

**Vergleich unterschiedlicher
Bestimmungsmethoden der Formalkinetik
mittels Reaktionskalorimetrie und online
FTIR-Sensorik**

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Michaela Bundschuh

Von der Fakultät III-Prozeßwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. W. Rotard

Berichter: Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach

Berichter: Prof. Dr. F. Stoessel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30.04.2004

Berlin 2004
D83

*Nicht weil die Dinge schwierig sind,
wagen wir sie nicht,
sondern weil wir sie nicht wagen,
sind sie schwierig.
(Seneca)*

Für Paul

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Prozess- und Anlagentechnik, Fachgebiet Anlagen- und Sicherheitstechnik der Technischen Universität Berlin.

Herrn Prof. Dr.-Ing. J. Steinbach möchte ich nicht nur für die Bereitstellung des Themas und die Betreuung der Arbeit, sondern auch für die Unterstützung nicht nur im wissenschaftlichen Bereich herzlich danken.

Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. F. Stoessel für die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. W. Rotard für den Vorsitz während der wissenschaftliche Aussprache.

Frau M. Skupin danke ich für die große Unterstützung bei den Untersuchungen mit Hilfe der Gaschromatographie.

Besonderer Dank gilt allen meinen Kollegen am Institut, im Labor, in der Werkstatt und vor allem auch Frau Schmidt im Sekretariat, die mich im Laufe der Zeit immer wieder unterstützten und motivierten, und die damit zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders danken möchte ich weiterhin Herrn Helge Düring, der mir mit seiner unermüdlichen Hilfsbereitschaft im fachlichen und persönlichen Bereich jederzeit unter die Arme griff, viele unzählige Stunden mit mir die Arbeit diskutierte und mich immer weiter trieb, Danke!!!!

Last but not least möchte ich mich bei meiner Familie für ihre Unterstützung bedanken und vor allem bei meinem Mann für seine Hilfe, die moralische Unterstützung und seine unendliche Geduld.

Abstract

BUNDSCHUH, Michaela:

Vergleich unterschiedlicher Bestimmungsmethoden der Formalkinetik mittels Reaktionskalorimetrie und online FTIR-Sensorik.

Bei der sicherheitstechnischen Beurteilung des thermischen Gefahrenpotentials einer chemischen Reaktion ist die Kenntnis der ablaufenden Prozesse eine wichtige Voraussetzung. Dazu gehört eine Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von verschiedenen Einflußgrößen wie Temperatur und Konzentration mit einfachen mathematischen Ansätzen, den sog. Formalkinetiken. Diese beschreiben so einfach wie möglich, aber so genau wie nötig das thermische Verhalten der Reaktion. In den meisten Fällen wird zur Bestimmung der Formalkinetik das diskontinuierliche Batch-Verfahren gewählt. Bei stark exothermen und schnellen Reaktionen wird im technischen Maßstab jedoch das halbkontinuierliche Semibatch-Verfahren eingesetzt. Eine formalkinetische Untersuchung solcher Verfahren im Batchmodus würde zu einer zum Teil drastischen Veränderung der Reaktionsbedingungen führen, die eine Anwendung der so erhaltenen Ergebnisse fragwürdig macht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche Bestimmungsmethoden der Formalkinetik von Reaktionen untersucht. Dabei werden sowohl Methoden untersucht, die auf thermokinetischen Messung im Batch-Verfahren als auch im Semibatch-Verfahren basieren. Bei den Auswerteverfahren für Batchmessungen wird dabei zwischen einfachen grafischen Methoden und einer kommerziell erhältlichen Auswertemethode mit computergestützter Anwendung unterschieden. Bei den Auswertemethoden für Semibatch-Messungen wird neben der Anwendbarkeit der Methoden auch die Wahl der Reaktionsbedingungen untersucht, denn die Abstimmung von Konzentration und Dosierzeit ist für die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit im Semibatch-Modus von entscheidender Bedeutung. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit können erste Empfehlungen zur Wahl der Reaktionsbedingungen ausgesprochen werden, um auch unter praxisnahen Bedingungen Formalkinetiken zu bestimmen. Dies erhöht die Zuverlässigkeit der auf den formalkinetischen Modellen basierenden sicherheitstechnischen Kenngrößen.

Zur Anwendung der Auswertemethoden werden neben zwei Modellreaktionen auch ein komplexes Reaktionssystem mit unbekannter Formalkinetik, die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol in Batch- und Semibatch-Fahrweise bei verschiedenen Einsatzverhältnissen untersucht. Mit Hilfe der unterschiedlichen Auswerteverfahren wird ein einheitliches formalkinetisches Modell entwickelt, welches die Reaktion unabhängig vom Einsatzverhältnis im gesamten untersuchten Temperaturbereich beschreibt.

Zusätzlich zum Einsatz der Reaktionskalorimetrie wird die online- FTIR-Sensorik als zusätzliches Meßverfahren eingesetzt und deren Einsatz zur online Bestimmung von analytischen Umsatzverläufen überprüft. Gerade bei der Untersuchung von komplexeren Reaktionssystemen ist ein zusätzliches analytisches Signal erforderlich. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, welche Umsatzdaten ohne eine zeitaufwendige Kalibrierung bestimmt, und die auch bei Dosierung einer Reaktionskomponente eingesetzt werden kann.

Abstract

BUNDSCHUH, Michaela:

Comparison of different methods for the evaluation of formal kinetic rate laws by using reaction calorimetry and online FTIR

For the safety assessment of the (hazardous) thermal potential of a chemical reaction a deep knowledge of all reaction steps is necessary. This includes the description of the reaction rate and its dependencies from different parameters like temperature and concentration with simple mathematical models. These so-called formal kinetic rate laws enable the calculation of the thermal behavior of a reaction and shall be as accurate as necessary but as simple as possible. Normally the evaluation of kinetic parameters is done by using batch experiments. In practice fast and strong exothermic reactions are carried out in semibatch mode, where one reactant is added gradually to the reaction mixture and the dosing rate controls the heat production rate. The kinetic evaluation of such processes in batch mode leads to dramatically different reaction conditions so that the formal kinetic parameters may not be valid for the different semibatch conditions.

In this work different methods for the evaluation of formal kinetic rate laws are studied and compared. This includes methods for the evaluation based on batch as well as on semibatch experiments. For batch processes three simple graphical evaluation methods and one commercial software tool are assessed. For the application and assessment of the evaluation methods for semibatch experiments the reaction conditions are very important, because the dosing rate and reactant concentrations are two important parameters for the determination of the reaction rate in semibatch experiments. Based on the results first recommendations for optimal reaction conditions can be given for a safe and reliable determination of a formal kinetic rate law based on semibatch experiments. This leads to a higher reliability of calculated safety criteria.

For the application and assessment of the evaluation methods two model reactions and one complex reactions system, an esterification, with unknown kinetic parameters are investigated. The esterification of propionic anhydride with benzyl alcohol is studied in batch- and semibatch mode and with different input ratios of the reactants. By using the evaluation methods one overall formal kinetic rate law is determined, which enables the calculating of the reaction rate for all experiments and conditions.

Next to the reaction calorimetry additional analytical data are obtained by using the online FTIR-spectroscopy. The *in situ* analysis of reaction probes is important especially when complex reaction systems are studied. In this work a method for calculating conversion-time data based on absorption profiles without performing a time consuming calibration is introduced and assessed, which leads to a fast and reliable analysis of the reaction in batch as well as in semibatch mode.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Abstract (deutsch)	2
Abstract (englisch)	3
Inhaltsverzeichnis	4
Tabellenverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	9
Symbolverzeichnis	12
1 Einleitung und Zielsetzung	14
2 Literaturübersicht	16
2.1 Thermokinetische Auswertung	16
2.2 Die Reaktionskalorimetrie in Kombination mit der FTIR-Sensorik	17
3 Theoretische Grundlagen	19
3.1 Der thermische Umsatz	19
3.2 Formalkinetische Ansätze	20
3.3 Stoff- und thermische Energiebilanzen	23
3.3.1 Stoff- und thermische Energiebilanz des Batchreaktors	23
3.3.2 Stoff- und thermische Energiebilanz des Semibatchreaktors	25
3.4 Die Auswertung von thermokinetischen Messungen	27
3.4.1 Grundsätzliches bei thermokinetischen Messungen	28
3.4.2 Grafisches Verfahren I	29
3.4.3 Grafisches Verfahren II	30
3.4.4 Grafisches Verfahren III	32
3.4.5 Die äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode	33
3.4.6 Die Transformation der Zeitachse	35
3.4.7 Rechnerisches Verfahren	36
4 Experimentelle Untersuchungsmethoden	37
4.1 Das Reaktionskalorimeter RC1	37
4.1.1 Das Meßprinzip	37
4.2 Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie	40
4.2.1 Grundlagen und Meßprinzip	40

4.2.2	Allgemeines zur Messung und Auswertung	42
4.2.3	Auswertung bei Dosierung einer Komponente	43
5	Messungen und Auswertung	45
5.1	Vorstellung der Reaktionssysteme	45
5.2	Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid im Batchbetrieb	47
5.2.1	Allgemeines und Literaturangaben	47
5.2.2	Experimente	47
5.2.3	Bestimmung der Formalkinetik	51
5.2.4	Vergleich und Rücksimulation	56
5.3	Die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im Batchbetrieb	58
5.3.1	Allgemeines und Literaturvergleich	58
5.3.2	Adiabatische Voruntersuchungen von Fuß und Nguyen-Xuan	62
5.3.3	Experimente	64
5.3.4	Bestimmung der Formalkinetik	72
5.3.5	Vergleich und Rücksimulation	81
5.4	Die Oxidation von Natriumthiosulfat mit Wasserstoffperoxid im Semibatch- betrieb	86
5.4.1	Allgemeines und Literaturangaben	86
5.4.2	Simulationen	87
5.4.3	Experimente	91
5.4.4	Bestimmung der Formalkinetik	95
5.4.5	Vergleich und Rücksimulation	102
5.5	Die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im Semibatch- betrieb	105
5.5.1	Allgemeines	105
5.5.2	Experimente	105
5.5.3	Bestimmung der Formalkinetik	107
5.5.4	Die gemeinsame Auswertung von Batch- und Semibatchexperimenten	112
5.5.5	Vergleich und Rücksimulation	114
6	Diskussion	118
6.1	Der Einsatz der FTIR-Analytik	118
6.1.1	Bestimmung von halb-quantitativen Umsatzverläufen	118
6.1.2	Einschränkung bei Mehrphasigkeit	120
6.2	Formalkinetiken der Reaktionssysteme	122
6.2.1	Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	122
6.2.2	Veresterung von Propionsäureanhydrid	122
6.2.3	Oxidation von Natriumthiosulfat	125
6.3	Methoden zur Bestimmung von Formalkinetiken	127
6.3.1	Methoden für den Batchmodus	127
6.3.2	Methoden für den Semibatchmodus	129
6.3.3	Wahl der Reaktionsbedingungen formalkinetischer Messungen im Se- mibatchmodus	133
7	Zusammenfassung und Ausblick	137

A	140
A.1 Die FTIR-Sonde ReactIR TM	140
A.1.1 Spezifikationen	140
A.2 Die Gaschromatographie	141
A.2.1 Spezifikationen	141
A.2.2 Kalibrierung	142
A.3 Verwendete Chemikalien	143
B	144
B.1 Das Visual Basic-Programm <i>Grafische Auswerteverfahren</i>	144
Literaturverzeichnis	148

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der verwendeten Auswertemethoden	27
5.1	Übersicht der untersuchten Reaktionssysteme	45
5.2	Literaturangaben der Formalkinetik für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	47
5.3	Experimente zur Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	48
5.4	Reaktionsenthalpien der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	51
5.5	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Grafischen Methode I</i> der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	53
5.6	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Grafischen Methode II</i> der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	55
5.7	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i> der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	55
5.8	Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid . .	56
5.9	Zusammenfassung von in der Literatur angegebenen unkatalysierten Veresterungsreaktionen	61
5.10	Reaktionsenthalpien der adiabatischen Versuche	63
5.11	Formalkinetik der adiabatischen Messungen von Fuß und Nguyen-Xuan mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i>	63
5.12	Experimente zur Veresterung von Propionsäureanhydrid im RC1	69
5.13	Reaktionsenthalpien der Veresterung von Propionsäureanhydrid	72
5.14	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Grafischen Methode I</i> der Veresterung von Propionsäureanhydrid	75
5.15	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Grafischen Methode II</i> der Veresterung von Propionsäureanhydrid	77
5.16	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Grafischen Methode III</i> der Veresterung von Propionsäureanhydrid	78
5.17	Aktivierungstemperaturen und Häufigkeitsfaktoren bestimmt mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i> für die Veresterung	80
5.18	Dimensionslose Formalkinetiken bestimmt mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i> für die Veresterung	80
5.19	Vergleich der formalkinetischen Parameter für die Veresterung von Propionsäureanhydrid	81
5.20	Vergleich der formalkinetischen Ansätze der Veresterung von Propionsäureanhydrid .	82
5.21	Literaturangaben der Thermokinetik für die Oxidation von Natriumthiosulfat	86
5.22	Simulationen der isothermen Oxidation von Natriumthiosulfat	87
5.23	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Transformation der Zeitachse</i> der simulierten Daten	90
5.24	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Rechnerischen Methode</i> der simulierten Daten	91
5.25	Experimente zur Oxidation von Natriumthiosulfat	92

5.26	Umsätze am Dosierende und Reaktionsenthalpien für die Oxidation von Natriumthiosulfat	95
5.27	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Transformation der Zeitachse</i> der Oxidation von Natriumthiosulfat	100
5.28	Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der <i>Rechnerischen Methode</i> der Oxidation von Natriumthiosulfat	102
5.29	Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Oxidation von Natriumthiosulfat . .	103
5.30	Experimente zur Veresterung von Propionsäureanhydrid im Semibatch-Modus	105
5.31	Umsätze am Dosierende und Reaktionsenthalpien der Veresterungsreaktion im Semibatch-Modus	107
5.32	Formalkinetische Ergebnisse der Veresterungsreaktion nach der <i>Transformation der Zeitachse</i>	110
5.33	Formalkinetische Ergebnisse der Veresterung nach der <i>Rechnerischen Methode</i>	112
5.34	Formalkinetische Ergebnisse der gemeinsamen Auswertung der Veresterung im Batch- und Semibatch-Modus	114
5.35	Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Veresterungsreaktion im Semibatch-Modus	114
5.36	Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Veresterungsreaktion im Batch- und Semibatch-Modus	115
6.1	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	122
6.2	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben für die unkatalysierte Veresterungsreaktion	123
6.3	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben der Oxidation von Natriumthiosulfat	126
6.4	Übersicht der Auswertemethoden für Batchmessungen	127
6.5	Aktivierungstemperaturen der Reaktionssysteme im Vergleich	129
6.6	Mit der <i>Rechnerischen Methode</i> ausgewertete Umsatzbereiche der Oxidation von Natriumthiosulfat	132
6.7	Umsätze am Dosierende und Damköhler-Zahlen der Oxidations- und Veresterungsreaktion	135
A.1	Spezifikationen der <i>ReactIRTM</i> 1000	140
A.2	Spezifikationen der Gaschromatografischen Messungen	141
A.3	Verwendete Chemikalien	143

Abbildungsverzeichnis

3.1	Auswertung des Umsatzes nach der <i>Grafischen Methode I</i>	30
3.2	Auswertung der Reaktionsleistung nach der <i>Grafischen Methode II</i>	31
3.3	Ergebnisausgabe bei der Auswertung mit dem Programm <i>Q THERK</i> nach der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i>	34
4.1	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Reaktionskalorimeters RC1e	38
4.2	Schematische Darstellung eines Interferometers (nach Michelson)	41
4.3	Die Totalreflexion der IR-Strahlung	41
4.4	Prinzipielle Auswertungsmethode einer FTIR-Messung	42
4.5	Verlauf des gemessenen und modifizierten Absorptionsprofils für Natriumsulfat . . .	43
5.1	Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	47
5.2	IR-Spektren der Reinstoffe der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	48
5.3	Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren während der Hydrolyse von Es- sigsäureanhydrid	49
5.4	Mit Hilfe von ConcIRT TM berechneter Reaktionsverlauf der Hydrolyse	50
5.5	Verlauf der Reaktionsleistung und der Mantel- und Reaktortemperatur während der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	50
5.6	Vergleich des thermischen und analytischen Umsatzverlaufes der Hydrolyse	51
5.7	Beispielhafte Darstellung der Auswertung des Umsatzverlaufes nach der <i>Grafischen Methode I</i>	52
5.8	Arrhenius-Auftragung und lineare Regression der mit Hilfe der <i>Grafischen Methode I</i> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten	53
5.9	Auswertung der Reaktionsleistung nach der <i>Grafischen Methode II</i> der Hydrolyse . .	54
5.10	Arrhenius-Auftragung und lineare Regression der mit Hilfe der <i>Grafischen Methode II</i> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse	54
5.11	Auswertung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i>	55
5.12	Dimensionslose Formalkinetik $\Phi(X)$ für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mit der Funktion $\Phi(X) = (1 - X)$	56
5.13	Mittelung der formalkinetischen Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid .	57
5.14	Vergleich des simulierten und experimentellen Umsatzverlaufes für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	57
5.15	Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol . .	58
5.16	Mögliche Folgereaktionen bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid	58
5.17	Ausschnitt I der IR-Reinstoffspektren der Reaktionspartner bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid	64
5.18	Ausschnitt II der IR-Reinstoffspektren der Reaktionspartner bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid	65
5.19	Ausschnitt der IR-Spektren zu verschiedenen Reaktionszeiten während der Vereste- rung von Propionsäureanhydrid	66
5.20	Offline-Messungen im offenen Glas-Gefäß mit $T_{ende}=120^{\circ}C$	67

5.21	Offline-Messungen im geschlossenen Drucktiegel mit $T_{ende}=180^{\circ}C$	67
5.22	Dreidimensionaler Reaktionsverlauf während der Umsetzung von Propionsäure mit Benzylalkohol bei $T_M=85^{\circ}C$	68
5.23	Verlauf der Peakhöhenänderung während der Umsetzung von Propionsäure mit Benzylalkohol bei $T_M=85^{\circ}C$	68
5.24	Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren während der isothermen Veresterung von Propionsäureanhydrid	70
5.25	Vergleich der unterschiedlich bestimmten Umsatzverläufe der isothermen Veresterung von Propionsäureanhydrid	71
5.26	Arrhenius-Auftragung der mit der <i>Grafischen Methode I</i> ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung für $\lambda < 1$	73
5.27	Arrhenius-Auftragung der mit der <i>Grafischen Methode I</i> ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung für $\lambda=1$	74
5.28	Auswertung der Veresterung mit der <i>Grafischen Methode II</i> unter Variation der Reaktionsordnung	76
5.29	Arrhenius-Auftragungen der mit der <i>Grafischen Methode II</i> ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung	76
5.30	Beispielhafte Auswertung der Veresterung mit der <i>Grafischen Methode III</i>	77
5.31	Arrhenius-Auftragung und lineare Regression der mit der <i>Grafischen Methode III</i> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Veresterung	78
5.32	Ergebnisblatt der Auswertung der Veresterung bei $\lambda=0.5$ mit der <i>äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode</i>	79
5.33	Vergleich des Verlaufes der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ für verschiedene Ansätze	83
5.34	Mittelung der formalkinetischen Ergebnisse für die Veresterung von Propionsäureanhydrid	84
5.35	Vergleich der Arrhenius-Auftragungen verschiedener Ergebnisse für die Veresterung	84
5.36	Vergleich von simulierten mit experimentellen Reaktionsverläufen der Veresterung	85
5.37	Reaktionsgleichung der Oxidation von Natriumthiosulfat	86
5.38	Simulierte Reaktionsverläufe der Oxidation von Natriumthiosulfat bei verschiedenen Reaktionstemperaturen	88
5.39	Umsatz- und Wärmestromverlauf für einen simulierten Semibatch- und äquivalenten transformierten Batchprozeß	89
5.40	Verlauf des Umsatzes und der Wärmeleistung für die äquivalenten Batchprozesse (Reihe II)	90
5.41	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach der <i>Rechnerischen Methode</i>	91
5.42	Vergleich der IR-Spektren von Start-, End- und Reaktionsgemisch der Oxidation	93
5.43	Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren für den Versuch <i>Thio14</i>	94
5.44	Mit dem RC1 gemessener Reaktionsverlauf der Oxidation von Natriumthiosulfat	94
5.45	Vergleich des thermischen mit den analytischen Umsatzverläufen für die Oxidationsreaktion	94
5.46	Umsatzverläufe der in äquivalente Batchmessungen transformierten Versuche der Oxidation	96
5.47	Ergebnisblatt der Auswertung der ersten Versuchsreihe der Oxidation mit dem Programm <i>QThERK</i>	97
5.48	Ergebnisblatt der Auswertung der zweiten Versuchsreihe der Oxidation mit dem Programm <i>QThERK</i>	98
5.49	Arrhenius-Auftragung der ersten Versuchsreihe der Oxidation nach der Transformation der Zeitachse und dem <i>Grafischen Verfahren I</i>	99
5.50	Arrhenius-Auftragung der zweiten Versuchsreihe der Oxidation nach der Transformation der Zeitachse und dem <i>Grafischen Verfahren I</i>	99

5.51	Rechnerische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweier Versuche der Oxidation von Natriumthiosulfat	101
5.52	Arrhenius-Auftragungen der mit der <i>Rechnerischen Methode</i> bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation	102
5.53	Vergleich der simulierten und experimentellen Reaktionsverläufe der Oxidation . . .	104
5.54	Vergleich der unterschiedlich bestimmten Umsatzverläufe der Veresterung	106
5.55	Transformierte äquivalente Batchversuche der Veresterungsreaktion	108
5.56	Auswertung der Versuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis mit dem Programm <i>QTHERK</i>	109
5.57	Arrhenius-Auftragung der Versuchsreihen der Veresterung mit dem <i>Grafischen Verfahren I</i> nach der <i>Transformation der Zeitachse</i>	110
5.58	Auswertung der Veresterung mit $\lambda = 2$ und der <i>Rechnerischen Methode</i>	112
5.59	Gemeinsame Auswertung der Veresterungsversuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis mit dem Programm <i>QTHERK</i>	113
5.60	Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Batch- und den transformierten Semibatchexperimenten der Veresterung	113
5.61	Arrhenius-Auftragung aller Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung eines gemeinsamen formalkinetischen Parametersatzes für die Veresterungsreaktion	115
5.62	Vergleich der simulierten und der experimentellen Reaktionsverläufe der Veresterung	117
6.1	Vergleich von analytischem und thermischem Umsatzverlauf der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid bei nicht isothermer Fahrweise	119
6.2	Dreidimensionale Darstellung der Umsetzung von Anhydrid mit Alkohol mit anschließender Katalysatorzugabe	120
6.3	Absorptionsprofile der Komponenten bei der Umsetzung von Anhydrid mit Alkohol mit anschließender Katalysatorzugabe	121
6.4	Kompensationseffekt der ermittelten formalkinetischen Parameter für die Veresterung von Propionsäureanhydrid	124
6.5	Einfluß der Datenrate auf die Auswertung mit der <i>Rechnerischen Methode</i>	131
6.6	Auswertung von Simulationen mit verdichteter Datenrate nach der <i>Rechnerischen Methode</i>	131
6.7	Einfluß einer falsch gewählten Partialordnung auf die Auswertung mit der <i>Rechnerischen Methode</i>	133
6.8	Zusammenhang von Umsatz am Dosierende mit der Damköhler-Zahl	136
A.1	Das <i>ReactIRTM</i>	140
A.2	Schematische Zeichnung der DiComp TM -Sonde	140
A.3	Chromatogramm mit Peakzuordnung	141
A.4	GC-Kalibriergeraden der Veresterungsreaktion	142
B.1	Begrüßungsbildschirm des VB-Programms	145
B.2	Darstellung der Messung	145
B.3	Eingabe der Konstanten	146
B.4	Darstellung der grafischen Auswertung	146

Symbolverzeichnis

Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Wärmeaustauschfläche
c	mol/l	Konzentration
c_P	$J/(g \cdot K)$	Wärmekapazität
Da	-	Damköhler-Zahl
E	J/mol	Aktivierungsenergie
E/R	K	Aktivierungstemperatur
$h(t)$	s	äquivalente isotherme Reaktionszeit
k	$(l/mol)^{n-1} \cdot s^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion n-ter Ordnung
k_∞	$(l/mol)^{n-1} \cdot s^{-1}$	Häufigkeitsfaktor einer Reaktion n-ter Ordnung
k_w	$J/(m^2 \cdot s)$	Wärmedurchgangskoeffizient
m	kg	Masse
m_i	-	Partialordnung der Komponente i
n	mol	Stoffmenge
n_{eff}	-	effektive Reaktionsordnung
ϕ	-	Thermische Inertheit
$\dot{Q}$	W	Leistung, Wärmestrom
Q	J	thermische Energie
r	$mol/(l \cdot s)$	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$J/(mol \cdot K)$	Universelle Gaskonstante
R^2	-	Bestimmtheitsmaß
St	-	Stanton-Zahl der Kühlung
T_{Dos}	K	Dosiertemperatur
T_R	K	Temperatur im Reaktor
T_0	K	Bezugstemperatur
T_{Umgeb}	K	Umgebungstemperatur
T_W	K	Wand- bzw. Kühlmitteltemperatur
t	s	Zeit
t_R	s	Reaktionszeit im Batchreaktor
V_R	l	Reaktionsvolumen
X	-	Umsatz
Y	-	Akkumulation

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	W/K	Wärmeverlustkoeffizient
$\Delta_R H$	J/mol	Reaktionsenthalpie
ΔT_{ad}	K	Adiabatische Temperaturerhöhung
ϵ	-	Relative Volumenzunahme
λ	-	stöchiometrisches Einsatzverhältnis
Θ	-	Dimensionslose Zeit
ν_i	-	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
$\tilde{\nu}$	cm^{-1}	Wellenzahl
ρ	kg/m^2	Dichte
$\Phi(X)$	-	Dimensionslose Formalkinetik
σ	-	Standartabweichung
τ_{Dos}	s	Dosierzeit
τ_R	s	Zeitkonstante der Reaktion
τ_K	s	Zeitkonstante der Kühlung

Abkürzungen und Idizes

Abkürzung-Index	Bedeutung
0	auf den Anfangszustand bezogen
A	Unterschußkomponente, dosierte Komponente
BenzOH	Benzylalkohol
BP	Benzylpropionat
BR	Batchreaktor
Dos	Dosierung
eff	effektiv
FTIR	Fourier-transformierte Infrarot-
ges	gesamt
K	Kühlung
loss	Verlust-Term
PSA	Propionsäureanhydrid
PS	Propionsäure
R	Reaktionsmasse
SBR	Semibatchreaktor
W	Wand bzw. Mantel

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Anwendbarkeit von verschiedenen Auswertemethoden zur Bestimmung von Formalkinetiken. Es sollen kalorimetrische Messungen in diskontinuierlicher und halb-kontinuierlicher Fahrweise in Kombination mit online Infrarotspektroskopie (IR) durchgeführt werden. Zu diesem Zweck werden verschiedene Reaktionssysteme untersucht, die sowohl Reaktionen mit bekannten kinetischen Daten beinhalten als auch ein Reaktionssystem mit unbekannter Formalkinetik. Dabei wurden die Reaktionen derart gewählt, daß die in der Praxis üblichen Systeme von Formalkinetiken erster und zweiter Ordnung im organischen und wässrigen Medium zur Anwendung kamen. Weiterhin soll die Anwendbarkeit von online bestimmten IR-spektroskopischen Daten für die Bestimmung verlässlicher formalkinetischer Parameter überprüft werden.

Bei der sicherheitstechnischen Beurteilung von chemischen Prozessen ist die Kenntnis der ablaufenden Prozesse und deren Beschreibung eine Grundvoraussetzung. Neben der Bestimmung von physikalischen Eigenschaften gehört dazu die Bestimmung der Kinetik von Haupt- und Nebenreaktionen. Diese beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration etc. Für eine thermische Auslegung des Prozesses reichen jedoch auch oftmals sog. formalkinetische Ansätze aus, die für die Reaktionsgeschwindigkeit ein mathematisches Modell liefern, welches so einfach wie möglich und so genau wie nötig den Reaktionsverlauf beschreibt. Mit Hilfe der Formalkinetik können im Rahmen der sicherheitstechnischen Beurteilung u.a. die Kühlung ausreichend dimensioniert und Störungen simuliert und Gegenmaßnahmen oder Schutzeinrichtungen abgeleitet werden. Bei der Betrachtung des sog. Kühlpannenszenarios und der Einteilung in Kritikalitätsklassen werden die formalkinetischen Ansätze für die Bestimmung der erforderlichen Größen wie z.B. Akkumulation oder die maximale Temperatur der Synthesereaktion (MTSR) benötigt und eingesetzt.

