \\ &= \frac{1}{s} \cdot \left[ \sum_{i=3}^{\infty} x_{\text{HF}_i} + \sum_{i=5}^{\infty} (i-4) \cdot x_{\text{HF}_i} \right] \end{aligned} \quad (93)$$

$$\zeta_{\text{E}_1^{\text{HF}}} = \frac{x_{\text{HF}_1}}{s} \quad (94)$$

$$\zeta_{\text{E}_2^{\text{HF}}} + \zeta_{\text{E}_2^{*\text{HF}}} = 2 \cdot \frac{x_{\text{HF}_2}}{s} \quad (95)$$

$$\zeta_{\text{E}_{3+}^{*\text{HF}}} = \zeta_{\text{E}_3^{*\text{HF}}} + \zeta_{\text{E}_{4+}^{*\text{HF}}} = \frac{1}{s} \cdot \sum_{i=3}^{\infty} x_{\text{HF}_i} \quad (96)$$

mit

$$s = \sum_{i=1}^{\infty} i \cdot (x_{\text{MG}_i} + x_{\text{HF}_i}) \quad (97)$$

Da die Gleichungssysteme unterbestimmt sind ist eine Berechnung der Molenbrüche aus den Peakflächenanteilen nicht möglich. Beim Anpassen reaktionskinetischer Konstanten müssen daher die Molenbrüche aus dem Modell berechnet werden und anschliessend die durch die Gleichungen (78)÷(97) berechneten Peakflächenanteile mit den experimentellen verglichen werden.

### A.3 Umrechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Methylenglykolbildung

Da die Methylenglykolbildung aus monomeren Formaldehyd im NMR-Experiment wegen der geringen Formaldehydkonzentrationen nicht beobachtet werden kann, musste die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Methylenglykolbildung aus der Literatur übernommen werden. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben, wurde in dieser Arbeit eine Korrelation nach Winkelman et al. [74] verwendet. Winkelman et al. [74] beschreiben den Reaktionsumsatz des Methylenglykols mit dem allgemeinen Ansatz der Gleichung (6). Zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{MG1}$  verwendete Winkelman et al. [74] eine in Molaritäten formulierte Gleichung. Nach Winkelman et al. [74] folgt für den Reaktionsumsatz (vgl. Gleichung (6)):

$$\frac{dn_{MG1}}{dt} = V \left[ \underbrace{k_{c,MG1}^{+*} \cdot c_W \cdot c_{FA}}_{k_{c,MG1}^+} - k_{c,MG1}^- \cdot c_{MG1} \right] \quad (98)$$

Um die Konsistenz mit dem verwendeten Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [43] zu gewährleisten, muss eine Umrechnung in Aktivitäten  $a_i$  erfolgen.

Aus der Definition des Molanteils  $x_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$  und der Konzentration  $c_i = \frac{n_i}{V}$  folgt:

$$\frac{x_i}{c_i} = \frac{V}{n_{\text{ges}}} = \frac{1}{\rho} \quad (99)$$

Unter der Annahme von  $\rho \approx \rho_W$  (die Untersuchungen von Winkelman et al. [74] erfolgten bei niedrigen Formaldehyd-Konzentrationen) und Gleichung (98) und Gleichung (99) folgt:

$$\frac{dn_{\text{MG}_1}}{dt} = V \cdot \left[ \left( k_{c,\text{MG}_1}^+ \cdot \rho_W \right) \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_W - \left( k_{c,\text{MG}_1}^- \cdot \rho_W \right) \cdot x_{\text{MG}_1} \right] \quad (100)$$

Der Ansatz zur Beschreibung des Reaktionsumsatzes für Methylenglykol formuliert in Aktivitäten bei hoher Verdünnung lautet (vgl. Gleichung (6) mit Gleichung (7)):

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\text{MG}_1}}{dt} &= V \cdot \left[ k_{\text{MG}_1}^{+*} \cdot a_{\text{FA}} \cdot a_W - k_{\text{MG}_1}^{-*} \cdot a_{\text{MG}_1} \right] \\ &= V \cdot \left[ \left( k_{\text{MG}_1}^{+*} \cdot \gamma_{\text{FA}} \cdot \gamma_W \right) \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_W - k_{\text{MG}_1}^{-*} \cdot \gamma_{\text{MG}_1} \cdot x_{\text{MG}_1} \right] \\ &\approx V \cdot \left[ \left( k_{\text{MG}_1}^{+*} \cdot \gamma_{\text{FA},W}^\infty \right) \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_W - k_{\text{MG}_1}^{-*} \cdot \gamma_{\text{MG}_1,W}^\infty \cdot x_{\text{MG}_1} \right] \end{aligned} \quad (101)$$

Gleichsetzen der Reaktionsumsätze und Koeffizientenvergleich von Gleichung (100) mit Gleichung (101) liefert:

$$k_{\text{MG}_1}^{+*} = \frac{k_{c,\text{MG}_1}^+ \cdot \rho_W}{\gamma_{\text{FA},W}^\infty} \quad (102)$$

Mit Gleichung (9) gilt:

$$\boxed{k_{\text{MG}_1}^+ = \frac{k_{\text{MG}_1}^{+*}}{\rho_W} = \frac{k_{c,\text{MG}_1}^+}{\gamma_{\text{FA},W}^\infty}} \quad (103)$$

Über einen großen Temperaturbereich ist  $\gamma_{\text{FA},W}^\infty$  nahezu konstant und kann

$$\gamma_{\text{FA,W}}^{\infty} \approx 2,6 \quad (104)$$

gesetzt werden.

Damit ergibt sich die Korrelation für die Bildung von Methylenglykol bei hoher Verdünnung zu:

$$k_{\text{MG}_1}^+ / s^{-1} = 0,785 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(\frac{-2936}{T / \text{K}}\right) \quad (105)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion wird, um die thermodynamische Konsistenz mit dem Modell von Kuhnert [43] sicherzustellen, nach Gleichung (11) berechnet.

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Hemiformalzerfalls

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hemiformalbildung erfolgte aus einer Umrechnung aus einer von Hahnenstein et al. [31] angegebenen Gleichung bei hoher Verdünnung. Die Korrelation von Hahnenstein et al. [31] basiert auf einer Arbeit von Rudnev et al. [62]. Der reaktionskinetische Ansatz von Hahnenstein et al. [31] ist in Molenbrüchen formuliert.

Der von Hahnenstein et al. [31] verwendete Ansatz für den Reaktionsumsatz formuliert in Molenbrüchen lautet (vgl. Gleichung (10)):

$$\frac{dn_{\text{FA}}}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \left[ -k_{x,\text{HF}_1}^+ \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{ME}} + k_{x,\text{HF}_1}^- \cdot x_{\text{HF}_1} \right] \quad (106)$$

Der formale Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeiten formuliert in Aktivitäten lautet (vgl. Gleichung (10)):

$$\frac{dn_{\text{FA}}}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \left[ -k_{\text{HF}_1}^+ \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{ME}} \cdot \gamma_{\text{FA}} \cdot \gamma_{\text{ME}} + k_{\text{HF}_1}^- \cdot x_{\text{HF}_1} \cdot \gamma_{\text{HF}_1} \right] \quad (107)$$

Für den Grenzfall unendlicher Verdünnung gilt:

$$\frac{dn_{\text{FA}}}{dt} = n_{\text{ges}} \cdot \left[ -k_{\text{HF}_1}^+ \cdot x_{\text{FA}} \cdot x_{\text{ME}} \cdot \gamma_{\text{FA,ME}}^{\infty} + k_{\text{HF}_1}^- \cdot x_{\text{HF}_1} \cdot \gamma_{\text{HF}_1,\text{ME}}^{\infty} \right] \quad (108)$$

Gleichsetzen der Reaktionsumsätze in Gleichung (106) und Gleichung (108) und Koeffizientenvergleich liefert:

$$k_{\text{HF}_1}^- = \frac{k_{x,\text{HF}_1}^-}{\gamma_{\text{HF}_1,\text{ME}}^\infty} \quad (109)$$

Über große Temperaturbereiche gilt:

$$\gamma_{\text{HF}_1,\text{ME}}^\infty \approx 0,92$$

Damit ergibt sich die Korrelation für die Zersetzung von Hemiformal zu:

$$k_{\text{HF}_1}^- / \text{s}^{-1} = \exp\left(10,987 - \frac{4939}{T / \text{K}}\right) \quad (110)$$

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Zerfalls der Poly(oxymethylen)-glykole

Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der *Kinetik I* an die experimentellen NMR-Daten angepasst wurden, müssen, um Simulationen mit der *Kinetik II* durchzuführen, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der *Kinetik II* aus denen der *Kinetik I* umgerechnet werden. Unter der Annahme, dass der Reaktionsumsatz einer reversiblen Reaktion *j* des einen Reaktionsmechanismus gleich dem Reaktionsumsatz der „analogen“ reversiblen Reaktion <sup>†</sup> des anderen Reaktionsmechanismus ist (vgl. Gleichung (6)), so folgt für  $n \geq 2$ :

$$\begin{aligned} -k_{\text{MG}_n}^- \cdot \text{KinI} \cdot a_{\text{W}} \cdot a_{\text{MG}_n} + k_{\text{MG}_n}^+ \cdot \text{KinI} \cdot a_{\text{MG}_{n-1}} \cdot a_{\text{MG}_1} = \\ -k_{\text{MG}_n}^- \cdot \text{KinII} \cdot a_{\text{MG}_n} + k_{\text{MG}_n}^+ \cdot \text{KinII} \cdot a_{\text{MG}_{n-1}} \cdot a_{\text{FA}} \end{aligned} \quad (111)$$

Durch Koeffizientenvergleich in Gleichung (111) erhält man:

<sup>†</sup> „Analog“ bedeutet: Reaktion (II)≡Reaktion (VII), Reaktion (III)≡Reaktion (VIII), Reaktion (V)≡Reaktion (IX), Reaktion (VI)≡Reaktion (X)

$$k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinII}} = k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinI}} \cdot a_W \quad (112)$$

Mit der Annahme  $a_W \approx 1$  folgt die Umrechnungsvorschrift:

$$k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinII}} = k_{\text{MG}_n}^{-\text{KinI}} \quad n \geq 2 \quad (113)$$

- Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Zerfalls der Poly(oxymethylen)-hemiformale

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Poly(oxymethylen)-hemiformale wurden ebenfalls mit dem Mechanismus der *Kinetik I* an die experimentellen Daten angepasst. Die Umrechnung auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der *Kinetik II* erfolgt vollkommen analog zur Umrechnung fur den Zerfall der Poly(oxymethylen)-glykole.

Unter der Annahme, dass die Aktivitat von Methanol nahe eins ist folgt durch Koeffizientenvergleich:

$$k_{\text{HF}_n}^{-\text{KinII}} = k_{\text{HF}_n}^{-\text{KinI}} \quad n \geq 2 \quad (114)$$

## A.4 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell

Im Folgenden wird das in dieser Arbeit verwendete Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsmodell von Kuhnert [43] vorgestellt, das durch eine Neuanpassung von chemischen Gleichgewichtskonstanten, Dampfdrücken und UNIFAC Wechselwirkungsparametern eine Weiterentwicklung des Modells von Albert et al. [5] darstellt.

Die Aktivitätskoeffizienten werden nach der UNIFAC Gruppenbeitragsmethode berechnet. Die Gruppeneinteilung der Moleküle im System Formaldehyd-Wasser-Methanol ist in Tabelle 9 dargestellt. Die Volumen- und Oberflächenparameter  $R_k$  und  $Q_k$ , sowie die Wechselwirkungsparameter  $a_{k,m}$  der Gruppen  $k$  und  $m$ , sind den Tabellen 10÷11 zu entnehmen.

**Tabelle 9** : UNIFAC-Gruppeneinteilung im System Formaldehyd-Wasser-Methanol.

Stoff	Gruppeneinteilung
Formaldehyd	1 CH <sub>2</sub> O
Wasser	1 H <sub>2</sub> O
Methanol	1 CH <sub>3</sub> OH
Methylenglykol	1 HO(CH <sub>2</sub> O)H
Hemiformal	1 CH <sub>3</sub> O, 1 CH <sub>2</sub> OH
Poly(oxymethylen)glykol	( $n - 1$ ) CH <sub>2</sub> O, 2 OH, 1 CH <sub>2</sub>
Poly(oxymethylen)hemiformal	( $n - 1$ ) CH <sub>2</sub> O, 1 CH <sub>3</sub> O, 1 CH <sub>2</sub> OH

Tabelle 10 : UNIFAC-Wechselwirkungsparameter  $a_{k,m}/K$ 

Index	$m = 1$	2	3	4	5	6	7	8
$k = 1$	-	867,80	189,21	237,7	83,36	0,0	238,4	238,4
2	-254,51	-	189,52	-229,1	300,0	-219,29	289,6	$a_{2,8}$
3	59,20	-191,82	-	-229,1	300,0	-142,35	289,6	289,6
4	28,06	353,5	353,5	-	156,4	112,82	-137,1	-137,1
5	251,5	1318,0	1318,0	986,5	-	447,77	697,2	697,2
6	0,0	423,75	774,81	1164,81	272,96	-	238,4	238,4
7	-128,6	-181,0	-181,0	249,1	16,51	-128,6	-	0,0
8	-128,6	$a_{8,2}$	-181,0	249,1	16,51	-128,6	0,0	-

$a_{2,8}$ ,  $a_{8,2}$  siehe Gleichung (115) und Tabelle 12

**Tabelle 11** : UNIFAC Volumen- und Oberflächenparameter,  $R_k$  und  $Q_k$ , der Strukturgruppen.

Strukturgruppe	Nummer	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>2</sub> O	1	0,9183	0,780
H <sub>2</sub> O	2	0,9200	1,400
HO(CH <sub>2</sub> O)H	3	2,6744	2,940
OH	4	1,0000	1,200
CH <sub>2</sub>	5	0,6744	0,540
CH <sub>3</sub> O	6	1,1450	1,088
CH <sub>3</sub> OH	7	1,4311	1,432
CH <sub>2</sub> OH	8	1,2044	1,124

Für die temperaturabhängigen UNIFAC-Wechselwirkungsparameter  $a_{k,m}(T)$  in Tabelle 10 wird die Korrelation

$$(a_{k,m}/K) = A + \frac{B}{(T/K)} \quad (115)$$

verwendet, deren Parameter in Tabelle 12 angegeben sind.

**Tabelle 12** : Parameter zur Berechnung der binären temperaturabhängigen UNIFAC-Wechselwirkungsparameter  $a_{k,m}(T)/K$

$k$	$m$	$A$	$B$
2	8	$4,516 \cdot 10^2$	$-1,141 \cdot 10^5$
8	2	$-1,018 \cdot 10^3$	$3,299 \cdot 10^5$

Die Reinstoffdampfdrücke werden nach der Antoine-Gleichung berechnet:

$$\ln(p^s/kPa) = A + \frac{B}{(T/K) + C} \quad (116)$$

Die Parameter der Antoine-Gleichung sind in Tabelle 13 aufgelistet.

**Tabelle 13** : Antoine-Parameter zur Berechnung von Reinstoffdampfdrücken (Gleichung (116)).

Stoff	A	B	C
Formaldehyd	14,4625	-2204,13	-30,0
Wasser	16,2886	-3816,44	-46,13
Methanol	16,5725	-3626,55	-34,29
Methylenglykol	17,4364	-4762,07	-51,21
Hemifomal	19,5736	-5646,71	0,0

Ziel bei der Überarbeitung des Modells von Albert et al. [5] war eine Verbesserung der Wiedergabe der experimentellen Daten zur wahren Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht des Systems Formaldehyd-Wasser-Methanol. Für eine veränderte Verteilung der Poly(oxymethylen)glykole und Poly(oxymethylen)hemiformale mussten hierfür die Gleichgewichtskonstanten an die neuen Daten [49] angepasst werden. Die Gleichgewichtskonstanten werden nach Gleichung (117) berechnet:

$$\ln K(T) = A + \frac{B}{(T/K)} + C \cdot (T/K) + D \cdot (T/K)^2 \quad (117)$$

Die Parameter hierfür sind der Tabelle 14 zu entnehmen.

## A.5 Implementierung in ASPEN PLUS

Die Komponenten Methylenglykol, Hemiformal, die Poly(oxymethylen)glykole und die Poly(oxymethylen)hemiformale befinden sich nicht in einer ASPEN Datenbank. Ausserdem kann man die Modelle der Arbeitsgruppe Maurer nur bedingt über die Oberfläche eingeben. Die Enthalpien sind anders normiert als die von ASPEN und die UNIFAC Wechselwirkungsparameter sind temperaturabhängig. Da die Reaktionskinetik formaldehydhaltiger Mischungen nicht auf einem einfachen Arrhenius-Ansatz beruht, kann man auch die reaktionskinetischen Konstanten nicht über die

Tabelle 14 : Parameter zur Berechnung von chemischen Gleichgewichtskonstanten (Gleichung (117)).

Reaktion	A	B	C	D
$K(T)_{MG_1}^V$	-16,984	5233,20	0,0	0,0
$K(T)_{MG_2}^L$	$0,5019 \cdot 10^{-2}$	834,5	0,0	0,0
$K(T)_{MG_n}^L \quad n \geq 3$	$0,1312 \cdot 10^{-1}$	542,1	0,0	0,0
$K(T)_{HF_1}^V$	56,3639	0,0	-0,2509	$2,7584 \cdot 10^{-4}$
$K(T)_{HF_2}^L$	-0,6291	-407,7	0,0	0,0
$K(T)_{HF_n}^L \quad n \geq 3$	-0,5018	526,2	0,0	0,0

Oberfläche eingeben. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Modelle mussten daher über externe FORTRAN Routinen programmiert werden. Die pauschalen Konzentrationen mussten ausserdem als „USER Properties“ definiert und ebenfalls programmiert werden. Die FORTRAN Programme werden während der Simulation dynamisch an das Hauptprogramm von ASPEN hinzugelinkt. Da ein variabler Kettenlängenabbruch der Oligomerreaktionen in ASPEN nicht möglich ist, wurden 10 reversible Reaktionen im Wasserzweig und 10 reversible Reaktionen im Methanolzweig festgesetzt. Alle Komponenten, die sich nicht in einer ASPEN Datenbank befinden, wurden als „USER Components“ definiert und alle Reinstoffparameter dieser Komponenten durch Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt. Für die Destillationsimulationen wurde das Modul RADFRAC verwendet. Aber auch andere Reaktoren (FLASH2, RCSTR, RPLUG) wurden für Testrechnungen angewendet. Die Programme wurden während dieser Arbeit auf den zur Zeit aktuellsten Stand der Aspen-Version 11.1. gebracht.

## B Ergänzung experimentelle Untersuchungen

### B.1 Probenherstellung

Für die NMR-spektroskopischen Messungen wurden wässrige und methanolische Formaldehydlösungen aus Paraformaldehyd (Merck, Darmstadt) hergestellt. Für die Herstellung der Lösungen wurde bi-distilliertes Wasser und Methanol (Merck, Darmstadt) mit einem Restwassergehalt von unter  $0,01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  verwendet. Der Paraformaldehyd wurde durch Kochen im Lösungsmittel aufgelöst. Die Einwaage des Paraformaldehyds entspricht näherungsweise dem pauschalen Formaldehydgehalt. Da bei den methanolischen Lösungen kein Wasser <sup>†</sup> enthalten sein durfte, mussten die Lösungen durch ein Molekularsieb (0,3 nm) mehrere Stunden getrocknet werden. Eine ausführliche Beschreibung zur Herstellung wässriger und methanolischer Formaldehydlösungen findet man in Hasse [34].