In den meisten Fällen wird zur Bestimmung der Kinetik das diskontinuierliche Verfahren (Batch) im isothermen Modus gewählt. Bei stark exothermen und schnellen Reaktionen müssen jedoch die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß die frei werdende Wärme noch sicher abgeführt werden kann. Die Durchführung solcher Reaktionen ist daher in halb-kontinuierlicher Fahrweise (Semibatch) von Vorteil, da mit Hilfe der Dosiergeschwindigkeit die frei werdende Reaktionswärme gesteuert werden kann. Diese Semibatchfahrweise wird meist jedoch eher weniger für eine Kinetikbestimmung herangezogen. Die isotherme Bestimmung der Kinetik solcher schneller Reaktionen im Batchmodus ist dann nur mit einer sehr starken Verdünnung oder einer Absenkung der Prozeßtemperatur möglich. Dies kann dazu

führen, daß die derart erhaltenen Ergebnisse nur begrenzt auf den ursprünglich als Semibatch ausgelegten Prozeß anwendbar sind. Dazu gehört auch, daß mögliche Effekte, wie das Ab-
laufen von Parallel- oder Folgereaktionen, unter großer Verdünnung im Batch-Modus nicht im meßbaren Bereich liegen können, während sie im Semibatch-Modus einen entscheidenden Einfluß besitzen.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen neben den Verfahren zur Auswertung von Batch-Verfahren auch solche untersucht werden, die die Bestimmung von Formalkinetiken aus Semibatch-Messungen erlauben. Dabei spielt die Wahl der Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle.

Als Meßverfahren soll die Reaktionskalorimetrie angewendet werden. Sie hat sich in den vergangenen Jahren zu einer häufig eingesetzten Meßmethode entwickelt, um verlässliche formalkinetische Parameter zu bestimmen. Grundlage der Anwendung der Reaktionskalorimetrie ist die Einführung des thermischen Umsatzes. Dieser beschreibt die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt frei gewordene Reaktionswärme bezogen auf die gesamte frei gewordene Reaktionswärme¹ :

$$X_{therm} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt}{\int_0^\infty \dot{Q}_R \cdot dt} \quad (1.1)$$

Bei der Verwendung des thermischen Umsatzes muß immer berücksichtigt werden, daß es sich um eine Bruttogröße handelt. Es kann i.A. nicht unterschieden werden, ob die gemessene Leistung sich additiv aus mehreren Beiträgen zusammensetzt oder einem einzelnen Reaktionsschritt zuzuordnen ist. Dieses ist vor allem dann wichtig, wenn Simultanreaktionssysteme vorliegen (können). In diesem Fall muß mit Hilfe einer zusätzlichen Meßgröße der jeweilige Anteil der einzelnen Reaktionsschritte bestimmt werden.

Die hier untersuchte fouriertransformierte Infrarot-Sensorik (FTIR) bietet die Möglichkeit, online und kontinuierlich das Reaktionsgemisch zu untersuchen. Da die Absorption direkt proportional zur Konzentration der einzelnen Komponenten ist, können somit kontinuierliche Umsatzverläufe berechnet werden. Weiterhin werden alle im Reaktionssystem vorliegenden Komponenten erfaßt, so daß neben der quantitativen Analyse auch Nebenprodukte erfaßt werden, d.h. Nebenreaktionen sicher identifiziert werden können. Daher ist ein weiteres Ziel der Arbeit die Überprüfung der Anwendbarkeit der FTIR-Sensorik zur Bestimmung verlässlicher Umsatzverläufe, die für die Ermittlung von Formalkinetiken verwendet werden. Dabei soll eine Methode zur Berechnung halb-quantitativer Umsatzdaten aus der reinen Meßgröße überprüft werden, bei der ohne eine Kalibrierung gearbeitet wird. Damit kann sie in Kombination mit der Reaktionskalorimetrie zur (formal-)kinetischen Untersuchung von Simultanreaktionssystemen eingesetzt werden und somit ein wichtiges Hilfsmittel bei der sicherheitstechnischen Beurteilung von komplexen Reaktionssystemen darstellen.

¹Erklärung aller Symbole und Abkürzungen im *Symbolverzeichnis*

Kapitel 2

Literaturübersicht

2.1 Thermokinetische Auswertung

Die sicherheitstechnische Beurteilung chemischer Reaktionen beruht auf der Beurteilung des Normal- und gestörten Betriebes. Ein Schwerpunkt ist dabei die Beurteilung des thermischen Gefahrenpotentials von Reaktionen. Dies erfordert die Kenntnis der ablaufenden Reaktionsschritte und deren Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration etc. Allgemeine Vorgehensweise zur Beurteilung des thermischen Risikos von Stoffen und Reaktionen sind an mehreren Stellen in der Literatur ausführlich beschrieben [Barton/Rogers], [Steinbach 2], [Steinbach 3], [Stoessel].

Als ein wichtiges Instrument bei der sicherheitstechnischen Untersuchung von Reaktionen und Einzelsubstanzen hat sich dabei die Kalorimetrie erwiesen. Sie wird in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt. Eine Übersicht über verschiedene Einsatzmöglichkeiten geben Becker [Becker 1], Ferguson et al. [Ferguson], Hemminger und Höhne [Hemminger/Höhne], Regenass [Regenass] und Stoessel [Stoessel].

Neben der Bestimmung kalorischer und physikochemischer Daten wie der Reaktionsenthalpie und Wärmekapazität können mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie auch Informationen über die (Formal-)Kinetik erhalten werden. Mit Einführung des thermischen Umsatzes kann der Reaktionsverlauf berechnet und thermokinetisch ausgewertet werden. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß der thermische Umsatz nicht unbedingt dem analytischen Umsatz einer Komponente entspricht. Dies liegt darin begründet, daß das thermische Signal eine Bruttogröße ist, und somit nur unter bestimmten Voraussetzungen für eine formalkinetische Auswertung geeignet ist. Hugo faßte dies in Regeln für die thermokinetische Auswertung zusammen [Hugo 1].

Die Auswertung von thermischen Umsatzdaten und die Bestimmung thermokinetischer Parameter kann auf verschiedene Arten erfolgen. Dazu gehören u.a. die grafischen Methoden, die auf der isothermen Stoffbilanz oder Wärmebilanz basieren und meist für die Auswertung von Batchversuchen angewendet werden. Dabei können unterschiedliche Größen ausgewertet werden. Ein von Jacobsen entwickeltes grafisches Verfahren bestimmt formalkinetische Parameter aus einer Auftragung der integrierten Leistungsdaten als Funktion der Zeit für Reaktionen zweiter Ordnung [Jacobsen]. Bei anderen Methoden wird entweder der thermische Umsatz oder das reine Meßsignal, die Reaktionsleistung, ausgewertet (vergleiche Kapitel 3.4). Pinto Machado e Silva et al. werteten bei der von ihnen angewandten Methode den Umsatz einer im Semibatch-Reaktor geführten Reaktion aus. Dieses Verfahren beruht ebenfalls auf der isothermen Stoffbilanz und wird im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht [Pinto].

Benin et al. und später Anderson et al. entwickelten jeweils Methoden zur computer-gestützten Auswertung von kalorimetrischen Daten. Die eigentliche Bestimmung der thermokinetischen Parameter erfolgt nach einer Parameterschätzung mittels Methoden nicht-linearer Optimierung. [Benin 1a], [Benin 1b], [Anderson], [Heldt b].

Diese Methoden können zu denjenigen Anpaß-Methoden gezählt werden, bei denen die (formal-)kinetischen Parameter so lange variiert werden, bis sie die Meßdaten genügend genau darstellen können. Dazu gehören auch die NPK-Methode und die CISP-Software. Die NPK-Methode (Non-Parametric Kinetics) stellt eine rein mathematische Auswertung thermischer Umsatzdaten dar. Sie wurde von der Universität Barcelona im Arbeitskreis Nomen/Sempere entwickelt und angewandt [Serra 1], [Serra 2], [Calvo]. In St. Petersburg wurde im Jahr 2000 die sog. CISP-Software (ChemInform St. Petersburg) entwickelt. Sie beinhaltet verschiedene Methoden zur Datenauswertung und Reaktormodellierung. Die Ermittlung (formal-)kinetischer Daten erfolgt auch hier mit Hilfe von mathematischen Routinen, die die Meßwerte auswerten und die Parameter anpassen [CISP].

Einen völlig anderen Ansatz zur formalkinetischen Auswertung leiteten Wagner, Leonhardt und Hugo ab. Sie entwickelten an der TU Berlin die im Rahmen dieser Arbeit angewandte *äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode*, die die simultane Auswertung von Batchgeführten Messungen mit unterschiedlichen Temperaturführungen ermöglicht. Dabei werden alle auszuwertenden Meßreihen auf äquivalente isotherme Batchversuche umgerechnet. Wichtigstes Merkmal dieser Methode ist, daß die Ermittlung von Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor vor und damit unabhängig von der Bestimmung der eigentlichen Formalkinetik erfolgt [Wagner 2], [Hugo 3]. Leonhardt stellte weiterhin eine Methode vor, mit deren Hilfe die Formalkinetik für einfache Reaktionen aus adiabatischen Semibatch-Messungen bestimmt werden kann [Leonhardt]. Diese Methode soll im Rahmen dieser Arbeit auf isotherme Messungen übertragen und angewendet werden.

Für die Auswertung von nicht-isothermen Messungen sei an dieser Stelle noch die Auswertesoftware der Firma *AKTS* aus der Schweiz genannt. Diese ist für Reaktionen in der festen Phase entwickelt worden und bietet mehrere Module an, die speziell für die Anwendung in der Sicherheitstechnik eingesetzt werden kann [AKTS].

2.2 Die Reaktionskalorimetrie in Kombination mit der FTIR-Sensorik

Die Anwendung der Reaktionskalorimetrie zur Bestimmung (formal-)kinetischer Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit ist -wie bereits angemerkt- nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Mit Hilfe der FTIR-Sensorik kann ein analytischer Reaktionsfortschritt gemessen und Zwischenprodukte können identifiziert werden. Gerade in Kombination mit der Reaktionskalorimetrie können so online Reaktionsverläufe sowohl thermisch als auch analytisch verfolgt werden. Auch im Bereich der organischen Chemie wird die FTIR-Sensorik als in-situ Meßgerät verwendet. Dabei ist das Ziel eine Verfahrensoptimierung, um Nebenreaktionen zu vermeiden und die Ausbeute eines Produktes zu erhöhen. Grabarnick et al. bei-

spielsweise untersuchten die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften einer Wittig-Horner Reaktion im Reaktionskalorimeter RC1 und unter Anwendung der FTIR-Sensorik [Grabarnick]. Crevatin et al. wandten diese Untersuchungsmethodik für eine Ketonisierung an [Crevatin].

Auch im Bereich der sicherheitstechnischen Beurteilung von Reaktionen findet die FTIR-Sensorik in Kombination mit der Reaktionskalorimetrie Anwendung. Hessel et al. verwendeten beispielsweise diese Meßmethodik zur Bewertung des Gefahrenpotentials und der sicheren Auslegung einer Grignard-Reaktion [Hessel].

Im Bereich der quantitativen Analyse kann die FTIR-Sensorik ebenfalls eingesetzt werden, dabei ist jedoch bisher im Vorfeld eine Kalibrierung durchgeführt worden. Im Arbeitskreis von Prof. Dr. Moritz an der TU Hamburg wurde mit Hilfe der FTIR-Sonde während einer Copolomerisation online die Konzentration zweier Comonomere gemessen und berechnet [Baranek].

Ubrich et al. untersuchten die Optimierung der Dosierrate einer im Semibatch geführten Veresterungsreaktion im Reaktionskalorimeter. Die kinetische Untersuchung dieser Reaktion wurde auf Basis von Konzentrations- und thermischen Umsatzdaten bestimmt, die mit Hilfe der FTIR-Sonde berechnet wurden. Auch in dieser Arbeit wurde vor den Messungen eine Kalibrierung der IR-Sonde vorgenommen [Ubrich]

Weitere Anwendungsbeispiele der Meßmethodik insbesondere auf die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme befinden sich in den jeweiligen Abschnitten zu den Reaktionen und sollen hier nicht wiederholt werden.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

3.1 Der thermische Umsatz

Die Bestimmung der Formalkinetik einer Reaktion beinhaltet neben der Formulierung eines passenden Modells zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit mindestens auch die Ermittlung der kinetischen Parameter Aktivierungsenergie, Häufigkeitsfaktor und Reaktionsordnung. Mit Hilfe dieser Größen können Reaktionsverläufe bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen berechnet werden. Für die sicherheitstechnische Beurteilung von Verfahren ist die Kenntnis der ablaufenden Prozesse und deren Abhängigkeiten von verschiedenen Einflußgrößen, wie z.B. der Temperatur, eine Grundvoraussetzung. Mit Hilfe der Formalkinetik des untersuchten Prozesses können somit Pannenfälle wie der Ausfall der Kühlung und deren Auswirkungen simuliert, sowie entsprechende Maßnahmen abgeleitet werden.

Bei der experimentellen Ermittlung der Formalkinetik einer Reaktion sind unterschiedliche Verfahren möglich. Dabei wird unterschieden, welche Größen während eines Experimentes zur Reaktionsverfolgung gemessen werden und als Grundlage für die Bestimmung von kinetischen Parametern dienen. Allgemein wird in Konzentrationsmeßverfahren und thermokinetische Verfahren unterschieden. Bei den nun folgenden Definitionen für den Umsatz handelt es sich um Größen, wie sie nur für Umsetzungen in dis- bzw. halbkontinuierlicher Fahrweise gültig sind. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Batch- und Semibatchumsetzungen betrachtet werden, wird auf die entsprechenden Definitionen für kontinuierliche Umsetzungen nicht eingegangen.

Bei den Konzentrationsmeßverfahren werden während einer Reaktion Konzentrationen von mindestens einer Komponente gemessen. Dabei werden analytische Methoden verwendet, die auf chemischen oder physikalischen Eigenschaften beruhen. Mit Hilfe der so erhaltenen Konzentrationsverläufe der Komponenten können dann analytische Umsatzverläufe berechnet werden:

$$X_i(t) = 1 - \frac{n_i(t)}{n_{i0}} \quad (3.1)$$

Bezieht man den derart berechneten Umsatz auf den unter den jeweiligen Bedingungen maximal möglichen Umsatzwert, so erhält man den relativen Umsatz. Bei einfachen und eindeutigen Reaktionen wird zweckmäßigerweise der Umsatz der Unterschußkomponente A betrachtet. Für die Unterschußkomponente beträgt der maximale Umsatz Eins, und somit entspricht der aus den Stoffmengen berechnete Umsatz gemäß Gleichung (3.1) dem relativen Umsatz. Alle weiteren Umsatzwerte für andere Komponenten können dann mit Hilfe der Stöchiometrie berechnet werden.

Thermokinetische Verfahren bestimmen den zeitlichen Verlauf der frei gewordenen Reaktionsleistung $\dot{Q}_R$ während eines Experimentes und beziehen sie auf die gesamte Reaktionswärme. Durchgeführt werden solche Messungen in Kalorimetern unterschiedlichster Ausführung und Bauart, wobei verschiedene Arten der Temperaturführung möglich sind. Grundlage für die Auswertung solcher Messungen ist die Bestimmung des thermischen Umsatzes als die Meßgröße, die den relativen Reaktionsfortschritt beschreibt. In diesem Falle gibt der relative Umsatz nicht den Verbrauch einer Komponente an, sondern den Teil der frei gewordenen Reaktionswärme bezogen auf die Gesamtwärme. Es resultiert die gemäß Gleichung (3.2) definierte Größe des *thermischen Umsatzes*:

$$X_{therm} = \frac{\int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt}{\int_0^\infty \dot{Q}_R \cdot dt} = \frac{1}{Q_{ges}} \cdot \int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt \quad (3.2)$$

Bei eindeutigen Reaktionen, bei denen keine zusätzliche Wärmequelle außer der Reaktion vorliegt, entspricht der thermische Umsatz dem relativen, analytischen Umsatz der Unterschußkomponente. Bereits an dieser Stelle wird dabei die Notwendigkeit der genauen Bestimmung des Endumsatzes bzw. der Gesamtwärme deutlich. In Gleichung (3.2) steht im Nenner die insgesamt frei gewordene Wärme Q_{ges} . Diese wird durch Integration der Reaktionsleistung über den gesamten Reaktionszeitraum bestimmt und stellt die Bezugsgröße dar, die es sorgfältig zu bestimmen gilt. Falsch gewählte Integrationsgrenzen führen zu fehlerhaften Umsatzverläufen und somit zu fehlerhaften formalkinetischen Parametern. Aus diesen Gründen sollte der Umsatz am Ende der Reaktion ausreichend genau und ggf. mit analytischen Methoden bestimmt werden, damit bei nicht vollständiger Umsetzung der thermische Umsatz nachträglich umgerechnet werden kann (Vergleiche auch Kapitel 3.4.1).

3.2 Formalkinetische Ansätze

Die Formalkinetik einer Reaktion beschreibt die Geschwindigkeit einer Reaktion und deren Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Konzentration, Druck etc. Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit ist die auf das Volumen und die Stöchiometrie bezogene Molzahländerung einer Komponente i pro Zeiteinheit. Sie entspricht sowohl der Verbrauchsgeschwindigkeit der Edukte als auch der Bildungsgeschwindigkeit der Produkte.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V_R} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad (3.3)$$

Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt mit Hilfe von Modellansätzen, die eine formale Beschreibung der Reaktion erlauben. Eine mechanistische oder chemische Deutung des Ansatzes ist jedoch nur bedingt zulässig. Liegt ein Reaktionssystem vor, bei dem Folge- oder Parallelreaktionen ablaufen, so müssen mehrere Gleichungen für den Geschwindigkeitsansatz verwendet werden.

Für die meisten einphasigen, unkatalysierten Reaktionen kann ein einfacher Potenzansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden:

$$r = k(T) \cdot \prod_i c_i^{m_i} \quad (3.4)$$

Die Teilordnung m_i für die einzelnen Komponenten kann dabei ganzzahlig oder gebrochen rational, positiv oder negativ sein. Die Summe der Teilordnungen $n = \sum_i m_i$ entspricht der

effektiven Gesamtreaktionsordnung. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ in Gleichung (3.4) beinhaltet die Temperaturabhängigkeit der Reaktion. Für die meisten Reaktionen gilt eine einfache exponentielle Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius gemäß Gleichung (3.5):

$$k(T) = k_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (3.5)$$

mit

E = Aktivierungsenergie in (kJ/mol)

k_{∞} = Häufigkeitsfaktor in ($l^{n-1}/(mol^{n-1}s)$)

Die Mehrzahl der chemischen Reaktionen lassen sich mit Hilfe eines Potenzansatzes erster oder zweiter Ordnung beschreiben. Für die Reaktionsgeschwindigkeiten gelten dabei die Ansätze gemäß der Gleichungen (3.6), (3.7) und (3.8):

erster Ordnung:

$$\begin{aligned} r_1 &= k(T) \cdot c_A \\ &= k(T) \cdot c_{A0} \cdot (1 - X) \end{aligned} \quad (3.6)$$

n-ter Ordnung:

$$\begin{aligned} r_n &= k(T) \cdot c_A^n \\ &= k(T) \cdot c_{A0}^n \cdot (1 - X)^n \end{aligned} \quad (3.7)$$

Bimolekular:

$$\begin{aligned} r_2 &= k(T) \cdot c_A \cdot c_B \\ &= k(T) \cdot c_{A0} \cdot c_{B0} \cdot (1 - X) \cdot (1 - \lambda X) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Der gemäß Gleichung (3.7) beschriebene Ansatz n-ter Ordnung läßt dabei auch Reaktionsordnungen zu, die nicht ganzzahlig sind. Die in Gleichung (3.8) verwendete Größe λ stellt das stöchiometrische Einsatzverhältnis dar und beschreibt, in welchem Verhältnis die beiden Komponenten - bezogen auf ihre Stöchiometrie - miteinander umgesetzt werden:

$$\lambda = \frac{(-\nu_B)}{(-\nu_A)} \cdot \frac{n_{A,0}}{n_{B,0}} \quad (3.9)$$

Für bimolekulare Reaktionen, die im stöchiometrischen Einsatzverhältnis durchgeführt werden, reduziert sich der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen einfachen Ansatz 2. Ordnung.

Für diese Arbeit weiterhin noch relevant ist die Beschreibung von selbstbeschleunigenden Reaktionen mit Hilfe des autokatalytischen Ansatzes:

$$r = (k_0 + k_1 \cdot c_c) \cdot c_A \cdot c_B \quad (3.10)$$

Die Besonderheit solcher Reaktionen liegt in der Tatsache, daß das während der Reaktion von A mit B gebildete Produkt C die Reaktion beschleunigt und somit als Katalysator wirkt. Neben den hier dargestellten Ansätzen existieren noch eine Vielzahl von weiteren Modellen, wie z.B. der rational gebrochene Ansatz und der sogenannte Michaelis-Menten-Ansatz, die jedoch für diese Arbeit nicht von Bedeutung sind und deshalb nicht weiter betrachtet werden.

Bei der Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe der hier beschriebenen Ansätze kann der relative Umsatz als dimensionslose Größe in die allgemeine Definition der Reaktionsgeschwindigkeit in Gleichung (3.3) eingesetzt werden. Die Konzentration der einzelnen

Komponenten kann bei volumenkonstanten Reaktionen über den relativen Umsatz in folgender Form ausgedrückt werden:

$$c_i(t) = c_{i,0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot c_{A,0} \cdot X \quad (3.11)$$

Somit läßt sich ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit als Produkt aus einem umsatzabhängigen Faktor -der *dimensionslosen Formalkinetik* $\Phi(X)$ - und einem temperaturabhängigen Faktor -der *Anfangsreaktionsgeschwindigkeit* $r_0(T)$ - darstellen.

$$r = r_0(T) \cdot \Phi(X) \quad (3.12)$$

Bezieht man wiederum die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf den Häufigkeitsfaktor, erhält man den folgenden allgemeinen Zusammenhang:

$$r = r_{0,\infty} \cdot \Phi(X) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) = r(X; T) \quad (3.13)$$

3.3 Stoff- und thermische Energiebilanzen

Grundlage der hier verwendeten Auswertemethoden bilden die Stoff- und thermische Energiebilanz der untersuchten Systeme. Die Stoffbilanz beschreibt dabei die Stoffwandlungsvorgänge und die thermische Energiebilanz die Energiewandlungsvorgänge. Bei der thermischen Auslegung eines chemischen Reaktors müssen die Stoff- und thermische Energiebilanz simultan gelöst werden.

Bei der Betrachtung und Bilanzierung der Vorgänge in den einzelnen Reaktoren wird neben der dimensionsbehafteten Bilanz auch eine dimensionslose Beschreibung der Vorgänge angestrebt, um die Vergleichbarkeit einzelner Größen zu erleichtern. Analog zur Einführung des Umsatzes als eine dimensionslose Größe zur Beschreibung des Reaktionsfortschrittes werden in diesem Kapitel einige Kenngrößen eingeführt, die eine dimensionslose Formulierung der Bilanzen ermöglichen.

3.3.1 Stoff- und thermische Energiebilanz des Batchreaktors

Die Stoffbilanz

Der diskontinuierliche Batch- oder auch Satzbetrieb zeichnet sich durch seine ideale Durchmischung im Reaktor aus, so daß es keine örtlichen Konzentrations- oder Temperaturunterschiede gibt. Wird ein Prozeß im Batchreaktor gefahren, so wird die Reaktion durch die schlagartige Vermischung der Reaktionspartner oder Zugabe des Katalysators bei der Prozeßtemperatur gestartet oder die Edukte werden bei Raumtemperatur vorgelegt und auf die entsprechende Prozeßtemperatur hochgeheizt. Da während der Reaktion kein Stoff zu- oder abgeführt wird, beinhaltet die Stoffbilanz des Batchreaktors in allgemeiner Form nur die Terme der Akkumulation und der Wandlung. Die Stoffbilanz des Batchreaktors in allgemeiner Form lautet:

$$\frac{1}{(\nu_A)} \cdot \frac{dn_A}{dt} = V_R \cdot r(X, T) \quad (3.14)$$

Um eine dimensionslose Beschreibung der Stoffbilanz zu ermöglichen, wird als Maß für die Geschwindigkeit einer Reaktion die *Damköhler-Zahl* gemäß Gleichung (3.15) eingeführt:

$$Da(T) = \frac{(-\nu_A) \cdot r_0(T) \cdot t_R}{c_{A,0}} \quad (3.15)$$

Die Zeit t_R stellt dabei die charakteristische Zeit dar, welche für den Batchreaktor der Reaktionszeit bis zum Erreichen eines bestimmten relativen Umsatzes entspricht. Somit läßt sich die Damköhler-Zahl ebenso als das Verhältnis der Reaktionszeit zu der sogenannten Zeitkonstanten der Reaktion betrachten:

$$Da = \frac{t_R}{\tau_R} \quad \text{mit} \quad \tau_R = \frac{c_{A,0}}{(-\nu_A) \cdot r_0(T)} \quad (3.16)$$

Je größer die Zeitkonstante der Reaktion, d.h. je kleiner die Damköhler-Zahl ist, desto langsamer verläuft die Reaktion. Bei mäßig langsamen Reaktionen, wie sie im Batchreaktor durchgeführt werden, liegt der Wert für die Damköhler-Zahl bei 0.1 bis 0.01.

Bei einfachen Reaktionen, deren Reaktionsgeschwindigkeiten sich in einen umsatz- und temperaturabhängigen Faktor gemäß Gleichung (3.13) zerlegen lassen, ergibt sich somit für die

dimensionslose Stoffbilanz des Batchreaktors:

$$t_R \frac{dX}{dt} = Da \cdot \Phi(X) \quad (3.17)$$

Die thermische Energiebilanz

Die thermische Energiebilanz des gekühlten Batchreaktors beinhaltet neben den Termen der Akkumulation und Wandlung (chemische und physikalische Übergänge) zusätzlich noch den Transport durch die Wand:

$$\dot{Q}_{Akku} = \dot{Q}_W + \dot{Q}_{chem} \quad (3.18)$$

$$\text{mit: } \dot{Q}_{Akku} = (m \cdot c_P)_{ges} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.19)$$

$$\dot{Q}_W = k_W \cdot A \cdot (T_W - T) \quad (3.20)$$

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot r \quad (3.21)$$

Gleichung (3.21) beinhaltet streng genommen die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit. Laufen während der chemischen Umsetzung mehrere Reaktionen ab, so muß dies in Gleichung (3.21) in der Art berücksichtigt werden, daß die Summe der Einzelreaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsenthalpien $\sum_i [(-\Delta_R H)_i \cdot r_i]$ eingesetzt wird.

Der Term der Akkumulation beinhaltet die Wärmekapazität des gesamten Systems $(m \cdot c_P)_{ges}$. Dieses beinhaltet, daß die durch Wandlung frei werdende (oder verbrauchte Wärme) nicht nur das Reaktionsgemisch aufheizt (abkühlt), sondern auch den Reaktor und dessen Einbauten. Mit Hilfe des *thermischen Inertheitsgrades* ϕ wird dieser Effekt in dimensionsloser Form erfaßt, indem er das Verhältnis der Wärmekapazität des Reaktors und der Einbauten zu der des Reaktionsgemisches beschreibt:

$$\phi = 1 + \frac{(m \cdot c_P)_{Apparateteile}}{(m \cdot c_P)_{Reaktionsmischung}} \quad (3.22)$$

Dieser Faktor beschreibt die Wärmespeicherung des gesamten Systems und ist vor allem bei kleinen Laborreaktoren von besonderer Bedeutung.

Mit der Definition der *adiabatischen Temperaturerhöhung* ΔT_{ad} und der *Stanton-Zahl* St :

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta_R H) \cdot c_{A,0}}{(-\nu_A) \cdot \rho \cdot c_P} \quad (3.23)$$

$$St = \frac{k_W \cdot A \cdot t_R}{V_R \cdot \rho \cdot c_P} \quad (3.24)$$

werden zwei weitere wichtige Kenngrößen definiert. Die adiabatische Temperaturerhöhung stellt ein Maß für die mit der Reaktion verbundenen Exothermie dar und gibt den Wert an, um den sich die Temperatur im Reaktor unter adiabaten Bedingungen erhöhen würde. Sie liegt im Bereich von 10K für schwach exotherme oder stark verdünnte Reaktionen und bis zu 400K für konzentrierte, stark exotherme Synthesen.

Die Stanton-Zahl beschreibt die Kühlleistung des Reaktors. Analog zur Damköhler-Zahl kann auch die Stanton-Zahl als das Verhältnis von charakteristischer Zeit zu einer Zeitkonstanten, nämlich der Zeitkonstanten der Kühlung, angesehen werden:

$$\tau_k = \frac{V_R \cdot \rho \cdot c_P}{k_W \cdot A} \quad (3.25)$$

Eine kleine Zeitkonstante der Kühlung bzw. ein großer Wert für die Stanton-Zahl bedeuten eine schnelle Kühlung des Reaktors. Der Wertebereich für die Stanton-Zahl liegt zwischen 3 für Betriebsreaktoren und 20 für Laborreaktoren.

Unter Verwendung der Größen ergibt sich somit für die thermische Energiebilanz des gekühlten Batchreaktors:

$$t_R \cdot phi \cdot \frac{dT}{dt} = \Delta T_{ad} \cdot Da \cdot \Phi(X) - St \cdot (T - T_W) \quad (3.26)$$

3.3.2 Stoff- und thermische Energiebilanz des Semibatchreaktors

Die Stoffbilanz

Der Semibatchreaktor stellt ein halbkontinuierliches Verfahren dar, bei dem eine Komponente selektiv in den Reaktor zudosiert (oder auch abgezogen) wird. Es werden vorzugsweise schnelle, stark exotherme Reaktionen im Semibatchverfahren durchgeführt, da mit Hilfe der Dosierung die Reaktionsgeschwindigkeit gesteuert werden kann. Somit kann auch die frei werdende Reaktionsleistung über die Dosierung gesteuert werden, welches sicherheitstechnisch relevant ist.

Bei der Bilanzierung des Semibatchreaktors müssen im Vergleich zum Batchreaktor einige Besonderheiten beachtet werden. Die für den Semibatchreaktor charakteristische Zeit stellt die Dosierzeit τ_{Dos} dar. Bezieht man die Reaktionszeit t auf die Dosierzeit, so wird die dimensionslose Zeit $\Theta = t/\tau_{Dos}$ erhalten.

Da es beim Semibatchbetrieb im eigentlichen Sinne keine Unterschußkomponente gibt, wird als Index A die zudosierte Komponente bezeichnet. Bezugsgröße für den Umsatz stellt hier jedoch - auch aus ganz praktischen Gründen - die vorgelegte Komponente B dar, da mit klassischen Konzentrationsmeßverfahren der Umsatz der vorgelegten Komponente leichter zu verfolgen ist. Ausgehend von der allgemeinen Stoffbilanz für alle vorgelegten oder entstehenden Komponenten i und für die dosierte Komponente A:

$$V_R \cdot r = \frac{1}{(\nu_i)} \cdot \frac{dn_i}{dt}, \quad i \neq A \quad (3.27)$$

$$V_R \cdot r = \frac{1}{(\nu_A)} \cdot \left[\frac{dn_A}{dt} - \dot{n}_A \right] \quad (3.28)$$

lassen sich die Stoffmengen der Edukte durch Integration berechnen zu:

$$n_A = \left(\frac{\nu_A}{\nu_B} \right) \cdot n_{B,0} \cdot (\lambda \Theta - X_B) \quad (3.29)$$

$$n_B = n_{B,0} \cdot (1 - X_B) \quad (3.30)$$

$$\text{mit } \lambda = \frac{\nu_B \cdot n_{A,Dos}}{\nu_A \cdot n_{B,0}} \quad (3.31)$$

Weiterhin muß bei der Bilanzierung die Volumenzunahme durch die Dosierung berücksichtigt werden. Mit Hilfe des relativen Volumenvermehrungsfaktors

$$\epsilon = \frac{V_{Dos}}{V_0} \quad (3.32)$$

kann das Volumen zum Zeitpunkt t berechnet werden:

$$V(t) = V_0 \cdot (1 + \epsilon \cdot \Theta) \quad (3.33)$$

Unter Berücksichtigung der oben stehenden Gleichungen und Definitionen in der allgemeinen Stoffbilanz der vorgelegten Komponente erhält man die allgemeine dimensionslose Stoffbilanz für den Semibatchreaktor:

$$\frac{dX}{d\Theta} = Da \cdot \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \Phi(X, \Theta) \quad (3.34)$$

Bei der Damköhler-Zahl wird dabei die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf einen äquivalenten Batchprozeß bezogen und auf das Gesamtvolumen V_{BR} . Bei der Durchführung einer Reaktion im Semibatch-Betrieb schließt sich an die Dosierphase eine Nachreaktion im Batchmodus an. Um beide Reaktionsphase einheitlich berechnen zu können, wird bei der Damköhler-Zahl der äquivalente Batchprozeß als Bezugsgröße gewählt. Weiterhin ermöglicht dies einen Vergleich der beiden Betriebsweisen.

$$Da = \frac{(-\nu_A) \cdot r_{BR} \cdot V_{BR} \cdot \tau_{Dos}}{n_{A,Dos}} \quad (3.35)$$

Die thermische Energiebilanz

Bei der thermischen Energiebilanz des gekühlten Semibatchreaktors wird zusätzlich zu den Termen der Akkumulation, der Wandlung und dem Transport durch die Wand noch der konvektive Wärmestrom durch die Dosierung berücksichtigt.

$$\dot{Q}_{akku} = \dot{Q}_W + \dot{Q}_{chem} + \dot{Q}_{konv} \quad (3.36)$$

$$\text{mit: } \dot{Q}_{konv} = \dot{V}_{Dos} \cdot \rho \cdot c_P \cdot (T_{Dos} - T) \quad (3.37)$$

Korrekterweise ist auch die Wärmeaustauschfläche eine zeitlich veränderliche Größe, die sich mit der Dosierung ändert. In der Sicherheitstechnik wird jedoch von einem zeitlich konstanten Wert ausgegangen, da meist nur eine geringe Volumenzunahme vorliegt, die diese Änderung vernachlässigbar klein werden läßt. Ein anderer Ansatz ist die Bildung eines Mittelwertes oder es wird ein eher zu kleiner Wert gewählt, so daß man bei der Dimensionierung auf der sicheren Seite liegt.

Bei der *Stanton-Zahl* St (vergleiche auch Gleichung 3.24 auf Seite 24) wird analog zur Behandlung der Damköhler-Zahl das Gesamtvolumen als Bezugsgröße verwendet:

$$St = \frac{k_W \cdot A \cdot \tau_{Dos}}{V_{BR} \cdot \rho \cdot c_P} \quad (3.38)$$

Unter Verwendung der Bezugstemperatur T_0 und des thermischen Inertheitsgrades (Gleichung (3.22)) erhält man die allgemeine thermische Energiebilanz des Semibatchreaktors:

$$\phi \cdot \frac{dT}{d\Theta} = \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \left[\Delta T_{ad} \cdot Da \cdot \Phi(X, \Theta) - \left(St + \frac{\epsilon}{1 + \epsilon} \right) \cdot (T - T_0) \right] \quad (3.39)$$

Die hier verwendete Bezugstemperatur T_0 stellt dabei diejenige Mischtemperatur dar, die sich im Reaktionsgemisch im stationären Zustand einstellen würde, wenn man von zwei nicht miteinander reagierenden Stoffen ausgeht. Dabei wird sowohl die Kühltemperatur als auch die Temperatur der dosierten Komponenten berücksichtigt:

$$T_0 = \frac{T_{Dos} + \frac{(1+\epsilon)}{\epsilon} \cdot St \cdot T_W}{1 + \frac{(1+\epsilon)}{\epsilon} \cdot St} \quad (3.40)$$

3.4 Die Auswertung von thermokinetischen Messungen

In diesem Kapitel sollen die unterschiedlichen, während dieser Arbeit verwendeten Methoden zur kinetischen Auswertung erläutert und die Voraussetzungen für eine kinetische Auswertung thermokinetischer Messungen genannt werden.

Ziel der Auswertung ist neben der Bestimmung der Reaktionsenthalpie die Bestimmung der Formalkinetik der Reaktion, d. h. die Bestimmung der Parameter Aktivierungsenergie E , Häufigkeitsfaktor k_∞ und der effektiven Reaktionsordnung n_{eff} . Mit Hilfe der Formalkinetik kann dann eine sichere thermische Auslegung der Betriebsweise durchgeführt werden. Dabei kann zum einen die Auslegung der nötigen Kühlleistung für den Prozeß im Normalbetrieb bestimmt werden. Weiterhin kann das Verhalten im Pannenfall, also beim Verlassen des bestimmungsgemäßen Betriebes untersucht und simuliert werden.

Bei den hier verwendeten Auswerteverfahren zur Bestimmung der Thermokinetik wird dabei in Verfahren zur Auswertung von Batch- und Semibatchmessungen unterschieden. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Verfahren, deren Anwendungsbereich und ausgewertete Meßgröße.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Auswertemethoden

Methode	Temperaturführung	ausgewertete Größe	Formalkinetik
Batchmessungen			
Grafisches Verfahren I	isotherm	Umsatz	n-ter Ordnung (bimolekular)
Grafisches Verfahren II	isotherm	Reaktionsleistung	n-ter Ordnung
Grafisches Verfahren III	isotherm	Integrierte Reaktionsleistung	2-ter Ordnung, bimolekular
Äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode	alle	Umsatz	n-ter Ordnung, bimolekular, autokatalytisch, gebr. rational
Semibatchmessungen			
Transformation der Zeitachse	alle	Umsatz	2-ter Ordnung (bimolekular)
Rechnerisches Verfahren	isotherm	Umsatz	2-ter Ordnung (bimolekular)

Die in der Tabelle 3.1 aufgelisteten Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit auf die verschiedenen Reaktionssysteme angewendet. Dabei handelt es sich z.T. um bestehende Methoden wie z.B. die *äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode* oder um Eigenentwicklungen im Rahmen dieser Arbeit wie z.B. das *Grafische Verfahren II*. Das Ziel war dabei, möglichst unterschiedliche Verfahren zur Anwendung zu bringen. Die grafischen Verfahren beispielsweise unterscheiden sich insbesondere durch die ausgewertete Meßgröße. Dabei wird

ausgehend vom Meßsignal - der Reaktionsleistung - diese Größe immer weiter mathematisch behandelt und verändert, indem zunächst das Integral ausgewertet (Grafisches Verfahren III) und zusätzlich der thermische Umsatz (Grafisches Verfahren I) berechnet und ausgewertet wird. Das Verfahren zur Auswertung der Reaktionsleistung wurde entwickelt, um das reine Meßsignal bei der Auswertung zu verwerten und so mögliche Fehler bei der mathematischen Behandlung durch eine eventuell fehlerhafte Festlegung von Integrationsgrenzen etc. zu vermeiden. Die Auswertung auf Basis der integrierten Leistungsdaten und des thermischen Umsatzes dagegen sollte zeigen, inwieweit diese Größe mögliche Meßschwankungen bei der Auswertung herausfiltert.

Das Verfahren der *Transformation der Zeitachse* zur Bestimmung der Formalkinetik aus Semibatch-Messungen soll im Rahmen dieser Arbeit auf isotherme Messungen mit verschiedenen Einsatzverhältnissen übertragen werden. Die einzelnen Methoden sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

Die *Grafischen Verfahren I, II und III* wurden im Rahmen dieser Arbeit am Institut in eine PC-Version auf Basis von Visual Basic programmiert [Düring/Bundschuh]. Die hier vorgestellten Programme wurden so programmiert, daß eine einheitliche und reproduzierbare Anwendung der Methoden gewährleistet ist. Weiterhin wird dem Nutzer der grafischen Verfahren so eine einfache und schnelle Anwendung ermöglicht. Es handelt es sich dabei um das Auswerteprogramm *Grafische Auswerteverfahren für isotherme RC1-Versuche*, welches isotherme Meßdateien einliest und grafisch darstellt. Die Auswertung der Meßdaten erfolgt auf Basis der hier beschriebenen grafischen Methoden, indem der Benutzer das entsprechende Auswerteverfahren auswählt. Weiterhin kann der Benutzer den auszuwertenden Datenbereich selber festlegen, um eventuelle Streuungen bei kleinen Umsatzwerten auszugrenzen. Das Programm führt dann- entsprechend dem Auswerteverfahren - eine lineare Regression durch und berechnet die thermokinetischen Parameter der ausgewerteten Einzelmessungen aus den Regressionswerten. Eine weitere Kurzbeschreibung des Auswerteprogramms befindet sich im Anhang B.

3.4.1 Grundsätzliches bei thermokinetischen Messungen

Die kinetische Auswertung einer Reaktion auf Basis von thermokinetischen Messungen läßt sich nur unter bestimmten Bedingungen verlässlich vornehmen [Hugo 1].

Streng genommen darf bei thermokinetischen Messungen eines Reaktionssystems nur eine Reaktion ablaufen. Da in der Praxis Nebenreaktionen fast nie auszuschließen sind, lautet die Forderung, daß Nebenreaktionen nur zu einem vernachlässigbar kleinen Anteil stattfinden dürfen. Der Grund für diese Voraussetzung liegt in der Tatsache, daß es sich bei dem gemessenen Leistungssignal um eine Bruttogröße handelt. Aufgrund der alleinigen Messung der Reaktionsleistung ist es nicht möglich eine Zerlegung und Zuordnung des gesamten Signals zu einzelnen, parallel ablaufenden Reaktionen oder Phasenwandlungen vorzunehmen. Als eine zusätzliche Meßmethode, die bei mehreren Reaktionen eine Zuordnung und Zerlegung in Einzelsignale ermöglichen könnte, soll in dieser Arbeit die FTIR-Sensorik getestet und angewendet werden.

Eine weitere Bedingung für die thermokinetische Auswertung stellt die Forderung dar, daß die frei werdende Wärme nicht von anderen physikalischen Effekten überlagert sein darf, wie z.B. Mischungswärmen oder Phasenänderungen. Diese sollten vernachlässigbar klein sein oder kompensiert werden, um die Gesamtgröße nicht zu beeinflussen.

Geeignet für thermokinetische Messungen sind homogene Flüssigphasenreaktionen. Für heterogene Messungen sind thermokinetische Messungen zwar geeignet, es wird aber die Me-

thodik der Makrokinetik eingesetzt, welche eine Berücksichtigung des Stofftransportes und der Phaseneigenschaften beinhaltet [Baerns], [Körner], [Woyzik].

Für eine verlässliche Bestimmung der Parameter wie der Aktivierungsenergie ist eine Auswertung mehrerer Messungen zu empfehlen, bei isothermen Messungen ist es zwingend erforderlich. Einzelmessungen allein erhöhen die Ungenauigkeit und verringern damit die Verlässlichkeit der bestimmten Werte.

Wichtig ist an dieser Stelle noch der Hinweis, daß es sich bei den ermittelten Geschwindigkeitsansätzen um Formalkinetiken handelt, die eine mathematische Beschreibung des untersuchten Systems erlauben, jedoch keine Aussage über den Mechanismus zulassen. Die Verwendung der FTIR-Sensorik dagegen erlaubt -zumindest in einem erweiterten Maße- durch ihre qualitative Untersuchung auch eine Identifizierung von Zwischen- oder Nebenprodukten, die während der Reaktion gebildet bzw. verbraucht werden.

3.4.2 Grafisches Verfahren I

Bei diesem grafischen Verfahren handelt es sich um die Auswertung von Umsatz-Zeit-Daten, die aus isothermen Batchversuchen bestimmt worden sind. Diese Methode ist gemeinsam mit den anderen beiden grafischen Verfahren in das Visual Basic-Programm *Grafische Auswertverfahren für isotherme RC1-Versuche* programmiert worden und wird für die Auswertung der Meßwerte in dieser Arbeit verwendet [Düring/Bundschuh]. Grundlage der Auswertung bildet dafür die isotherme Stoffbilanz des Batchreaktors gemäß Gleichung (3.14):

$$\frac{1}{(\nu_A)} \cdot \frac{dn_A}{dt} = V_R \cdot r(X, T) \quad (3.41)$$

Für einfache volumenkonstante Reaktionen n-ter Ordnung ergibt sich für die Stoffbilanz in der Umsatzschriftweise:

$$\frac{dX}{dt} = (-\nu_A) \cdot c_{A,0}^{n-1} \cdot k(T) \cdot (1 - X)^n \quad (3.42)$$

Der natürliche Logarithmus der Gleichung (3.42) läßt sich als eine einfache Geradengleichung interpretieren. Differenziert man die gemessenen Umsatz-Zeit-Daten und trägt den Term $\ln(dX/dt)$ als Funktion von $\ln(1 - X)$ auf, so sollte sich aus den Meßwerten eine Gerade ergeben.

Mit Hilfe einer linearen Regression läßt sich dann aus der Steigung der Geraden die Reaktionsordnung n und aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ berechnen. Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zeigt schematisch die Auftragung.

Für den Fall einer bimolekularen Reaktion erhält man unter Einbeziehen des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses λ für die Stoffbilanz eine vergleichbare Form:

$$\frac{dX}{dt} = (-\nu_A) \cdot c_{B0} \cdot k(T) \cdot (1 - X) \cdot (1 - \lambda X) \quad (3.43)$$

Mit Hilfe der logarithmierten Form der Gleichung (3.43) läßt sich auch damit eine Gerade abbilden, wobei in diesem Fall $\ln(dX/dt)$ als Funktion des Termes $\ln[(1 - X) \cdot (1 - \lambda X)]$ aufgetragen werden muß. Aus dem Achsenabschnitt läßt sich wiederum die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ bestimmen, die Steigung muß entsprechend der Gleichung (3.43) Eins betragen. Abbildung 3.1 auf der nächsten Seite zeigt die Auftragung schematisch.

Wertet man mehrere Versuche bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen aus, so kann mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung von $\ln(k(T))$ vs. $1/T$ die Aktivierungsenergie aus der

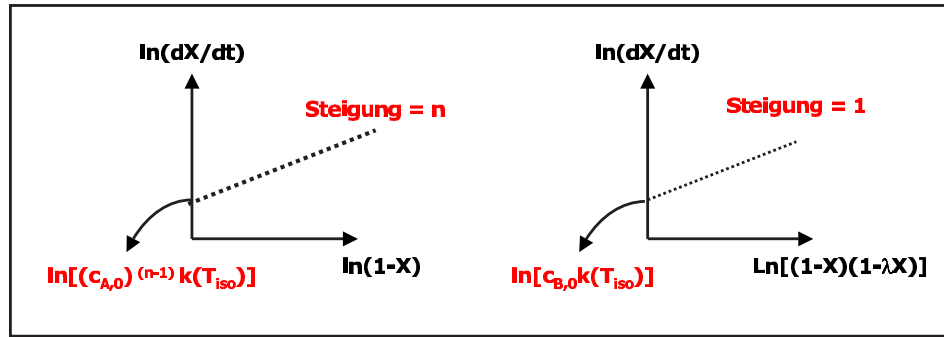


Abbildung 3.1: Auswertung des Umsatzes nach der *Grafischen Methode I* für Reaktionen n-ter Ordnung (links) und bimolekulare Reaktionen (rechts)

Steigung und der Häufigkeitsfaktor aus dem Achsenabschnitt bestimmt werden. Bei bimolekularen Reaktionen, bei denen die Teilreaktionsordnungen der Komponenten ungleich Eins sind ($m_A = m_B \neq 1$), läßt sich diese Methode ebenfalls anwenden. Aus der Steigung, die dann von Eins verschieden ist, kann direkt die Teilordnung $m_A = m_B$ abgelesen werden. Ein Vorteil dieser Methode ist die sehr einfache Umsetzung der Methode, die auch mit Hilfe von einfacher Tabellenkalkulationssoftware durchgeführt werden kann.

3.4.3 Grafisches Verfahren II

Bei dieser Methode handelt es sich um die Auswertung der chemischen Wärmeleistung während einer Reaktion, die aus kalorimetrischen isothermen Batchversuchen bestimmt worden ist. Ausgangspunkt für diese Methode ist direkt die Reaktionsleistung, die während einer kalorimetrischen Messung bestimmt wird. Dabei gilt für die Reaktionsleistung:

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot r \quad (3.44)$$

Als Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit wird zunächst ein Ansatz erster Ordnung gemäß Gleichung (3.6) eingesetzt. Eine Integration liefert das Zeitgesetz für eine Reaktion erster Ordnung:

$$c_A = c_{A,0} \cdot \exp(-k(T) \cdot t) \quad (3.45)$$

Wird dieses Zeitgesetz in Gleichung (3.44) eingesetzt und logarithmiert, so erhält man die folgende Gleichung:

$$\ln(\dot{Q}_{chem}) = \ln(V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot k(T) \cdot c_{A,0}) - k(T) \cdot t \quad (3.46)$$

Mit Hilfe der Auftragung von $\ln(\dot{Q}_{chem})$ als Funktion der Reaktionszeit lassen sich mit Hilfe einer linearen Regression aus der Steigung und dem Achsenabschnitt die Werte für die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ bestimmen.

Für Reaktionen n-ter Ordnung lautet der Term für die chemische Wärmeleistung:

$$\dot{Q}_{chem} = V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot k(T) \cdot c_{A,0}^n \cdot (1 - X)^n \quad (3.47)$$

Ausgehend von der dimensionslosen Stoffbilanz des isothermen Batchreaktors liefert die Integration der Stoffbilanz für eine Reaktion n-ter Ordnung ($n \neq 1$) den folgenden Zusammenhang zwischen Damköhler-Zahl und Umsatz:

$$Da = \frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(1-X)^{(n-1)}} - 1 \right] \quad (3.48)$$

Ersetzt man in Gleichung (3.47) den Term $(1-X)^n$ mit Hilfe von Gleichung (3.48), so ergibt sich unter Einführen des maximalen Wärmestromes $\dot{Q}_{max}$:

$$\dot{Q}_{max} = (-\Delta_R H) \cdot V_R \cdot r_0 \quad (3.49)$$

die folgende Gleichung für Reaktionen n-ter Ordnung:

$$\dot{Q}_{chem}^{(\frac{1-n}{n})} = \underbrace{\dot{Q}_{max}^{(\frac{1-n}{n})}}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{(n-1) \cdot \dot{Q}_{max}^{(\frac{1-n}{n})} \cdot (-\nu_A) \cdot c_{A,0}^{(n-1)} \cdot k(T) \cdot t}_{\text{Steigung}} \quad (3.50)$$

Bei Wahl der korrekten Reaktionsordnung ergibt also gemäß Gleichung (3.50) die Auftragung der Reaktionsleistung $\dot{Q}_{chem}^{(\frac{1-n}{n})}$ als Funktion der Reaktionszeit eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsenthalpie berechnet werden können. Bei falscher Wahl der Reaktionsordnung liefert die Auftragung keine Gerade, und es muß ein neuer Wert gewählt werden. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft diese Auftragung und Auswertung, wie sie in dem in dieser Arbeit entwickelten Programm vorgenommen wird.

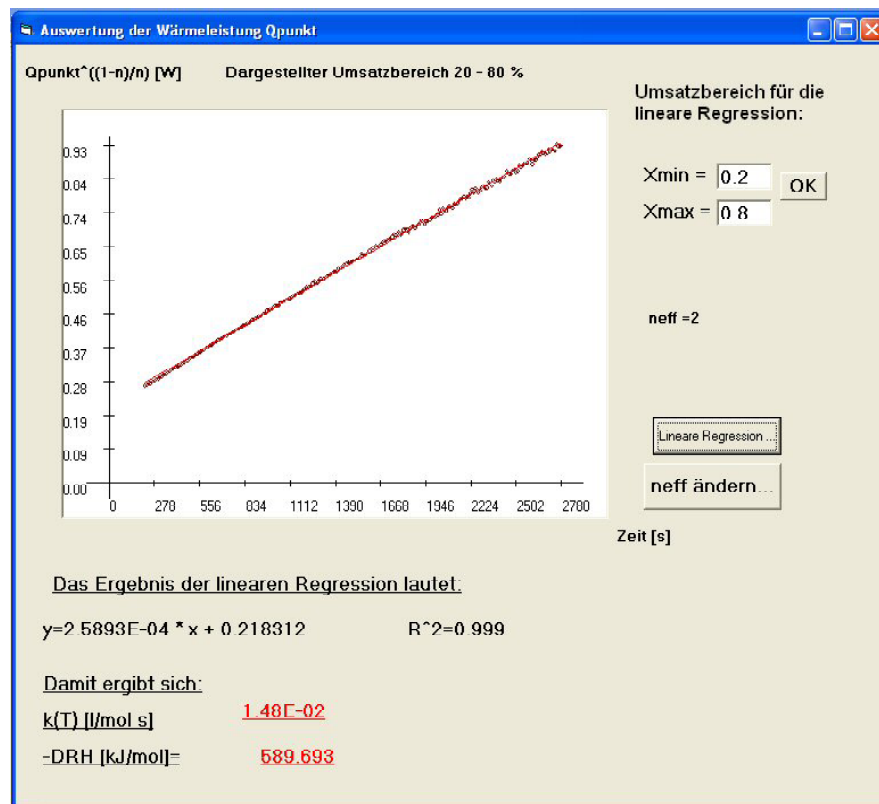


Abbildung 3.2: Auswertung der Reaktionsleistung nach der *Grafischen Methode II* für Reaktionen n-ter Ordnung [Düring/Bundschuh]

Bei bimolekularen Reaktionen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis kann diese Methode ebenfalls verwendet werden. In Gleichung (3.50) muß dann $c_{A,0}^{(n-1)}$ mit $c_{B,0}$ ersetzt werden. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors kann bei mehreren isothermen Messungen dann über eine Arrhenius-Auftragung bestimmt werden. Vorteil dieser Methode ist, daß aus den Regressionsparametern die Reaktionsenthalpie bestimmt werden kann, unabhängig von der Integration der Leistungskurve. Problematisch ist jedoch die Festlegung der Reaktionsordnung n , da sich gezeigt hat, daß es neben der subjektiven Festlegung der optimalen Ordnung meist einen Wertebereich für die Reaktionsordnung gibt, bei der eine lineare Auftragung gemäß Gleichung (3.50) möglich ist (vergleiche Kapitel 6 *Diskussion*).

3.4.4 Grafisches Verfahren III

Dieses von Jacobsen vorgestellte Verfahren wertet die während isothermer kalorimetrischer Experimente gemessene und integrierte Reaktionsleistung als Funktion der Zeit aus [Jacobsen]. Analog zu den anderen beiden grafischen Verfahren resultiert eine grafische Auftragung und Linearisierung der Meßwerte. Aus den Regressionsparametern wird anschließend die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsenthalpie bestimmt.

Die chemische Wärmeentwicklung während einer Flüssigphasen-Reaktion läßt sich mit Hilfe des Ansatzes gemäß Gleichung (3.44):

$$\dot{Q}_{chem} = \frac{dQ_{chem}}{dt} = V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot r \quad (3.51)$$

beschreiben. Für die Stoffbilanz gilt weiterhin:

$$\frac{1}{(-\nu_A)} \cdot \frac{dX}{dt} = \frac{V_R}{n_{A,0}} \cdot r \quad (3.52)$$

Setzt man die Stoffbilanz in Gleichung (3.51) ein, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\int_0^Q dQ = \frac{(-\Delta_R H) \cdot V_R \cdot c_{A,0}}{(-\nu_A)} \cdot \int_0^X dX \quad (3.53)$$

Für bimolekulare Reaktionen liefert das integrierte Zeitgesetz den folgenden Zusammenhang zwischen der Damköhler-Zahl und dem Umsatz:

$$X = \frac{(e^{(1-\lambda)Da} - 1)}{(e^{(1-\lambda)Da} - \lambda)} \quad (3.54)$$

bzw.

$$(1 - \lambda) \cdot Da = \ln \left(1 + \frac{(1 - \lambda)X}{(1 - X)} \right) \quad (3.55)$$

Für Gleichung (3.55) wird eine Reihenentwicklung in der folgenden Form angenommen ([Jacobsen]):

$$\ln(1 + C) = \frac{2 \cdot C}{2 + C} + \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{C}{2 + C} \right)^3 + \dots \quad (3.56)$$

Für kleine Werte von C genügt die Berücksichtigung des ersten Gliedes für die Entwicklung, welches hier der Fall ist. Wendet man auf den Term $C = \left(1 + \frac{(1-\lambda)X}{(1-X)} \right)$ die Reihenentwicklung an, ergibt sich für den Umsatz:

$$X = \frac{Da}{\left(1 + \frac{Da}{2} \cdot (1 + \lambda) \right)} \quad (3.57)$$

Nach Integration der Gleichung (3.53) und Einsetzen der Gleichung (3.57) in Gleichung (3.53) ergibt sich für die integrierte Wärmeleistung:

$$Q_{chem} = \frac{V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot c_{A,0}}{(-\nu_A)} \cdot \frac{Da}{\left(1 + \frac{Da}{2} \cdot (1 + \lambda)\right)} \quad (3.58)$$

Unter Verwendung der Damköhler-Zahl für bimolekulare Reaktionen erhält man bei einer Auftragung in der Form:

$$\frac{t_R}{Q_{chem}} = \underbrace{\frac{1}{V_R \cdot k(T) \cdot c_{A,0} \cdot c_{B,0} \cdot (-\Delta_R H)}}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{\frac{(-\nu_A) \cdot (1 - \lambda)}{2 \cdot V_R \cdot c_{A,0} \cdot (-\Delta_R H)}}_{\text{Steigung}} \cdot t_R \quad (3.59)$$

aus der Steigung die Reaktionsenthalpie und aus dem Achsenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$. Dieser Ansatz läßt sich auch für Reaktionen zweiter Ordnung verwenden, indem das stöchiometrische Einsatzverhältnis in Gleichung (3.58) zu Eins gesetzt wird und man erhält:

$$\frac{t_R}{Q_{chem}} = \underbrace{\frac{1}{V_R \cdot k(T) \cdot c_{A,0} \cdot c_{B,0} \cdot (-\Delta_R H)}}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{\frac{(-\nu_A)}{V_R \cdot c_{A,0} \cdot (-\Delta_R H)}}_{\text{Steigung}} \cdot t_R \quad (3.60)$$

Vorteil dieser Methode liegt in der Verwendung der integrierten Wärmeleistung, da dadurch Streuungen der reinen Meßwerte ausgeglichen und geglättet werden [Mausser].