Die Feedvorlagen für die Destillationsversuche wurden aus formaldehydhaltigen Lösungen aus der Formaldehydfabrik der BASF AG Ludwigshafen bereitgestellt. Es wurden wässrige Standardlösungen mit 0,3 - 0,37  $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  Formaldehyd (Methanolgehalt ca.  $0,02 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), verwendet. Die gewünschte Feedkonzentration wurde durch Zumischen von Methanol (BASF AG, Ludwigshafen) und bi-distilliertem Wasser eingestellt.

### B.2 Analysenmethoden

Die folgenden Unterabschnitte beschreiben die Analysenmethoden, die bei den Destillationsmessungen angewendet wurden. Die Messungen wurden im Analytiklabor der Technischen Entwicklung in der BASF AG durchgeführt. Hierbei wurden die pauschalen Konzentrationen der während des

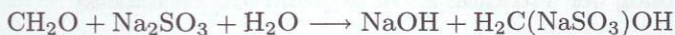
---

<sup>†</sup>Der Wassergehalt wird bei den methanolischen Lösungen durch das Methanol selbst und dem Paraformaldehyd eingebracht, bei dem durch das Kochen das chemisch gebundene Wasser freigesetzt wird.

Versuches abgezogenen Proben von Formaldehyd, Wasser und Methanol mittels Titration und Gaschromatographie bestimmt.

### B.2.1 Formaldehydanalyse

Die Bestimmung des Formaldehydgehalts erfolgte nach der Natriumsulfitmethode. Hierbei handelt es sich um ein titrimetrisches Verfahren, bei dem Formaldehyd mit Natriumsulfit und Wasser umgesetzt wird. Pro Mol Formaldehyd entsteht ein Mol Natronlauge, die mit Schwefelsäure zurücktitriert wird:



Neben dem monomeren Formaldehyd wird somit auch der im Methylenglykol, in den Poly(oxymethylen)glykolen, im Hemiformal und in den Poly(oxymethylen)hemiformalen chemisch gebundene Formaldehyd erfasst. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise ist in [34], [57] und [71] zu finden.

### B.2.2 Wasseranalyse

Die Wassergehaltbestimmung wurde mit der Karl-Fischer Titration durchgeführt. Dazu wurde ein Titrationsstand vom Typ 703Ti mit einem Messgerät vom Typ 701KF der Firma Metrohm, Filderstadt, verwendet. Im Titriergefäß werden ca. 30 ml trockenes Methanol der Firma Riedel-de Haën (Wassergehalt unter  $0,01 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) vorgelegt und auf  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt. Der von der Firma Riedel-de Haën empfohlene HYDRANAL-CompoSolver als Solvent lieferte starke Streuung der Messwerte und wurde daher nicht verwendet. Als Titrant wurde HYDRANAL-Composite 5K gewählt. Die erhöhte Temperatur ist erforderlich, damit sich das chemisch gebundene

Wasser freisetzt. Methylenglykol und die Poly(oxymethylen)glykole reagieren mit dem Methanol nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Da das Wasser durch den Titranten vollständig abtitriert wird, verlaufen auch die oben angegebenen Reaktionen vollständig ab. Die Titration liefert somit den pauschalen Wassergehalt der Probe. Eine ausführliche Beschreibung der Titration ist in [57] und [61] zu finden.

### B.2.3 Methanolanalyse

Der Methanolgehalt wurde mittels der Gaschromatographie bestimmt. Die Kalibrierung wurde für einen Konzentrationsbereich von  $0,01 \div 0,3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  durchgeführt. Für die Messungen wurde eine unpolare Kapillarsäule SPB1 von Supelco (Sigma-Aldrich Chemie, München) verwendet. Die Säule hatte eine Länge von 30 m und einen Innendurchmesser von 0,32 mm. Die Temperatur des Injektors und des Detektors (FID) wurde auf 200 °C konstant gehalten. Zu Beginn der Messung wurde die Ofentemperatur für 3 Minuten auf 60 °C gehalten. Nach dieser Zeit wurde die Temperatur um 15 °C pro Minute bis auf 200 °C erhöht. Diese Temperatur wurde am Ende nochmals 2 Minuten konstant gehalten. Der Methanolgehalt konnte durch Integration der detektierten, aufgetrennten Peaks bestimmt werden.

## C Experimentelle Ergebnisse

### C.1 Reaktionsgleichgewicht

Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse der Peakflächen-Integration der Spektren, die aus  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Reaktionsgleichgewichts in Mischungen aus Formaldehyd-Wasser-Methanol am ITT hervorgegangen sind. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 3.1.1 ausführlich dargestellt. Bei kleinen Formaldehyd-Konzentrationen konnten Peakflächen der höheren Oligomere zum Teil nicht ausgewertet werden, da die Peaks zu klein waren. An diesen Stellen wurde in der folgenden Tabelle ein — gesetzt.

**Tabelle 15** : Peakflächenanteile Formaldehyd-Wasser-Methanol-Mischungen im Reaktionsgleichgewicht, Messung: diese Arbeit (die Zusammensetzungen der Proben sind in Tabelle 2 angegeben)

		Peakflächenanteil $\zeta_i$					
$i$	T/K	Probe I	Probe II	Probe III	Probe IV	Probe V	Probe VI
$\zeta_{E_1}^{\text{MG}}$	348	0,1741	0,1077	0,0625	0,0409	0,0202	0,0086
	363	0,1869	0,1144	0,0683	0,0433	0,0242	0,0098
	383	0,2085	0,1212	0,0745	0,0504	0,0252	0,0097
$\zeta_{E_2}^{\text{MG}}$	348	0,1800	0,0965	0,0474	0,0312	0,0152	0,0051
	363	0,1839	0,0975	0,0487	0,0315	0,0132	0,0067
	383	0,1954	0,1009	0,0551	0,0310	0,0167	0,0073
$\zeta_{E_3}^{\text{MG}}$	348	0,0634	0,0304	0,0137	0,0076	0,0037	0,0018
	363	0,0647	0,0291	0,0123	0,0075	—	—
	383	0,0649	0,0291	0,0114	0,0033	—	—
$\zeta_{E_{4+}}^{\text{MG}}$	348	0,0444	0,0170	0,0025	—	—	—
	363	0,0344	—	0,0037	—	—	—
	383	0,0348	0,0088	—	—	—	—
$\zeta_{M_3}^{\text{MG}}$	348	0,0329	0,0161	0,0059	0,0041	—	—
	363	0,0311	0,0136	0,0051	—	—	—
	383	0,0332	0,0155	—	—	—	—

Fortsetzung Tabelle 15

$\zeta_{E_4^{MG}}$	348	0,0220	0,0015	0,0036	—	—	—
	363	0,0032	—	—	—	—	—
	383	0,0229	0,0106	—	—	—	—
$\zeta_{E_1^{HF}}$	348	0,2261	0,3697	0,4717	0,5302	0,5940	0,6440
	363	0,2302	0,3849	0,4943	0,5521	0,6142	0,6468
	383	0,2011	0,3850	0,4879	0,5539	0,6020	0,6403
$\zeta_{E_2^{HF}}$	348	0,0783	0,1179	0,1317	0,1368	0,1260	0,1247
	363	0,0778	0,1204	0,1282	0,1340	0,1352	0,1296
	383	0,0728	0,1146	0,1337	0,1366	0,1354	0,1327
$\zeta_{E_2^{*HF}}$	348	0,0763	0,1133	0,1244	0,1296	0,1222	0,1210
	363	0,0729	0,1143	0,1256	0,1328	0,1298	0,1269
	383	0,0760	0,1066	0,1292	0,1305	0,1321	0,1313
$\zeta_{E_3^{HF}}$	348	0,0281	0,0328	0,0386	0,0298	0,0226	0,0213
	363	0,0266	0,0339	0,0315	0,0293	0,0299	0,0289
	383	0,0254	0,02906	0,0311	0,0294	0,0258	0,0252
$\zeta_{E_3^{*HF}}$	348	0,0246	0,0335	0,0324	0,0280	0,0247	0,0221
	363	0,0187	0,0294	0,0330	0,0298	0,0245	0,0218
	383	0,0218	0,0302	0,0306	0,0269	0,0274	0,0228
$\zeta_{E_4^{*HF}}$	348	0,0038	0,0108	0,0058	0,0103	0,0085	0,0056
	363	0,0074	0,0164	0,0091	—	—	—
	383	0,0054	0,0068	0,0044	0,0029	—	—
$\zeta_{E_4^{*HF}}$	348	0,0136	0,0106	0,0084	0,0082	0,0063	0,0048
	363	0,0120	0,0133	0,0085	0,0081	—	0,0015
	383	0,0118	0,0099	0,0104	0,0087	0,0070	0,0068
$\zeta_{M_3^{HF}}$	348	0,0259	0,0370	0,0336	0,0298	0,0350	0,0312
	363	0,0271	0,0327	0,0317	0,0318	0,0292	0,0281
	383	0,0260	0,0315	0,0317	0,0267	0,0283	0,0240
$\zeta_{M_4^{*HF}}$	348	0,0065	0,0015	0,0081	0,0065	0,0097	0,0047
	363	0,0144	—	—	—	—	—
	383	—	—	—	—	—	—
$\zeta_{M_4^{*HF}}$	348	—	—	0,0088	0,0070	0,0119	0,0053
	363	0,0085	—	—	—	—	—
	383	—	—	—	—	—	—

## C.2 Reaktionskinetik

Im folgenden Abschnitt werden die aus den Messungen durch Integration bestimmten  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen der Verdünnungsexperimente aufgelistet, die für die Anpassung der reaktionskinetischen Konstanten benutzt wurden. Es wurden neben den eigenen Messungen am ITT und an der Universität Tübingen die Primärdaten nach Hahnenstein et al. [31] verwendet. Die Spektren unterscheiden sich teilweise aufgrund der unterschiedlich verwendeten Messapparaturen. Manche Spektren sind höher aufgelöst als andere. Ausserdem kam es bei den methanolischen Formaldehyd-Lösungen teilweise vor, dass Multipletts auftraten.

### C.2.1 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Wasser

Tabelle 16 :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6,89$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
260	11,56812	0,80698	0,80254	0,10954
280	11,55999	0,80228	0,78649	0,10718
300	11,69128	0,78760	0,72451	0,06154
330	11,66659	0,78760	0,72451	0,06394
360	11,60772	0,84455	0,70648	0,06053
390	11,57087	0,86366	0,70305	0,07606
450	11,52277	0,88631	0,69043	0,07542
510	11,44531	0,89875	0,67249	0,06620
570	11,29185	0,98983	0,67916	0,06616
660	11,17157	1,06296	0,68781	0,06156
780	11,07325	1,09668	0,69978	0,07119
900	11,14702	1,07920	0,69397	0,06717
1140	11,08407	1,05879	0,67849	0,07161

**Tabelle 17 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,01$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_4+} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
195	7,10896	0,69107	0,92077	0,29053
210	7,39248	0,66922	0,85304	0,27671
225	7,38877	0,68120	0,84196	0,27053
240	7,37981	0,68842	0,83441	0,26445
255	7,44872	0,71296	0,85099	0,25627
270	7,47240	0,68418	0,79655	0,24575
285	7,50993	0,70240	0,80549	0,24360
300	7,59781	0,70315	0,77607	0,23796
320	7,59731	0,71367	0,78246	0,22992
360	7,65313	0,74448	0,80593	0,22026
400	7,75263	0,75422	0,76139	0,21640
440	7,75174	0,75616	0,77414	0,21305
480	7,88701	0,74573	0,77363	0,20364
520	8,04796	0,75252	0,73612	0,19812
560	7,99765	0,76914	0,78161	0,19122
600	8,04138	0,79193	0,79693	0,18313

Tabelle 18 :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,89$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_4+} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
180	6.06851	1.33686	1.53160	0.29561
195	6.12495	1.33037	1.49615	0.27859
210	6.04214	1.32021	1.48808	0.26329
225	6.04326	1.32830	1.42226	0.25641
240	6.07674	1.31941	1.41655	0.25045
255	6.13407	1.29475	1.38434	0.25402
270	5.91022	1.31948	1.37026	0.24491
285	5.76696	1.30826	1.37048	0.23737
300	5.74984	1.30803	1.36282	0.23257
320	5.77268	1.32197	1.36681	0.24520
360	5.62441	1.31609	1.36277	0.22311
400	5.47545	1.31154	1.34617	0.23269
440	5.35559	1.31233	1.34320	0.23416
480	5.29930	1.31202	1.32701	0.22058
520	5.40247	1.31102	1.34969	0.23446
560	5.57766	1.31481	1.33222	0.23730
600	5.63685	1.31096	1.34150	0.23258

**Tabelle 19 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 1,92$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_4+} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
195	0,94025	2,12323	2,24757	0,42007
210	2,67843	3,61223	3,77697	0,68909
225	0,96285	1,00930	1,03789	0,18671
240	0,88896	1,01189	1,03298	0,18181
255	3,23248	3,22294	3,23163	0,54977
270	3,40853	3,20546	3,18821	0,54082
285	3,37444	3,19569	3,17293	0,53582
300	2,23981	2,06440	2,04126	0,34157
320	2,24505	2,04359	2,03460	0,33918
340	3,45088	3,14374	3,10854	0,52342
360	2,23022	2,04152	2,00866	0,33707
380	2,21847	2,04667	2,01891	0,33707
400	3,34350	3,12206	3,11856	0,51674
440	3,38061	3,13550	3,08716	0,51083
480	3,17177	3,13633	3,07986	0,50559
520	3,36895	3,12884	3,08640	0,49849
560	3,39550	3,15295	3,09182	0,50937
600	3,40963	3,13257	3,10440	0,51092

Tabelle 20 :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,17$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
180	28,62744	5,30778	6,31898	1,94926
195	24,45331	5,25407	6,08210	1,85978
210	23,59105	5,26415	5,88213	1,72646
225	22,19893	5,26773	5,72877	1,63824
240	18,54098	5,24259	5,60811	1,57872
255	17,57863	5,25448	5,52413	1,52294
270	19,05042	5,20446	5,48583	1,46297
285	19,70277	5,22826	5,45762	1,44564
300	18,80444	5,22111	5,42327	1,40231
320	18,31636	5,23133	5,36098	1,40562
360	5,87157	1,23587	1,26164	0,30090
380	5,18940	1,25432	1,22015	0,28394
400	5,45900	1,25582	1,22991	0,28860
440	5,01146	1,25481	1,23833	0,26985
480	5,50339	1,26175	1,22466	0,27051
520	5,85825	1,26700	1,24348	0,27450
560	5,92159	1,27534	1,22791	0,25920
600	6,24381	1,27507	1,24380	0,26277
660	6,96314	1,28635	1,24086	0,24135

**Tabelle 21** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,17$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{Ges}}}$
180	1,92258	0,61779	0,75049	0,21552
195	1,91677	0,61488	0,73721	0,20628
210	1,79353	0,62988	0,71409	0,18820
225	1,86057	0,63613	0,69767	0,18421
240	1,88556	0,63754	0,68920	0,17737
255	1,97900	0,64266	0,68947	0,16722
270	1,98575	0,63109	0,68641	0,16729
285	2,17539	0,63793	0,67874	0,15898
300	1,87334	0,63000	0,67648	0,15729
320	2,03969	0,62887	0,67298	0,14773
360	2,62833	0,63768	0,66611	0,13920
400	2,23654	0,64550	0,66226	0,14022
440	2,23573	0,65542	0,67856	0,14052
480	2,25196	0,68670	0,68449	0,13766
520	2,25196	0,68600	0,67850	0,13574
560	2,25196	0,68727	0,68335	0,13669
600	2,24173	0,66575	0,67724	0,13004
660	2,23473	0,69391	0,68633	0,12901

Tabelle 22 :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,97$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{w}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{w}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_4+} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
180	3,48018	0,86345	0,86447	0,17830
195	2,65292	0,81802	0,84813	0,17353
210	3,17325	0,79072	0,82574	0,16601
225	3,25205	0,77172	0,81158	0,13808
240	3,64947	0,78034	0,80360	0,15576
255	3,72677	0,78831	0,83671	0,14190
270	3,71493	0,79030	0,78973	0,15271
285	3,65265	0,79086	0,77602	0,13970
300	3,59618	0,78717	0,79254	0,13819
320	3,80745	0,79395	0,77972	0,12938
360	3,82899	0,77397	0,77286	0,12672
400	3,85766	0,78933	0,76729	0,12718
440	3,84926	0,77178	0,75574	0,12346
480	3,50069	0,76897	0,72926	0,12640
560	3,88882	0,77286	0,76099	0,12311
600	3,52325	0,77631	0,75863	0,12238

**Tabelle 23 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,99$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_4+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_4+} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
180	4,49926	0,69039	0,74488	0,14162
195	4,44916	0,68641	0,73688	0,13648
210	4,46025	0,68808	0,72150	0,13249
240	4,31242	0,67496	0,69786	0,12163
225	4,36607	0,68035	0,70704	0,12844
255	4,23874	0,66916	0,69165	0,11934
270	4,15143	0,67785	0,68488	0,11631
285	4,10460	0,66579	0,67196	0,11287
300	4,06332	0,66880	0,66901	0,11329
320	3,89311	0,67749	0,66883	0,11343
360	3,85266	0,67656	0,67597	0,11134
440	3,76482	0,67296	0,67029	0,11144
520	3,69239	0,67640	0,67620	0,11458
600	3,40791	0,69528	0,67654	0,12225

Tabelle 24 :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6,93$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{W}}$	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$
165	7,99096	0,81141	0,87888	0,16752
180	7,72001	0,80286	0,82309	0,14620
195	7,54095	0,79242	0,81574	0,14430
210	7,33748	0,78796	0,79636	0,13561
225	7,16511	0,78946	0,78926	0,13289
240	7,13903	0,78643	0,75976	0,12053
255	6,86286	0,78343	0,75716	0,12096
270	6,79505	0,79646	0,79146	0,12241
285	6,59378	0,79824	0,79101	0,12228
300	6,50281	0,78295	0,76093	0,11548
320	6,52332	0,80158	0,79074	0,12073
360	6,38478	0,80010	0,78668	0,11929
400	6,25344	0,80429	0,78715	0,11710
440	6,25789	0,80387	0,78529	0,11800
480	6,10934	0,80294	0,78968	0,11845
520	5,99858	0,80599	0,78223	0,11932
560	6,05937	0,80044	0,77511	0,11715
600	6,15091	0,82657	0,79030	0,12187
660	5,87683	0,81521	0,79450	0,11791

**Tabelle 25** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293,6 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,99$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,86$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
240	0,9994	0,2608	1,2682
540	0,9992	0,2234	1,2028
840	0,9991	0,2463	1,1241
1140	0,9983	0,2265	1,0699
1440	1,0014	0,2010	1,0847
2040	1,0000	0,1831	0,9207
2940	0,9999	0,1086	0,8749
4440	1,0000	0,1314	0,8247
5940	1,0000	0,0909	0,7904
7440	1,0000	0,1051	0,8430
8940	1,0000	0,1143	0,8404

**Tabelle 26** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 292,9 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,97$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,89$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
240	1,0000	0,2935	1,4400
660	0,9997	0,2388	1,2796
1080	1,0000	0,2132	1,0853
1500	1,0002	0,1883	0,9883
1920	0,9993	0,1547	0,9514
2760	1,0000	0,1000	0,8648
4020	1,0000	0,1336	0,8273
6120	0,9997	0,0865	0,8166
8220	1,0002	0,1094	0,8478
10320	1,0000	0,0687	0,8634
12420	1,0013	0,1068	0,9170

**Tabelle 27 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293,35 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,38$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,26 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,91$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
240	1,0000	0,2640	1,3050
480	0,9981	0,1510	1,0081
720	1,0000	0,1193	0,9229
960	0,9998	0,0925	0,8506
1200	1,0010	0,1148	0,9056
1680	1,0008	0,0891	0,9046
2400	1,0010	0,1261	0,8686
3600	0,9994	0,1671	0,8771
4800	0,9986	0,1115	0,7808
6000	0,9984	0,1079	0,9052
7200	0,9997	0,0786	0,8738