3.4.5 Die äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode

Die äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode stellt eine Auswertemethode für Batchverfahren dar, die an der Technischen Universität Berlin von Hugo et al. entwickelt wurde. Da das Verfahren bereits in der Literatur an mehreren Stellen beschrieben wurde, sollen hier nur kurz der Ansatz, die Vorgehensweise und die Vor- und Nachteile der Methode erläutert werden [Hugo 1], [Hugo 2], [Hugo 3], [Hugo 4]. Die hier vorgestellte Methode ist in Form eines Software-Paketes *Q_{THERK}, Q_{KIN} und Q_{SIM}* erhältlich und in dieser Arbeit angewendet worden [Q_{THERK}].

Das Verfahren ermöglicht die simultane Auswertung von Messungen unterschiedlicher Temperaturführungen im Batchverfahren mit gleichen Anfangskonzentrationen. Grundlage bildet die Stoffbilanz des Batchreaktors:

$$\frac{1}{(-\nu_A)} \cdot \frac{dn_A}{dt} = V_R \cdot r(X, T) \quad (3.61)$$

Bei einfachen Reaktionen läßt sich gemäß Gleichung (3.13) die Reaktionsgeschwindigkeit in die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_0 und die dimensionslose Formalkinetik $\Phi(X)$ separieren. Bezieht man die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf die Bezugstemperatur T_B , die in der Mitte des ausgewerteten Bereiches liegt, erhält man somit:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-\nu_A)}{c_{A,0}} \cdot r_0(T_B) \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right] \cdot \Phi(X) \quad (3.62)$$

Entscheidend ist nun die Einführung der äquivalenten isothermen Reaktionszeit $h(t)$:

$$h(t) = \int_0^t \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T} \right) \right] dt \quad (3.63)$$

Mit Hilfe dieser Größe und der Vorgabe einer Aktivierungstemperatur E/R können die $X(t) - t$ -Verläufe auf $X(h) - h(t)$ -Verläufe umgerechnet werden und stellen somit eine Transformation von nicht isothermen Messungen auf äquivalente isotherme Batchprozesse dar. Die daraus resultierende Stoffbilanz lautet:

$$\frac{dX}{dh} = \frac{(-\nu_A)}{c_{A,0}} \cdot r_0(T_B) \cdot \Phi(X) \quad (3.64)$$

Die aus unterschiedlichen Messungen berechneten transformierten $X(h) - h(t)$ -Verläufe werden somit bei richtiger Wahl der Aktivierungstemperatur deckungsgleich verlaufen.

Durch numerische Differentiation des dann fest liegenden $X(h)$ -Verlaufes und Bestimmung der Anfangssteigung mit $X = 0$ und $\Phi(X) = 1$ kann gemäß Gleichung (3.64) die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit $r_0(T_B)$ bestimmt werden, welche den Häufigkeitsfaktor k_∞ liefert. Dieser Auswertungsschritt ist beispielhaft in Abbildung 3.3 dargestellt. In einem letzten Schritt wird aus dem Wert für $r_0(T_B)$ der Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ bestimmt und daraus die Reaktionsordnung ermittelt.

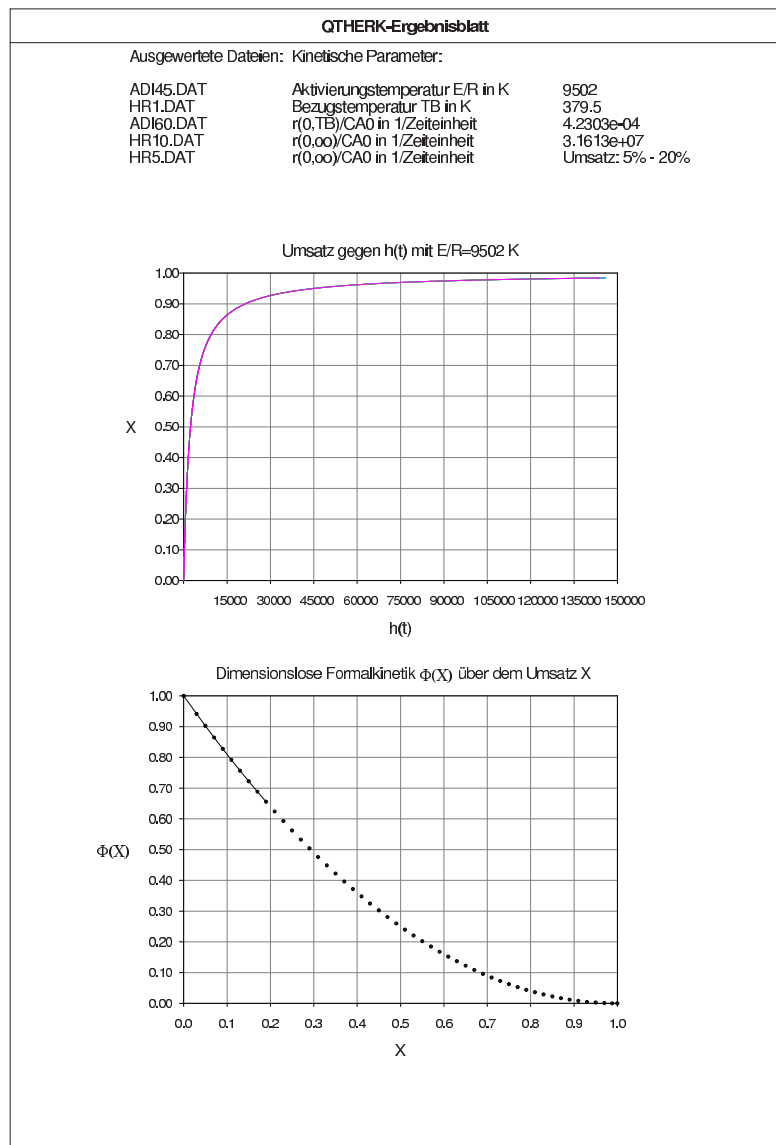


Abbildung 3.3: Ergebnisausgabe bei der Auswertung mit dem Programm *QTHERK* nach der äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode

Die Vorteile dieser Methode liegen zum einen in der Möglichkeit, Messungen mit unterschiedlichen Temperaturführungen simultan auszuwerten. Dies ist vorallem in der industriellen Praxis ein wichtiger Punkt, wo nur eine begrenzte Anzahl von Messungen zur Verfügung stehen, die dann meist mit unterschiedlichen Temperaturführungen durchgeführt wurden. Zum anderen liegt ein großer Vorteil dieser Methode in der Tatsache, daß als erster Schritt die Aktivierungstemperatur der Reaktion bestimmt wird, ohne eine Formalkinetik vorzugeben. Die Bestimmung des formalkinetischen Ansatzes und der entsprechenden Reaktionsordnung stellt den letzten Schritt dieses Verfahrens dar. Bei vielen anderen Methoden, wie sie z.B. auch in diesem Kapitel vorgestellt werden, wird zunächst eine Reaktionsordnung angenommen und dann die kinetischen Parameter basierend auf der angenommenen Reaktionsordnung bestimmt.

Ein Nachteil dieser Methode liegt in der Vorgehensweise bei der Ermittlung der Aktivierungstemperatur. Durch die Wahl der korrekten Aktivierungstemperatur sollen alle ausgewerteten $X(h) - h(t)$ -Verläufe deckungsgleich liegen. Die Festlegung der Güte der Deckungsgleichheit und die Bestimmung der optimalen Aktivierungstemperatur bleibt dem Bediener überlassen, woraus ein subjektives Festlegen der Aktivierungsenergie resultiert. Bei der Auswertung von realen Meßverläufen und aus Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, daß sich z.T. ein Wertebereich für die Aktivierungstemperatur bestimmen läßt.

3.4.6 Die Transformation der Zeitachse

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Auswertemethode für im Semibatch geführte Reaktionen. Das prinzipielle Vorgehen dieser Methode beruht auf einer Transformation der Zeitachse eines Semibatchversuches in einen äquivalenten Batchversuch. Dieses bedeutet somit eine z.T. sehr starke Stauchung der Zeitachse. Die so erhaltenen Wertepaare von Umsatz, Temperatur und Zeit können dann mit Hilfe der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Methoden kinetisch ausgewertet werden. Die Methode wurde bereits von Leonhardt für adiabatische Versuche einer Reaktion zweiter Ordnung vorgestellt [Leonhardt]. Mit Hilfe von simulierten Umsatzverläufen konnte der Anwendungsbereich jedoch auf effektive Reaktionsordnungen zwischen 1.6 und 2.4 erweitert werden. Eine Anwendung auf isotherme Messungen konnte von Schreck jedoch nicht bestätigt werden und lieferte keine plausiblen Ergebnisse [Schreck].

Die Vorgehensweise dieser Zeitachsentransformation leitet sich aus den Stoffbilanzen für Batch- und Semibatch-Reaktoren ab. Betrachtet wird dabei der Quotient der beiden Stoffbilanzen:

$$\frac{\frac{dn_A}{dt_{SBR}}}{\frac{dn_A}{dt_{BR}}} = \frac{dt_{BR}}{dt_{SBR}} = \frac{V_{SBR} \cdot r_{SBR}}{V_{BR} \cdot r_{BR}} \quad (3.65)$$

Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der dosierten Komponente und einer Reaktion zweiter Ordnung gilt:

$$\frac{dt_{BR}}{dt_{SBR}} = \frac{V_{BR} \cdot n_{A,SBR}}{V_{SBR} \cdot n_{A,BR}} \quad (3.66)$$

Wichtig für die weitere Herleitung ist die Bezugsgröße des Umsatzes. An dieser Stelle wird als Bezugsgröße der Umsatz der vorgelegten Komponente B- auch für den Batchprozeß festgelegt.

Für die Stoffmengen gilt somit:

$$n_{A,SBR} = \left(\frac{\nu_A}{\nu_B} \right) \cdot n_{B,0} \cdot (\lambda\Theta - X_B) \quad (3.67)$$

$$n_{A,BR} = \left(\frac{\nu_A}{\nu_B} \right) \cdot n_{B,0} \cdot (\lambda - X_B) \quad (3.68)$$

Unter Berücksichtigung des Volumenvermehrungsfaktors ϵ gemäß Gleichung (3.32) ergibt sich für die Transformation der Zeitachse in einen äquivalenten Batchprozeß:

$$t_{BR} = \int_0^{t_{SBR}} \left(\frac{1 + \epsilon}{1 + \epsilon\Theta} \right) \cdot \left(\frac{\lambda\Theta - X_B}{\lambda - X_B} \right) \cdot dt_{SBR} \quad (3.69)$$

Die mit Hilfe dieses Integrals berechneten transformierten Umsatz-Zeit-Verläufe können dann mit Hilfe der in diesem Kapitel beschriebenen Methoden für Batchprozesse ausgewertet werden.

Vorteile der Methode liegen in der Tatsache, daß dem Benutzer die Methoden der Batchauswertungen weiterhin zur Verfügung stehen. Die Berechnung des Integrals kann bei ausreichend kleinem Datenabstand als Differenzenbildung vorgenommen werden. Nachteilig erwies sich bei der Anwendung der Methode in der Arbeit von Schreck die zum Teil große Stauchung der Zeitachse, da sich dort kleine Meßfehler potenzierten, die eine Auswertung des dort untersuchten isoperibolen Systems unmöglich machten [Schreck].

Der tatsächliche Anwendungsbereich dieses Verfahrens bezüglich der Temperaturführung und der Reaktionsordnung wird in dieser Arbeit untersucht und aufgezeigt.

3.4.7 Rechnerisches Verfahren

Das *Rechnerische Verfahren* beruht wie das *Grafische Verfahren I* auf der Stoffbilanz des untersuchten Systems. Dabei wird zunächst von einer bimolekularen Reaktion ausgegangen. Die Stoffbilanz des isothermen Semibatchreaktors für eine bimolekulare Reaktion lautet:

$$n_{B,0} \cdot \frac{dX_B}{dt} = \frac{(-\nu_B)}{V(t)} \cdot k(T) \cdot n_A \cdot n_B \quad (3.70)$$

Für die Stoffmengen der dosierten Komponente A und der vorgelegten Komponente B gilt:

$$n_A = \left(\frac{\nu_A}{\nu_B} \right) \cdot n_{B,0} \cdot (\lambda\Theta - X_B) \quad (3.71)$$

$$n_B = n_{B,0} \cdot (1 - X_B) \quad (3.72)$$

Setzt man diese Ansätze in die Stoffbilanz ein, so erhält man direkt die Bestimmungsgleichung für die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$:

$$k(T) = \frac{dX_B}{dt} \cdot \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \frac{V_{BR}}{(-\nu_A) \cdot n_{B,0} \cdot (1 - X) \cdot (\lambda\Theta - X)} \quad (3.73)$$

Somit kann zu jedem Zeitpunkt t bzw. Θ der Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ direkt aus den Messungen berechnet werden. Bei mehreren Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen können dann mit einer Arrhenius-Auftragung die Aktivierungsenergie und der Häufigkeitsfaktor bestimmt werden.

Die Vorteile der Methode liegen in der einfachen Berechnungsmethode, die mit Hilfe einfacher Tabellenkalkulationssoftware durchgeführt werden kann.

Kapitel 4

Experimentelle Untersuchungsmethoden

4.1 Das Reaktionskalorimeter RC1

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Reaktionskalorimeter handelt es sich um das Reaktionskalorimeter RC1e der Firma Mettler-Toledo GmbH. Als Reaktionsgefäße wurden sowohl der Glasreaktor AP01 ($V_R=2\text{l}$) als auch der Mitteldruckreaktor MP10 ($V_R=1\text{l}$) eingesetzt. An dieser Stelle sollen lediglich die wichtigsten Grundlagen und Bilanzgleichungen zur Bestimmung der chemischen Leistungsdaten mit Hilfe des RC1e dargestellt werden. Für tiefer gehende Informationen soll auf das Handbuch verwiesen werden [RC1 Manual].

4.1.1 Das Meßprinzip

Das RC1e arbeitet auf Basis des Wärme flußprinzipes. Bei dieser Technik wird die vom Prozeß produzierte Reaktionsleistung über die Temperaturdifferenz zwischen der Kühlmitteltemperatur im Mantel und der Temperatur der Reaktionsmischung bestimmt. Die Gesamtanlage des RC1-Systems besteht aus dem eigentlichen Reaktionskalorimeter RC1 (mit Thermostat, Rührer, Elektronik), einem doppelwandigen Reaktionsbehälter als chemischem Reaktor und einem Personal Computer mit Drucker. Das Reaktionsvolumen und Material des doppelwandigen Reaktionsgefäßes hängt vom technischen Einsatzbereich ab. Für Reaktionen bei Drücken zwischen 0 bar absolut und 10 bar absolut ist das Reaktionsgefäß aus Glas gefertigt. Für Reaktionen, die unter höherem Druck durchgeführt und experimentell charakterisiert werden sollen, sind Hochdruckgefäße aus Stahl für Drücke bis zu 350 bar ebenfalls verfügbar. Der Mantel wird von einem Heiz- bzw. Kühlmedium durchströmt, das in einer separaten Temperiereinheit je nach Fahrweise auf die gewünschte Temperatur geregelt wird. Neben der isothermen Fahrweise erlaubt das RC1 dabei ebenfalls eine isoperibole und bei Einsatz des Reaktionsgefäßes AP01 auch eine adiabate Fahrweise. Um eine sehr kurze Verzugszeit auf starke Sollwertänderungen für das Mantelmedium realisieren zu können, besitzt das RC1 in der Temperiereinheit zwei unterschiedliche Wärmeträgerkreisläufe, einen geheizten und einen gekühlten Kreislauf. Beide Kreisläufe sind durch ein schrittmotorgesteuertes Regelventil voneinander getrennt. Die Regelung der Manteltemperatur erfolgt entsprechend dem erforderlichen Temperaturverlauf entweder durch Aktivierung der Heizung im ersten Wärmeträgerkreislauf oder durch Zufuhr kalten Öls in den warmen Kreislauf. PT-100

Meßfühler messen kontinuierlich die Manteltemperatur¹ und auch die Temperatur im Reaktionsgemisch. Weiterhin befindet sich im Reaktionsgemisch eine Kalibrierheizung, die bei der Kalibrierung einen konstanten Wärmestrom in das Reaktionsgemisch einbringt. Neben einer ganzen Reihe von Zurüstungen können zur Dosierung einer oder mehrerer Reaktionskomponenten Pumpen an das Reaktionskalorimeter angeschlossen werden, die mit Hilfe des RC1 zur Regelung eines vorgegebenen Dosierstromes angesteuert werden können. Die exakte Bestimmung der zudosierten Menge erfolgt mittels anschließbarer Waagen. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

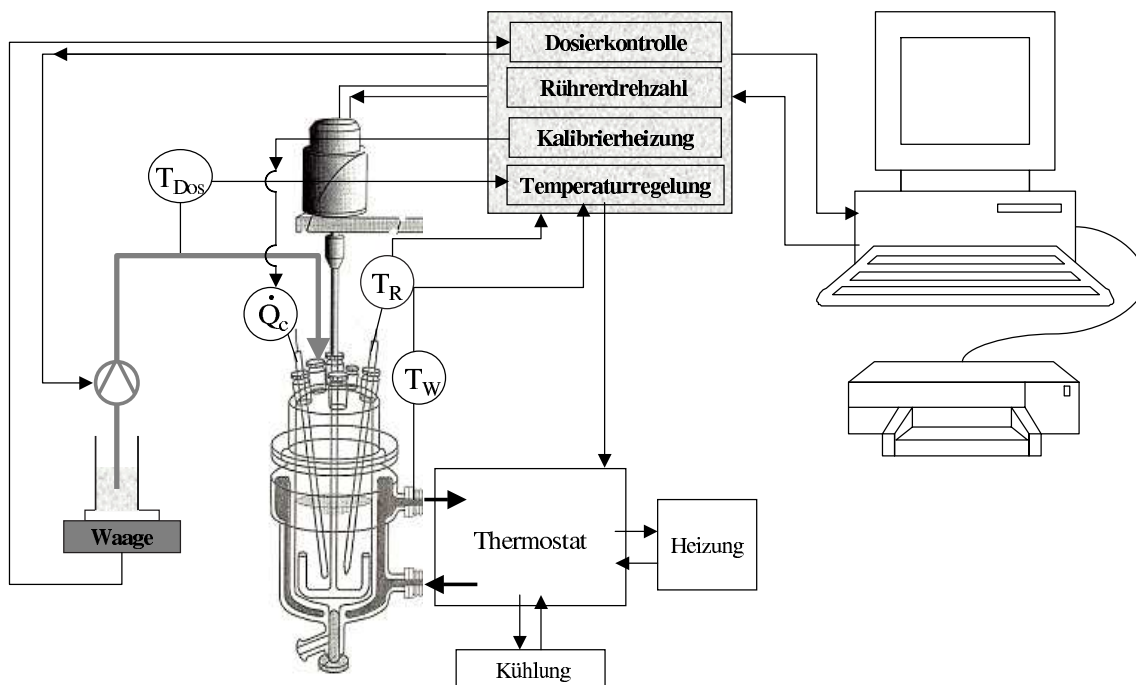


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Reaktionskalorimeters RC1e

Bei der Bilanzierung und Auswertung der gemessenen Leistungsdaten werden dabei folgende Terme berücksichtigt:

1. Der Wärmefluß durch die Reaktorwand (konduktiver Wärmestrom):

$$\dot{Q}_W = k_w \cdot A \cdot (T_W^* - T_R) \quad (4.1)$$

Dieser konduktive Wärmestrom wird aus der Temperaturdifferenz von Mantel- zu Reaktorinnentemperatur bestimmt. Im isothermen Modus wird die Manteltemperatur derart geregelt, daß die Reaktortemperatur konstant bleibt.

Das Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizient und Wärmeaustauschfläche $k_w \cdot A$ wird mittels einer Kalibrierung bestimmt. Dazu wird eine konstante Kalibrierleistung von $\dot{Q}_c = 25W$ in das Reaktionsgemisch eingebracht und über die Wand abgeführt. Da sich

¹das RC1 verwendet bei der Auswertung eine sog. korrigierte Manteltemperatur T_W^* , welche die dynamischen Eigenschaften der Wand berücksichtigt.

im Laufe der Reaktion die physikochemischen Eigenschaften des Reaktionsgemisches ändern können und die Wärmeaustauschfläche stark vom Volumen abhängt, werden solche Kalibrierphasen vor Beginn der Reaktion und nach Reaktionsende im Produktgemisch durchgeführt. Durch Ablesen des sog. virtuellen Volumens an der Reaktorwand wird berücksichtigt, daß die Wärmeaustauschfläche eine Funktion des Füllstandes und der Rührerdrehzahl bzw. der sich ausbildenden Trombe ist.

2. Konvektiver Wärmestrom durch Dosierung:

$$\dot{Q}_{Dos} = \dot{m}_{Dos} \cdot c_{pDos} \cdot (T_{Dos} - T_R) \quad (4.2)$$

Bei den Semibatchversuchen wird die Dosiertemperatur direkt am Reaktoreingang gemessen und zusammen mit den weiteren Meßwerten aufgezeichnet. Bei den Batchversuchen wird dieser Term nicht berücksichtigt, da die schlagartig zugegebene Reaktionskomponente separat auf die isotherme Reaktionstemperatur vorgeheizt wird.

3. Akkumulation (Wärmespeicherung):

$$\dot{Q}_{akku} = (m \cdot c_p)_{ges} \cdot \frac{dT_R}{dt} \quad (4.3)$$

Dieser Term berücksichtigt die Wärmespeicherung nicht nur der Reaktionsmasse an sich, sondern auch der Reaktoreinbauten. Die Wärmekapazität des Reaktionsgemisches wurde mittels definierter Temperaturrampen von 5K/20min vom RC1 bestimmt. Dabei wurde die Wärmekapazität sowohl der vorgelegten Komponente (und Lösemittel) vor der Reaktion als auch vom Produktgemisch nach Reaktionsende bei jeweils zwei Temperaturen ermittelt.

4. Wärmeverlust:

$$\dot{Q}_{loss} = \alpha \cdot (T_R - T_{U_{\text{mgeb}}}) \quad (4.4)$$

Mit Hilfe dieses Termes können konduktive Wärmeverluste vom Kühlmantel an die Umgebung berücksichtigt werden, wenn die Reaktortemperatur deutlich über der Umgebungstemperatur liegt. Dieses ist beispielsweise erforderlich, wenn der Reaktordeckel nicht nach außen isoliert ist. Der Wärmeverlust an die Umgebung wurde bei den Versuchen bei Raumtemperatur in dieser Arbeit vernachlässigt. Bei Einsatz des Reaktors MP10 und Verwendung eines separat temperierbaren Reaktordeckels wurde dieser der Reaktortemperatur nachgeführt. Bei Einsatz des Glasreaktor AP01 war dies nicht möglich. Aus diesem Grund wurde wärmeisolierendes Dämmmaterial auf dem Glasdeckel befestigt, so daß die Wärmeverluste vernachlässigt werden konnten.

5. Chemischer Wärmestrom:

$$\dot{Q}_{chem} = (-\Delta_R H) \cdot V_R \cdot r \quad (4.5)$$

Dieser Wärmestrom wird im RC1 mit Hilfe der Wärmebilanz aus den oben genannten Termen ermittelt:

$$\dot{Q}_{chem} = \dot{Q}_{akku} - \dot{Q}_W - \dot{Q}_{Dos} + \dot{Q}_{loss} \quad (4.6)$$

Weitere Terme wie Verdampfungswärmen etc. können zusätzlich berücksichtigt werden, soweit dies erforderlich ist.

Die vom Auswerteprogramm des RC1e *Elvdata* berechneten Leistungsdaten wurden anschließend nach Festlegen der Basislinie und des Basislinientyps integriert. Aus dem Integral der Reaktionsleistung läßt sich dann die Reaktionsenthalpie und der thermische Umsatzverlauf berechnen.

Die Basislinienkorrektur berücksichtigt, daß sich aufgrund unterschiedlicher Effekte wie z.B. Änderung der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches durch Dosierung oder Reaktion oder Änderung des Wärmedurchgangs durch größere Austauschfläche die Basislinie ändert. Bei den hier untersuchten Reaktionssystemen kann die Änderung der Wärmekapazität des Reaktionsgemisches während der Reaktion vernachlässigt werden, so daß für die Batchversuche die Basislinie horizontal vom Ende ausgewählt wurde, da zum Reaktionsstart das Endvolumen als Bezugspunkt zu wählen ist. Für die Semibatchmessungen wird die integrale Basislinie verwendet, welche die Basislinie dem Verlauf des thermischen Umsatz proportional anpaßt. Weiterhin möglich wäre die Wahl der Basislinie proportional zur Dosierung. Bei der hier untersuchten Veresterungsreaktion führten jedoch die proportionale und die integrale Basislinie zu keinem Unterschied im Ergebnis der integrierten Wärmeleistung und den thermischen Umsatz. Je nach Reaktionssystem muß jedoch neu entschieden werden, welche Effekte das Leistungssignal am deutlichsten beeinflussen und dementsprechend, welche Basislinienart zu wählen ist.

4.2 Die Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie

4.2.1 Grundlagen und Meßprinzip

Die Infrarot-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und den Schwingungen und Rotationen eines Moleküls. Neben der Kernresonanz-, Massen- und UV- Spektroskopie beruht die große Bedeutung der Infrarot-Spektroskopie auf dem hohen Informationsgehalt eines Spektrums und auf der Vielfalt der Möglichkeiten für Probenmessung und Substanzpräparation. Durch die Anwendung der Fourier-Transformations-Technik ist die Infrarot-Spektroskopie entscheidend weiterentwickelt worden und hat sich seit Mitte der achtziger Jahre gegenüber der Dispersions-Spektroskopie durchgesetzt. An dieser Stelle soll nur kurz das Prinzip erläutert werden, ausführliche Informationen sind in verschiedenen Literaturquellen vorhanden [Böcker],[Günzler/Böck], [Gottwald/Wachter]und [Smith,B.].

Im Vergleich zu den herkömmlichen dispersiven Photometern, deren optische Hauptkomponente der Monochromator darstellt, bildet ein Interferometer das Herzstück des FTIR-Spektrometers. Somit ist diese Methode eine Interferenzmethode, deren prinzipielle Anordnung in Abbildung 4.2 auf der nächsten Seite dargestellt ist (sog. Michelson-Anordnung). Eine Lichtquelle liefert IR-Strahlung, welche durch die Probe auf den Strahlenteiler (Interferometerplatte) trifft. Dieser reflektiert eine Hälfte der Strahlung zum feststehenden Spiegel, während die andere Hälfte auf den beweglichen Spiegel trifft. Die rücklaufenden Strahlungen interferieren bei der Interferometerplatte, so daß der Detektor eine Überlagerung aller im Spektrum auftretenden Wellenlängen aufzeichnet. Als Ergebnis erhält man zunächst ein sog. Interferogramm. Dabei wird der bewegliche Spiegel mit konstanter Geschwindigkeit gleichförmig bewegt, so daß der Signalfluß zeitabhängig wird. Mittels der Fourier-Transformation wird das Interferogramm in die Frequenzen der einzelnen Schwingungen zerlegt, und es resultiert ein herkömmliches IR-Spektrum.