**Tabelle 28 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,5 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,76$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,97$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
180	1,0000	0,1570	0,8857
240	1,0004	0,1366	0,7832
300	1,0000	0,1390	0,7599
360	1,0000	0,1111	0,6951
420	1,0000	0,0979	0,6623
540	1,0001	0,0943	0,7087
720	1,0001	0,0805	0,6795
1020	0,9999	0,0766	0,6353
1320	1,0002	0,0704	0,6270
1620	1,0000	0,0673	0,6045
1920	1,0000	0,0678	0,6318

**Tabelle 29** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,45 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,92$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
240	1,0003	0,2259	0,9220
360	1,0005	0,1724	0,8180
480	1,0002	0,1423	0,7600
600	1,0001	0,1543	0,7890
720	0,9999	0,1145	0,7061
960	1,0008	0,1161	0,7543
1320	0,9998	0,1156	0,7531
1920	0,9997	0,0936	0,7263
2520	0,9990	0,0866	0,7647
3120	1,0000	0,0845	0,7098
3720	1,0001	0,0800	0,7089

**Tabelle 30** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,70 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,75$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,92$ ; Primärdaten nach [31]

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_{4+}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}}}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3} + A_{\text{E}_{4+}}$
180	1,0000	0,1587	0,9097
210	1,0000	0,1473	0,8425
240	0,9998	0,1279	0,7892
270	1,0001	0,1257	0,7644
300	1,0000	0,1168	0,7388
360	1,0005	0,1082	0,7028
450	1,0009	0,0956	0,6956
600	0,9998	0,0786	0,6880
750	1,0000	0,0715	0,6707
900	0,9999	0,0843	0,6779
1050	0,9997	0,0700	0,6491

## C.2.2 Reaktionskinetik im System Formaldehyd–Methanol

**Tabelle 31** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2, 71$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Angabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4}^*$	$A_{M_3} + A_{M_4}^*$	$A_{M_4} +$
200	2,16790	0,18500	0,60378	0,78143	0,06260	0,16780	0,05412
260	2,18823	0,16770	0,56724	0,73015	0,05864	0,14807	0,04863
330	2,18145	0,17489	0,51798	0,66466	0,05493	0,13737	0,04628
420	2,26758	0,17861	0,54161	0,65763	0,06023	0,14082	0,04373
510	2,35082	0,17487	0,51216	0,63403	0,05621	0,13592	0,04463
600	2,39016	0,17614	0,47997	0,60643	0,05499	0,12903	0,04125
720	2,46555	0,18039	0,48494	0,59531	0,05430	0,12914	0,04161
900	2,46542	0,16927	0,45390	0,58857	0,05489	0,12800	0,04238
1260	2,53618	0,16530	0,45051	0,55328	0,05543	0,11888	0,03658
1800	2,63728	0,14788	0,39208	0,51098	0,04924	0,11164	0,03421
2400	2,70255	0,13164	0,35714	0,45877	0,04513	0,09214	0,03256
3000	2,73785	0,12728	0,35724	0,44243	0,04197	0,08960	0,02581
3600	2,71369	0,10940	0,33200	0,40876	0,04191	0,07808	0,02702
4200	2,74273	0,11075	0,30446	0,38960	0,04045	0,07535	0,03004
5400	2,77963	0,09451	0,27469	0,36223	0,03623	0,06669	0,02288
7200	2,79175	0,07957	0,25155	0,32216	0,03167	0,05974	0,01863
9000	2,89813	0,06417	0,24236	0,30001	0,03167	0,05031	0,01571
12600	3,01111	0,06606	0,24234	0,27768	0,02929	0,04245	0,01321
16200	3,04875	0,05833	0,22983	0,25950	0,02768	0,03668	0,01162
19810	3,86795	0,08269	0,29532	0,33568	0,03761	0,04983	0,01841

**Tabelle 32** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3, 65$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0, 48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{NME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{L} \cdot \text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3+}$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3} + A_{M_1'_{\text{ges}}}$	$A_{M_4+}$
200	2,18990	0,17775	0,58531	0,75596	0,05467	0,15650	0,04287
220	2,17570	0,17700	0,58194	0,73914	0,05479	0,14714	0,04313
260	2,14298	0,17249	0,57419	0,73678	0,05042	0,14888	0,03837
360	2,13949	0,16458	0,55756	0,71019	0,04948	0,14266	0,03769
420	2,11419	0,16090	0,52974	0,69988	0,04998	0,13918	0,03845
510	2,14853	0,15982	0,54019	0,70919	0,04682	0,14310	0,03905
600	2,15939	0,15739	0,51736	0,69887	0,04376	0,13381	0,03453
720	2,13430	0,15147	0,52582	0,68729	0,04459	0,13528	0,03601
900	2,14616	0,15397	0,51843	0,68214	0,04501	0,13128	0,03550
1260	2,16809	0,15200	0,49678	0,65847	0,04206	0,12587	0,03350
1800	2,22282	0,14417	0,48980	0,64626	0,04285	0,12609	0,03145
2400	2,27532	0,14133	0,46838	0,62786	0,04140	0,12277	0,03130
3000	2,30596	0,14244	0,46885	0,62070	0,04241	0,12245	0,03127
3600	2,32721	0,14478	0,47084	0,60921	0,04527	0,12298	0,03069
4200	2,36043	0,13947	0,46499	0,59585	0,04582	0,11779	0,02996
5400	2,42245	0,13795	0,44778	0,56476	0,04576	0,11428	0,02802
7200	2,47487	0,13578	0,43215	0,55080	0,04448	0,11011	0,03120
8100	2,52979	0,11643	0,40513	0,52351	0,03803	0,10190	0,02899
9000	2,56531	0,11466	0,39238	0,51155	0,03914	0,09649	0,02756
10800	2,68544	0,10262	0,34566	0,47170	0,03485	0,08809	0,02244
12600	2,76104	0,10390	0,34469	0,45461	0,03661	0,08433	0,02123
14400	2,76477	0,08991	0,32798	0,41757	0,03094	0,07504	0,00000
16200	2,82805	0,08385	0,31790	0,40485	0,02923	0,07297	0,02093

**Tabelle 33 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4, 46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3^*+}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4^*+}$	$A_{M_3} + A_{M_{\text{ges}}}$	$A_{M_4} +$
200	6,43513	0,49562	1,70135	2,21319	0,13904	0,44799	0,12457
260	4,82142	0,39368	1,32072	1,70313	0,11919	0,35052	0,10550
330	4,72871	0,35744	1,27120	1,66598	0,11026	0,33634	0,10040
420	4,16660	0,33714	1,10547	1,43796	0,09321	0,27389	0,08991
510	4,17856	0,32409	1,10234	1,44101	0,09797	0,27853	0,09121
600	4,20334	0,31479	1,06901	1,41428	0,08781	0,27370	0,08420
720	4,20455	0,31652	1,04074	1,42299	0,08697	0,28242	0,08716
900	4,21553	0,30138	1,03791	1,40041	0,08135	0,28019	0,08630
1260	4,25999	0,30261	1,01684	1,37964	0,08789	0,27394	0,08375
1800	4,35648	0,27972	0,99790	1,33967	0,08090	0,27460	0,07475
2400	4,44403	0,29345	1,02025	1,29052	0,08772	0,25868	0,08067
3000	4,52565	0,26659	0,96244	1,25332	0,07960	0,24676	0,06780
3600	4,62068	0,25419	0,92415	1,21824	0,07831	0,24149	0,07213
4200	8,43769	0,43372	1,58611	2,09735	0,13592	0,40822	0,10963
5400	8,73539	0,42051	1,55499	1,96565	0,10939	0,37508	0,09620
7200	9,08220	0,36917	1,41248	1,80942	0,10428	0,33900	0,08814
8100	9,26705	0,35179	1,38386	1,73884	0,10026	0,31421	0,07773
9000	9,42360	0,34947	1,36767	1,66574	0,10069	0,29894	0,07438
10800	9,71625	0,31288	1,27936	1,53729	0,08809	0,27167	0,07046
12600	9,97604	0,27823	1,21100	1,42010	0,07923	0,24320	0,06105
14400	10,23954	0,24999	1,14343	1,33425	0,07142	0,21179	0,04869
16200	10,41820	0,22877	1,08227	1,24652	0,06173	0,19201	0,04286
18000	10,58749	0,20411	1,05428	1,16962	0,06021	0,17992	0,04088

**Tabelle 34** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5, 12$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugebe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4}^*$	$A_{M_3} + A_{M_4}^{\text{ges}}$	$A_{M_4} +$
200	4,81828	0,38673	1,28706	1,67328	0,10395	0,34232	0,09402
260	4,67367	0,34808	1,17750	1,59670	0,08810	0,30413	0,08732
150	5,17128	0,36801	1,38613	1,95085	0,10160	0,40445	0,12158
330	4,68575	0,35209	1,19710	1,57623	0,08388	0,29438	0,08314
420	6,43566	0,47547	1,62874	2,12189	0,11856	0,41231	0,11402
510	6,49142	0,48855	1,63936	2,10649	0,12013	0,40802	0,11138
600	6,52046	0,48568	1,63765	2,08214	0,11738	0,40433	0,10944
720	6,58264	0,47558	1,59916	2,06835	0,12426	0,38808	0,11100
900	6,65111	0,47237	1,63351	2,08731	0,13000	0,41505	0,11056
1260	6,81995	0,45154	1,57302	2,00407	0,11949	0,36735	0,10374
1800	6,97973	0,39984	1,44563	1,88154	0,09864	0,35104	0,08940
2400	7,17671	0,37506	1,37680	1,82302	0,09773	0,34351	0,09253
3000	7,42341	0,36142	1,40449	1,74012	0,09656	0,30124	0,08941
3600	7,61665	0,32801	1,30936	1,65635	0,08368	0,29495	0,07715
4200	7,80310	0,31598	1,27283	1,56645	0,07809	0,26419	0,07178
4800	16,44105	0,62079	2,54712	3,11894	0,15306	0,50936	0,13390
5400	44,01901	1,46963	6,31022	7,77049	0,35880	1,26355	0,33431
6000	22,08039	0,63545	2,94113	3,66424	0,16123	0,60114	0,14062
6600	22,50209	0,63994	2,93759	3,53569	0,14093	0,55435	0,12732
7200	22,81610	0,60390	2,94510	3,45064	0,15033	0,53450	0,13276
9010	22,69126	0,47719	2,52466	2,84173	0,10068	0,38846	0,08942
14440	17,41230	0,21882	1,51707	1,64356	0,03491	0,19464	0,03221
27110	17,95931	0,13445	1,29100	1,37647	0,01825	0,14194	0,01118

**Tabelle 35 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,98$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1}$	$A_{\text{E}_3^*+}$	$A_{\text{E}_2^*}$	$A_{\text{E}_2} + A_{\text{E}_3+}$	$A_{\text{M}_4^*+}$	$A_{\text{M}_3} + A_{\text{M}_6^*}$	$A_{\text{M}_4+}$
200	8,73560	0,60726	2,04734	2,81090	0,18495	0,55322	0,18319
260	8,80899	0,56287	1,97133	2,70306	0,17575	0,52878	0,16224
330	8,86937	0,54571	1,96280	2,56033	0,17493	0,50098	0,15559
420	9,06506	0,49471	1,86817	2,50123	0,17087	0,47176	0,13895
510	9,43707	0,48908	1,86562	2,45764	0,15385	0,44517	0,13883
600	9,41480	0,44226	1,75107	2,33565	0,14564	0,41332	0,12694
720	9,57270	0,40690	1,63978	2,17072	0,13617	0,38032	0,11910
900	9,85076	0,38260	1,51857	2,00131	0,12765	0,32700	0,08672
1260	15,42053	0,45984	2,08893	2,64033	0,16095	0,40981	0,11176
1800	8,98150	0,21390	1,00648	1,22744	0,07782	0,16829	0,04191
2400	9,03408	0,14143	0,85493	0,98606	0,06477	0,12357	0,02252
3000	6,72202	0,08029	0,54582	0,62187	0,03896	0,06280	0,01527

**Tabelle 36 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353,15\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,38$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zusatz}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,1$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4}^*$	$A_{M_3} + A_{M_{\text{ges}}}$	$A_{M_4} +$
200	2,96483	0,09581	0,34029	0,44323	0,01920	0,07864	0,02005
260	3,91006	0,10680	0,38431	0,47753	0,02123	0,08323	0,02226
330	3,93903	0,08204	0,33459	0,40709	0,01709	0,06601	0,01793
420	4,01667	0,06883	0,30579	0,38038	0,01421	0,05610	0,01513
510	4,03018	0,06016	0,31119	0,35665	0,01628	0,04851	0,01319
600	4,07213	0,05503	0,29337	0,34013	0,01405	0,04500	0,01299
720	4,12709	0,05280	0,29445	0,32929	0,01000	0,03985	0,01114
900	4,13802	0,05138	0,30472	0,31970	0,01130	0,03626	0,01068
1260	4,15072	0,03974	0,29825	0,30840	0,00887	0,03062	0,00764

**Tabelle 37** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5, 26$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 1$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3,+}$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3,+}$	$A_{M_4}^{*+}$	$A_{M_3} + A_{M_4}^{*+}$	$A_{M_4,+}$
200	3,73830	0,20090	0,77082	0,97824	0,05770	0,18595	0,04969
260	3,63458	0,16920	0,68078	0,84789	0,04781	0,14819	0,04139
330	3,63194	0,14107	0,60550	0,74664	0,03986	0,12441	0,03074
420	12,79133	0,41653	1,90507	2,32199	0,11676	0,36323	0,08982
510	8,65985	0,23510	1,17109	1,39320	0,06177	0,20140	0,04337
600	8,64136	0,19856	1,05550	1,21970	0,04455	0,16566	0,03485
720	8,53555	0,15665	0,90064	1,03700	0,03967	0,12308	0,02511
900	8,51241	0,11348	0,79628	0,89258	0,02821	0,09256	0,01900
1260	30,41119	0,29717	2,44309	2,65715	0,07347	0,21232	0,03041
1800	30,88519	0,22380	2,33021	2,43047	0,05763	0,17063	0,02012

**Tabelle 38** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353,15\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 7,11$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0,47\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,99$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4}^*$	$A_{M_3} + A_{M'_3}$	$A_{M_4} +$
200	5,05854	0,15581	0,83152	0,98540	0,06939	0,15031	0,03853
260	5,10350	0,12279	0,71988	0,81123	0,04732	0,09861	0,02026
330	5,06815	0,08748	0,68879	0,73458	0,04601	0,08400	0,01984
420	4,90399	0,06564	0,57307	0,61160	0,04166	0,06920	0,01271
510	4,78057	0,06028	0,50826	0,52747	0,03508	0,05157	0,00855
600	4,60241	0,05452	0,48280	0,49357	0,03361	0,04494	0,00666
720	4,50462	0,04377	0,41130	0,42027	0,02805	0,03492	0,00502
900	4,34315	0,03604	0,37685	0,38206	0,02819	0,02831	0,00578
1260	5,07450	0,03462	0,37325	0,39188	0,03329	0,02868	0,00392
1800	5,00335	0,04000	0,37525	0,39668	0,03044	0,02763	0,00315

**Tabelle 39** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373,15\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{L}^{\text{Lösung}}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3^*+}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4^*+}$	$A_{M_3} + A_{M_{\text{Ges}}}$	$A_{M_4} +$
200	12,66361	0,55554	2,06493	2,62169	0,14642	0,48335	0,12910
260	12,76300	0,44571	1,80567	2,26938	0,12231	0,39202	0,10822
330	13,10135	0,38753	1,62523	2,02603	0,09893	0,33209	0,08695
420	24,97398	0,60476	2,74840	3,45099	0,16841	0,52185	0,13513
510	21,42203	0,44247	2,14824	2,60769	0,09908	0,36015	0,08561
600	21,46507	0,36786	2,03348	2,37859	0,09493	0,30432	0,07129
720	21,85938	0,30636	1,90954	2,18040	0,05907	0,25165	0,05221
900	22,18813	0,23396	1,83092	2,01580	0,05052	0,19781	0,04199
1260	22,33981	0,15542	1,67156	1,84945	0,02819	0,14436	0,02184
1800	27,08717	0,17366	1,97440	2,18245	0,02796	0,15444	0,01968
2400	26,81888	0,17698	1,92350	2,14770	0,02713	0,15124	0,01355
3000	26,63606	0,17415	1,90550	2,11432	0,03389	0,14573	0,01319
3600	26,70730	0,16926	1,91883	2,10823	0,01633	0,14671	0,01476
4200	26,45691	0,15620	1,88651	2,07406	0,02486	0,13805	0,01253
4800	26,28400	0,17144	1,98835	2,15130	0,03402	0,15635	0,02948

**Tabelle 40** :  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5, 00$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0, 47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3}^*$	$A_{M_4}^*$	$A_{M_3} + A_{M_4}^*$	$A_{M_4}^*$
200	2,27932	0,07600	0,34908	0,44152	0,02262	0,07257	0,01955
260	2,23579	0,06769	0,31122	0,38205	0,01976	0,06007	0,01554
330	2,33567	0,05740	0,29145	0,35899	0,01625	0,04842	0,01179
420	5,88926	0,11303	0,68407	0,83375	0,04104	0,10519	0,02572
510	5,90127	0,09666	0,63495	0,74707	0,03172	0,08311	0,01491
600	5,90740	0,08714	0,62498	0,72662	0,02982	0,07886	0,01715
720	15,62766	0,19731	1,50617	1,71545	0,10852	0,16245	0,02367
780	18,64230	0,18724	1,71382	1,94600	0,12833	0,17779	0,02888
840	18,14779	0,15484	1,44056	1,62445	0,12023	0,12709	0,01419
900	13,02692	0,07997	0,98741	1,09415	0,08815	0,08086	0,01038
1260	13,17359	0,11161	0,97123	1,08599	0,08973	0,08220	0,01428
1800	12,63743	0,12302	0,91450	1,04792	0,08736	0,08330	0,01683
2400	12,40055	0,05723	0,91906	1,03324	0,07820	0,07377	0,01310
3000	12,44352	0,13664	0,87523	1,01729	0,08978	0,07411	0,01596
3600	12,23249	0,04727	0,91974	1,00072	0,09051	0,06413	0,01479
4200	12,33103	0,06989	0,91123	0,99883	0,08386	0,06882	0,01547

**Tabelle 41 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5, 85$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{MAB}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}$	$A_{E_2} + A_{E_3+}$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3} + A_{M_4+}$	$A_{M_4+}$
200	7,09121	0,23884	1,20621	1,39939	0,09328	0,20675	0,04440
260	6,98048	0,13913	0,98359	1,09610	0,02435	0,13228	0,02294
330	6,88345	0,12889	0,90729	0,97674	0,02656	0,10825	0,01804
420	6,89243	0,10985	0,85039	0,90106	0,01728	0,09632	0,01671
510	6,70233	0,09206	0,79045	0,83793	0,01902	0,09000	0,01348
600	6,96611	0,09546	0,81721	0,86484	0,02244	0,09104	0,01799
720	7,02211	0,09044	0,82627	0,86784	0,01414	0,08849	0,01429
900	7,08171	0,09545	0,80856	0,85514	0,01324	0,08960	0,01704
1260	22,21773	0,30044	2,51192	2,61400	0,03783	0,26656	0,04437
1800	21,92425	0,29077	2,41853	2,53132	0,04987	0,24420	0,04337
2400	21,72190	0,28523	2,34057	2,43801	0,03828	0,23563	0,04461
3000	21,56426	0,25683	2,29659	2,35429	0,03238	0,22214	0,03966
3600	21,48703	0,26463	2,21357	2,32420	0,03717	0,21954	0,03602
4200	21,51729	0,25669	2,24974	2,33998	0,01984	0,21898	0,04036
4800	21,47466	0,24068	2,19852	2,32281	0,02119	0,21290	0,03792
5400	21,38619	0,24645	2,21686	2,30156	0,02179	0,21129	0,03726
5700	21,31374	0,22789	2,18504	2,27697	0,02390	0,20755	0,04361