Um bei dem als Einstrahlgerät konstruierten Spektrometer *ReactIR* der Firma Applied Sy-

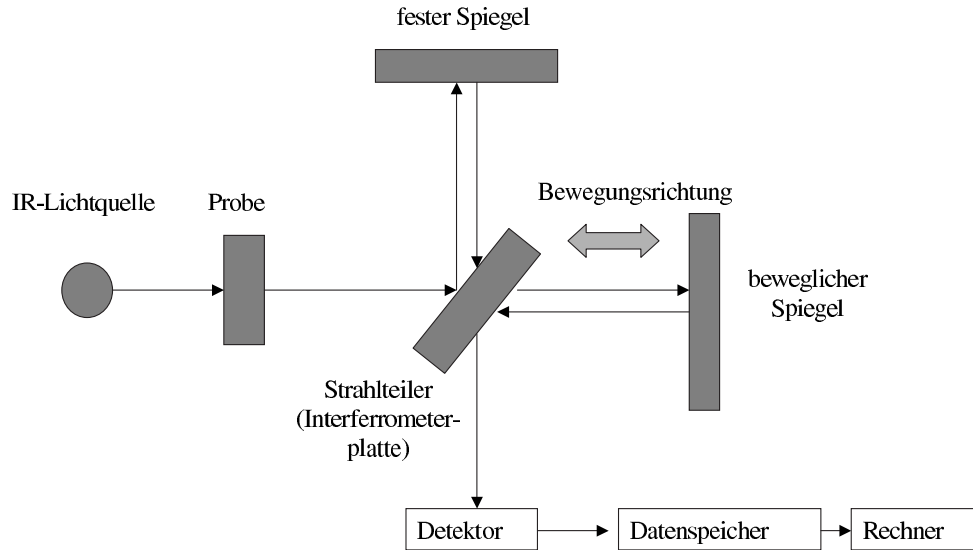


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Interferometers (nach Michelson)

stems (Mettler Toledo) störende Signale durch Kohlendioxid und Wasser in der Atmosphäre auszugleichen, muß vor jeder Messung ein sog. Hintergrundspektrum (sog. Background) aufgenommen werden, welches nach der eigentlichen Messung vom Spektrum abgezogen wird. Die Vorteile der FTIR-Spektroskopie gegenüber herkömmlichen dispersiven Spektralapparaten liegen:

1. in einem günstigen Signal/Rausch-Verhältnis, da die ganze Lichtintensität der Lichtquelle ausgenutzt wird,
2. in der Schnelligkeit der Spektrenaufzeichnung, womit diese Technik besonders zur online-Reaktionsverfolgung geeignet ist und
3. in einer hohen Wellenzahlenpräzision, was einen Einsatz in der qualitativen Analyse (Stoffidentifizierung) ermöglicht

Die übliche Untersuchungsmethode in der optischen Spektroskopie ist die Messung der von der Probe durchgelassenen Strahlung (Transmission). Weiterhin kann aber auch die von einer Oberfläche reflektierte Strahlung untersucht werden.

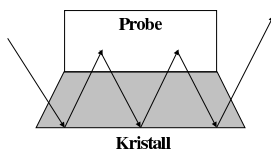


Abbildung 4.3: Die Totalreflexion der IR-Strahlung

dieser Grenzfläche fast vollständig reflektiert (vergleiche Abbildung 4.3).

Bei dem hier eingesetzten Gerät *ReactIR* beruht das Meßprinzip auf der Messung der abgeschwächten Totalreflexion (ATR: **a**ttenuated **t**otal **r**eflection), welches kurz erläutert werden soll. Fällt Licht durch ein Medium mit relativ hohem Brechungsindex (ATR-Kristall) unter einem größeren Winkel als dem Grenzwinkel der Totalreflexion auf die Grenzfläche zu einem Medium mit kleinerem Brechungsindex (Probe), so wird die Strahlung an

Dabei dringt die Strahlung jedoch auch etwas in die Probe ein, wobei die Eindringtiefe abhängig von den Brechungsindizes, der Wellenlänge und des Einfallswinkels ist. Bei der nächsten Reflektion wiederholt sich dieser Vorgang. Bei jeder Reflexion absorbiert die Probe einen Teil der Strahlung, so daß sich die Intensität der Strahlung verändert und ein Reflexionsspektrum resultiert. Dieses ist dem Transmissionsspektrum sehr ähnlich, und die Wellenzahlen, bei denen die substanzspezifischen Absorptionen stattfinden, sind dieselben. Die genauen Spezifikationen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten IR-Sonde *ReactIR* befinden sich im Anhang A.1.

4.2.2 Allgemeines zur Messung und Auswertung

Die mit Hilfe der IR-Sonde gemessenen IR-Spektren wurden mit einer Auflösung von 8cm^{-1} aufgenommen und auf zwei verschiedene Arten ausgewertet. Während der Umsetzung im RC1 wurde kontinuierlich pro Minute ein IR-Spektrum mit 128 Scans aufgenommen, so daß sich ein dreidimensionaler Reaktionsplot ergab (vergleiche Abbildung 4.4 oben).

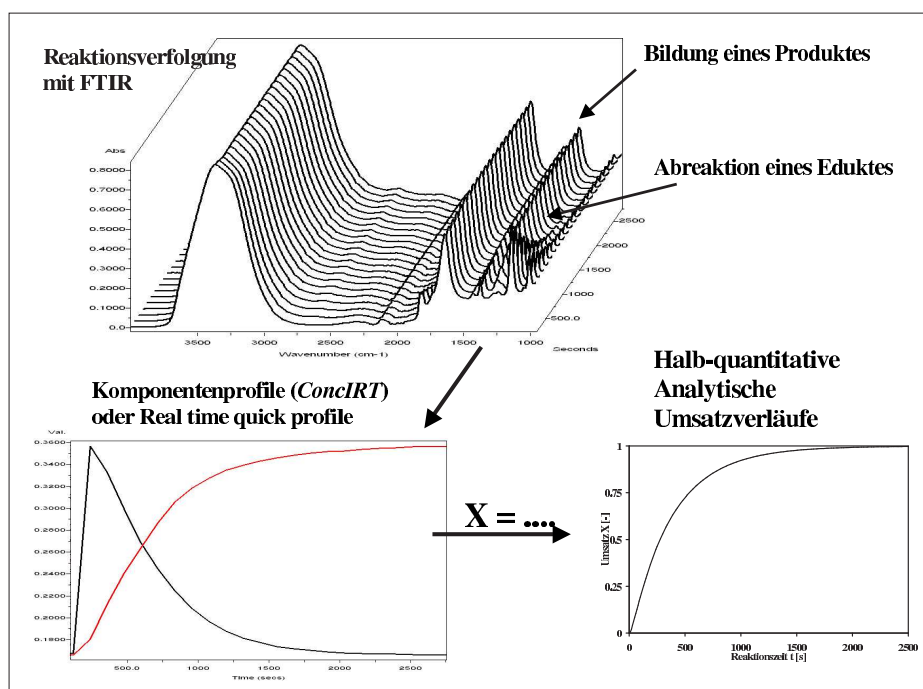


Abbildung 4.4: Auswertung einer FTIR-Messung: ausgehend vom 3-dimensionalen Reaktionsverlauf (oben) über Komponenten-Profilen (unten links) bis zum Umsatzverlauf (unten rechts)

Dieser dreidimensionale Reaktionsplot wurde zunächst derart ausgewertet, daß online während der Reaktion die Peakhöhenänderung bezogen auf einen Basislinienpunkt für ausgewählte Absorptionsmaxima berechnet wurde, die für die umgesetzten Einzelkomponenten charakteristisch waren (sog. *Real time quick profiles*). Desweiteren kann mit Hilfe des vom Hersteller mitgelieferten Auswerteprogramms *ConcIRTTM* die Reaktion ausgewertet werden. Das Programm extrahiert mittels eines mathematischen Algorithmus aus den Absorptionsspektren Einzelspektren von Komponenten. Basierend auf diesen berechneten Einzelspektren werden Komponentenprofile berechnet (vergleiche Abbildung 4.4 unten links). Beide Profilarten können anschließend unter Anwendung von Gleichung (6.1) für Edukte bzw. Gleichung (6.2)

für Produkte in halb-quantitative Umsatzverläufe umgerechnet werden (vergleiche Abbildung 4.4 unten links).

$$X_{Edukt,FTIR} = 1 - \frac{(Abs(t) - Abs(t_{Ende}))}{(Abs(t=0) - Abs(t_{Ende}))} \quad (4.7)$$

$$X_{Produkt,FTIR} = \frac{Abs(t)}{Abs(t_{Ende})} \quad (4.8)$$

4.2.3 Auswertung bei Dosierung einer Komponente

Im Rahmen der Untersuchungen im Semibatch-Modus wurden ebenfalls Verdünnungsversuche unter Anwendung der FTIR-Sensorik durchgeführt. Ziel dieser Messungen war die Überprüfung der Anwendbarkeit der unter 4.2.2 beschriebenen Auswertung von IR-Spektren bei Dosierung einer Reaktionskomponente. Entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz ist die gemessene Absorption proportional der Konzentration einer Komponente und ist somit volumenabhängig:

$$Abs(t) \sim c_i(t) = \frac{n_i(t)}{V(t)} \quad (4.9)$$

Um die Verdünnung durch die Dosierung zu berücksichtigen, wird die Absorption in folgender Weise modifiziert:

$$Abs_{mod}(t) = Abs(t) \cdot V_{BR} \cdot \frac{1 + \epsilon \cdot \Theta}{1 + \epsilon} \quad (4.10)$$

Zur Überprüfung wurden Verdünnungsversuche im RC1 mit der FTIR-Sensorik durchgeführt. Dazu wurde eine wässrige Natriumsulfat-Lösung (57g in 0.5l) hergestellt und im RC1 vorgelegt. Anschließend wurde innerhalb von 60 Minuten 1Liter Wasser zudosiert und mit Hilfe der ReactIR-Sonde der Peakhöhenverlauf für einen Absorptionspeak des Natriumsulfates verfolgt. Dieses sog. *real time quick profile* (vergleiche 4.2.2) wurde dann mit Hilfe von Gleichung 4.10 umgerechnet. Der eigentliche Verlauf der Peakhöhenänderung und der modifizierte Verlauf sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

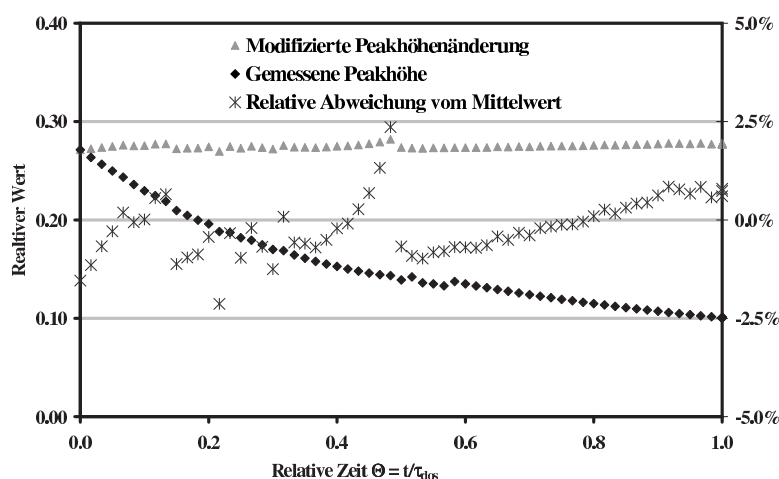


Abbildung 4.5: Verlauf des gemessenen und modifizierten Absorptionsprofils für Natriumsulfat

Während die gemessene Peakhöhenänderung im Laufe der Dosierung kontinuierlich abnimmt, bleibt der modifizierte Verlauf nahezu konstant. Weiterhin ist in Abbildung 4.5 die prozentuale Abweichung vom Mittelwert der modifizierten Peakhöhenänderung dargestellt und zeigt deutlich eine nur geringe Streuung um den Mittelwert. Weitergehende Informationen sind im Handbuch nachzulesen [ReactIR], [ConcIRT].

Kapitel 5

Messungen und Auswertung

5.1 Vorstellung der Reaktionssysteme

Die in dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme wurden unter verschiedenen Aspekten ausgewählt. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Reaktionssysteme. Die in der letzten Spalte angegebenen „angenommenen Formalkinetiken“ beziehen sich auf Literaturangaben oder Vorarbeiten, die in den jeweils folgenden Unterkapiteln zu den verschiedenen Reaktionssystemen näher beschrieben sind.

Tabelle 5.1: Übersicht der untersuchten Reaktionssysteme

Reaktionssystem	Verfahren	Medium	angenommene Formalkinetik
Hydrolyse von Essigsäureanhydrid	Batch	wässrig	pseudo 1.Ordnung
unkatalysierte Veresterung von Propionsäureanhydrid	Batch und Semibatch	organisch	keine eindeutige Aussage
Oxidation von Natriumthiosulfat	Semibatch	wässrig	2. Ordnung

Die verschiedenen Modellreaktionen dienten zum einen dazu, unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Formalkinetik zu überprüfen. Für diese Zielsetzung sollten die Reaktionssysteme in der Literatur beschrieben sein oder aus Voruntersuchungen am Fachgebiet im groben bekannt sein. Damit sollte ein Vergleich der ermittelten thermokinetischen Ergebnisse mit anderen Daten ermöglicht werden. Die Güte der bestimmten Parameter wird letztendlich jedoch mit Hilfe von Rücksimulationen beurteilt. Dabei werden die Messungen mit simulierten Umsatz-Zeit-Verläufen verglichen und so beurteilt, ob die bestimmten kinetischen Parameter die Messungen ausreichend genau wiedergeben können.

Zum anderen wurde bei der Auswahl der Modellsysteme Eigenschaften der Reaktion berücksichtigt. Die untersuchten Reaktionssysteme sollen die in der Praxis oft vorkommenden Bedingungen möglichst gut darstellen. Somit wurden also Reaktionen mit Formalkinetiken erster und zweiter Ordnung vermessen. Weiterhin wurde sowohl ein organisches als auch ein wässriges System untersucht. Die unkatalysierte Veresterungsreaktion stellte dabei den Fall dar, bei dem nur aus Voruntersuchungen erste Hinweise auf einen formalkinetischen

Ansatz bekannt waren. Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden also zum Zweck der Ermittlung eines formalkinetischen Ansatzes unter Anwendung der in Kapitel 4 beschriebenen Meßtechniken und der auf Gültigkeit untersuchten Auswertemethoden durchgeführt.

5.2 Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid im Batchbetrieb

5.2.1 Allgemeines und Literaturangaben

Die Untersuchungen zur Hydrolyse von Essigsäureanhydrid sind in der Literatur an mehreren Stellen beschrieben worden [Shatynski], [Bisio], [Asprey], [Wadsö], [Conn], [Köhler], [Becker 2], [Smith]. Sie stellt eine irreversible Reaktion dar, deren Reaktionsgleichung in Abbildung 5.1 gezeigt wird.

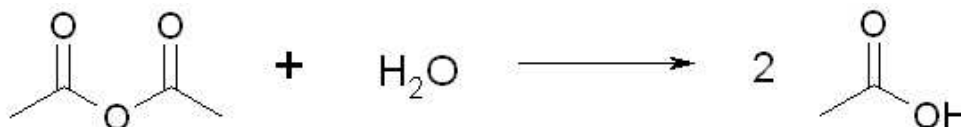


Abbildung 5.1: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

In der Literatur geben z.B. Shatynsik et al., Bisio et al., Smith et al. und Asprey et al. für die Hydrolyse eine Formalkinetik zweiter Ordnung an. Die von den Autoren beschriebenen Versuche fanden jedoch alle mit einem großen Wasserüberschuß statt, so daß die Wasserkonzentration als nahezu konstant angesehen werden kann und die Autoren die Hydrolyse als eine Reaktion pseudo-erster Ordnung beschrieben und ausgewertet haben. In Tabelle 5.2 sind die in der Literatur angegebenen Werte für die kinetischen Parameter angegeben¹.

Tabelle 5.2: Literaturangaben der Formalkinetik für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

	E/R (K)	k_∞ (s^{-1})	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)
Shatynski et al. [Shatynski]	5632	$3.41 \cdot 10^5$	60.200
Bisio [Bisio]	5600	$3.73 \cdot 10^5$	keine Angabe
Asprey et al. [Asprey]	5480	$9.03 \cdot 10^5$	keine Angabe
Conn et al. [Conn]	keine Angabe	keine Angabe	58.400
Wadsö [Wadsö]	keine Angabe	keine Angabe	58.600

Die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse ist von Wadsö et al. und Conn et al. mit als Vergleich in Tabelle 5.2 dargestellt.

5.2.2 Experimente

Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wurde in Batch-Fahrweise im Reaktionskalorimeter RC1 im Mitteldruckreaktor MP10 isotherm vermessen. Verfolgt wurde der Reaktionsverlauf mit Hilfe der FTIR-Sonde. In Tabelle 5.3 sind die Versuchsbedingungen der ausgewerteten

¹In der Veröffentlichung von Shatynski et al. wurde die Reaktion als pseudo-erster Ordnung ausgewertet. Als Einheit für den Häufigkeitsfaktor wurde im Artikel fälschlicherweise die Einheit $l/(mol \cdot s)$, wie sie für eine Reaktion zweiter Ordnung gilt, angegeben. Ein Vergleich mit den dort angegebenen Werten anderer Autoren wie z.B. Bisio, die ebenfalls einen Häufigkeitsfaktor erster Ordnung bestimmt haben, zeigt, daß es sich nur um einen Fehler in der angegebenen Einheit handeln muß und NICHT um eine Angabe des Wertes für eine Reaktion zweiter Ordnung.

Versuche tabellarisch aufgelistet. Analog zu den in der Literatur angegebenen Bedingungen wurde auch hier mit einem großen Wasserüberschuß gearbeitet. Das stöchiometrische Einsatzverhältnis der Reaktion lag bei allen Versuchen so weit unterhalb von Eins, daß die Vereinfachung einer konstanten Wasserkonzentration gerechtfertigt ist.

Tabelle 5.3: Experimente zur Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Versuch	$T_{iso}(^{\circ}C)$	m_{H_2O} (g)	m_{ESA} (g)	$c_{ESA,0}(mol/l)$	λ
ESAV0d	10	500.59	54.91	0.976	0.0193
ESAV0c	15	508.50	54.32	0.953	0.0188
ESAV0a	20	501.50	54.39	0.966	0.0191
ESAV0b	25	499.01	54.29	0.969	0.0192
ESAV0e	30	498.89	54.27	0.969	0.0192

Der Grad der Verdünnung der durchgeführten Experimente war dabei nur bis zu einer bestimmten Grenzkonzentration möglich, da die Absorption im IR-Spektrum proportional zur Konzentration ist. Somit würde also eine zu große Verdünnung zu einer schlechten Detektion der Absorption der anderen Reaktionspartner führen, da sonst das Infrarotspektrum des Wassers alle anderen Peaks überlagert. Die Untersuchung der Reinstoffspektren zeigte, daß die Verfolgung der Reaktion mit Hilfe der FTIR-Sensorik prinzipiell möglich ist. In Abbildung 5.2 sind die Reinstoffspektren der drei Reaktanden in einem Wellenzahlenbereich von $\tilde{\nu} = 670\text{ cm}^{-1} - 1930\text{ cm}^{-1}$ dargestellt.

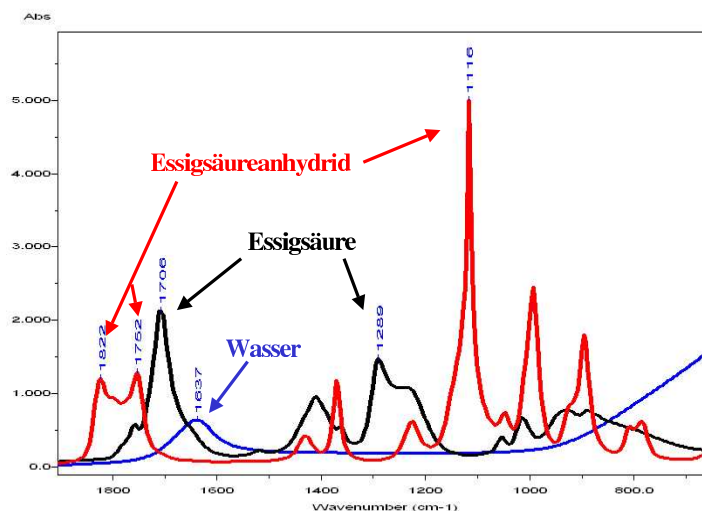


Abbildung 5.2: IR-Spektren der Reinstoffe der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

In Abbildung 5.2 ist deutlich der für Anhydride charakteristische Doppelpeak bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1822\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1752\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Diese beiden Peaks lassen sich den beiden Carbonylgruppen des Anhydrides (Valenzschwingung) zuordnen. Benachbart dazu ist der Peak der Essigsäure bei $\tilde{\nu} = 1706\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, welcher ebenfalls durch die Carbonylgruppe erzeugt wird. Im unteren Wellenzahlenbereich ist weiterhin ein Peak bei $\tilde{\nu} = 1116\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum des Anhydrides und bei $\tilde{\nu} = 1289\text{ cm}^{-1}$ im Spektrum der Essigsäure zu erkennen. Diese entstehen durch die Valenzschwingungen der $-C-O-$ Gruppen

und sind somit für das Anhydrid aufgrund seiner $-C-O-C-$ Gruppe sehr ausgeprägt. Das Wasser zeigt in dem in Abbildung 5.2 dargestellten Wellenzahlenbereich nur bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1637\text{ cm}^{-1}$ einen charakteristischen Peak (Deformationsschwingung der $-O-H-$ Gruppe). Dieser erscheint in dieser Darstellung zwar mit einer relativ geringen Absorption im Vergleich zu den beiden anderen Stoffen, im Reaktionsgemisch wird dieser Peak jedoch aufgrund der großen Verdünnung, d.h. der hohen Wasserkonzentration, wesentlich intensiver erscheinen. Die für $-OH-$ und Wasserstoffbrückenbindungen charakteristischen Absorptionen im Wellenzahlenbereich von $\tilde{\nu} = 3700\text{ cm}^{-1} - 3200\text{ cm}^{-1}$ sind in dieser Darstellung aufgrund der Übersichtlichkeit außerhalb des abgebildeten Bereiches. Mit Hilfe der Peaks bzw. deren Höhen kann online der Reaktionsverlauf beobachtet werden. Zusammen mit der Beobachtung der Reaktionsleistung im RC1 kann somit das Ende der Reaktion bestimmt werden. In Abbildung 5.3 ist der mit Hilfe der FTIR-Sonde gemessene Verlauf der Hydrolyse in dreidimensionaler Darstellung abgebildet.

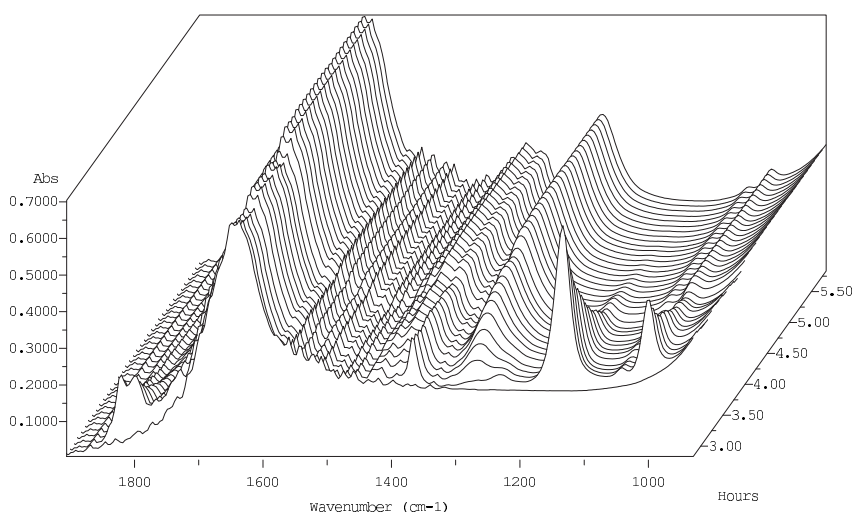


Abbildung 5.3: Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren während der isothermen Hydrolyse von Essigsäureanhydrid, Versuch *ESAV0d*, $T_{iso} = 10^\circ\text{C}$

In der Abbildung 5.3 läßt sich deutlich die Abreaktion des Essigsäureanhydrides (Doppel-peak bei $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1} - 1850\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1120\text{ cm}^{-1}$) und die Bildung der Essigsäure ($\tilde{\nu} = 1290\text{ cm}^{-1}$) anhand der erläuterten Peaks erkennen. Weiterhin ist der große Wasserüberschuß im Spektrum anhand der ausgeprägten Absorption im Wellenzahlenbereich $\tilde{\nu} = 1600\text{ cm}^{-1} - 1750\text{ cm}^{-1}$ ersichtlich. Das in der Darstellung der Reinstoffspektren dargestellte Absorptionsmaximum der Essigsäure bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1706\text{ cm}^{-1}$ (vergleiche Abbildung 5.2) ist in dieser Abbildung des Reaktionsverlaufes nur als eine zweite Peakspitze neben der ausgeprägten Absorption des Wassers zu erkennen.

Während der Umsetzung wurde der Reaktionsfortschritt mit Hilfe der Peakhöhenänderung bezogen auf einen Basislinienpunkt verfolgt (vergleiche auch Kapitel 4 *Experimentelle Untersuchungsmethoden*). Nach dem Versuch wurden mit der Auswertesoftware *ConcIRTTM* aus den gemessenen IR-Spektren Reaktionsverläufe berechnet [ConcIRT]. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die berechneten Verläufe.

In Abbildung 5.4 ist der Verlauf für die beiden Komponenten Anhydrid und Säure zu erken-

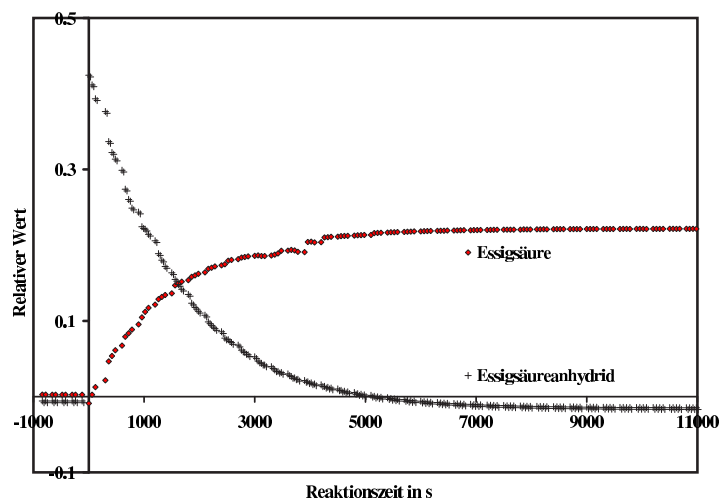


Abbildung 5.4: Mit Hilfe von ConcIRTTM berechneter Reaktionsverlauf, Versuch *ESAV0d*, $T_{iso}=10^{\circ}\text{C}$

nen. Die Abreaktion des Anhydrides ist in der Abbildung durch einen glatteren Kurvenverlauf gekennzeichnet. Das IR-Spektrum der Essigsäure wird, wie bereits in der vorhergehenden Abbildung gezeigt, stark durch die Verdünnung mit Wasser beeinflusst und aufgrund der ausgeprägten Absorption des Wassers überlagert. Aus diesem Grund erfolgt die Reaktionsverfolgung und Berechnung von analytischen Umsatzverläufen mit Hilfe des Signals für das Anhydrid.

Die Messungen im RC1 lieferten den Verlauf der chemischen Reaktionsleistung als Funktion der Zeit. Mischungseffekte wurden dabei nicht beobachtet. Abbildung 5.5 zeigt einen typischen Verlauf einer Messung im RC1. Die maximale Temperaturerhöhung während der Reaktion war für jeden Versuch unter 2°C , so daß die Isothermie gewährleistet wurde, welches u.a. auch für die Verwendung der Infrarot-Spektroskopie notwendig war.

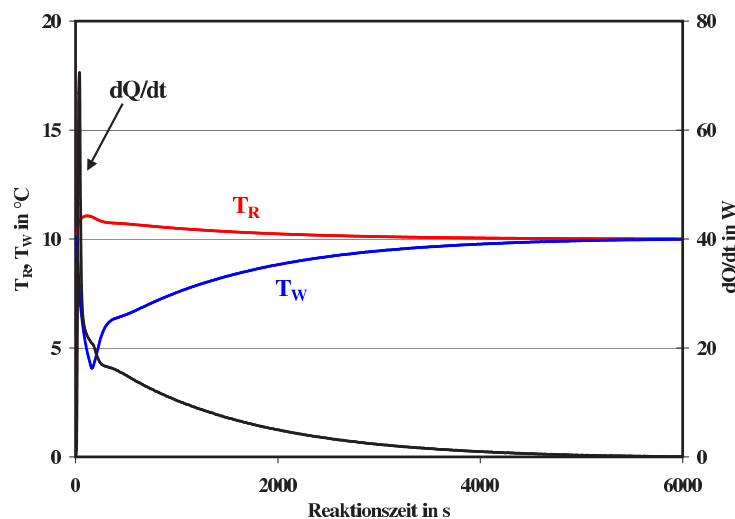


Abbildung 5.5: Verlauf der Reaktionsleistung und der Mantel- und Reaktortemperatur während der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid, Versuch *ESAV0D*, $T_{iso} = 10^{\circ}\text{C}$

Für die Bestimmung der Kinetik sind die Umsatzverläufe zu berechnen. Dazu wird aus den RC1-Messungen der thermische Umsatz aus dem Integral der Reaktionsleistung und aus den IR-Messungen der analytische Umsatzverlauf berechnet. Ein Vergleich des analytischen mit dem thermischen Umsatz in Abbildung 5.6 zeigt deutlich, daß die Kurven nahezu deckungsgleich liegen. Somit können die mit Hilfe der FTIR-Analytik gemessenen Umsatzverläufe zur Bestimmung analytischer Umsatzverläufe verwendet werden.