**Tabelle 42 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6, 92$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3}^*$	$A_{E_2}^*$	$A_{E_2} + A_{E_3} +$	$A_{M_4}^* +$	$A_{M_3} + A_{M_{\text{ges}}}$	$A_{M_4} +$
150	9,99908	0,16626	1,23102	1,28454	0,03855	0,15119	0,02877
200	9,04588	0,06448	0,69663	0,72826	0,01095	0,05110	0,00866
260	8,92555	0,05290	0,62815	0,66272	0,00986	0,04429	0,00412
330	23,29980	0,14131	1,58703	1,69927	0,00000	0,11377	0,01165
420	23,23326	0,14448	1,63979	1,73187	0,02074	0,13323	0,02193
510	23,17747	0,13830	1,63582	1,72705	0,02927	0,12795	0,01448
600	23,27659	0,14158	1,63160	1,71925	0,01973	0,12502	0,01560
720	23,08294	0,12591	1,58515	1,69263	0,02301	0,11958	0,01073
900	23,08151	0,13086	1,58154	1,67781	0,01473	0,11796	0,01149
1260	22,87600	0,13231	1,58207	1,68135	0,01475	0,12285	0,01582
1800	22,84938	0,13720	1,56412	1,69636	0,02558	0,11762	0,01223
2400	22,72070	0,13943	1,57523	1,69104	0,00000	0,11346	0,01166
3000	22,73086	0,13641	1,59845	1,68898	0,00000	0,12010	0,01076
3600	22,57432	0,14287	1,61049	1,69514	0,03312	0,13509	0,01962
4200	22,46572	0,14520	1,66862	1,73695	0,00000	0,13307	0,02251
4500	22,35922	0,12847	1,59335	1,66033	0,01937	0,11585	0,01883

**Tabelle 43:**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 303\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,51$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,43\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Angabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit, Messreihe an der Universität Tübingen)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_3^*+}$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3} + A_{M'_\text{gens}}$	$A_{M_4^*+}$
169,02	2,92721	0,10477	0,47923	0,48801	0,11190	0,04142	0,12460	0,07414
338,03	0,92040	0,02578	0,15263	0,15711	0,02174	0,00768	0,02053	0,00227
507,05	1,60827	0,04118	0,24641	0,26180	0,03262	0,01258	0,03546	0,00651
676,06	3,18216	0,07789	0,42167	0,44138	0,08902	0,03363	0,08689	0,01390
845,08	3,27687	0,11049	0,40618	0,42442	0,07439	0,02874	0,05526	0,00775
1014,09	3,29383	0,14671	0,36210	0,37970	0,08490	0,03411	0,04963	0,00713
1183,11	3,60593	0,09422	0,48932	0,39757	0,09732	0,03758	0,05594	0,00982
1436,63	2,05672	0,08086	0,20203	0,21430	0,04429	0,02029	0,02848	0,00161
1690,16	1,46181	0,05012	0,13736	0,14512	0,02817	0,01128	0,01931	0,00142
1985,93	3,63706	0,04056	0,33312	0,39222	0,07414	0,03479	0,05209	0,00698
2281,71	5,24685	0,10754	0,52376	0,51315	0,08748	0,04219	0,06795	0,00559
2577,49	2,75182	0,05517	0,24897	0,25492	0,04301	0,01929	0,03221	0,00377
2873,27	2,56289	0,06226	0,22207	0,23230	0,03794	0,02028	0,03073	0,00388
3169,04	4,85259	0,04360	0,36536	0,42952	0,09154	0,04463	0,05641	0,00986
3549,33	4,30202	0,11364	0,33281	0,33674	0,06911	0,02690	0,04763	0,00554
3929,61	5,10404	0,11767	0,38661	0,37745	0,09530	0,03871	0,05184	0,00722
4436,66	4,33083	0,13747	0,29565	0,31114	0,06667	0,02767	0,04122	0,00505
5070,47	3,90925	0,07332	0,25013	0,25859	0,04209	0,02612	0,03377	0,00222
5704,28	4,48110	0,02906	0,25479	0,28807	0,04599	0,02990	0,03543	0,00404
7183,16	4,63658	0,01997	0,21165	0,26424	0,04629	0,03346	0,02945	0,00392
8112,75	5,26191	0,02232	0,24454	0,29186	0,04041	0,03531	0,02852	0,00296
9295,86	5,94763	0,04993	0,28464	0,29549	0,03758	0,03590	0,02639	0,00211

**Tabelle 44 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,54$ ,  $\tilde{\nu}_{\text{FA}} = 0,43\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{L}}^{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Messung (diese Arbeit, Messreihe an der Universität Tübingen)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_3^*+}$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3} + A_{M_{\text{ges}}^*}$	$A_{M_4^*}$
169,02	11,76602	0,40512	2,18973	1,96495	0,88150	0,11061	0,40474	0,10866
338,03	5,03604	0,13220	0,85675	0,82846	0,25164	0,10443	0,12563	0,05819
507,05	9,77893	0,33698	1,42833	1,46107	0,40959	0,13760	0,22329	0,07099
676,06	3,76798	0,09472	0,50161	0,42195	0,17666	0,05107	0,07641	0,02034
845,08	6,35104	0,11836	0,82050	0,75785	0,25752	0,11444	0,12165	0,05024
1014,09	9,56422	0,23311	1,10416	0,86007	0,36047	0,10207	0,22217	0,03636
1183,11	3,94025	0,08061	0,38506	0,37146	0,10717	0,03336	0,06647	0,01766
1436,63	3,28967	0,04073	0,29308	0,23947	0,09105	0,02308	0,04434	0,00829
1690,16	3,95979	0,04655	0,31885	0,30270	0,08209	0,04768	0,04564	0,02202
1985,93	5,48663	0,06329	0,42017	0,38762	0,10949	0,07131	0,05301	0,02470
2281,71	3,83609	0,06001	0,20151	0,20496	0,11050	0,02829	0,04289	0,00559
2577,49	5,03923	0,04273	0,27803	0,25628	0,10254	0,03292	0,04168	0,00966
2873,27	10,83241	0,21575	0,69189	0,65002	0,07495	0,07249	0,07670	0,00885
3549,33	4,79359	0,05009	0,28464	0,29344	0,05159	0,03934	0,01763	0,00000
4436,66	5,02474	0,02787	0,21605	0,20904	0,03358	0,02343	0,01628	0,00000
5070,47	5,73233	0,07068	0,25067	0,26457	0,09292	0,03394	0,02195	0,00000
5704,28	7,43956	0,03246	0,37858	0,30820	0,07868	0,04686	0,09736	0,00000
6338,09	2,28998	0,00302	0,09027	0,11331	0,01387	0,02028	0,00000	0,00000
7183,16	3,95001	0,01438	0,15700	0,16209	0,01905	0,01842	0,01318	0,00000

**Tabelle 45 :**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 338\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,58$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0,43\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{ME}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit, Messreihe an der Universität Tübingen)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_3+}^*$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3+} + A_{M_7^{\text{gen}}}$	$A_{M_4^*+}$
169,02	11,38109	0,20776	2,26229	2,39037	0,49067	0,18020	0,46941	0,49189
338,03	9,50383	0,20366	1,66049	1,78888	0,31411	0,05431	0,43718	0,03369
507,05	7,98915	0,15692	1,65632	0,92620	0,73305	0,07354	0,22591	0,12692
676,06	6,43636	0,14532	1,25589	0,75677	0,23468	0,05212	0,15462	0,00000
845,08	6,18370	0,08333	0,83178	0,79949	0,19033	0,10869	0,12676	0,07757
1014,09	9,73405	0,23549	1,16493	1,15836	0,27288	0,12821	0,24308	0,11075
1183,11	5,48388	0,13783	0,62403	0,64007	0,12896	0,07660	0,07856	0,06933
1436,63	6,79845	0,15863	0,75095	0,69275	0,12789	0,07856	0,08805	0,05406
1690,16	6,63037	0,16261	0,67200	0,61233	0,10615	0,06156	0,07462	0,04466
1985,93	3,39276	0,04383	0,33816	0,28414	0,04362	0,02378	0,03619	0,01729
2281,71	4,94863	0,04257	0,47567	0,39557	0,08445	0,03534	0,06469	0,01773
2577,49	7,96058	0,02977	0,64251	0,44751	0,11093	0,04645	0,05721	0,00352
2873,27	4,00388	0,03977	0,30254	0,20870	0,03671	0,01891	0,02460	0,00439
3169,04	3,57090	0,02302	0,26744	0,17691	0,05064	0,01774	0,02179	0,00935
3549,33	5,11024	0,04188	0,38115	0,23829	0,10063	0,02796	0,02836	0,00740
3929,61	5,26061	0,00000	0,33417	0,29203	0,00000	0,00000	0,05874	0,00000
4436,66	4,91380	0,03663	0,24395	0,22701	0,03805	0,02286	0,01709	0,00000
5070,47	3,19130	0,00000	0,21121	0,14029	0,00000	0,01187	0,00696	0,00000
5704,28	3,54962	0,01681	0,27354	0,24380	0,01285	0,02612	0,01956	0,00000
6338,09	10,66347	0,00000	0,48091	0,42530	0,00000	0,00000	0,11934	0,00000
7183,16	6,26245	0,00000	0,38680	0,40645	0,00000	0,00000	0,05859	0,00000

**Tabelle 46:**  $^1\text{H-NMR}$ -Peakflächen nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 338\text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,93$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0,43\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Messung (diese Arbeit, Messreihe an der Universität Tübingen)

Zeit [s]	$A_{E_1}$	$A_{E_3+}$	$A_{E_2}$	$A_{E_2^*}$	$A_{E_3+}^*$	$A_{M_4+}$	$A_{M_3+} + A_{M_{\text{ges}}}$	$A_{M_4+}^*$
169,02	5,87053	0,26833	1,03166	0,95741	0,18492	0,47756	0,17433	0,01106
338,03	6,78459	0,27279	1,15262	1,03799	0,24375	0,08783	0,16874	0,02998
507,05	6,95388	0,16406	0,93940	1,03526	0,37693	0,11041	0,28778	0,05875
676,06	4,77872	0,07643	0,59110	0,56509	0,22492	0,06471	0,09548	0,04648
845,08	1,98957	0,05269	0,32298	0,22795	0,07228	0,02613	0,03581	0,02255
1014,09	6,27611	0,13780	0,95544	0,67172	0,26488	0,06646	0,11606	0,09014
1183,11	5,27058	0,05945	0,69285	0,53966	0,17423	0,05607	0,07188	0,05789
1436,63	5,54086	0,05156	0,52812	0,47840	0,14989	0,03782	0,07611	0,00000
1690,16	7,48164	0,11620	0,65487	0,60056	0,20599	0,05092	0,11596	0,00000
1985,93	9,33418	0,11187	0,65786	0,68278	0,19542	0,06895	0,13999	0,00000
2281,71	8,77206	0,07495	0,85251	0,54213	0,11711	0,04025	0,06627	0,00158
2577,49	12,97524	0,02038	1,12454	0,88182	0,15536	0,07535	0,23001	0,00108
2873,27	13,77446	0,00924	1,13576	0,82642	0,16221	0,08313	0,20438	0,00142
3169,04	19,04943	0,05196	1,04513	1,06064	0,25475	0,08351	0,13722	0,00000
3549,33	13,56653	0,02772	0,75748	0,51601	0,02557	0,05062	0,12270	0,00000
3929,61	13,57216	0,02716	0,74952	0,51731	0,12680	0,04981	0,12589	0,00000
4436,66	18,45915	0,04138	0,86999	0,85941	0,23394	0,06740	0,10572	0,00000
5070,47	17,10391	0,02913	0,85306	0,83619	0,20888	0,07010	0,10508	0,00000
5794,28	13,63553	0,02216	0,64227	0,58783	0,29912	0,05336	0,07320	0,00000
6338,09	21,30002	0,00000	0,90104	1,15855	0,00000	0,00000	0,23462	0,00000
7183,16	14,02644	0,00000	0,59024	0,76478	0,00000	0,00000	0,16408	0,00000

### C.2.3 Reaktionskinetik im System Formaldehyd–Wasser–Methanol

Tabelle 47 : Flächenanteile nach Verdünnung einer wasserhaltigen, methanolischen Formaldehyd-Lösung;  $T = 343,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,4$ ,  $\hat{x}_{\text{FA}}^{\text{Vorlage}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\hat{x}_{\text{W}}^{\text{Vorlage}} = 0,4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\hat{x}_{\text{W}}^{\text{Zugabe}} = 0,7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\hat{x}_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}} = 0,3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m^{\text{Zugabe}}}{m^{\text{Lösung}}} = 1,0$ , Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{E_1^{\text{HF}}}$	$A_{E_{3+}^{\text{HF}}}$	$A_{E_2^{\text{HF}}}$	$A_{E_1^{\text{MG}}}$	$A_{E_2^{\text{HF}}}$
200	1,0744	0,1152	0,2218	0,5011	0,2258
220	1,0845	0,1017	0,2183	0,4944	0,2208
240	1,0843	0,0990	0,2161	0,4833	0,2154
260	1,1003	0,0956	0,2006	0,4790	0,2135
300	1,1007	0,0843	0,2036	0,4644	0,2055
390	1,1024	0,0724	0,1903	0,4527	0,2051
450	1,0739	0,0640	0,1767	0,4205	0,1947
540	1,0571	0,0466	0,1874	0,4075	0,1913
780	1,0425	0,0452	0,1835	0,3990	0,1915
1380	1,0761	0,0425	0,1930	0,4124	0,2012
2400	1,0646	0,0363	0,1944	0,4079	0,1945
Zeit [s]	$A_{E_{3+}^{\text{MG}}} + A_{E_{3+}^{\text{HF}}}$	$A_{E_2^{\text{MG}}}$	$A_{M_{4+}^{\text{HF}}}$	$A_{M_3^{\text{HF}}} + A_{M_{\text{ges}}^{\text{HF}}}$	$A_{M_{\text{ges}}^{\text{MG}}} + A_{M_{4+}^{\text{HF}}} + A_{M_{4+}^{\text{MG}}} + A_{M_3^{\text{MG}}}$
200	0,2768	0,3380	0,0486	0,0678	0,2215
220	0,2475	0,3188	0,0463	0,0639	0,2001
240	0,2246	0,2984	0,0434	0,0588	0,1727
260	0,2050	0,2865	0,0405	0,0573	0,1550
300	0,1739	0,2701	0,0355	0,0532	0,1264
390	0,1352	0,2436	0,0291	0,0460	0,0906
450	0,1078	0,2244	0,0254	0,0406	0,0726
540	0,0936	0,2151	0,0218	0,0375	0,0599
780	0,0838	0,2115	0,0150	0,0353	0,0441
1380	0,0874	0,2235	0,0163	0,0373	0,0439
2400	0,0849	0,2159	0,0137	0,0347	0,0386

**Tabelle 48** : Flächenanteile nach Verdünnung einer wasserhaltigen, methanolischen Formaldehyd-Lösung;  $T = 373, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4, 4$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}}^{\text{Vorlage}} = 0, 43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Vorlage}} = 0, 4 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{W}}^{\text{Zugabe}} = 0, 7 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\tilde{x}_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}} = 0, 3 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m^{\text{Zugabe}}}{m^{\text{Lösung}}} = 1, 0$ , Messung (diese Arbeit)

Zeit [s]	$A_{\text{E}_1^{\text{HF}}}$	$A_{\text{E}_3^* \text{HF}}$	$A_{\text{E}_2^* \text{HF}}$	$A_{\text{E}_1^{\text{MG}}}$	$A_{\text{E}_2^{\text{HF}}}$
165	0,8610	0,0743	0,2020	0,4861	0,2057
180	2,1051	0,1625	0,4519	1,1310	0,4836
200	2,1521	0,1368	0,4317	1,0986	0,4614
220	1,7661	0,1010	0,3459	0,8734	0,3661
240	1,7643	0,0907	0,3412	0,8552	0,3548
260	1,7712	0,0892	0,3312	0,8468	0,3464
330	1,7858	0,0787	0,3191	0,8365	0,3407
390	1,7964	0,0779	0,3210	0,8337	0,3394
480	1,7839	0,0739	0,3146	0,8232	0,3374
540	1,7736	0,0724	0,3150	0,8147	0,3342
780	1,7649	0,0710	0,3279	0,8094	0,3312
Zeit [s]	$A_{\text{E}_3^{\text{MG}} + A_{\text{E}_3^{\text{HF}}}$	$A_{\text{E}_2^{\text{MG}}}$	$A_{\text{M}_4^* \text{HF}}$	$A_{\text{M}_3^{\text{HF}} + A_{\text{M}'_{\text{ges}} \text{HF}}$	$A_{\text{M}'_{\text{ges}} \text{MG}} + A_{\text{M}_4^{\text{HF}}} + A_{\text{M}_4^{\text{MG}}} + A_{\text{M}_3^{\text{MG}}}$
165	0,1588	0,3121	0,0247	0,0465	0,0893
180	0,3362	0,6694	0,0521	0,1052	0,1812
200	0,2729	0,6120	0,0461	0,0934	0,1438
220	0,1967	0,4652	0,0373	0,0729	0,1021
240	0,1846	0,4336	0,0332	0,0654	0,0907
260	0,1729	0,4202	0,0326	0,0634	0,0856
330	0,1638	0,4062	0,0324	0,0613	0,0818
390	0,1571	0,4057	0,0304	0,0606	0,0790
480	0,1583	0,3946	0,0315	0,0588	0,0763
540	0,1512	0,3968	0,0286	0,0572	0,0764
780	0,1518	0,3947	0,0305	0,0582	0,0755

## D Simulationsergebnisse

In den Abschnitten D.1 und D.2 werden die Anpassungen reaktionskinetischer Konstanten an experimentelle Flächenanteile gezeigt. Die Berechnung der Flächenanteile erfolgte mit Hilfe der Umrechnungen aus Kapitel A.2. Die Bilder wurden mit der *Kinetik I* erzeugt. Die *Kinetik II* unterscheidet sich in den betrachteten Binärsystemen praktisch nicht von der *Kinetik I*.

Abschnitt D.3 zeigt die Ergebnisse der Simulationen der Destillationsreihen Methanolabtrennung und Formaldehydabtrennung, die mit *Modell III* (s. S 103) durchgeführt wurden. Die Vorgehensweise für diese Simulationen ist in Kapitel 4 beschrieben.

### D.1 Reaktionskinetik im System Formaldehyd–Wasser

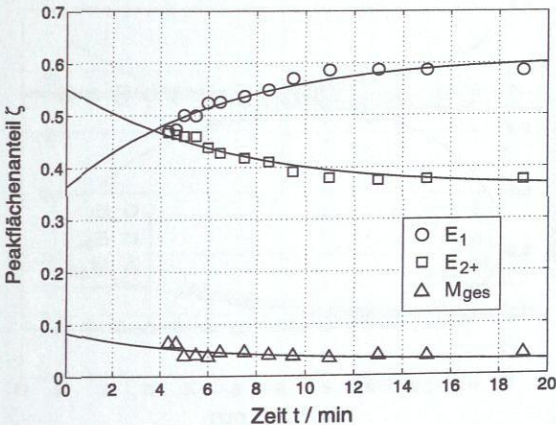


Abbildung 48: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293$  K,  $\text{pH} = 6,89$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

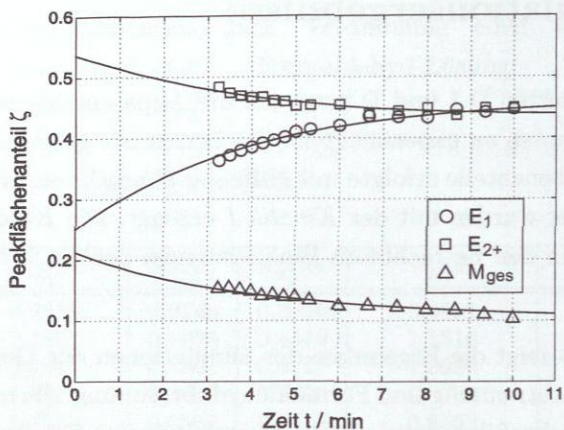


Abbildung 49: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,01$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

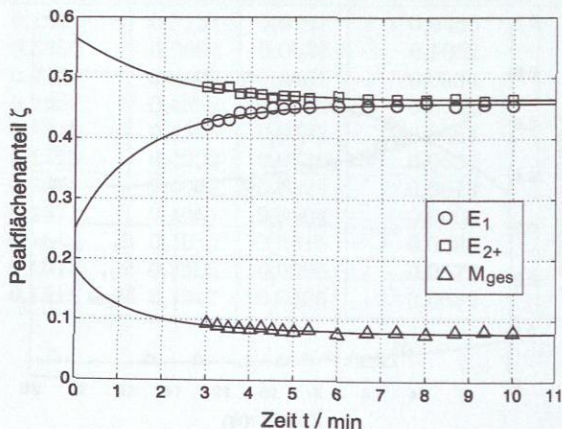


Abbildung 50: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,89$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

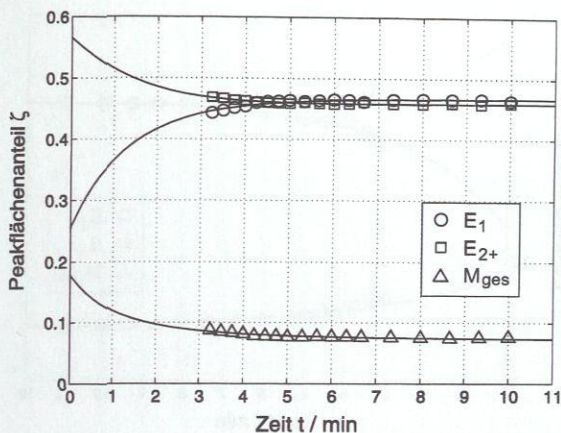


Abbildung 51: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 1,92$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

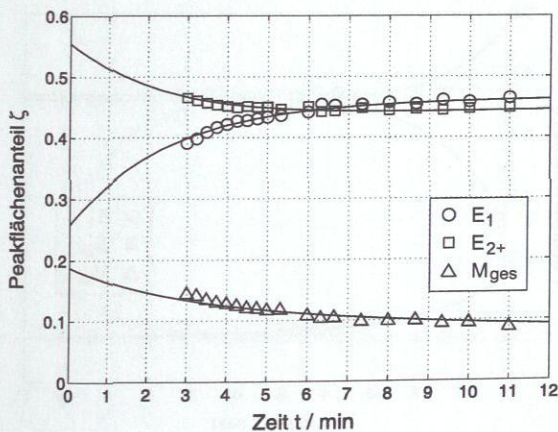


Abbildung 52: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,17$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

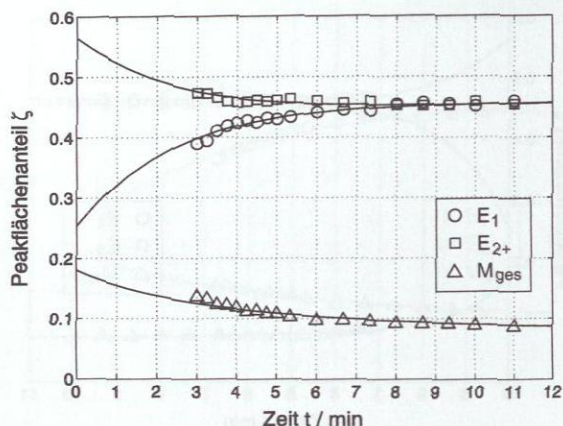


Abbildung 53: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,17$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

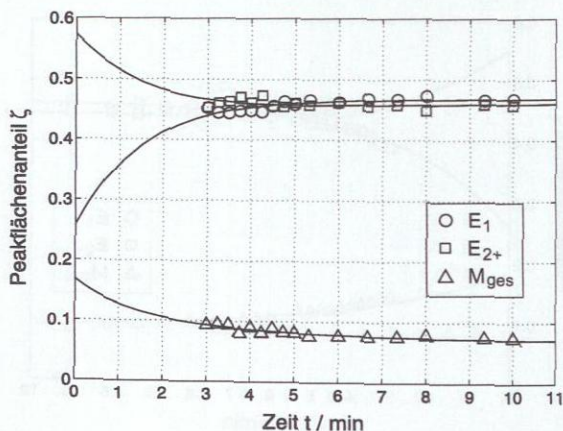


Abbildung 54: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,97$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

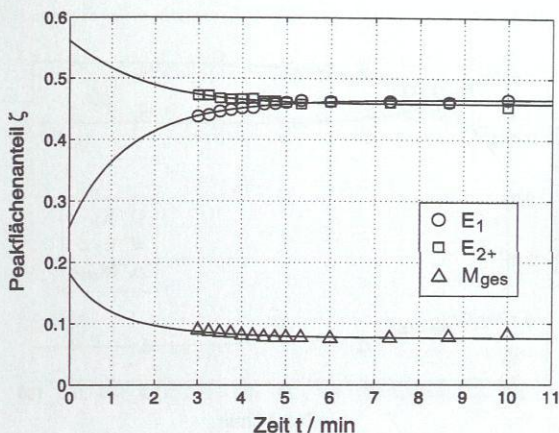


Abbildung 55: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,99$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

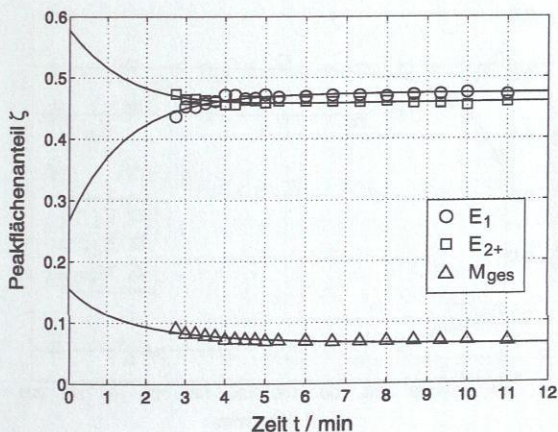


Abbildung 56: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6,93$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,34 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

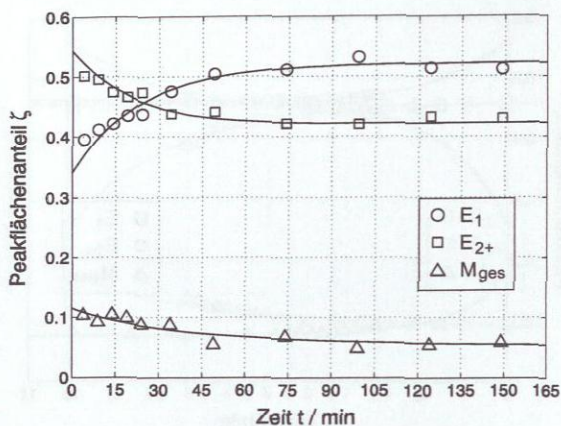


Abbildung 57: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293,6 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,99$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,86$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

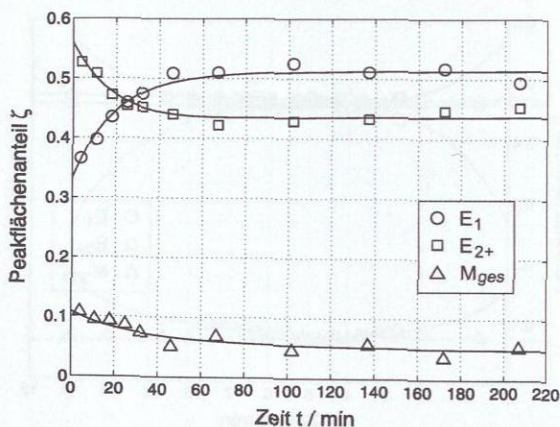


Abbildung 58: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 292,9 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,97$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,89$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

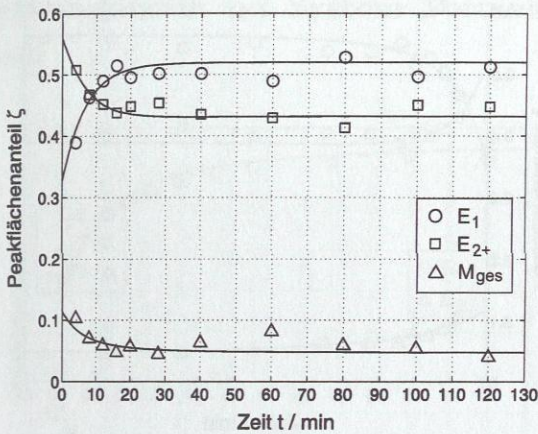


Abbildung 59: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 293,35 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,38$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,26 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,91$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

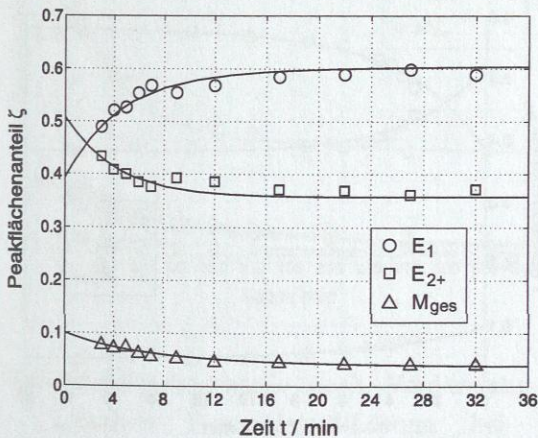


Abbildung 60: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,5 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,76$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{W}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,97$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

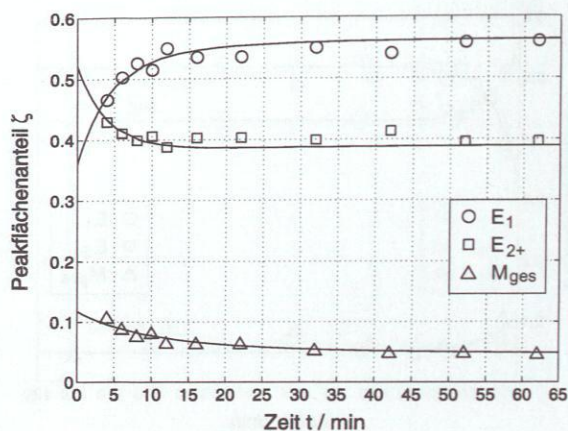


Abbildung 61: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,45 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,24 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}^{\text{W}}}{m_{\text{Lösung}}^{\text{W}}} = 0,92$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

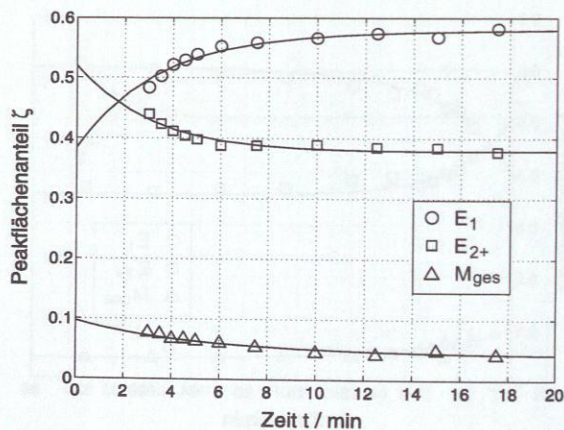


Abbildung 62: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer wässrigen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 313,7 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,75$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,23 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $\frac{m_{\text{Zugabe}}^{\text{W}}}{m_{\text{Lösung}}^{\text{W}}} = 0,92$ ; Symbole: experimentelle Daten (Primärdaten nach [31]); —: Modell

## D.2 Reaktionskinetik im System Formaldehyd-Methanol

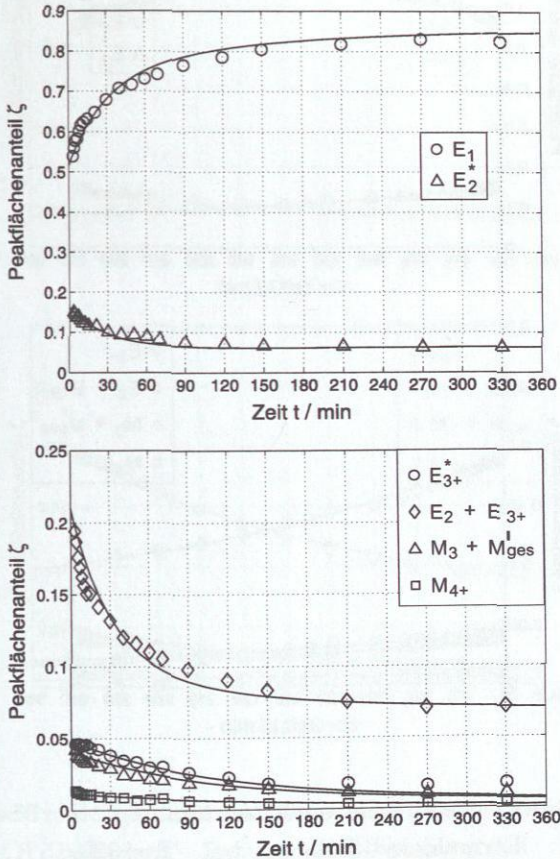


Abbildung 63: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,71$ ,  $\bar{x}_{\text{FA}} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

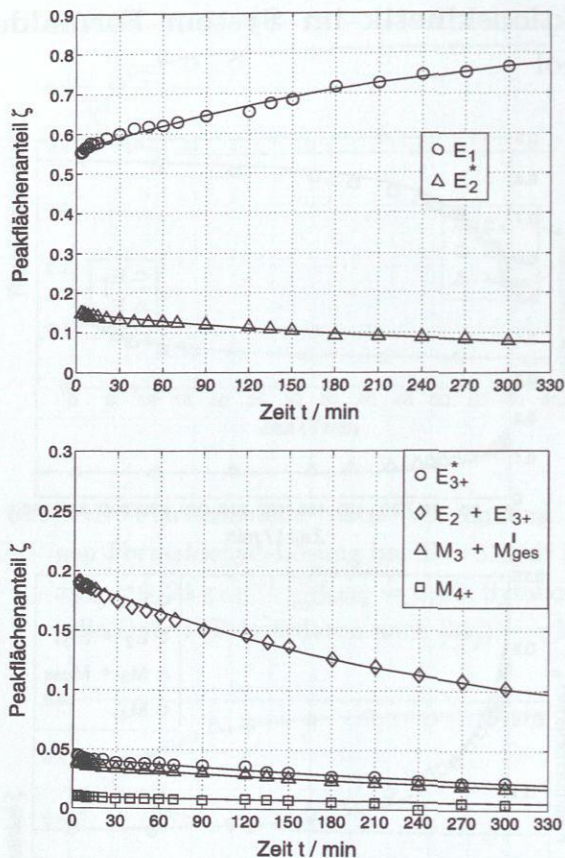


Abbildung 64: Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T \approx 323,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,65$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

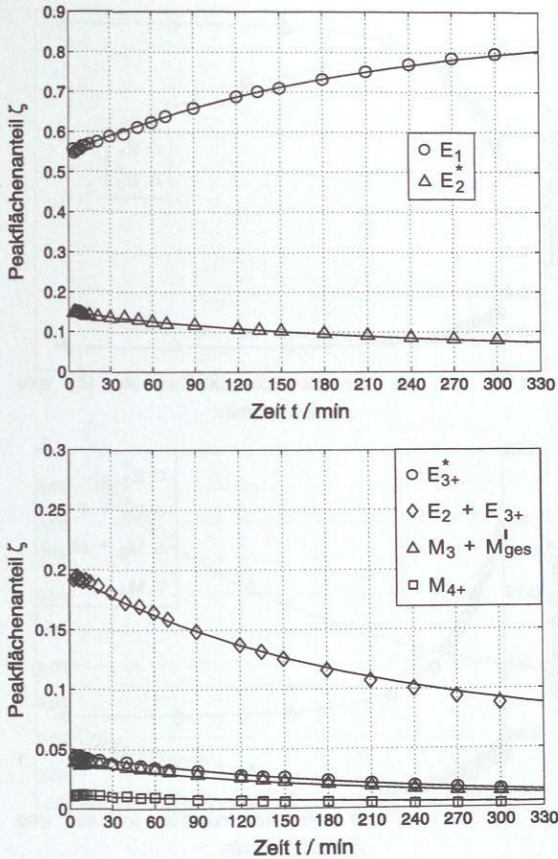


Abbildung 65: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

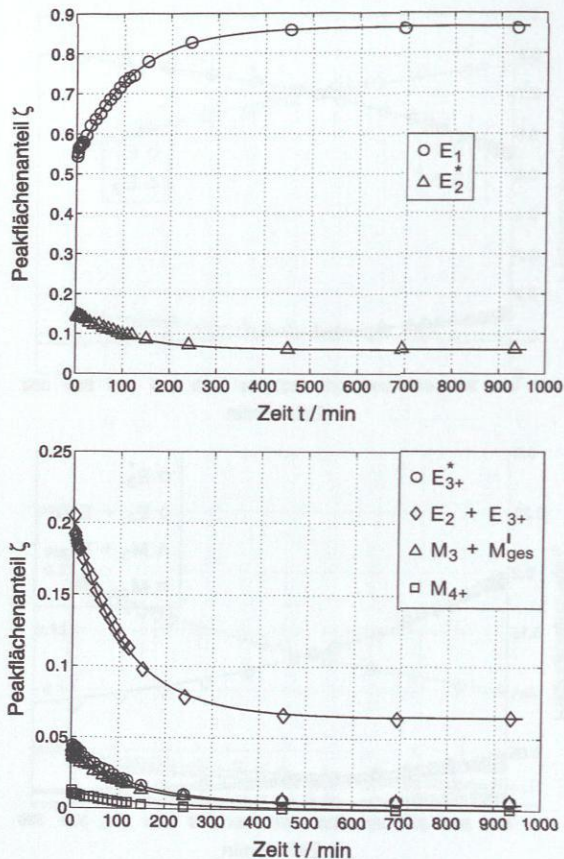


Abbildung 66: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,12$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