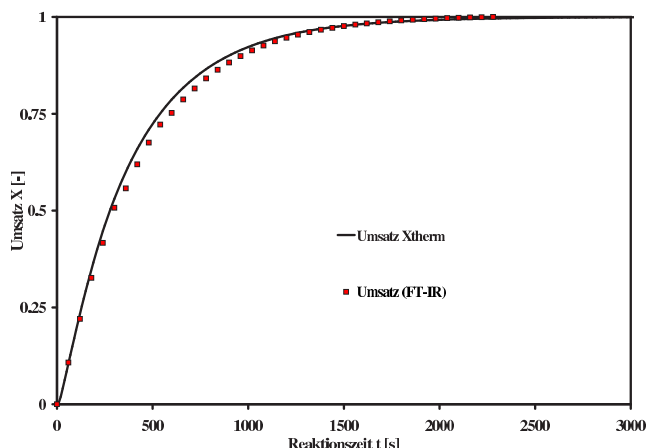


Abbildung 5.6: Vergleich des thermischen (Linie) und analytischen (Kreise) Umsatzverlaufes, Versuch *ESAV0e*, $T_{iso} = 30^{\circ}\text{C}$

Für alle Berechnungen wurde ein vollständiger Umsatz angenommen. Dies ist gerechtfertigt, da das IR-Spektrum am Ende der Reaktion keine Änderung der Peakhöhen und das RC1 keine Wärmestromänderung anzeigte. Im IR-Spektrum konnte weiterhin kein Anhydrid mehr nachgewiesen werden, was an dem Fehlen des freistehenden und charakteristischen Doppelpeaks angezeigt wurde. Tabelle 5.4 stellt die aus den RC1-Messungen bestimmten Reaktionsenthalpien aller Versuche zusammen. Ein Vergleich mit den Werten aus der Literatur (vergleiche Tabelle 5.2 auf Seite 47) zeigt eine hohe Übereinstimmung, die Abweichung beträgt maximal 3%.

Tabelle 5.4: Reaktionsenthalpien berechnet aus den Einzelmessungen Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Versuch	$T_{iso}(^{\circ}\text{C})$	$c_{ESA,0}(\text{mol/l})$	$Q_{ges} \text{ (kJ)}$	$(-\Delta_R H) \text{ (kJ/mol)}$
ESAV0d	10	0.976	31.356	58.298
ESAV0c	15	0.953	31.088	58.427
ESAV0a	20	0.966	31.073	58.324
ESAV0b	25	0.969	31.880	58.069
ESAV0e	30	0.969	31.780	57.902
Mittelwert $(-\Delta_R H) = 58.204 \text{ kJ/mol} \pm 2\%$				

5.2.3 Bestimmung der Formalkinetik

Die Bestimmung der Kinetik erfolgt nun auf Basis der Umsatz-Zeit-Werte bzw. der Reaktionsleistungs-Zeit-Werte mit Hilfe der im Kapitel 3 beschriebenen Auswertemethoden für Experi-

mente im Batchmodus (vergleiche Tabelle 3.1 auf Seite 27). Da sich für die analytischen und thermischen Umsatzverläufe für jeden Versuch eine hohe Übereinstimmung ergab, wurden zur Kinetikbestimmung die thermischen Umsatzdaten verwendet.

Auswertung mit dem Grafischen Verfahren I

Bei dieser Auswertemethode werden die Umsatz-Zeit-Daten von isothermen Messungen ausgewertet. Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung sollte sich gemäß Gleichung (3.42) bei der Auftragung von $\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)$ über $\ln(1-X)$ eine Gerade ergeben. Gleichung 5.1 stellt den Zusammenhang noch einmal dar:

$$\underbrace{\ln\left(\frac{dX}{dt}\right)}_Y = \underbrace{\ln((- \nu_A) \cdot c_{A,0}^{n-1} \cdot k(T))}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{n}_{\text{Steigung}} \cdot \underbrace{\ln(1-X)}_X \quad (5.1)$$

Bei einer Reaktion erster Ordnung, wie sie hier angenommen wird, wird dann die Steigung Eins betragen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Visual Basic Programms *Grafische Auswertung von isothermen Batchversuchen*. Dieses selbst entwickelte Programm führt die Linearisierung gemäß Gleichung (5.1) durch und stellt die Ergebnisse grafisch dar [Düring/Bundschuh]. Abbildung 5.7 zeigt dies beispielhaft.

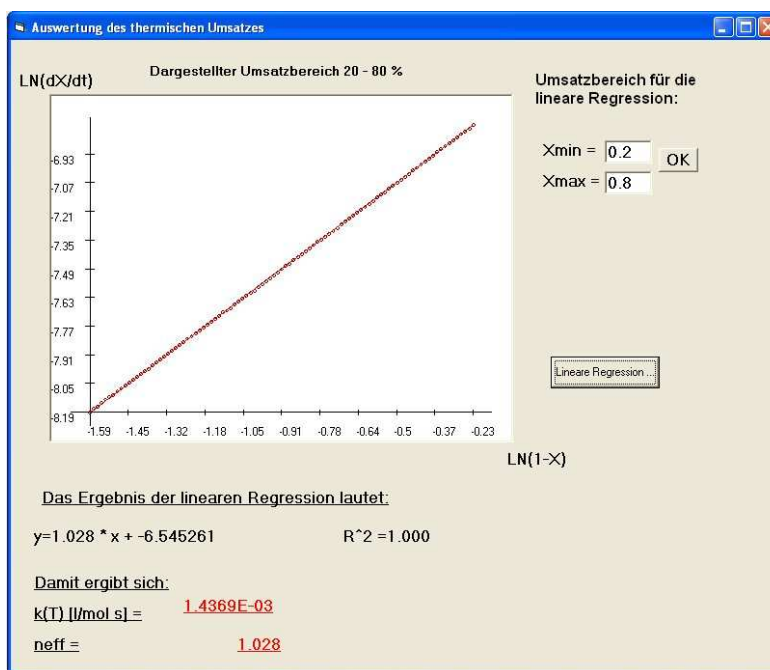


Abbildung 5.7: Beispielhafte Darstellung der Auswertung des Umsatzverlaufes nach der *Grafischen Methode I*, Versuch ESAV0a, $T_{iso} = 20^\circ\text{C}$

In Abbildung 5.7 ist deutlich die hohe Linearität der Meßwerte zu erkennen. Aus den Regressionsparametern wird nun für jede isotherme Reaktionstemperatur die Geschwindigkeitskonstante berechnet. Diese werden dann mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung $\ln k(T)$ über $1/T$ ausgewertet und somit die Aktivierungstemperatur und der Häufigkeitsfaktor bestimmt. Abbildung 5.8 zeigt die Arrhenius-Auftragung für die ausgewerteten isothermen Meßreihen.

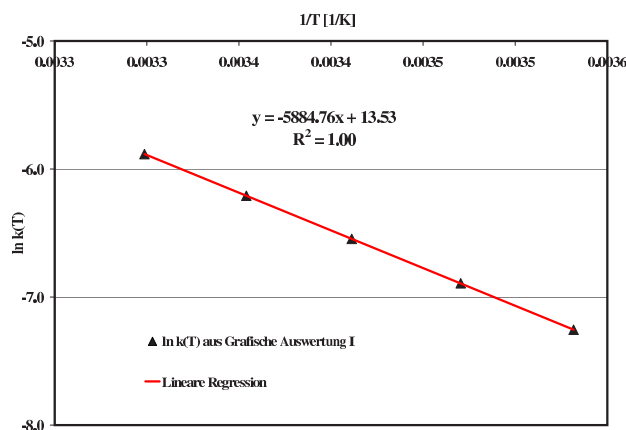


Abbildung 5.8: Arrhenius-Auftragung und lineare Regression (Linie) der mit Hilfe der *Grafischen Methode I* bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (Punkte)

Die lineare Regression der Werte zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den einzelnen Punkten. Die Ergebnisse der Auswertung der isothermen Meßreihe faßt Tabelle 5.5 zusammen.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Grafischen Methode I* der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

E/R (K)	k_∞ (s^{-1})	$\bar{n}$
5885	$7.82 \cdot 10^5$	1.0

Auswertung mit dem Grafischen Verfahren II

Dieses Auswerteverfahren beruht auf einer Auswertung der gemessenen Leistungs-Zeit-Daten im RC1 (vergleiche Tabelle 3.1 auf Seite 27). Auch hier wird eine Linearisierung der Meßwerte vorgenommen, so daß sich aus den Regressionsparametern die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten bei der jeweiligen isothermen Reaktionstemperatur ergeben. Gleichung 5.2 verdeutlicht die Vorgehensweise.

$$\underbrace{\ln(\dot{Q}_{chem})}_Y = \underbrace{\ln(V_R \cdot (-\Delta_R H) \cdot k(T) \cdot c_{A,0})}_{\text{Achsenabschnitt}} - \underbrace{k(T)}_{\text{Steigung}} \cdot \underbrace{t}_X \quad (5.2)$$

Abbildung 5.9 zeigt exemplarisch die Auswertung, die ebenfalls in dem Visual Basic Programm *Grafische Auswertung von isothermen RC1-Experimenten* automatisiert wurde.

Die aus den isothermen Messungen bestimmten Werte für die Geschwindigkeitskonstante können dann mit einer Arrhenius-Auftragung ausgewertet werden. Als weiteres Ergebnis wird die Reaktionsenthalpie aus dem Achsenabschnitt erhalten. Die mit dieser Methode erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten bei den isothermen Reaktionstemperaturen werden in einem zweiten Schritt mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung ausgewertet. Abbildung 5.10 zeigt die Auftragung. Auch in diesem Diagramm ist deutlich die hohe Übereinstimmung der ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten mit den Ergebnissen der linearen Regression zu erkennen.

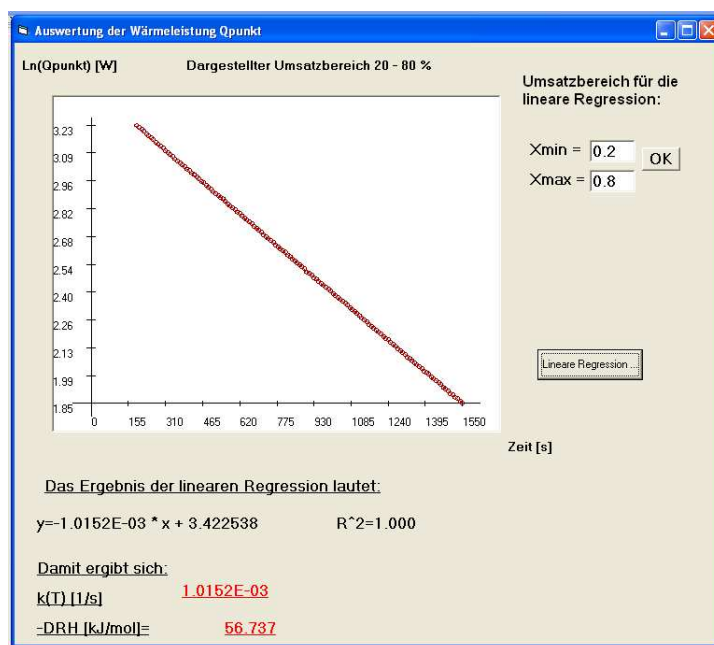


Abbildung 5.9: Beispielhafte Darstellung der Auswertung der Reaktionsleistung nach der *Grafischen Methode II*, Versuch ESAV0c, $T_{iso} = 15^\circ C$

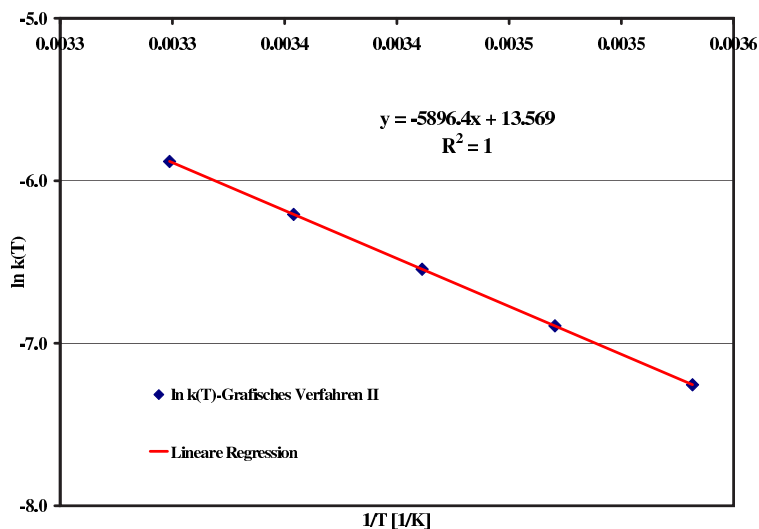


Abbildung 5.10: Arrhenius-Auftragung und lineare Regression (Linie) der mit Hilfe der *Grafischen Methode II* bestimmten Geschwindigkeitskonstanten (Punkte)

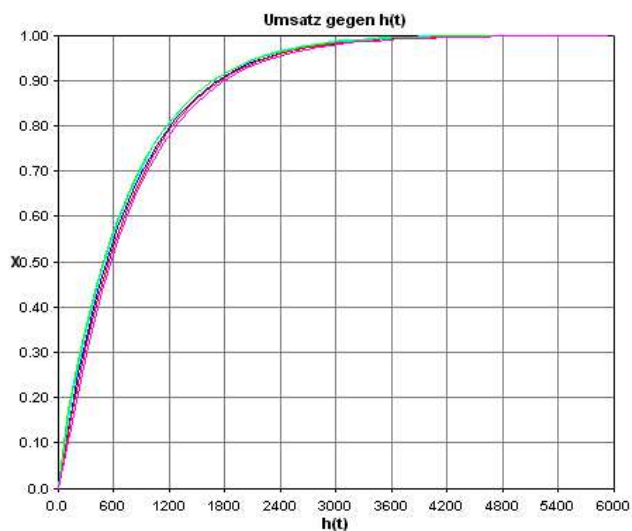
Tabelle 5.6 faßt die Ergebnisse zusammen und stellt zum Vergleich die aus der Methode erhaltenen Reaktionsenthalpien mit denen aus der Integration der Leistungskurven erhaltenen Werte gegenüber.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Grafischen Methode II* der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

E/R (K)	k_{∞} (s^{-1})	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol)	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol)(ausRC1)
5896	$7.82 \cdot 10^5$	58.666	58.204

Auswertung mit der äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode

Die Auswertung erfolgt mit Hilfe des Software-Paketes © „*QTHERK*, *QKIN* und *QSIM*“, welches gemäß der Theorie im Kapitel 3.4.5 auf Seite 33 die Umrechnung der Umsatz-Zeit-Daten auf die äquivalenten isothermen Zeiten $h(t)$ vornimmt [QTHERK]. Bei korrekter Wahl der Aktivierungsenergie liegen alle $X - h(t)$ -Verläufe deckungsgleich. Die Auswertung mit dem Programm *QTHERK* lieferte für die so berechneten $X - h(t)$ -Verläufe eine optimale Aktivierungstemperatur von $E/R = 5500K$. Alle Messungen zeigten dabei eine gute Deckungsgleichheit, was in Abbildung 5.11 zu erkennen ist.

Abbildung 5.11: Auswertung der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode*

Die Ergebnisse der Auswertung mit Hilfe der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* sind in Tabelle 5.7 zusammengefaßt.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

E/R (K)	k_{∞} (s^{-1})	n (-)
5500	$1.79 \cdot 10^5$	1.0

Der aus den ermittelten $X - h(t)$ -Verläufen erhaltene Verlauf der Formalkinetik $\Phi(X)$ ist in der Abbildung 5.12 dargestellt. Der lineare Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik zeigt deutlich den für eine Reaktion erster Ordnung typischen Verlauf.

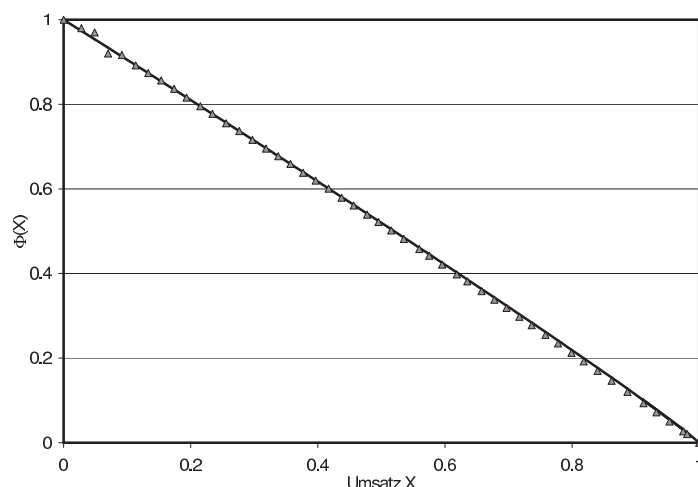


Abbildung 5.12: Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid (Punkte) mit der Funktion $\Phi(X) = (1 - X)$ (Linie)

5.2.4 Vergleich und Rücksimulation

Die Auswertung der Meßreihen der isothermen Hydrolyse von Essigsäureanhydrid mit Hilfe der drei Methoden führen zu vergleichbaren Ergebnissen. In Tabelle 5.8 sind alle Ergebnisse tabellarisch zusammengefaßt.

Tabelle 5.8: Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

	Grafisches Verfahren I	Grafisches Verfahren II	äquivalente isotherme Reaktionszeit
E/R (K)	5885	5896	5500
k_{∞} (s^{-1})	$7.82 \cdot 10^5$	$7.82 \cdot 10^5$	$1.79 \cdot 10^5$
$k(298.15K)$ (s^{-1})	$1.50 \cdot 10^{-3}$	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$1.74 \cdot 10^{-3}$
$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol)	58.204	58.670	58.204
n (—)	1.0	1.0	1.0

Ein Vergleich der Ergebnisse der drei Methoden zeigt, daß die ermittelten thermokinetischen Parameter sehr dicht beieinander liegen. Auch wenn zunächst die Werte, die mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* ermittelt wurden, etwas von den anderen abweichen, so liegen die bei einer mittleren Temperatur berechneten Geschwindigkeitskonstanten für alle Verfahren sehr dicht beieinander. Um einen gemeinsamen Parametersatz zu bestimmen, wird die folgende Mittelung durchgeführt. Aus allen drei Parametersätzen werden die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten in dem untersuchten Temperaturbereich berechnet. Diese werden dann gemeinsam in ein Arrhenius-Diagramm aufgetragen und mit Hilfe einer linearen Regression gemeinsam ausgewertet. Somit werden alle Werte gemeinsam betrachtet, und es kann so ein mittlerer Parametersatz aus Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor bestimmt werden. Abbildung 5.13 zeigt die Auftragung.

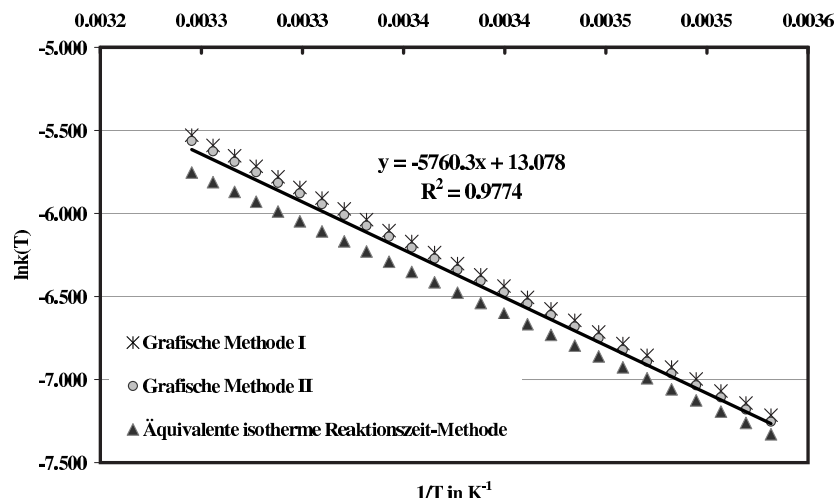


Abbildung 5.13: Mittelung der formalkinetischen Ergebnisse der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Die Güte der bestimmten thermokinetischen Parameter wird letztlich mit Hilfe von Rücksimulationen und einem Vergleich mit den Meßwerten beurteilt. Abbildung 5.14 zeigt beispielhaft die experimentellen Daten im Vergleich mit simulierten Umsatzverläufen, die sowohl auf den Einzelergebnissen in Tabelle 5.8 basieren, als auch mit Hilfe des gemittelten Parametersatzes bestimmt wurden. Alle Simulationen liegen deckungsgleich, was aufgrund der hohen Übereinstimmung der Parameter zu erwarten war, und beschreiben die experimentellen Daten mit hoher Genauigkeit.

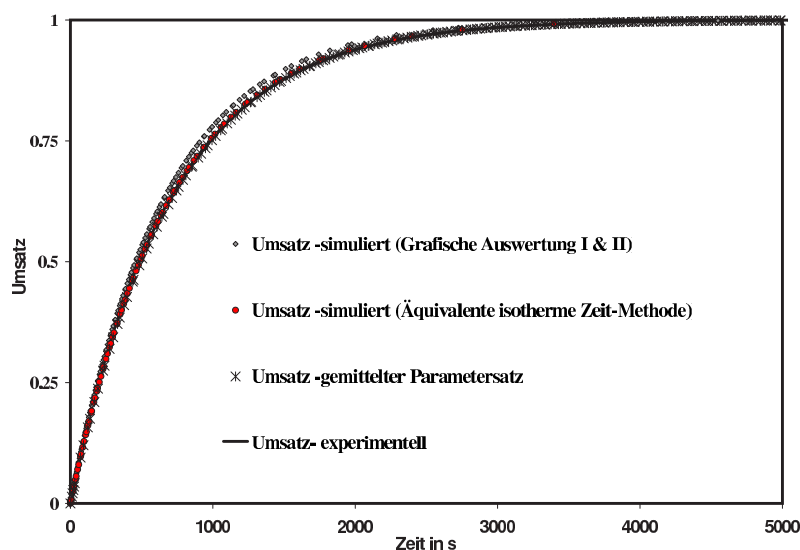


Abbildung 5.14: Vergleich des experimentellen Umsatzverlaufes (Linie) mit den simulierten Daten für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid für den Versuch *ESAV0a*, $T_{iso} = 20^{\circ}\text{C}$

5.3 Die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im Batchbetrieb

5.3.1 Allgemeines und Literaturvergleich

Die Reaktion von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol stellt eine Veresterungsreaktion dar, bei der Propionsäure und Benzylpropionat gebildet werden. Carbonsäureester bilden in der chemischen Industrie Ausgangsstoffe für viele wichtige Reaktionen wie z.B. der Esterkondensation, Grignard-Reaktionen und der Esterpyrolyse. Niedermolekulare Ester wie z.B. Essigsäuremethylester werden als Lösemittel für Lacke und Harze oder als Weichmacher verwendet. Technisch wichtige Ester stellen weiterhin Fette, Kunststoffe und Chemiefasern wie die bekannten Vertreter Polyester oder *Trevira*® dar. Auch pharmazeutische Produkte liegen oft als Ester vor. Aufgrund ihres Geruches werden sie auch in der Parfümindustrie verwendet [Organikum].

Das hier untersuchte Reaktionssystem von Propionsäureanhydrid und Benzylalkohol ist bisher nur im Rahmen von Vorarbeiten an diesem Institut untersucht worden, so daß nur ähnliche Reaktionssysteme für einen Vergleich herangezogen werden können. Bei ähnlichen Veresterungen sollten jedoch Größen wie beispielsweise die Reaktionsenthalpie in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Abbildung 5.15 zeigt den Reaktionsschritt der Veresterung. Mechanistisch wird die Veresterungsreaktion von Anhydriden mit Alkoholen als eine S_N2 -Reaktion gedeutet, bei der Alkohol als Nucleophil das Carbonyl-Kohlenstoffatom angreift [Vollhardt].

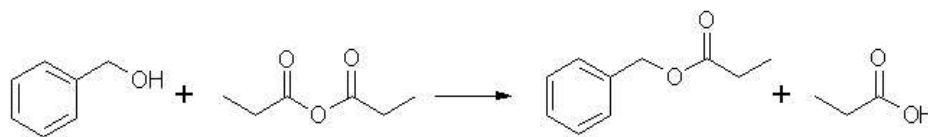


Abbildung 5.15: Reaktionsgleichung der Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol

Neben der Veresterung des Anhydrides kann bei Alkoholüberschuß auch die Veresterung der gebildeten Propionsäure auftreten. Dabei handelt es sich fast ausschließlich um eine reversible Gleichgewichtsreaktion, bei der wiederum Ester und Wasser gebildet werden. Verbleibt das Wasser im Reaktionsgemisch und befindet sich noch Anhydrid im System, so kann dann Propionsäureanhydrid zur Säure gelöst werden. Abbildung 5.16 zeigt die beiden möglichen Folgereaktionen für das untersuchte Reaktionssystem.

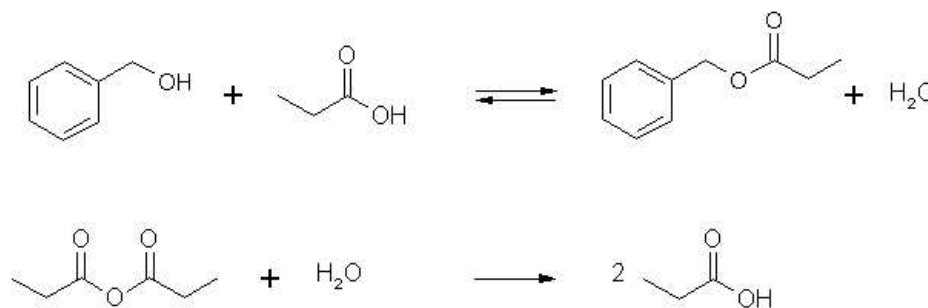


Abbildung 5.16: Mögliche Folgereaktionen bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid

Der Schritt der Alkoholyse von Carbonsäuren verläuft jedoch aufgrund der geringen Carbonylaktivität vorzugsweise nur in Gegenwart einer anorganischen Säure. Nur bei Carbonsäuren mit starker Azidität verläuft die Alkoholyse auch ohne Katalysator hinreichend schnell wie z.B. bei der Ameisensäure [Organikum].

Die in der Literatur beschriebenen Veresterungsreaktionen von Carbonsäureanhydriden mit Alkoholen sind in der Mehrzahl säurekatalysiert durchgeführt worden. Dabei beschleunigt der Katalysator nicht nur die Umsetzung des Anhydrides mit dem Alkohol, sondern auch die der Säure mit dem Alkohol. Weiterhin kann auch die gebildete Carbonsäure im sauren Medium katalytisch auf die Umsetzung wirken, so daß sich ein typisch autokatalytisches System ergibt. Für das säurekatalysierte Reaktionssystem von Carbonsäureanhydriden und Alkoholen sind in der Literatur eine Vielzahl von kinetischen Ansätzen zu finden. Einige davon sollen exemplarisch an dieser Stelle zusammengefaßt werden.

An der Technischen Universität Berlin sind im Arbeitskreis von Prof. Dr. Hugo mehrere Arbeiten durchgeführt worden, die Untersuchungen zur Veresterung von Alkoholen beinhalten. Jacobsen untersuchte die mit Schwefelsäure katalysierte Umsetzung von Essigsäureanhydrid mit Benzylalkohol in Dioxan in isothermen Batchexperimenten. Auf Basis von thermokinetischen Messungen entwickelte er einen Ansatz erster Ordnung bezüglich der Anhydridkonzentration für die Formalkinetik [Jacobsen].

Pham und Hugo konnten später mit Hilfe zusätzlicher Versuche im lösemittelfreien System und unter Verwendung von Konzentrationsmessungen zeigen, daß sich die Reaktion mit Hilfe eines gebrochen rationalen Ansatzes für die Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben läßt. Unter Annahme verschiedener Randbedingungen ließ sich dieser Ansatz auf eine Reaktionsordnung von Eins bzgl. der Anhydridkonzentration zurückführen, was die Ergebnisse von Jacobsen bestätigte. Weiterhin zeigten sie, daß sich theoretische Umsatz-Zeit-Verläufe, die mit Hilfe dieses gebrochen rationalen Ansatzes berechnet wurden, auch als mit Hilfe einer bimolekularen Reaktion zweiter Ordnung auswerten lassen [Pham].

Gnewikow und Wagner et al. entwickelten für die Veresterung von Methylmaleinsäureanhydrid mit 2-Phenylethanol ohne Lösemittel einen autokatalytischen Ansatz [Gnewikow], [Wagner].