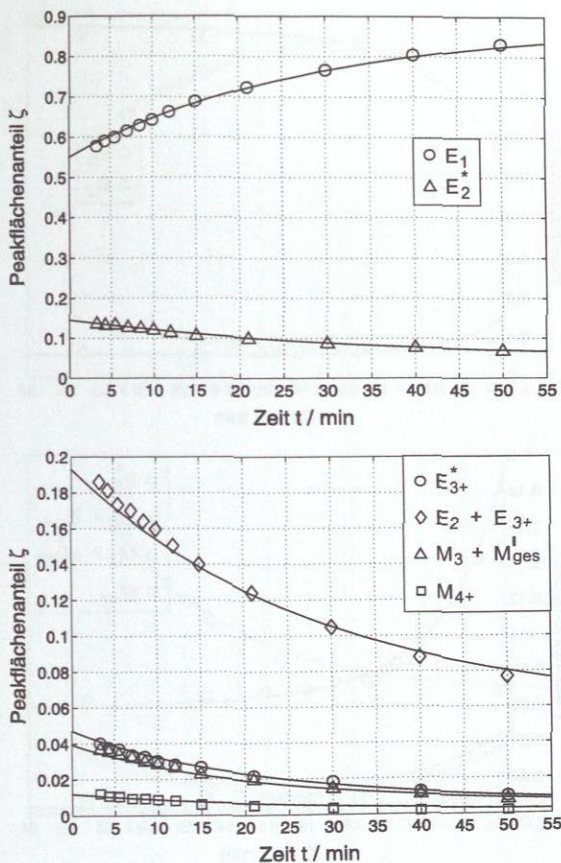
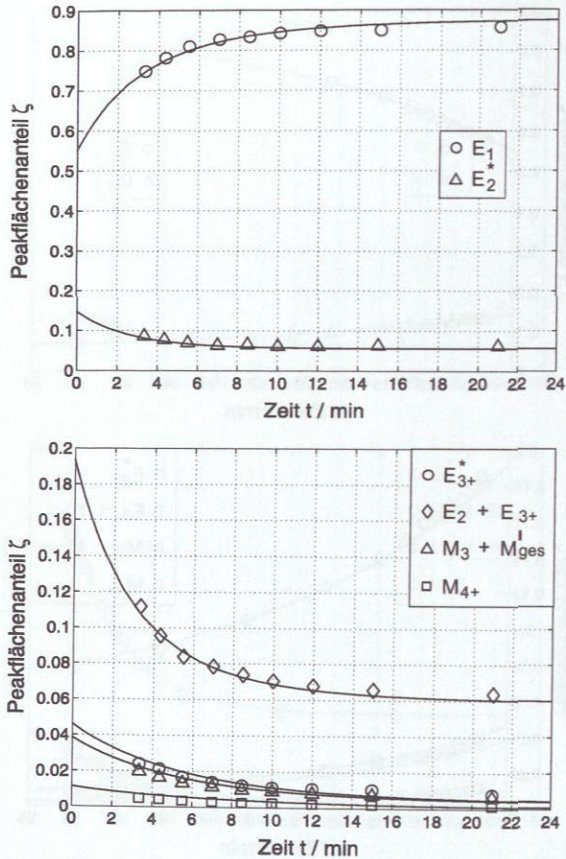


Abbildung 67: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,98$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,48 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell



**Abbildung 68:** NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,38$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

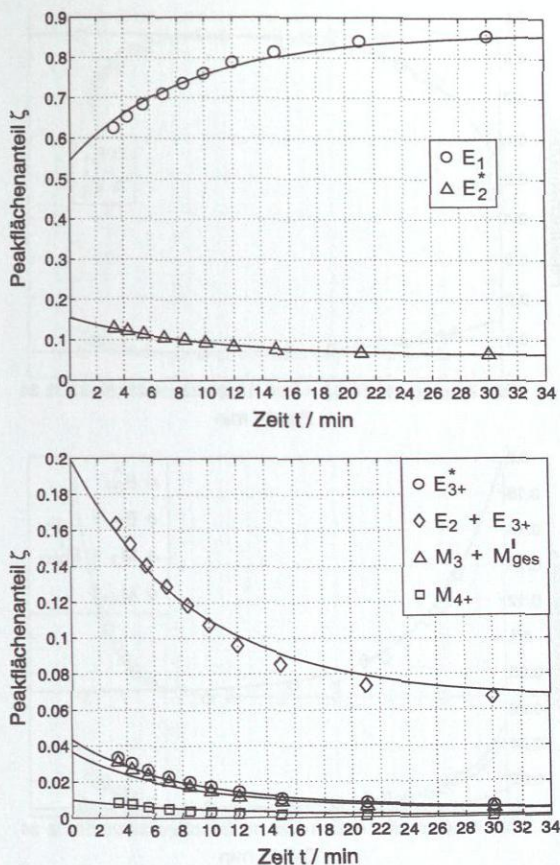


Abbildung 69: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,26$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

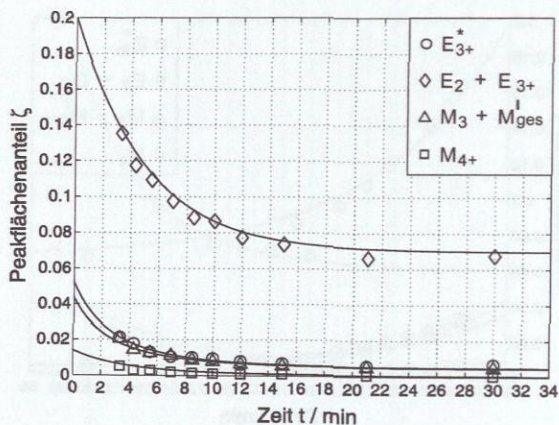
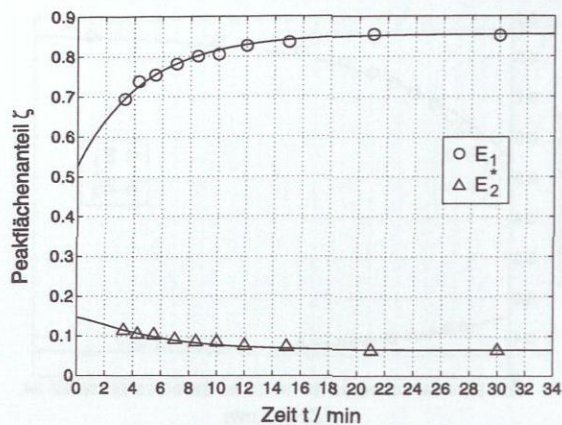


Abbildung 70: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 353,15$  K,  $\text{pH} = 7,11$ ,  $\tilde{x}_{FA} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 0,99$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

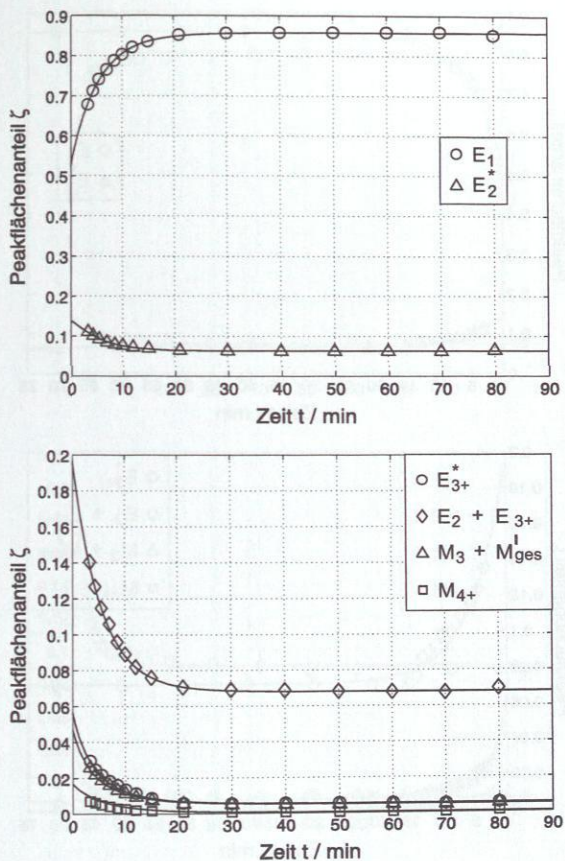


Abbildung 71: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,46$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

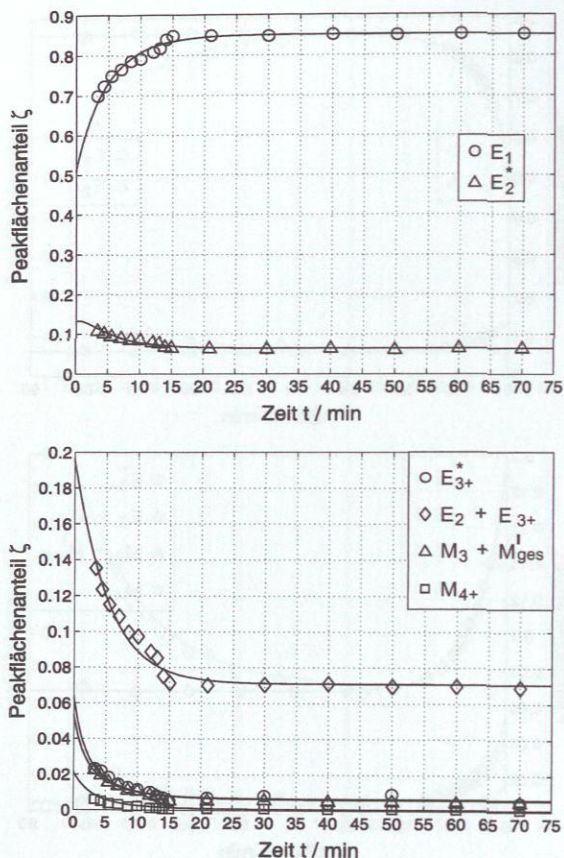


Abbildung 72: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373, 15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5, 0$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0, 47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1, 0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

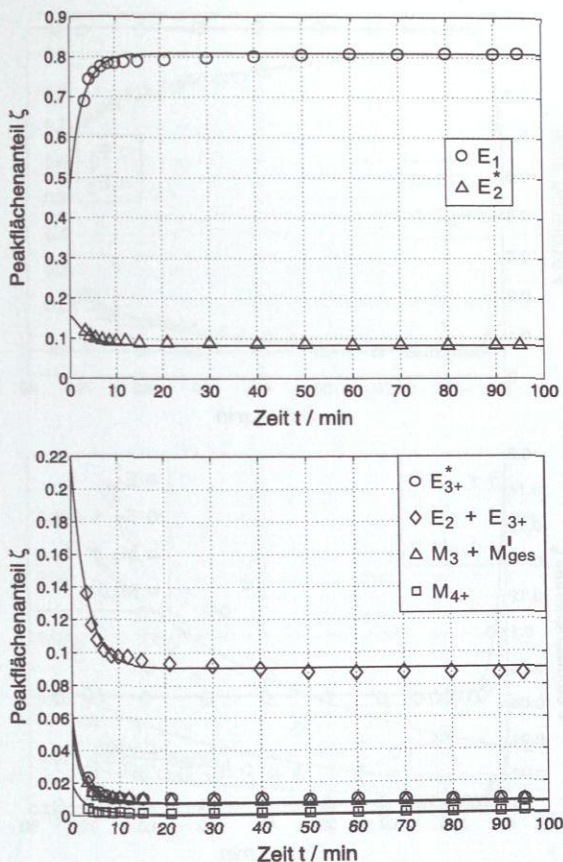


Abbildung 73: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 5,85$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

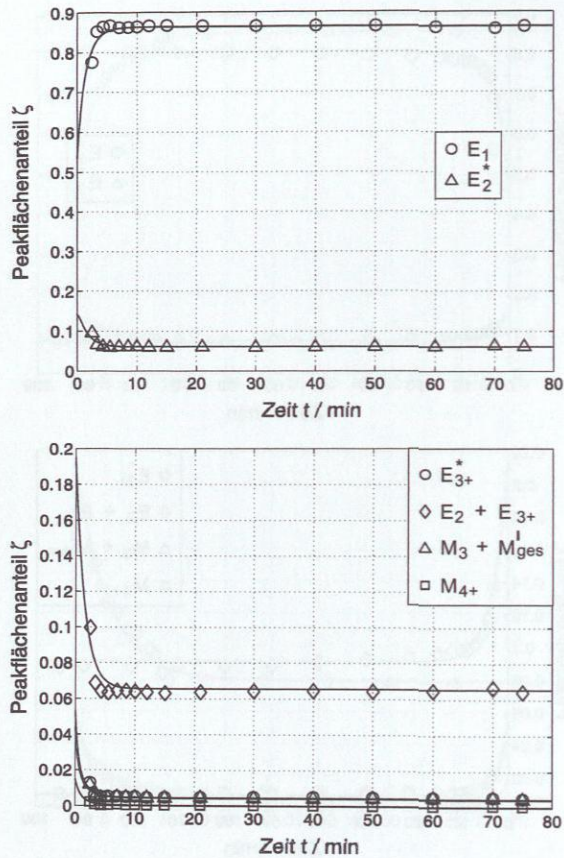


Abbildung 74: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 373,15 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 6,92$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,47 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit); —: Modell

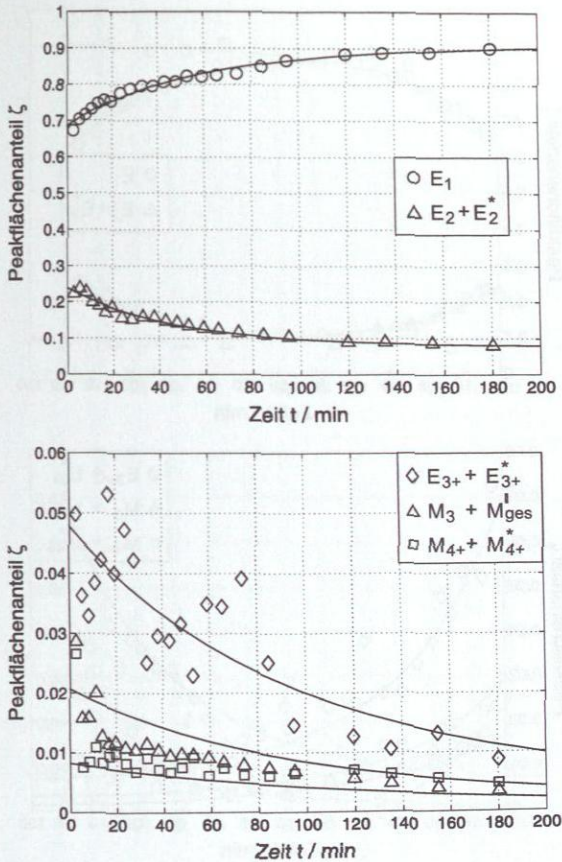


Abbildung 75: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 303 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 2,51$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit, Messreihe an Universität Tübingen); —: Modell

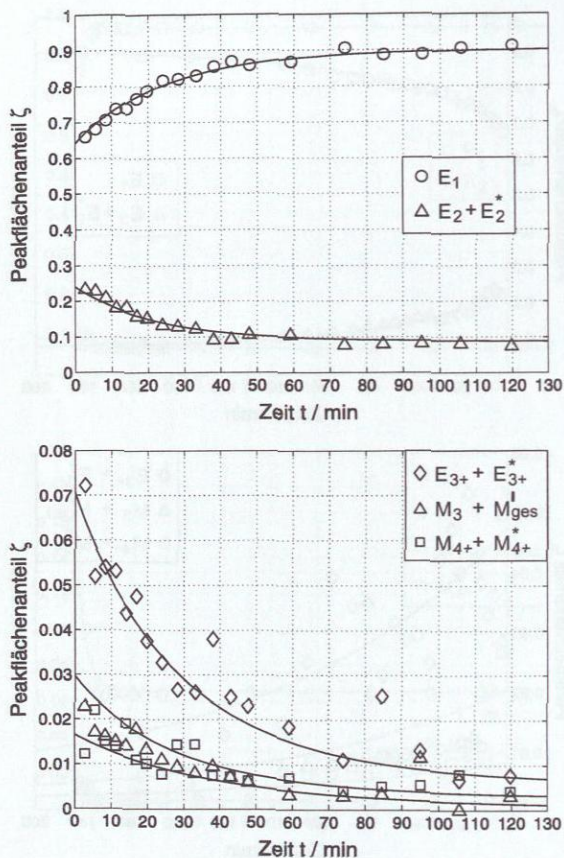


Abbildung 76: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 323$  K,  $\text{pH} = 2,54$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,43$  g/g;  $\frac{m_{\text{M}_E}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit, Messreihe an Universität Tübingen); —: Modell

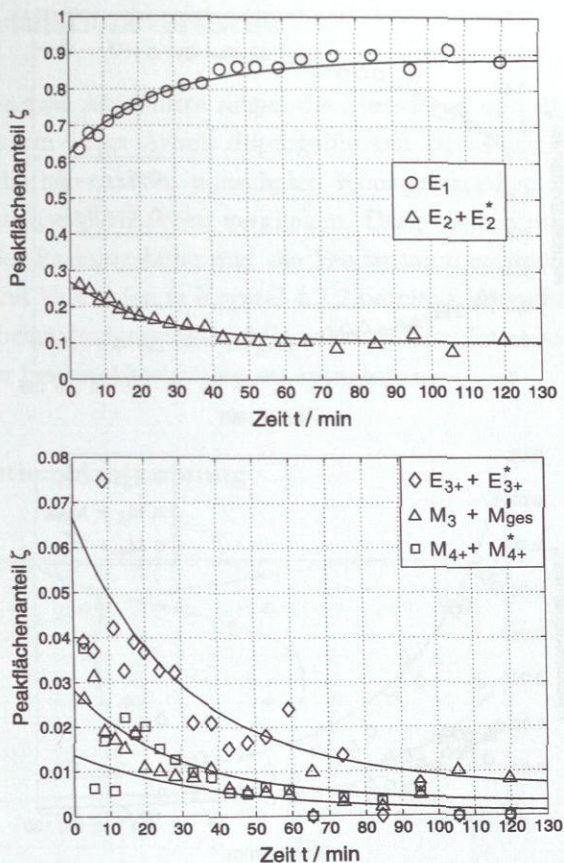
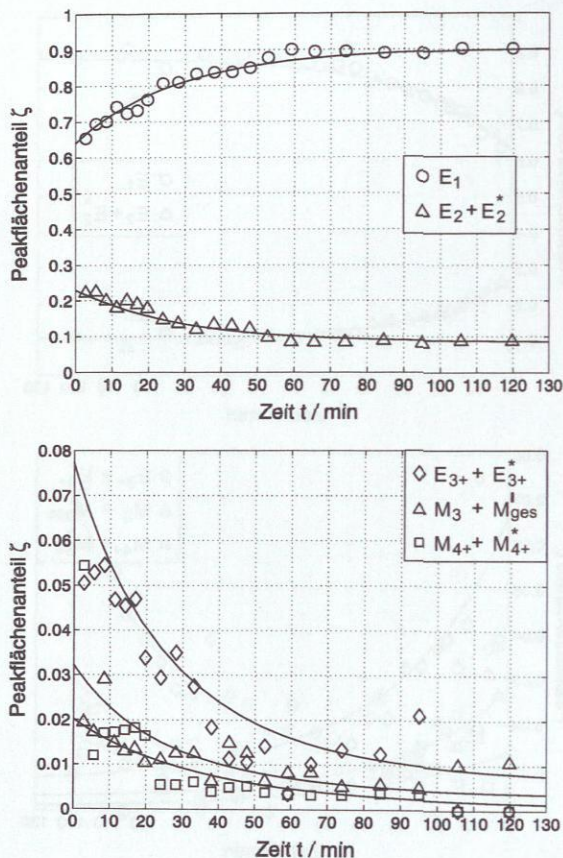


Abbildung 77: NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 338 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 3,58$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{ME}}^{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit, Messreihe an Universität Tübingen); —: Modell



**Abbildung 78:** NMR-Flächenanteile nach Verdünnung einer methanolischen Formaldehyd-Lösung bei  $T = 338 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4,93$ ,  $\tilde{x}_{\text{FA}} = 0,43 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $\frac{m_{\text{Zugabe}}}{m_{\text{Lösung}}} = 1,0$ ; Symbole: experimentelle Daten (diese Arbeit, Messreihe an Universität Tübingen); —: Modell

## D.3 Destillationsversuche

Die folgenden zwei Abschnitte zeigen die Messdaten und die Simulationsergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Destillationsexperimente. Es werden die berechneten pauschalen Konzentrationen mit denen aus den Destillationsexperimenten verglichen. Dargestellt werden die Ergebnisse über der Packungshöhe und die Feedzusammensetzung. Die Basisversuche 1 und 11 wurden in Kapitel 4.3.2 bereits besprochen und werden hier nicht nochmals dargestellt. Alle anderen Simulationsergebnisse sind den nächsten beiden Abschnitten zu entnehmen.