Neben diesen Arbeiten lassen sich in der Literatur weitere Untersuchungen von Veresterungen finden. Ubrich et al. untersuchte die unkatalysierte Veresterung von Propionsäureanhydrid mit 2-Butanol und bestimmte die Kinetik der Reaktion in isothermen Batchversuchen im Reaktionskalorimeter RC1 mit gleichzeitiger Reaktionsverfolgung mit Hilfe spektroskopischer Methoden. Als Ergebnis erhielt er für die Umsetzung einen Ansatz zweiter Ordnung für die Reaktionsgeschwindigkeit [Ubrich].

Auch Galván et al. untersuchten dieses Reaktionssystem und den Einfluß von Schwefelsäure auf die Kinetik des Prozesses und entwickelte einen formalkinetischen Ansatz zweiter Ordnung für die unkatalysierte Veresterung und einen empirischen autokatalytischen Ansatz für die katalysierte Umsetzung [Galván].

Snee et al. untersuchten das System von 2-Butanol mit Propionsäureanhydrid in verschiedenen Kalorimetern und untersuchte den Einfluß des Katalysators auf die Formalkinetik. Für die katalysierte Umsetzung ergaben die Messungen dabei einen autokatalytischen Ansatz. Für den unkatalysierten Prozeß wurde ein vergleichbarer Ansatz verwendet, der sich jedoch nahezu auf eine Formalkinetik erster Ordnung vereinfachen läßt [Snee] (vergleiche auch Tabelle 5.9).

Vergleichbare Ergebnisse für die katalysierte Umsetzung wurden von Wagner et al. gefunden, der die Reaktion von 2-Propanol und Propionsäureanhydrid unter katalysierten und unkatalysierten Bedingungen in verschiedenen Kalorimetern und Temperaturbereichen untersucht hat. Die effektiven Reaktionsordnungen der gewonnenen Formalkinetiken der unkatalysierten Umsetzung lagen dabei bei $n_{eff} = 2.2$ für adiabatische, $n_{eff} = 1.4$ für isotherme DSC- und $n_{eff} = 1$ für isotherme SIMULAR-Messungen [Wagner 2].

Eine der wohl am häufigsten untersuchten Veresterungsreaktionen in der Sicherheitstechnik stellt die Veresterung von Essigsäureanhydrid mit Methanol dar. Balland et al. untersuchten diese Veresterungsreaktion im RC1 bei deutlichem Alkoholüberschuß und unter Zugabe eines Katalysators und postulierten einen mehrstufigen Mechanismus, bei dem die gebildete Säure die Veresterung katalysiert [Balland]. Weitere Angaben in der Literatur beschreiben sie als eine Reaktion zweiter Ordnung [Wehmeier], [Duh]. Sie wird als eine Modellreaktion für die Untersuchung in adiabatischen Kalorimetern und die Auslegung von Druckentlastungseinrichtungen verwendet. So wurde sie beispielsweise auch bei dem internationalen Forschungsprojekt *CHEERS* als eine Referenzreaktion verwendet, um die Vergleichbarkeit von sicherheitstechnischen Beurteilungsverfahren zu untersuchen [CHEERS].

Die Reaktionsenthalpien der jeweiligen Veresterungen lagen im Bereich von (61-67)kJ/mol (vergleiche auch Tabelle 5.9).

Zu der Weiterreaktion der gebildeten Carbonsäure mit dem Alkohol sind in den angegebenen Literaturstellen nur einige Hinweise gegeben. Galván et al. geben an, daß die Reaktion der Propionsäure mit 2-Butanol ohne Zusatz eines Katalysators bei Temperaturen von etwa 70°C zu vernachlässigen sei, und geben den Wert für die Geschwindigkeitskonstante als etwa 200-mal kleiner an als für die Anhydridreaktion [Galván].

Wehmeier gibt für die Veresterungsgeschwindigkeit von Essigsäure mit Methanol bei 80°C eine um eine Zehnerpotenz kleinere Reaktionsgeschwindigkeit als bei der Veresterung von Essigsäureanhydrid an und eine Reaktionsenthalpie von (-4.4) kJ/mol [Wehmeier].

Wadsö et al. beschreiben die Hydrolyse von verschiedenen Azetaten (Ethyl-, n-Butyl- und Isopropylazetat) zur Essigsäure und dem entsprechenden Alkohol als endotherme Prozesse mit Reaktionsenthalpien von (3-4) kJ/mol [Wadsö 2].

Coon et al. geben für die Reaktionsenthalpie der Hydrolyse von Methylazetat einen Wert von 4.4 kJ/mol an [Coon].

Tabelle 5.9 faßt die Ergebnisse noch einmal zusammen.

Tabelle 5.9: Zusammenfassung von in der Literatur angegebenen unkatalysierten Veresterungsreaktionen

Autor	Reaktion	(-Δ _R H)	Formalkinetik	E/R	Sonstige Angaben
Jacobsen	Essigsäureanhydrid + Benzylalkohol (katalysiert) in Dioxan	61.5 kJ/mol	1.Ordnung (bzgl. Anhydrid)	8427 K	k _∞ =1,94 * 10 ⁹ l/s
Pham	Essigsäureanhydrid + Benzylalkohol (katalysiert)		Gebrochen rationaler Ansatz		
Gnewikow, Wagner et al.	Methylmaleinsäureanhydrid + 2-Phenylethanol	16.0 kJ/mol	Autokatalyse	6400K	
Ubrich et al.	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	62.5 kJ/mol	2. Ordnung	9923 K	k _∞ = 9.75 * 10 ⁷ l/(mol s) ΔH _{MIX} = -4,2 kJ/mol
Galván et al.	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	63.0 kJ/mol	2.Ordnung	9680 K	k _∞ =5.36 * 10 ⁷ l/(mol s)
Wagner et al.	Propionsäureanhydrid + Iso-Propanol		Adiabatisch: 2.2-ter Ordnung	9900K	
			Isotherm ("Simular"): 1-ter Ordnung	6000K	
			Isotherm ("DSC"): 1.4-ter Ordnung	8500K	
Snee et al.	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	63.0 kJ/mol	Autokatalyse (nahezu 1-ter Ordnung)	7570K	
Wehmeier	Essigsäureanhydrid + Methanol	65.1 kJ/mol	2. Ordnung	9322K	k _∞ =3.7 * 10 ⁷ l/(mol s)
	Essigsäure + Methanol	4.2 kJ/mol			
Balland et al.	Essigsäureanhydrid + Methanol	64.9 kJ/mol	Mehrstufiger Mechanismus		
Duh et al.	Essigsäureanhydrid + Methanol	67.3 kJ/mol		8732K	k _∞ =3.6 * 10 ⁷ l/(mol s)
Wadsö et al.	Hydrolyse von Ethylacetat	-3.7 kJ/mol			
	Hydrolyse von n-Butylacetat	-3.3 kJ/mol			
	Hydrolyse von Isopropylacetat	-2.3 kJ/mol			
Coon et al.	Hydrolyse von Methylacetat	-4.4 kJ/mol			

5.3.2 Adiabatische Voruntersuchungen von Fuß und Nguyen-Xuan

Die an diesem Institut durchgeführten Voruntersuchungen des gewählten Reaktionssystems wurden im Rahmen von zwei Studienarbeiten durchgeführt und bilden den Ausgangspunkt für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten isothermen Messungen [Nguyen-Xuan], [Fuß].

Inhalt dieser Arbeiten ist die adiabatische Untersuchung der Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol bei unterschiedlichen Einsatzverhältnissen. Das Einsatzverhältnis λ ist in diesem Reaktionssystem definiert als:

$$\lambda = \frac{(-\nu_{BenzOH})}{(-\nu_{PSA})} \cdot \frac{n_{PSA,0}}{n_{BenzOH,0}} \quad (5.3)$$

Die Untersuchungen wurden in einem adiabatischen Druckkalorimeter *ADCII* der Firma *Chilworth Technology Ltd.* bei zwei unterschiedlichen Starttemperaturen durchgeführt. Die Endgemische der jeweiligen Umsetzungen wurden mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) analytisch untersucht. Dabei konnten die prozentualen Massenanteile der Komponenten Benzylpropionat und Benzylalkohol bestimmt werden. Die Komponenten Propionsäureanhydrid und Propionsäure konnten dagegen nur als Summe bestimmt werden, der Nachweis von Wasser im Reaktionssystem war nicht möglich.

Eine Interpretation der Temperaturverläufe ergab keine Hinweise auf mögliche Folgereaktionen bei Versuchen mit nicht-stöchiometrischem Einsatz. Berücksichtigt man die in der Literatur für Alkoholysen von Carbonsäuren angegebenen Reaktionsenthalpien von nur etwa $(-\Delta_R H) = (3 - 4) \text{ kJ/mol}$, so wird das Ablaufen der Reaktion nur schwer am Temperaturverlauf abgelesen werden können [Wehmeier], [Wadsö 2].

Die Untersuchung der Endgemische mit Hilfe der GC ermöglichten keinen Rückschluß darauf, ob bei Einsatzverhältnissen kleiner als Eins und hohen Starttemperaturen die Weiterreaktion der Propionsäure erfolgt ist. Bei diesen Versuchen lag im Endgemisch weniger Alkohol und mehr Benzylpropionat vor, als es unter der Annahme einer 100%-igen Umsetzung des Alkohols mit dem Anhydrid und keiner Folgereaktion berechnet worden ist. Die Abweichungen lagen jedoch nur bei maximal 10% und können auch als Abweichungen im Rahmen von Meßungenauigkeiten gedeutet werden. Ein eindeutiger Nachweis zum Ablaufen der Folgereaktion konnte nicht erbracht werden.

Die thermokinetische Auswertung der Meßreihen wurde getrennt nach den Einsatzverhältnissen durchgeführt. Dazu wurde von Nguyen-Xuan und Fuß im Rahmen der Arbeiten eine neue PC-Version zur Auswertung nach der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* erstellt und verwendet. Die Daten wurden mit Hilfe eines bimolekularen und autokatalytischen Ansatzes ausgewertet. Dabei ergab sich für die Umsetzungen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis eine bimolekulare Formalkinetik mit einer Gesamtreaktionsordnung von $n = 1.4$. Weiterhin wurde auch eine mögliche Darstellung der Versuche mit Hilfe eines autokatalytischen Ansatzes vorgeschlagen. Die Versuche mit Alkoholüberschuß ließen sich jeweils nur mit Hilfe eines autokatalytischen Modells für die Reaktionsgeschwindigkeit beschreiben. Die aus den Messungen ermittelten mittleren Reaktionsenthalpien für die Meßreihen sind in Tabelle 5.10 dargestellt.

Tabelle 5.10: Reaktionsenthalpien der adiabatischen Versuche (entnommen aus [Nguyen-Xuan])

Einsatzverhältnis λ	$\overline{\Delta T_{ad}}$ (K)	$\overline{(-\Delta_R H)}$ (kJ/mol)
1.0	131.7	67.05
0.5	88.9	63.80
0.33	61.5	62.50
Mittelwert		64.45

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Original-Meßdaten von Fuß und Nguyen-Xuan mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten Programmpaketes *QTHERK*, *QKIN* ausgewertet werden. Dies soll eine Vergleichbarkeit der thermokinetischen Daten mit den Ergebnissen der folgenden isothermen Messungen ermöglichen. Einflüsse von unterschiedlichen mathematischen Algorithmen zwischen der von Fuß und Nguyen-Xuan entwickelten Auswertesoftware und dem Programmpaket *QTHERK* auf die thermokinetischen Daten können somit ausgeschlossen werden.

Als allgemeiner Ansatz für die Stoffbilanz gilt:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-\nu_A) \cdot r_{0,\infty}}{c_{A,0}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot \Phi(X) \quad (5.4)$$

mit:

- $\Phi(X) = (1 - X)^n$ für Reaktionen n-ter Ordnung
- $\Phi(X) = (1 - X)^{m_i} \cdot (1 - \lambda X)^{m_i}$ für bimolekulare Reaktionen
- $\Phi(X) = (1 - X)^n \cdot (1 + P \cdot X^m)$ für autokatalytische Reaktionen

Die Ergebnisse inklusive der unterschiedlichen formalkinetischen Ansätze zeigt Tabelle 5.11. Die Versuchsreihe mit einem Einsatzverhältnis von $\lambda = 0.33$ ergab für die gemessenen Temperaturen keine plausiblen Verläufe, so daß sie nicht für eine formalkinetische Auswertung verwendet worden sind.

Tabelle 5.11: Formalkinetik der adiabatischen Messungen von Fuß und Nguyen-Xuan mit der äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode

λ	E/R (K)	$\frac{(-\nu_A) \cdot r_{0,\infty}}{c_{A,0}}$ (s ⁻¹)	$\Phi(X)$		
			n-ter Ordnung	bimolekular	autokatalytisch
1.0	8800	$2.35 \cdot 10^7$	$n = 1.3$	$m_i = 0.65$	$n = 2.3, P = 2.4, m = 1.2$
0.5	8780	$2.58 \cdot 10^7$	$n = 0.8$	$m_i = 0.56$	$n = 1.3, P = 1.1, m = 1.0$

In Tabelle 5.11 sind für beide Einsatzverhältnisse sowohl ein formalkinetischer Ansatz n-ter Ordnung als auch ein autokatalytischer Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit angegeben. Dabei sind die Aktivierungstemperatur und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei beiden Einsatzverhältnissen sehr ähnlich. Ob nun tatsächlich Folgereaktionen abgelaufen und diese für einen autokatalytischen Effekt bei der Formalkinetik verantwortlich

sind, oder ob allein das stöchiometrische Einsatzverhältnis einen Einfluß auf die Formalkinetik hat, konnte mit Hilfe dieser Messungen nicht geklärt werden. Zur Aufklärung wurden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten isothermen Untersuchungen vorgenommen.

5.3.3 Experimente

Die experimentelle Untersuchung des Reaktionssystems fand isotherm und unter Anwendung der IR-Spektroskopie im Reaktionskalorimeter RC1 im 2-Liter-Glasreaktor AP01 statt. Die Isothermie der Versuche war dabei vor allem für die Messung mit Hilfe der FTIR-Sensorik eine Grundvoraussetzung. Neben der Reaktionsverfolgung im RC1 und der FTIR-Sensorik wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Reaktionsproben gezogen und mit Hilfe der Gaschromatographie (GC) analytisch untersucht. Als Ergebnis wurden die in der Probe enthaltenen relativen Massenanteile von Benzylpropionat und Benzylalkohol auf einen analytischen Umsatz umgerechnet. Durch die Anwendung der FTIR-Sensorik konnte der im Reaktionsgemisch ablaufende Reaktionsfortschritt online verfolgt werden.

Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektren der Reinstoffe der vier Reaktionspartner konnte überprüft werden, ob eine Reaktionsverfolgung mit Hilfe der FTIR-Sensorik möglich ist. Abbildung 5.17 zeigt die IR-Spektren der vier Reinstoffe im Wellenzahlenbereich $\tilde{\nu} = 650 \text{ cm}^{-1} - 1850 \text{ cm}^{-1}$.

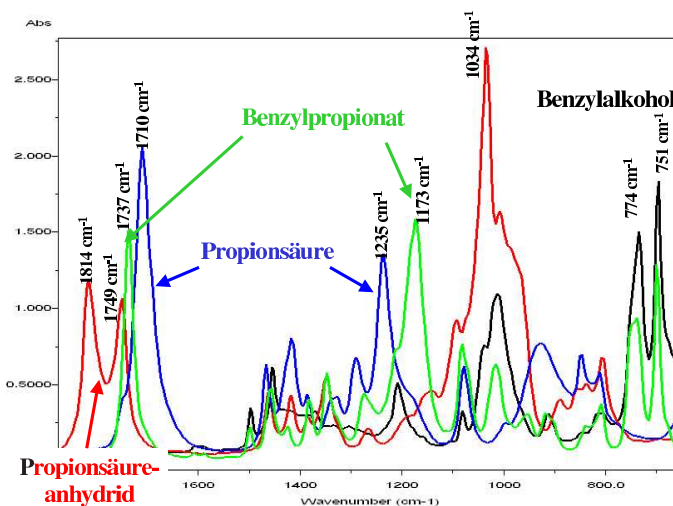


Abbildung 5.17: Ausschnitt der IR-Reinstoffspektren im Bereich $\tilde{\nu} = 650 \text{ cm}^{-1} - 1850 \text{ cm}^{-1}$ der Reaktionspartner bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid

Analog zum Reinstoffspektrum des Essigsäureanhydrides (vergleiche Abbildung 5.2 auf Seite 48) ist auch für Propionsäureanhydrid ein charakteristischer Doppelpeak im Bereich von $\tilde{\nu} = 1749 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1814 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Der Peak bei der höheren Wellenzahl ist im Spektrum freistehend, so daß mit Hilfe dieses Peaks die Abreaktion des Anhydrides verfolgt und weiterhin der vollständige Umsatz festgestellt werden kann. Die beiden Produkte Propionsäure und Ester sind anhand der Valenzschwingungen der Carbonylgruppen im Spektrum bei den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1737 \text{ cm}^{-1}$ (Ester) und $\tilde{\nu} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ (Säure) zu erkennen. Dabei

eignet sich nur der Peak für die Säure zur Reaktionsverfolgung, da der Peak für den Ester durch den Anhydrid-Doppelpeak überlagert wird.

Für die Verfolgung der Esterbildung während der Reaktion eignet sich das Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu} = 1173 \text{ cm}^{-1}$, welches auf der Valenzschwingung der $-C-O-$ Gruppe beruht. Die Maxima bei $\tilde{\nu} = 1235 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1034 \text{ cm}^{-1}$ sind ebenfalls der $-C-O-$ Valenzschwingung der Säure und des Anhydrides zuzuordnen.

Der Benzylalkohol zeigt in dem hier dargestellten Ausschnitt des IR-Spektrums nur bei Wellenzahlen von $< 800 \text{ cm}^{-1}$ zwei ausgeprägte Peaks. Diese sind jedoch charakteristisch für den Benzolring und somit nicht eduktspezifisch, da der Benzolring unverändert im Molekül des gebildeten Esters vorliegt. Die breite Absorptionsbande der $-OH$ -Gruppe liegt wie bei Wasser bei höheren Wellenzahlen und ist in Abbildung 5.18 dargestellt.

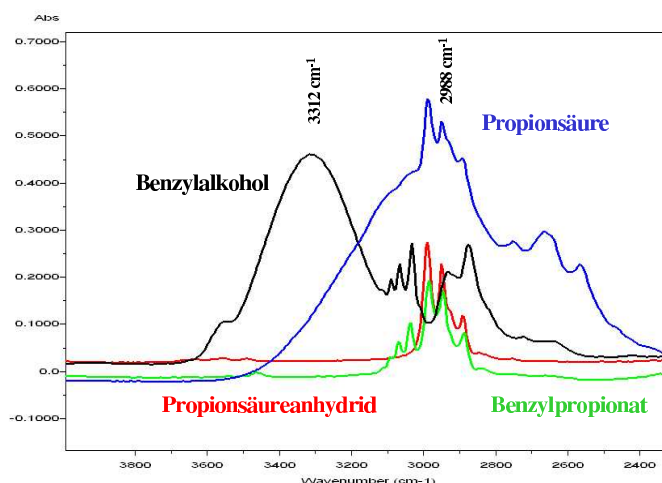


Abbildung 5.18: Ausschnitt der IR-Reinstoffspektren im Bereich $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ – 3650 cm^{-1} der Reaktionspartner bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid

Die Möglichkeit der Reaktionsverfolgung anhand der hier dargestellten Einzelspektren und Absorptionsmaxima konnte auch im Rahmen von Voruntersuchungen bestätigt werden. Dazu wurden in einem doppelwandigen Labor-Glasreaktor die Stoffe miteinander isoperibol umgesetzt. Zu bestimmten Reaktionszeiten wurden dann Proben offline mit Hilfe der FTIR-Sensorik vermessen. Abbildung 5.19 zeigt die zu verschiedenen Reaktionszeiten gemessenen IR-Spektren des Reaktionsgemisches in einem Ausschnitt.

Anhand der in Abbildung 5.19 gezeigten IR-Spektren der Reaktionsproben erscheint eine eindeutige Reaktionsverfolgung möglich. Weiterhin wurden im Glasreaktor auch Voruntersuchungen mit online FTIR-Sensorik durchgeführt. Bei allen Versuchen wurde der Temperaturverlauf im Reaktor und im Kühlmantel mit Hilfe zweier PT100-Widerstandsthermometer verfolgt. Bei der Auswertung der online gemessenen Spektren mit Hilfe des vom Hersteller mitgelieferten Auswerteprogramms *ConcIRTTM* konnte das Programm jedoch nicht zwischen den beiden Produkten unterscheiden. Da beide Produkte während der Reaktion im gleichen Maße gebildet worden sind, bestimmte das Programm ein gemeinsames Spektrum für beide Komponenten und berechnete für beide Produkte ein gemeinsames Komponentenprofil. Dieses diente als Grundlage für die Bestimmung des Umsatzes. Bei der Reaktionsverfolgung während der Umsetzung mit Hilfe des sog. *Real Time Quick Profile* wurden die in diesem Kapitel genannten Absorptionsmaxima und deren Höhen bezogen auf einen Basisli-

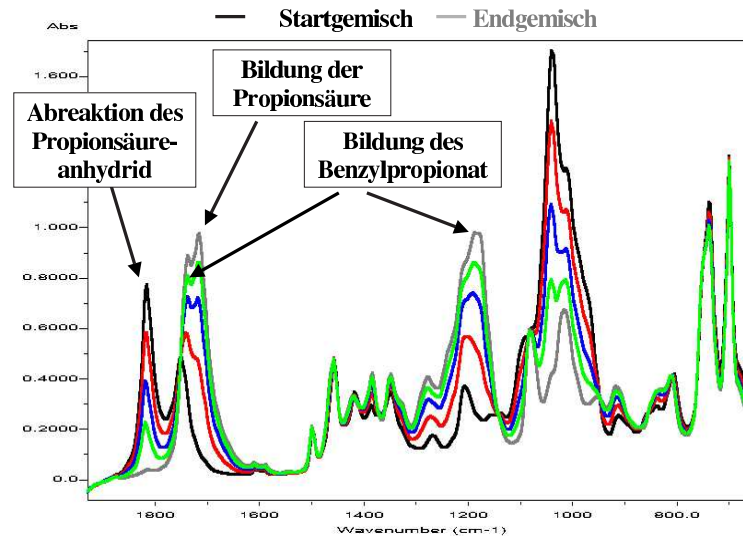


Abbildung 5.19: Ausschnitt der IR-Spektren während der Veresterung von Propionsäureanhydrid zu verschiedenen Reaktionszeiten bei $T_M=85^\circ\text{C}$ und $\lambda=0.5$ Vorversuch PSA B(0200518)

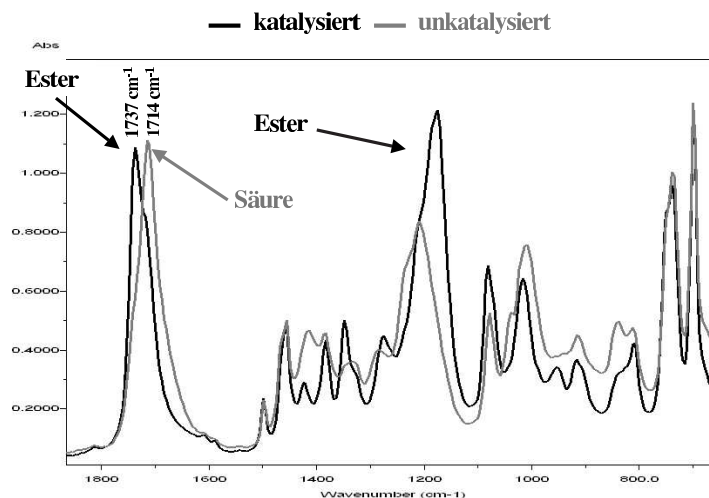
nienpunkt verwendet, um die Bildung beider Produkte bzw. die Abreaktion der Edukte zu verfolgen.

Wahl der Reaktionsbedingungen

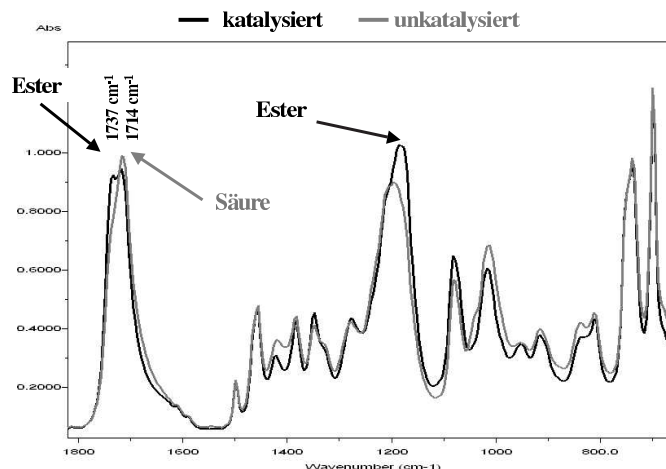
Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen wurde darauf geachtet, daß im System keine Folgereaktionen ablaufen, um die Formalkinetik für den Reaktionsschritt der Veresterung des Anhydrides bei verschiedenen Einsatzverhältnissen zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden Voruntersuchungen in dem doppelwandigen 150 ml-Glaslaborreaktor und in RADEX-Öfen durchgeführt. Bei den Untersuchungen im Glasreaktor wurde der Reaktionsfortschritt mit Hilfe der FTIR-Sensorik verfolgt und der Temperaturverlauf im Reaktor und Kühlmantel mit Hilfe zweier PT100-Widerstandsthermometer verfolgt.

Zur Überprüfung, ob in dem zu untersuchenden Temperaturbereich die Folgereaktion von Propionsäure mit Alkohol einsetzt, wurden temperaturprogrammierte Experimente mit Hilfe der RADEX-Öfen durchgeführt und anschließend die Endgemische offline spektroskopisch untersucht. Dabei wurde Propionsäure äquimolar mit Benzylalkohol unkatalysiert und dazu im Vergleich mit Schwefelsäure katalysiert untersucht. Umgesetzt wurden die Stoffe sowohl in geschlossenen Drucktiegeln aus Stahl als auch offen in Glas-Gefäßen jeweils mit einer Heizrate von 0.75 K/min . Die Endtemperaturen lagen bei 120°C bei den Experimenten im offenen Glas-Gefäß und bei 180°C bei den Experimenten im geschlossenen Drucktiegel. Die folgende Abbildung 5.20 zeigt einen Ausschnitt der IR-Spektren der katalysierten und unkatalysierten Endgemische im Vergleich für die Messungen im offenen Glasgefäß.

Anhand der Spektren der Endgemische in Abbildung 5.20 wird deutlich, daß bei dem katalysierten Gemisch die Propionsäure vollständig abreagiert ist und sich nur noch Ester im Reaktionsgemisch befindet (Peak bei $\tilde{\nu} = 1737\text{ cm}^{-1}$). Wie bereits beschrieben, handelt es sich bei der Veresterungsreaktion zwischen Propionsäure und Benzylalkohol um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der als Reaktionsprodukte Ester und Wasser gebildet werden. Bei offener Fahrweise und Reaktionstemperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser

Abbildung 5.20: Offline-Messungen im offenen Glas-Gefäß mit $T_{\text{ende}}=120^{\circ}\text{C}$

kann davon ausgegangen werden, daß das entstandene Wasser aus dem Gemisch verdampft, so daß das Gleichgewicht dieser Reaktion vollständig auf der Seite der Produkte liegt. Beim unkatalysierten Gemisch dagegen ist noch deutlich der Peak für die Säure zu erkennen (Peak bei $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$). Ester dagegen läßt sich im Spektrum nicht nachweisen. Dieses Ergebnis zeigt, daß eine Reaktion von Propionsäure mit Alkohol nicht erfolgt ist.

Abbildung 5.21: Offline-Messungen im geschlossenen Drucktiegel mit $T_{\text{ende}}=180^{\circ}\text{C}$

Bei der Betrachtung der IR-Spektren der Endgemische aus den Experimenten im geschlossenen Drucktiegel in Abbildung 5.21 kann man bei dem katalysierten Gemisch neben dem Peak für die Säure bei 1714 cm^{-1} auch deutlich den Peak für den gebildeten Ester erkennen ($\tilde{\nu} = 1737 \text{ cm}^{-1}$), was auf eine unvollständige Umsetzung von Propionsäure schließen läßt. Das Reaktionsendgemisch der katalysierten Umsetzung zeigte eine deutliche Trübung und 2-Phasigkeit, was auf die Gegenwart von Wasser im Gemisch schließen läßt. Im unkatalysierten Gemisch scheint der Umsatz an Propionsäure im Vergleich zur katalysierten Umsetzung geringer zu sein, da der Peak für den Ester nur in geringem Maße im Spektrum zu erkennen

ist. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich bei Temperaturen unterhalb von 120°C eine Reaktion von Propionsäure mit Benzylalkohol nicht nachweisen läßt.