### D.3.1 Methanolabtrennung

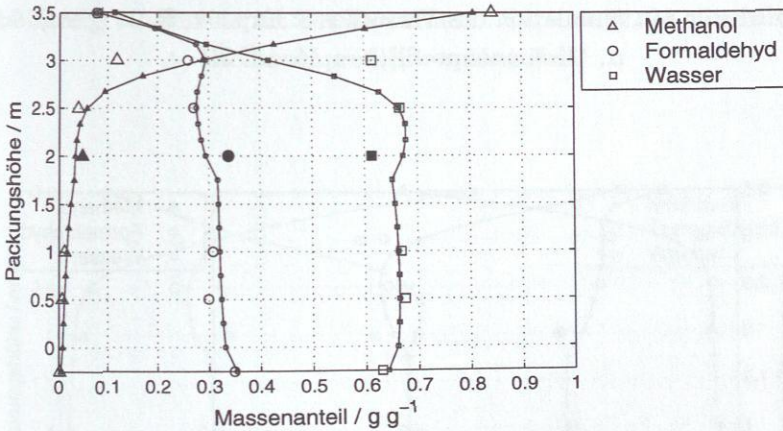


Abbildung 79: Simulation des Versuches 2: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

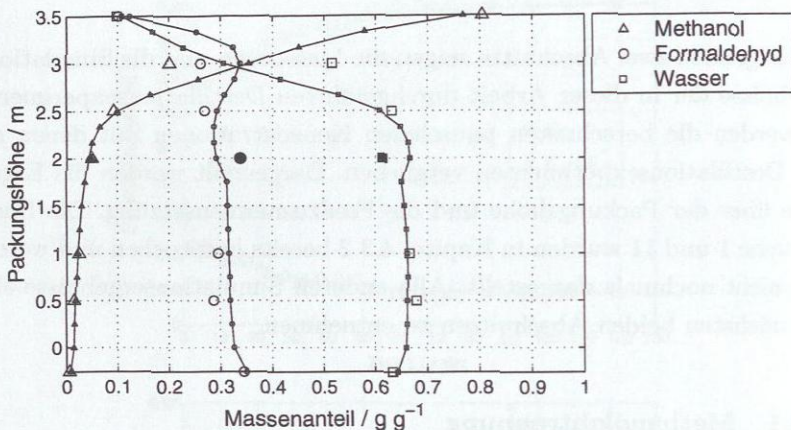


Abbildung 80: Simulation des Versuchs 3: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

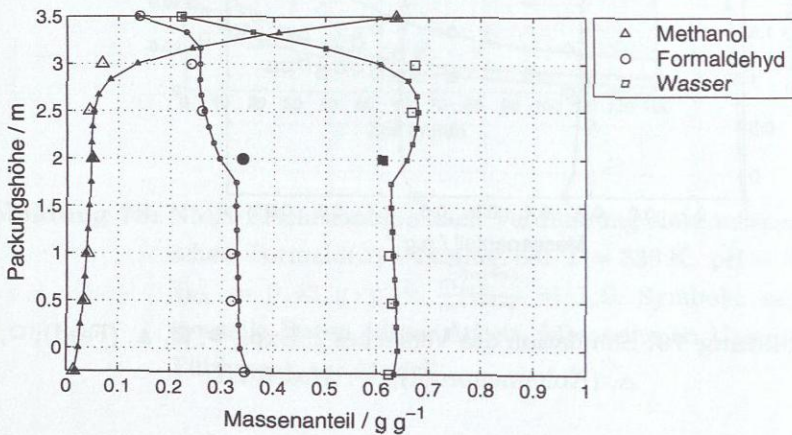


Abbildung 81: Simulation des Versuchs 4: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

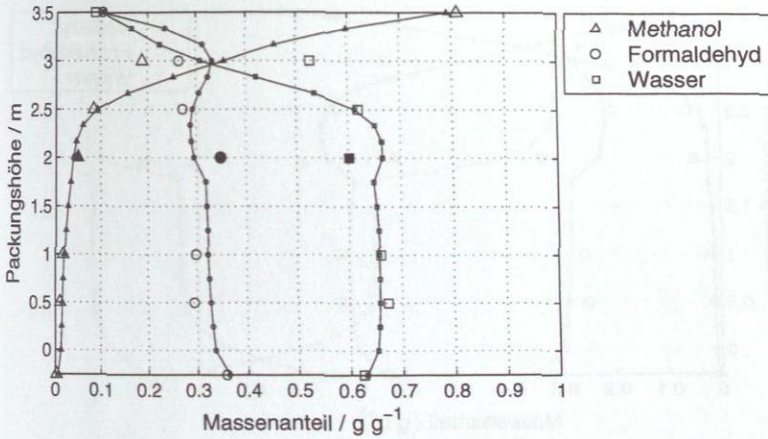


Abbildung 82: Simulation des Versuches 5: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

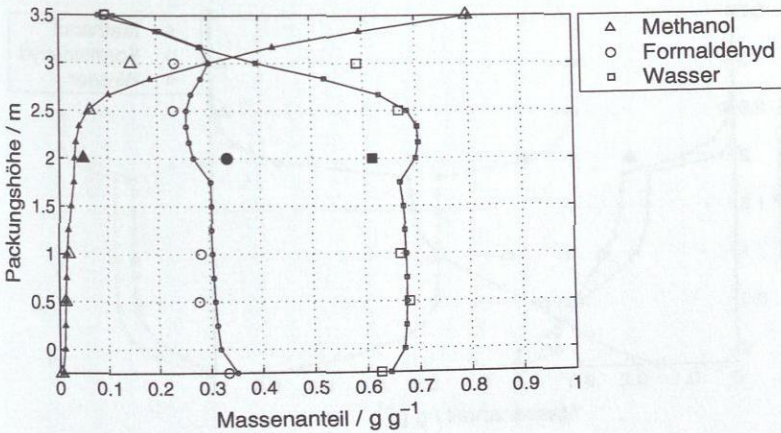


Abbildung 83: Simulation des Versuches 6: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

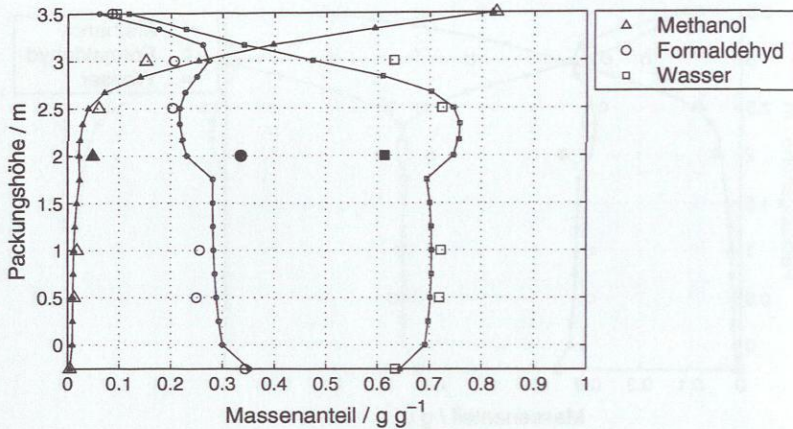


Abbildung 84: Simulation des Versuches 7: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

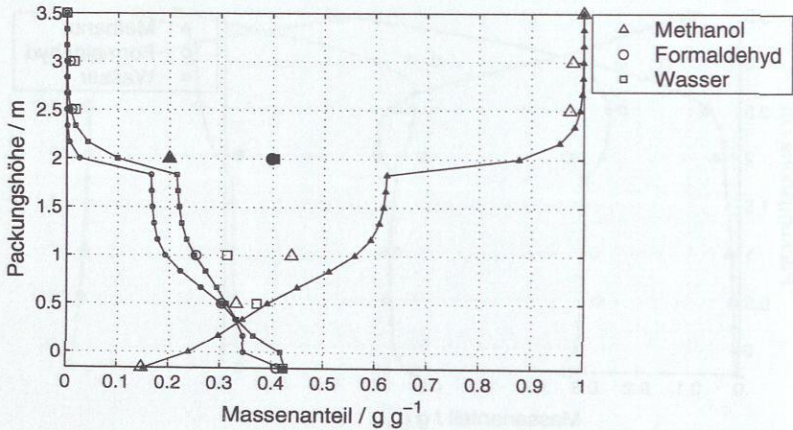


Abbildung 85: Simulation des Versuches 8: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

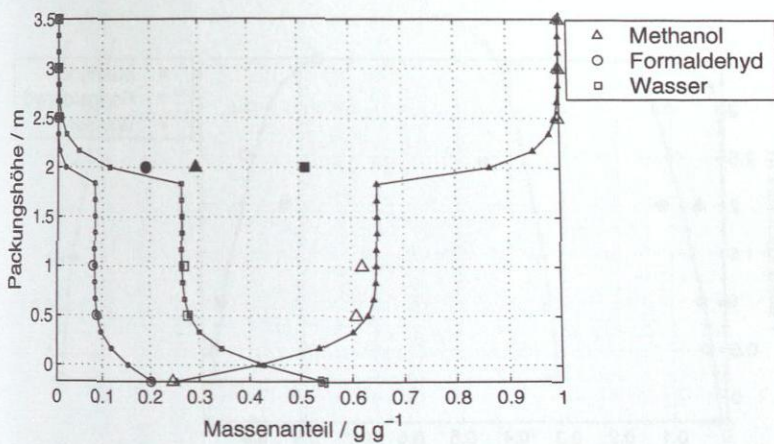


Abbildung 86: Simulation des Versuches 9: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

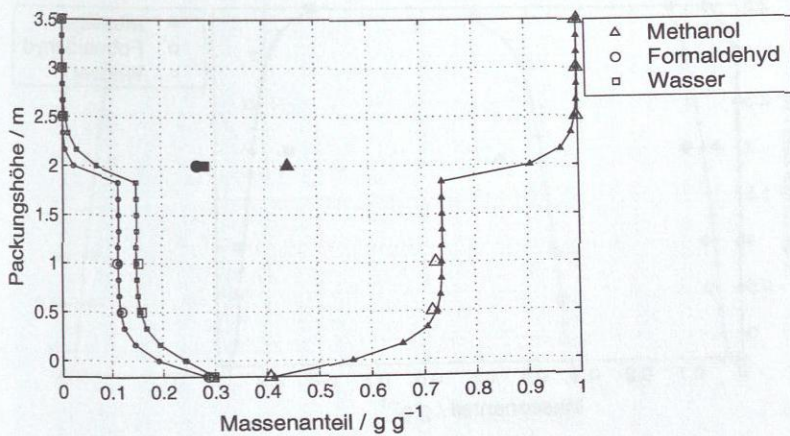


Abbildung 87: Simulation des Versuches 10: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

## D.3.2 Formaldehydabtrennung

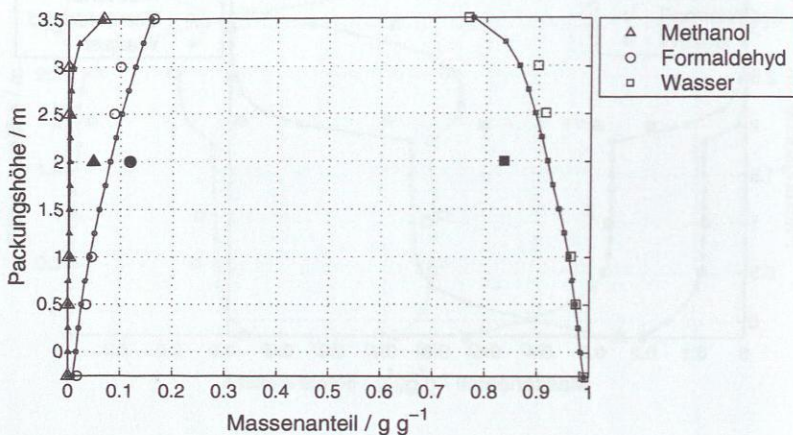


Abbildung 88: Simulation des Versuches 12: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

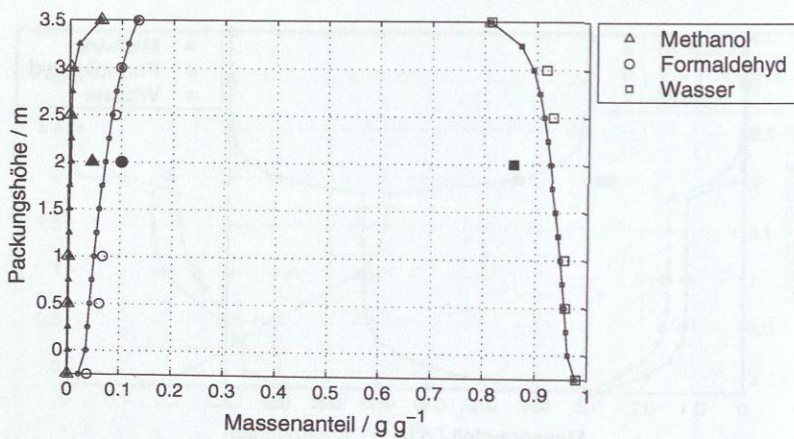


Abbildung 89: Simulation des Versuches 13: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

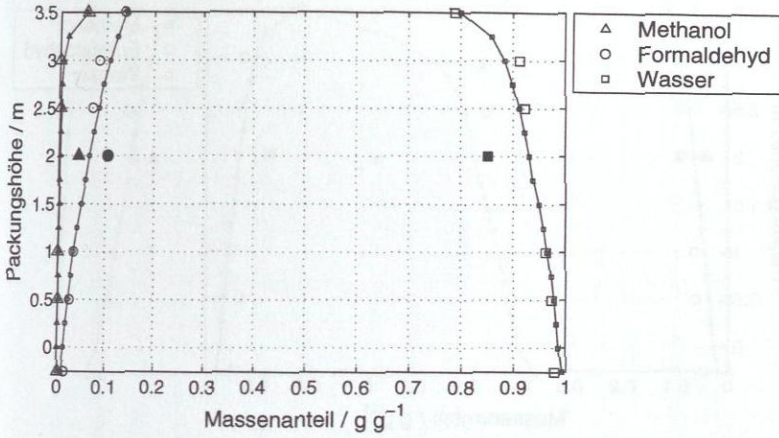


Abbildung 90: Simulation des Versuches 14: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

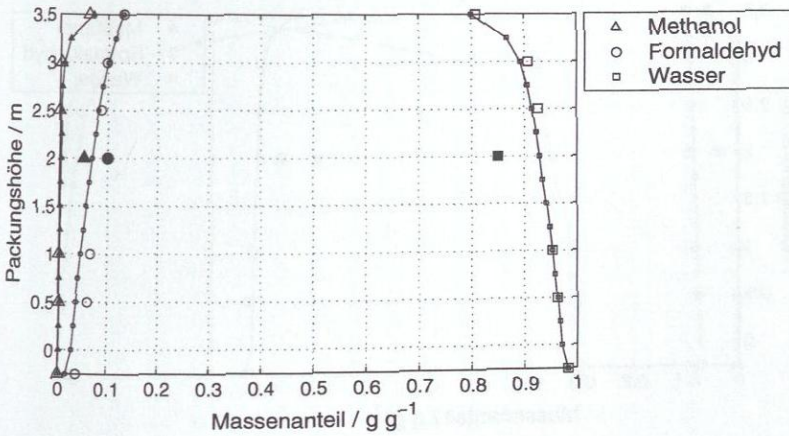


Abbildung 91: Simulation des Versuches 15: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

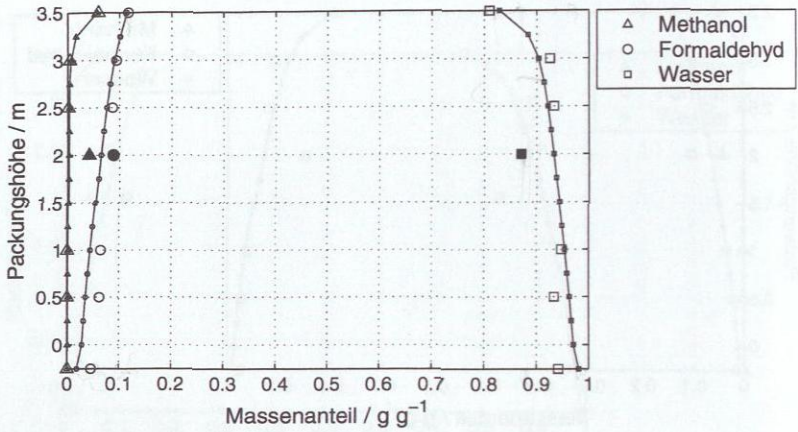


Abbildung 92: Simulation des Versuches 16: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

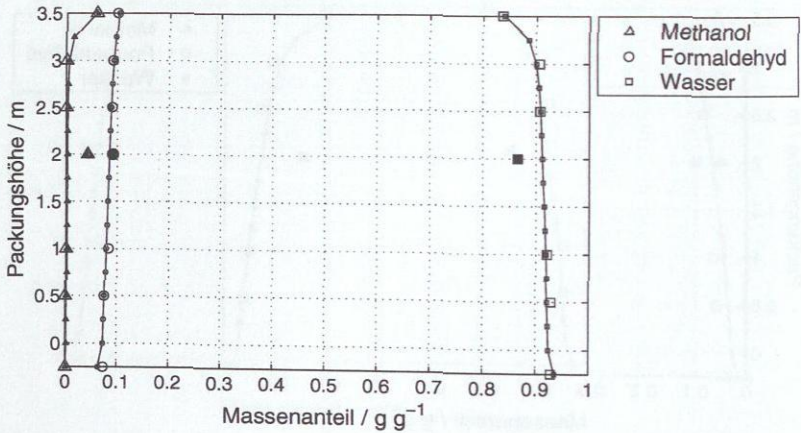


Abbildung 93: Simulation des Versuches 17: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

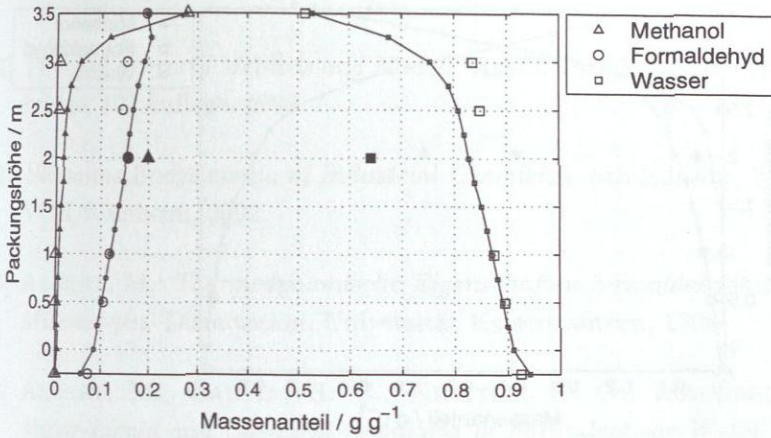


Abbildung 94: Simulation des Versuches 18: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

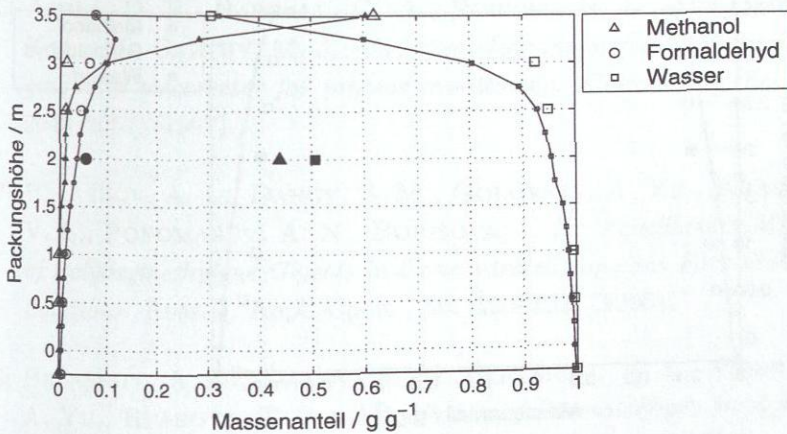


Abbildung 95: Simulation des Versuches 19: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

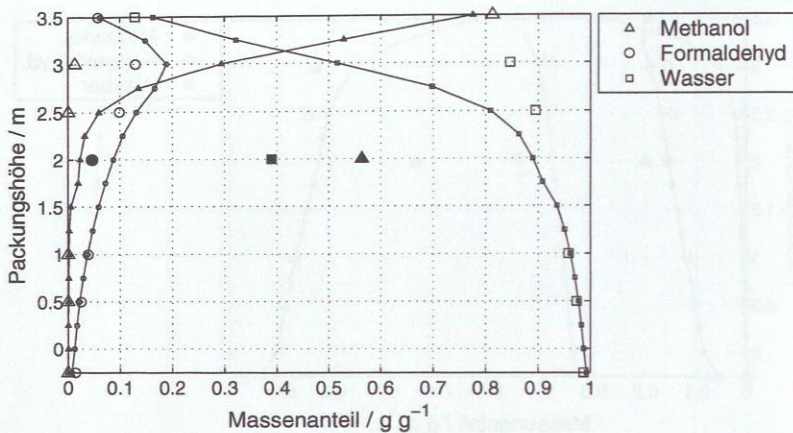


Abbildung 96: Simulation des Versuches 20: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

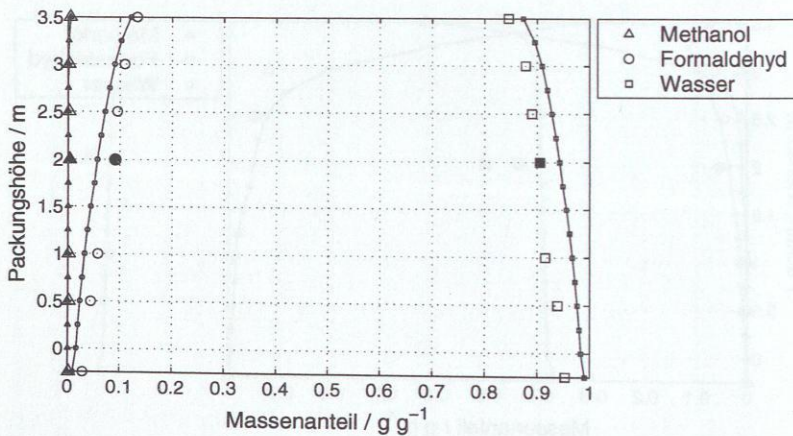


Abbildung 97: Simulation des Versuches 21: Exp.: ●, ■, ▲, (Feed); ○, □, △, (Kolonnenprofil); —: Modell III

## Literatur

- [1] *Physical Property Methods and Models*. Aspen Technology Inc., Cambridge, 10. Auflage, 1998.
- [2] *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 6th Edition, Wiley-VCH Weinheim, 2002.
- [3] ALBERT, M.: *Thermodynamische Eigenschaften formaldehydhaltiger Mischungen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1998.
- [4] ALBERT, M., GARCIA, B. C., KREITER, C. G., MAURER, G.: *Vapor-Liquid and Chemical Equilibria of Formaldehyde-Water Mixtures*. *AIChE Journal*, 45: 2024–2033, (1999).
- [5] ALBERT, M., GARCIA, B. C., KUHNERT, C., PESCHLA, R., MAURER, G.: *Vapor-Liquid Equilibrium of Aqueous Solutions of Formaldehyde and Methanol*. *AIChE Journal*, 46:1676–1687, 2000.
- [6] AROLA, D. F., BARRALL, G. A., POWELL, R. L., MC CARTHY, K. L., MC CARTHY, M. J.: *Use of nuclear magnetic resonance imaging as a viscometer for process monitoring*. *Chem. Eng. Sci.*, 52: 2049–2057, (1997).
- [7] BALASHOV, A. L., DANOV, S. M., GOLOVKIN, A. YU., KRASNOV, V. L., PONOMAREV, A. N., BORISOVA, I. A.: *Equilibrium Mixture of Polyoxymethylene Glycols in Concentrated Aqueous Formaldehyde Solutions*. *Russ. J. Appl. Chem.*, 69: 190–192, (1996).
- [8] BALASHOV, A. L., DANOV, S. M., KRASNOV, V. L., CHERNOV, A. YU., RYABOVA, T. A.: *Association of Formaldehyde in Aqueous Alcoholic Systems*. *Russ. J. Gen. Chem.*, 72: 744–747, (2002).
- [9] BATES, R. G., PAABO, M., ROBINSON, R. A.: *Interpretation of pH-Measurements in Alcohol-Water Solvents*. *J. Phys. Chem.*, 67: 1833–1838, (1963).

- [10] BECKER, E. D., FERETTI, J. A., GAMBIR, P. N.: *Selection of Optimum Parameters for Pulse Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance*. Anal. Chem., 51: 1413–1420, (1979).
- [11] BLAZHIN, YU. M., KOGAN, L. V., VAGINA, L. K., PASTOR, V. E., MOROZOVA, A. I., OGORIDNIKOV, S. K.: *Liquid-Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol–Water under Atmospheric and Reduced Pressure*. Zhur. Prikl. Kim., 49: 174–178, (1976).
- [12] BLAZHIN, YU. M., VALUEV, K. I., KOGAN, L. V., TYVINA, T. N., KHARCHENKO, A. A.: *Liquid-Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol–Water under increased Pressure*. AI-ChE Journal, 50: 39–42, (1977).
- [13] BLÜMICH, B., DEMCO, D. E., STAPF, S., GÖRKE, U., CHWATINSKI, C., GASPER, L., GIESEN, R., HAKEN, R., HAN, S.: *Functional NMR imaging of Materials*. Polym. Mater. Sci. Eng., 82: 148, (2000).
- [14] BRANDANI, S., BRANDANI, V., TARQUINI, I.: *Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde Mixtures Containing Methanol*. Ind. Eng. Chem. Res., 37: 3485–3489, (1998).
- [15] BRANDANI, V., DI GIACOMO, G.: *Effect of Small Amounts of Methanol on the Vapor-Liquid Equilibrium of the Water-Formaldehyde System*. Fluid Phase Equilibria, 24: 307–333, (1985).
- [16] BRANDANI, V., DI GIACOMO, G., FOSCOLO, P. U.: *Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Water–Formaldehyde Systems. A predictive Thermodynamic Model*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 19: 179–185, (1980).
- [17] COLEMAN, T. F., BRANCH, M. A., GRACE, A.: *Optimization Toolbox. For Use with MATLAB*. The Math Works Inc., Natick, MA, U.S.A., 1999.
- [18] DAVIES, B., JENKINS, J. D., DILFANIAN, S.: *Distillation with Chemical Reaction — The Distillation of Formaldehyde Solutions in a Sieve Plate Column*. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 56: 4.2/65–4.2/79, (1979).

- [19] DE LIGNY, C. L., LUYKX, P. F. M., REHBACH, M., WIENEKE, A. A.: *The pH of some standard solutions in methanol and methanol-water mixtures at 25 °C - I. experimental part.* Rec. Trav. Chim., 79: 713-726, (1960).
- [20] DE LIGNY, C. L., LUYKX, P. F. M., REHBACH, M., WIENEKE, A. A.: *The pH of some standard solutions in methanol and methanol-water mixtures at 25 °C - I. theoretical part.* Rec. Trav. Chim., 79: 699-712, (1960).
- [21] DE LIGNY, C. L., REHBACH, M.: *The liquid-junction potentials between some buffer solutions in methanol and methanol-water mixtures and a saturated KCl solution in water at 25 °C.* Rec. Trav. Chim., 79: 727-730, (1960).
- [22] DEROUANE, E. G., DEROUANE-ABD HAMID, S. B., LAMBERT, D., IVANOVA, I.: *In situ MAS NMR spectroscopy study of catalytic reaction mechanism.* J. Mol. Catal, 158: 5-17, (2000).
- [23] DILFANIAN, S.: *Simultaneous Chemical Reaction and Distillation of Formaldehyde.* Dissertation, University of Aston, Birmingham, 1978.
- [24] ERNST, R. R., ANDERSON, W. A.: *Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance.* Rev. Sci. Instrum., 37: 93-102, (1966).
- [25] FABEROV, M. I., SPERANSKAYA, V. A.: *Concentrating Dilute Formaldehyde Solutions under Pressure.* Zhur. Prikl. Khim., 28: 222-225, (1955).
- [26] FELE ZILNIK, L., GOLOB, J.: *Analysis of Separation of Water-Methanol-Formaldehyde Mixture.* Proceedings of the International Conference on Distillation and Absorption (ISBN 3-931384-37-3), (2002). VDI Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen GVC, Düsseldorf.
- [27] FREDENSLUND, A., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P.: *Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Method, Revision and Extension.* 5. Ind. Eng. Chem. Res., 30: 2352-2355, (1991).

- [28] GLADDEN, L. F., ALEXANDER, P.: *Applications of nuclear magnetic resonance imaging in process engineering*. Meas. Sci. Technol., 7: 423–435, (1996).
- [29] GREEN, S. J., VENER, R. E.: *Vapor-Liquid Equilibria of Formaldehyde-Methanol-Water*. Ind. Eng. Chem., 47: 103–109, (1955).
- [30] GÜNTHER, H.: *NMR-Spektroskopie. Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13 Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1992.
- [31] HAHNENSTEIN, I., ALBERT, M., HASSE, H., KREITER, C. G., MAURER, G.: *NMR Spectroscopic and Densimetric Study of Reaction Kinetics of Formaldehyde Polymer Formation in Water, Deuterium Oxide and Methanol*. Ind. Eng. Chem. Res., 34: 440–450, (1995).
- [32] HAHNENSTEIN, I., HASSE, H., KREITER, C. G., MAURER, G.:  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectroscopic Study of Chemical Equilibria in Solutions of Formaldehyde in Water, Deuterium Oxide and Methanol. Ind. Eng. Chem. Res., 33: 1022–1029, (1994).
- [33] HALL, M. W., PIRET, E. L.: *Distillation Principles of Formaldehyde Solutions*. Ind. Eng. Chem., 41: 1277–1286, (1949).
- [34] HASSE, H.: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1990.
- [35] HASSE, H. In: SUNDMACHER, K., KIENLE A. (Herausgeber): *Reactive Distillation*, Kapitel Thermodynamics of Reactive Separations. Wiley-VCH Weinheim, (2003).
- [36] HASSE, H., MAURER, G.: *Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde-Containing Mixtures at Temperatures below 320 K*. Fluid Phase Equilibria, 64: 185–199, (1991).

- [37] ISBESTER, P. K., KAUNE, L., MUNSON, E. J.: *Magic angle spinning NMR: A window into flow catalytic reactors*. Chemtech, 29: 40–47, (1999).
- [38] JOBACK, K. G., REID, R. C.: *Estimation of Pure Component Properties from Group Contributions*. Chem. Eng. Communication, 57: 233–243, (1987).
- [39] KOGAN, L. V.: *State of the Vapor Phase above Solutions of Formaldehyde in Water and Methanol*. Zhur. Prikl. Khim., 52: 2722–2725, (1979).
- [40] KOGAN, L. V., BLAZHIN, YU. M., OGORODNIKOV, S. K., KAFAROV, V. V.: *Liquid-Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Water (Thermodynamic Verification with Chemical Interaction in the Liquid Phase taken into Account)*. Zhur. Prikl. Khim., 50: 2682–2687, (1977).
- [41] KOGAN, L. V., OGORODNIKOV, S. K.: *Liquid-Vapor Equilibrium in the System Formaldehyde–Methanol–Water*. Zhur. Prikl. Khim., 53: 119–124, (1980).
- [42] KROSHWITZ, J. I.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, 4. Auflage, (1994).
- [43] KUHNERT, C.: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in mehrkomponentigen formaldehydhaltigen Systemen*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2004.
- [44] LILEEV, A. A., POBLINKOV, D. B., LYASHCHENKO, A. K., SHEPOTKO, M. L.: *Study of the effect of some polar additives on water according to data of various structure-sensitive methods*. Russian Institute of Scientific and Technological Information, Deposited Doc. VINITI 3101-82: 97–105, (1982).
- [45] LIU, Y.-Q., HASSE, H., MAURER, G.: *Enthalpy Change on Vaporization of Aqueous and Methanolic Formaldehyde Solutions*. AIChE Journal, 38: 1693–1702, (1992).

- [46] MAAS, U.: *Automatische Reduktion von Reaktionsmechanismen zur Simulation reaktiver Strömungen*. Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1993.
- [47] MAIWALD, M., FISCHER, H. H., KIM, Y. K., ALBERT, K., HASSE, H.: *Quantitative High-resolution On-line NMR Spectroscopy in Reaction and Process Monitoring*. J. Magn. Reson., 166:135-146, (2004).
- [48] MAIWALD, M., FISCHER, H. H., KIM, Y. K., HASSE, H.: *Quantitative On-line High-resolution NMR Spectroscopy in Process Engineering Applications*. Anal. Bioanal. Chem., 375:1111-1115, (2003).
- [49] MAIWALD, M., FISCHER, H. H., OTT, M., PESCHLA, R., KUHNERT, C., KREITER, C. G., MAURER, G., HASSE, H.: *Quantitative NMR Spectroscopy of Complex Liquid Mixtures: Methods and Results for Chemical Equilibria in Formaldehyde-Water-Methanol at Temperatures up to 383 K*. Ind. Eng. Chem. Res., 42: 259-266, (2003).
- [50] MAURER, G.: *Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde- and Water-Containing Multicomponent Mixtures*. AIChE J., 32:932-948, 1986.
- [51] NEUDERT, R., STRÖFER, E., BREMSER, W.: *On-line NMR in Process Engineering*. Magn. Res. Chem., 24: 1089-1092, (1986).
- [52] OBRAZTSOV, A. E., SHASHALEVICH, M. P., PRONINA, E. A., ORLOVA, E. F., KATAEVA, M. P., ONISHCHENKO, T. A.: *Liquid-Vapor Phase Equilibrium in the Formaldehyde-Water System*. Zhur. Prikl. Khim., 42: 2393-2394, (1969).
- [53] OLSSON, B., SVENSSON, S.-G.: *Formalin Distillation I ÷ III*. D. Eng. Thesis, Lund Institute of Technology, 1972.
- [54] OLSSON, B., SVENSSON, S.-G.: *Formalin Distillation: Vapour-Liquid Equilibria and Tray Efficiencies*. Trans. Instn Chem. Engrs., 53: 97-105, (1975).

- [55] OTT, M., FISCHER, H. H., MAIWALD, M., ALBERT, K., HASSE, H.: *Kinetics of Oligomerization Reactions in Formaldehyde Solutions: NMR Experiments up to 373 K and Thermodynamically Consistent Model*. Chem. Eng. Proc., (2003). accepted.
- [56] OTT, M., SCHOENMAKERS, H., HASSE, H.: *Distillation of Formaldehyde Containing Mixtures: Laboratory Experiments, Modeling and Simulation*. Chem. Eng. Proc., (2003). accepted.
- [57] PESCHLA, R.: *Untersuchungen zum Stofftransport über Flüssig-Flüssig-Phasengrenzflächen formaldehydhaltiger, chemisch reagierender Systeme*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 2000.
- [58] PIRET, E. L., HALL, M. W.: *Distillation Principles of Formaldehyde Solutions, Liquid-Vapor Equilibrium and Effect of Partial Condensation*. Ind. Eng. Chem., 40: 661–672, (1949).
- [59] RACKETT, H. G.: *Equation of State for Saturated Liquids*. J. Chem. Eng. Data, 15: 514–517, (1970).
- [60] REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E.: *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 4. Auflage, 1987.
- [61] RIEDEL-DE HAËN: *Wasserbestimmung in Formaldehyd*. Laborvorschrift L006 der Firma Riedel-de Haën, Seelze, 1998.
- [62] RUDNEV, A. V., KALYAZIN, A. V., KALUGIN, K. S., KOVALEV, G. V.: *Formaldehyde. II. Kinetics of the Desolvation of Formaldehyde in Aqueous and Methanolic Solutions*. Russ. J. Phys. Chem., 51: 1519–1521, (1977).
- [63] SCHECKER, H. G., SCHULZ, G.: *Untersuchungen zur Hydrationskinetik von Formaldehyd in wässriger Lösung*. Z. Phys. Chem. NF, 65: 221–224, (1969).
- [64] SILING, M. I., AKSELROD, B. YA.: *Spectrophotometric Determination of Equilibrium Constants of the Hydration and Protonation of Formaldehyde*. Russ. J. Phys. Chem., 42: 1479–1482, (1968).

- [65] SKELDING, A. A., ASHBOLT, R. F.: *New data for the densiometric determination of methanol in formalin*. Chem. Ind., Seiten 213–218, (1959).
- [66] SOBOLEVA, O. D., KAZAKOVA, S. V., BLAZHIN, YU., OGORODNIKOV, S. K.: *Liquid-Vapor Equilibrium in the Formaldehyde-Water System (Pseudoazeotropism)*. Zhur. Prikl. Khim., 57: 860–865, (1984).
- [67] SPENCER, C., DANNER, R.: *Improved equation for prediction of saturated liquid density*. J. Chem. Eng. Data, 17: 236–241, (1972).
- [68] STICHLMAIR, J., FAIR, J. R.: *Distillation: Principles and Practices*. Wiley-VCH, New York, (1998).
- [69] TERELAK, K., TRYBULA, S., MAJCHRZAK, M., OTT, M., HASSE, H.: *Pilot Plant Formaldehyde Distillation: Experiments and Modeling*. Chem. Eng. Proc., (2003). accepted.
- [70] TSOICHEV, V., PETROV, P.: *Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser/Formaldehyd*. Z. Phys. Chem., 252: 337–344, (1973).
- [71] WALKER, J. F.: *Formaldehyde*. Reinhold, New York, 3. Auflage, (1964).
- [72] WEBER, H., BRECKER, L.: *Online NMR for monitoring biocatalysed reaction*. Curr. Opin. Biotechnol., 11: 572–578, (2000).
- [73] WINKELMAN, J. G., BEENACKERS, A. C. M.: *Correlations for the Density and Viscosity of Aqueous Formaldehyde Solutions*. Ind. Eng. Chem. Res., 39: 557–562, (2000).
- [74] WINKELMAN, J. G., VOORWINDE, O. K., OTTENS, M., BEENACKERS, A. A. C. M., JANSSEN, L. P. B. M.: *The kinetics of the dehydration of methylene glycol*. Chem. Eng. Science, 55: 2065–2071, (2000).

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 9. Dezember 1970  
Geburtsort: Heidelberg  
Familienstand: ledig

## Ausbildung

1977 – 1981      Grundschulen Sandhausen / Neckargemünd  
1981 – 1990      Staatliches Gymnasium Neckargemünd  
Abschluß: Allgemeine Hochschulreife  
1990 – 1991      Wehrdienst  
1991 – 1998      Studium an der Universität Karlsruhe  
Studiengang: Chemieingenieurwesen  
Vertiefungsrichtungen: Technische Thermodynamik  
Verbrennungstechnik  
1998 – 2003      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am  
Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik der  
Universität Stuttgart  
Prof. Dr.-Ing. H. Hasse  
Seit 2004      Mitarbeiter bei der Robert Bosch GmbH  
(Systementwicklung Common Rail)

ISBN 3-8322-3336-9