Die Untersuchungen im Glasreaktor mit online-FTIR-Sensorik bestätigten dies. Messungen bei isoperibolen Manteltemperaturen von 85°C zeigten keine Reaktion von Säure mit Alkohol. Abbildung 5.22 zeigt den dreidimensionalen Reaktionsverlauf einer stöchiometrischen Umsetzung von Propionsäure mit Benzylalkohol. Die während der Umsetzung berechnete Peakhöhenänderung bezogen auf einen Basislinienpunkt für die beiden Komponenten ist in Abbildung 5.23 dargestellt.

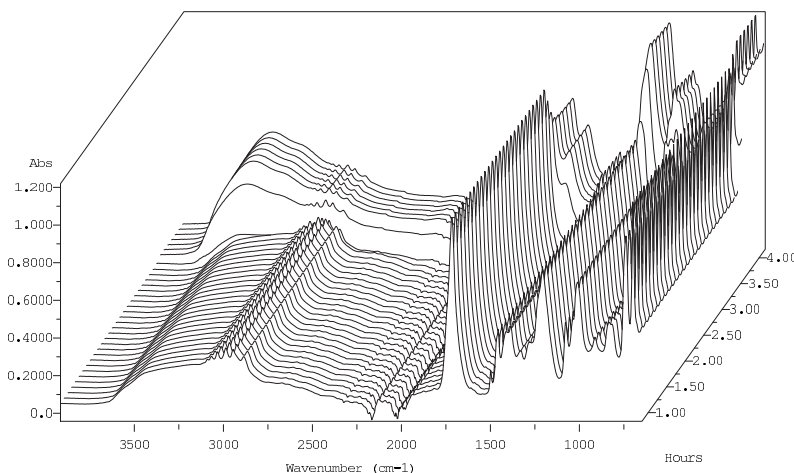


Abbildung 5.22: Dreidimensionaler Reaktionsverlauf während der Umsetzung von Propionsäure mit Benzylalkohol bei $T_M=85^{\circ}\text{C}$

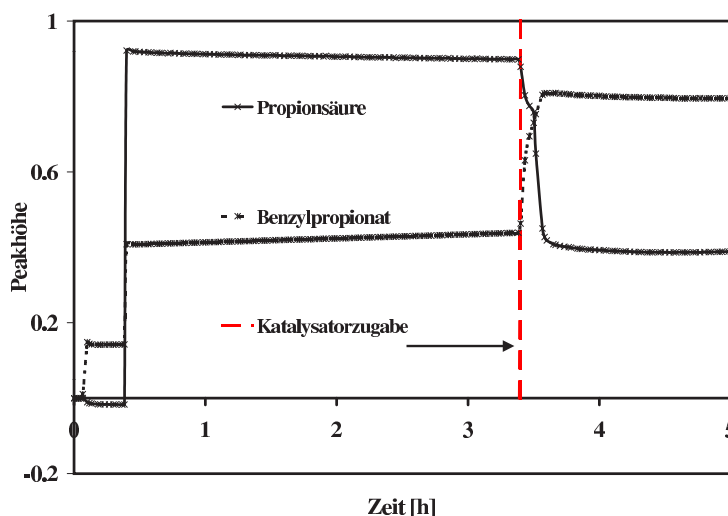


Abbildung 5.23: Verlauf der Peakhöhenänderung während der Umsetzung von Propionsäure mit Benzylalkohol bei $T_M=85^{\circ}\text{C}$

In beiden Abbildungen läßt sich deutlich erkennen, daß über einen Zeitraum von mehr als 2 Stunden die Konzentration von beiden Stoffen nahezu konstant ist. Erst im hinteren Teil des

dreidimensionalen Reaktionsverlaufes kann man eine Änderung im IR-Spektrum erkennen. Zu diesem Zeitpunkt wurde Schwefelsäure zu dem Gemisch gegeben. Auch in dem Verlauf der Peakhöhen in der rechten Abbildung läßt sich das Einsetzen der Reaktion an der schlagartigen Änderung deutlich erkennen. Die senkrechte Linie in der Abbildung kennzeichnet die Katalysatorzugabe.

Aus den hier repräsentativ gezeigten Voruntersuchungen wird deutlich, daß bis zu einer Reaktionstemperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ eine Veresterung der Propionsäure mit Benzylalkohol nicht berücksichtigt werden muß.

Vergleichbare Voruntersuchungen wurden auch zum System Propionsäureanhydrid und Benzylalkohol durchgeführt, um die optimalen Reaktionsbedingungen zu bestimmen. In der Tabelle 5.12 werden alle im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Experimente im RC1 zusammengefaßt.

Tabelle 5.12: Experimente zur Veresterung von Propionsäureanhydrid im RC1

Versuch	T_{iso} ($^\circ\text{C}$)	m_{BenzOH} (g)	m_{PSA} (g)	c_{BenzOH} (mol/l)	$c_{PSA,0}$ (mol/l)	λ
PSA1K	60	503.98	606.24	4.301	4.299	1.000
PSA1N	65	504.01	606.02	4.302	4.298	0.999
PSA1M	70	503.56	605.97	4.300	4.300	1.000
PSA1L	75	504.00	606.00	4.302	4.298	0.999
PSA2P	60	688.09	413.79	5.949	2.973	0.500
PSA2R	65	687.64	413.33	5.950	2.972	0.499
PSA2O	70	688.01	414.21	5.946	2.975	0.500
PSA2Q	70	687.65	413.65	5.948	2.973	0.500
PSA2S	75	688.20	413.38	5.952	2.971	0.499
PSA3F	60	629.55	252.51	6.819	2.273	0.333
PSA3H	65	628.88	252.78	6.814	2.276	0.334
PSA3G	70	629.41	252.25	6.820	2.271	0.333
PSA3E	75	628.34	252.09	6.818	2.273	0.333

Aufgrund der gewählten isothermen Reaktionstemperaturen bis maximal $T_{iso} = 75^\circ\text{C}$ kann bei allen Versuchen davon ausgegangen werden, daß keine Folgereaktion stattgefunden hat. Um den Effekt der endothermen Mischungsenthalpie auszugleichen und somit die Isothermie zu gewährleisten, wurde der Benzylalkohol mit einer um 11°C höheren Temperatur zum Reaktionsgemisch zugegeben. Die Mischungsenthalpie wurde in separaten Versuchen im RC1 zu einem Wert von 4.2 kJ/mol bestimmt.

Bestimmung der Umsatzverläufe

Die Bestimmung der Umsatzverläufe erfolgte auf Basis der thermischen und analytischen Daten. Die vollständige Umsetzung des Anhydrides konnte mit Hilfe der IR-Spektren nachgewiesen werden. In Abbildung 5.24 ist beispielhaft der dreidimensionale Reaktionsverlauf während der Veresterung zu erkennen.

In dem dreidimensionalen Reaktionsverlauf ist deutlich die Abreaktion des Anhydrides und die Bildung der Reaktionsprodukte zu erkennen.

Eine Auswertung der Daten mit Hilfe des Programms *ConcIRTTM* lieferte den Reaktionsverlauf auf Basis der Abreaktion des Propionsäureanhydrids und der Bildung beider Produkte.

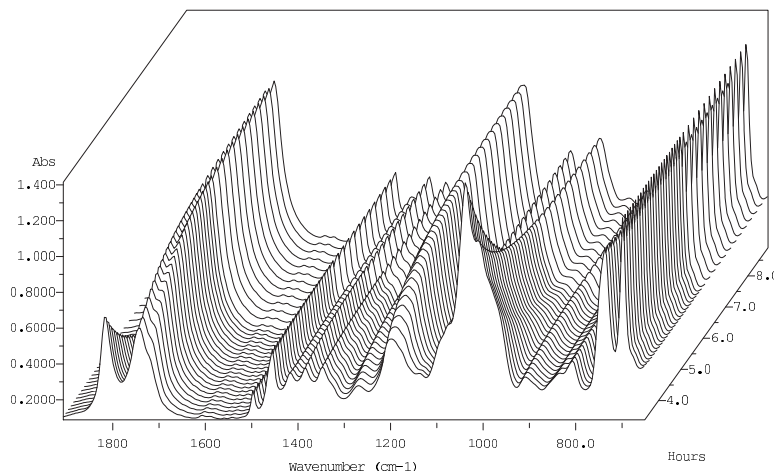


Abbildung 5.24: Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren während der isothermen Veresterung von Propionsäureanhydrid, Versuch *PSA2Q*, $\lambda=0.5$, $T_{iso}=70^{\circ}\text{C}$

Beide Verläufe wurde in Umsatzverläufe umgerechnet.

Die mit Hilfe der GC analysierten Proben aus dem Reaktionsgemisch lieferten weiterhin Umsatzwerte zu verschiedenen Reaktionszeiten auf Basis der Menge an gebildetem Benzylpropionat und verbrauchtem Benzylalkohol. Beide Werte führten jedoch zu identischen Ergebnissen, so daß in den folgenden Ausführungen nur der Wert bezogen auf die gebildete Menge an Ester angegeben wird.

Somit wurden für jeden Versuch insgesamt vier Umsatzverläufe erhalten. Abbildungen 5.25a-c auf der folgenden Seite zeigen exemplarisch die Verläufe im Vergleich. Für beide Einsatzverhältnisse $\lambda < 1$ in den Abbildungen 5.25a und b liegen die Umsatzverläufe sehr gut deckungsgleich. Aus diesem Grund wurden für die kinetische Auswertung der Versuchsreihen mit nicht-stöchiometrischem Einsatzverhältnis die thermischen Umsatzdaten als Grundlage verwendet. Bei den Versuchen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis konnten jedoch im Vergleich zu den anderen Verläufen meßbare Abweichungen zwischen den verschiedenen Umsatzverläufen festgestellt werden (vergleiche Abbildung 5.25c). Diese Abweichungen sind eigentlich im Rahmen typischer Abweichungen von Messungen zu bewerten. Da die Übereinstimmungen bei den Meßreihen mit $\lambda < 1$ jedoch sehr groß waren, sollen sie zunächst weiter in der thermokinetischen Auswertung berücksichtigt werden. Dabei zeigt sich, daß der thermische Umsatz und der auf Basis des IR-Spektrums des Produktgemisches deckungsgleich liegen und von den anderen beiden Verläufen abweichen. Um diesen Unterschied auch in der kinetischen Auswertung zu berücksichtigen, werden für diese Messungen zwei Auswertungen vorgenommen. Zum einen wird der thermische Umsatz als Basis für die thermokinetische Auswertung verwendet. Andererseits wird der auf Basis der Anhydridabreaktion im IR-Spektrum berechnete Umsatzverlauf ausgewertet. Damit soll gezeigt werden, in welchem Maße die Abweichungen der Umsatzverläufe einen Einfluß auf die Formalkinetik haben. Eine Ursachendiskussion für die Abweichung wird im Kapitel 6 auf Seite 118 vorgenommen.

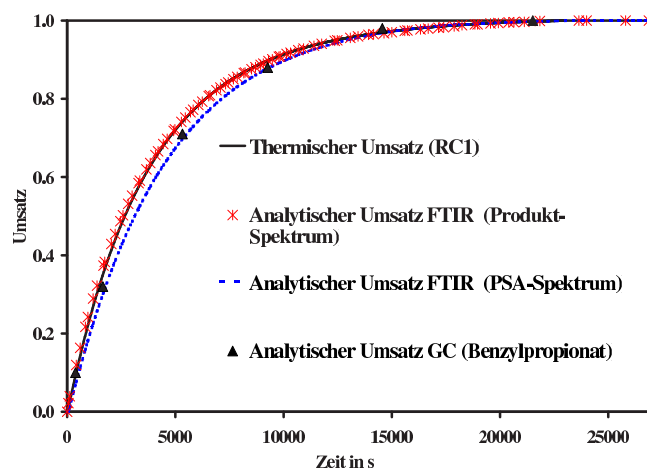
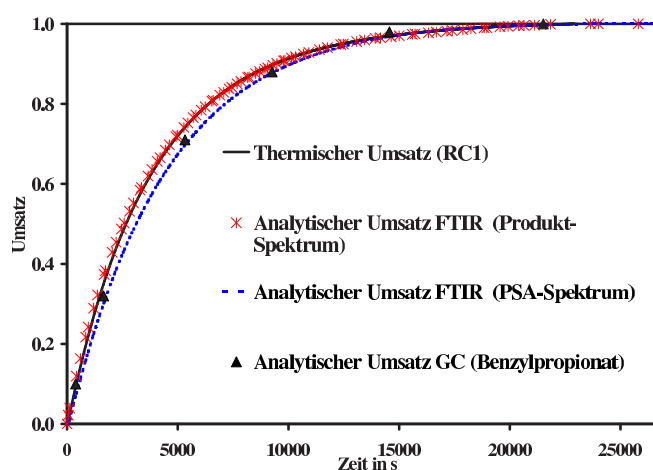
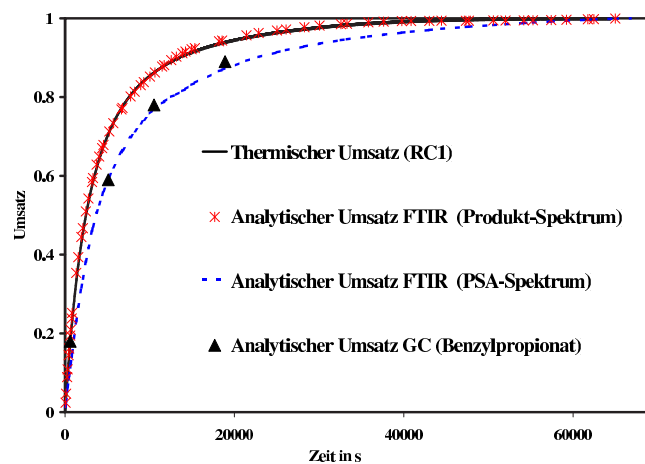
(a) Versuch $PSA3G$, $T_{iso}=70^{\circ}C$, $\lambda=0.33$ (b) Versuch $PSA2Q$, $T_{iso}=70^{\circ}C$, $\lambda=0.5$ (c) Versuch $PSA1L$, $T_{iso}=75^{\circ}C$, $\lambda=1.0$

Abbildung 5.25: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Umsatzverläufe der isothermen Veresterung von Propionsäureanhydrid

Für alle Versuche wurde mit Hilfe der GC der Endumsatz bestimmt und aus der Integration der Wärmeleistung die Reaktionsenthalpie der Reaktion bestimmt. Bei den Versuchen, bei denen der Endumsatz von Eins verschieden ist, wurde dies in der Reaktionsenthalpie berücksichtigt. Tabelle 5.13 stellt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 5.13: Reaktionsenthalpien der Veresterung von Propionsäureanhydrid

Versuch	T_{iso} (°C)	$n_{PSA,0}$ (mol)	λ	Q_{ges} (kJ)	X_{Ende}^{GC}	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol _(PSA))
PSA1K	60	4.658	1.000	238.358	94%	54.434
PSA1N	65	4.657	0.999	252.307	94%	57.640
PSA1M	70	4.656	1.000	264.427	96%	59.465
PSA1L	75	4.657	0.999	269.383	100%	57.851
PSA2P	60	3.180	0.500	190.197	100%	59.818
PSA2R	65	3.176	0.499	187.028	100%	58.887
PSA2O	70	3.183	0.500	193.801	100%	60.890
PSA2Q	70	3.179	0.500	193.537	100%	60.889
PSA2S	75	3.176	0.499	187.272	100%	58.957
PSA3F	60	1.940	0.333	110.109	99%	57.322
PSA3H	65	1.942	0.334	115.204	100%	59.311
PSA3G	70	1.938	0.333	112.874	100%	58.234
PSA3E	75	1.937	0.333	115.339	100%	59.543
Mittelwert $(-\Delta_R H) = 58.613 \text{ kJ/mol} \pm 2\%$						

Für alle Einsatzverhältnisse liegt die Reaktionsenthalpie der Veresterung im Bereich von (-59) kJ/mol, wobei die Abweichungen von diesem Wert relativ gering sind. In der Literatur sind für die Reaktionsenthalpien Werte von (-63) kJ/mol angegeben. Berücksichtigt man weiterhin noch die endotherme Mischungsenthalpie von 4.2 kJ/mol, so liegen die gemessenen Werte in guter Übereinstimmung mit der Literatur.

5.3.4 Bestimmung der Formalkinetik

Die Bestimmung der Kinetik erfolgt getrennt nach den unterschiedlichen Einsatzverhältnissen, um dessen Einfluß auf die Reaktionskinetik beschreiben zu können. Ausgewertet werden die Meßreihen mit den *Grafischen Methoden I, II und III* in Hinblick auf eine Reaktion n-ter Ordnung und eine bimolekulare Reaktion. Die Auswertung mit der Hilfe der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* läßt dagegen zusätzlich noch einen autokatalytischen Ansatz zu. Als allgemeiner Ansatz für die Stoffbilanz gilt:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{(-\nu_{PSA}) \cdot r_{0,\infty}}{c_{PSA,0}} \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \cdot \Phi(X) \quad (5.5)$$

Für die dimensionslose Formalkinetik werden folgende Ansätze untersucht:

- Reaktion n-ter Ordnung mit $\Phi(X) = (1 - X)^n$
- Bimolekulare Reaktion mit $\Phi(X) = (1 - X)^{m_i} \cdot (1 - \lambda X)^{m_i}$
- Autokatalytische Reaktionen mit $\Phi(X) = (1 - X)^n \cdot (1 + PX^m)$

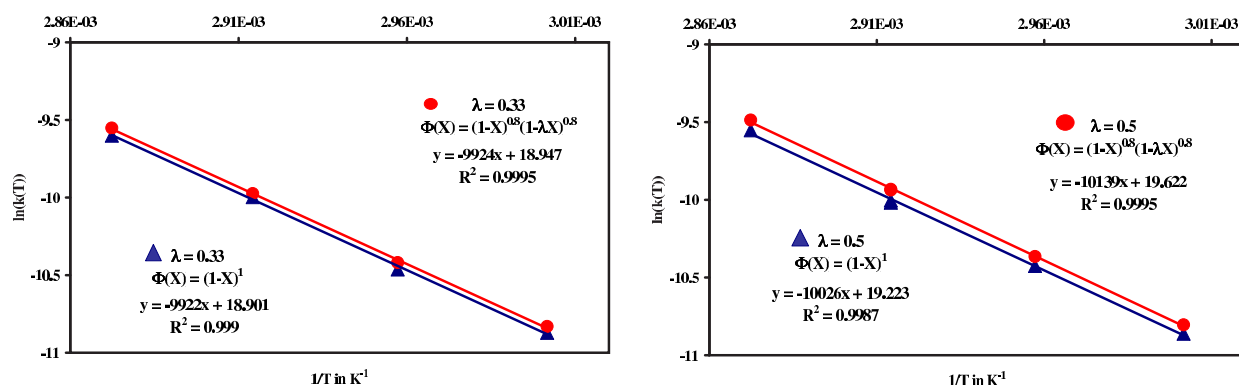
Die jeweilige Reaktionsordnung n bzw. Partialordnung m_i wird bei der Auswertung der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ bestimmt. Zur Berechnung des Häufigkeitsfaktors wird dagegen für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit immer und somit unabhängig von der bestimmten Reaktions- bzw. Partialordnung der folgende Zusammenhang gewählt:

$$r_{0,\infty} = k_{\infty} \cdot c_{PSA,0}^1 \cdot c_{BenzOH,0}^1 \cdot \exp\left(\frac{-E}{R \cdot T}\right) \quad (5.6)$$

Mit Hilfe dieses Ansatzes für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit wird formal eine Reaktion zweiter Ordnung mit den jeweiligen Partialordnungen von Eins vorausgesetzt. Bei der Auswertung der dimensionslosen Formalkinetik ergeben sich jedoch auch Partialordnungen ungleich Eins bei der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$. Korrekterweise müßte dies bei der Berechnung des Häufigkeitsfaktors berücksichtigt werden. Um eine Vergleichbarkeit der Geschwindigkeitskonstanten und des Häufigkeitsfaktor bei allen unterschiedlichen Formalkinetiken zu ermöglichen, wird im Rahmen dieser Arbeit die oben genannte Näherung angewendet. Folglich ergibt sich für die Dimension des Häufigkeitsfaktors immer $l/(mol \cdot s)$.

Auswertung mit dem *Grafischen Verfahren I*

Bei diesem Verfahren werden die Umsatz-Zeit-Daten ausgewertet. Aus den Regressionsparametern einer grafischen Auftragung werden die Reaktionsordnung und die Geschwindigkeitskonstante bei der entsprechenden isothermen Reaktionstemperatur bestimmt (vergleiche Kapitel 3.4.2 auf Seite 29). Das Vorgehen bei der Auswertung mit Hilfe der PC-Version wurde bereits am Beispiel der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid erläutert (vergleiche Kapitel 5.2.3 auf Seite 52). Bei allen Auswertungen wurden aus den einzelnen Versuchsreihen die Geschwindigkeitskonstanten und die Partial- und somit die Gesamtreaktionsordnungen berechnet. Alle Versuche wurden in einem Umsatzbereich von 20% bis 80% ausgewertet und lieferten eine zufriedenstellende Linearität. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten wurden dann mit Hilfe von Arrhenius-Auftragungen weiter ausgewertet. Diese sind in den Abbildungen 5.26 a und b für die Versuche mit $\lambda < 1$ und verschiedenen Formalkinetiken dargestellt.



(a) Versuche mit $\lambda=0.33$, bimolekularer Ansatz (Kreise) und n-ter Ordnung (Dreiecke)

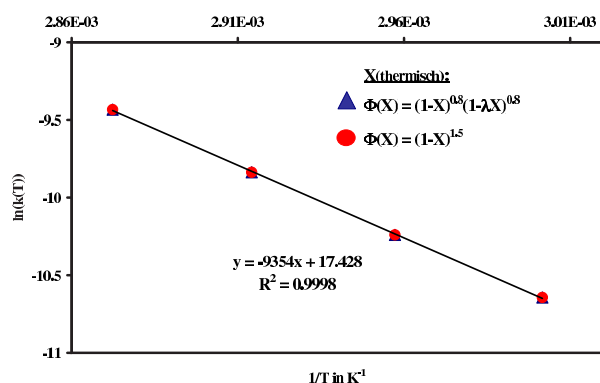
(b) Versuche mit $\lambda=0.5$, bimolekulare Ansatz (Kreise) und n-ter Ordnung (Dreiecke)

Abbildung 5.26: Arrhenius-Auftragung der mit der *Grafischen Methode I* ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für $\lambda < 1$ (Punkte) und lineare Regressionen (Linien)

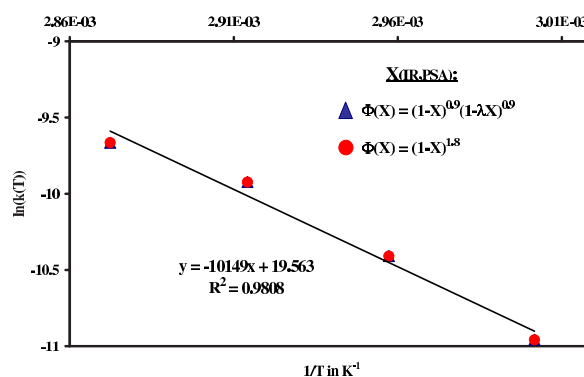
Für die hier dargestellten Versuchsreihen ergibt sich eine gute Linearität bei der Arrhenius-Auftragung. Desweiteren zeigt weder die angenommene Formalkinetik noch das stöchiometrische Einsatzverhältnis einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten. Die in den Abbildungen angegebenen Regressionsparameter liegen alle in einem engen Wertebereich. Aus diesem Grund wurden alle Werte gemeinsam ausgewertet. Das Ergebnis ist in Tabelle 5.14 auf der nächsten Seite dargestellt.

Bei den Auswertungen dieser Meßreihen läßt sich eine effektive Reaktionsordnung von $n = 1$ bestimmen. Bei der Annahme eines bimolekularen Ansatzes ergab die Auswertung bei beiden Versuchsreihen eine Partialordnung von $m_i = 0.8$.

Bei den Versuchen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis wurden die Versuche mit einem bimolekularen und einem Ansatz n-ter Ordnung für die Reaktionsgeschwindigkeit ausgewertet. Es wurden die zwei Umsatzverläufe -der thermische und der analytische, basierend auf dem IR-Spektrum des Anhydrides $X_{IR,PSA}$ - getrennt voneinander ausgewertet. Auch bei dieser Auswertung zeigte sich, daß die angenommene Formalkinetik keinen Einfluß auf die kinetischen Parameter besitzt. Die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten bei den isothermen Reaktionstemperaturen liegen nahezu identisch. Aus diesem Grund wurde bei der linearen Regression nicht zwischen den verschiedenen kinetischen Ansätzen unterschieden. Die Abbildungen 5.27 zeigen die Arrhenius-Auftragungen und linearen Regressionen für die Auswertung des thermischen (a) und analytischen (b) Umsatzes.



(a) Versuche mit $\lambda=1$ auf Basis von X_{therm} , bimolekularer Ansatz (Dreiecke) und n-ter Ordnung (Kreise)



(b) Versuche mit $\lambda=1$ auf Basis von $X_{IR,PSA}$, bimolekularer Ansatz (Dreiecke) und n-ter Ordnung (Kreise)

Abbildung 5.27: Arrhenius-Auftragung der mit der *Grafischen Methode I* ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für $\lambda=1$ (Punkte) und lineare Regressionen (Linien)

Bei der Betrachtung dieser Arrhenius-Auftragungen fällt auf, daß die Linearität in Abbildung 5.27b im Vergleich zu den anderen Arrhenius-Auftragungen deutlich schlechter ist.

Die einzelnen Ergebnisse der kinetischen Auswertung sind in Tabelle 5.14 auf der nächsten Seite zusammengefaßt. Vergleicht man die einzelnen Werte in der Tabelle 5.14, so läßt sich feststellen, daß die ermittelten Größen aller Meßreihen einschließlich der Partialordnungen in einer vergleichbaren Größenordnung liegen. Lediglich die Auswertung des IR-analytischen Umsatzverlaufes des Anhydrides führen zu abweichenden Werten. Auch die Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten aus dieser Auswertung in Abbildung 5.27b zeigt eine deutlich schlechtere Linearität im Vergleich zu den anderen Auswertungen.

Tabelle 5.14: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Grafischen Methode I* der Veresterung von Propionsäureanhydrid (zur Dimension des Häufigkeitsfaktors siehe Kapitel 5.3.4)

λ	E/R (K)	k_{∞} $\left(\frac{l}{mol \cdot s}\right)$	$\Phi(X)$	Bemerkung
0.3	9922	$1.62 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{1.0}$	
0.5	10026	$2.23 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{1.0}$	
1.0	9354	$3.71 \cdot 10^7$	$(1 - X)^{1.5}$	Basis: X_{therm}
1.0	10141	$3.06 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{1.8}$	Basis: $X_{IR,PSA}$
0.3	9924	$1.69 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{0.8}(1 - \lambda X)^{0.8}$	
0.5	10139	$3.33 \cdot 10^8$	$((1 - X)^{0.8}(1 - \lambda X)^{0.8})$	
1.0	9354	$3.71 \cdot 10^7$	$(1 - X)^{0.8}(1 - \lambda X)^{0.8}$	Basis: X_{therm}
1.0	10141	$3.06 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{0.9}(1 - \lambda X)^{0.9}$	Basis: $X_{IR,PSA}$
< 1	10020	$2.24 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{1.0}$ oder $(1 - X)^{0.8}(1 - \lambda X)^{0.8}$	

Auswertung mit dem *Grafischen Verfahren II*

Grundlage dieser Auswertemethode bildet die chemische Wärmeleistung. Aus diesem Grund kann hier bei den Versuchen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis nicht der analytische Umsatzverlauf basierend auf der Abreaktion des Anhydrides ausgewertet werden.

Bei der Methode wird allgemein unterschieden in Reaktionen n-ter Ordnung und erster Ordnung. Eine Auswertung mit Hilfe des bimolekularen Ansatzes unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses ist mit dieser Methode nicht möglich.

Die Auswertungen wurden mit Hilfe der PC-Version *Grafische Auswerteverfahren für isotherme RC1-Versuche* vorgenommen. Die Beurteilung der optimalen Reaktionsordnung für die Meßreihen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis erfolgte mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes R^2 , welches ein Maß für die Übereinstimmung der linearen Regressionsgerade mit den zugrunde liegenden Punkten darstellt. Abbildung 5.28 zeigt die Auswertung einer Meßreihe mit der Methode unter Variation der effektiven Reaktionsordnung. Die Auswertung der Versuchsreihe mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis lieferte eine optimale Linearität der Auftragung für eine effektive Reaktionsordnung von $n = 1.5$ für alle Versuche. Bei den Versuchen mit nicht stöchiometrischem Einsatzverhältnis konnte festgestellt werden, daß sich die beste Linearität ergab, je weiter die angenommene Reaktionsordnung dem Wert $n = 1$ angenähert wurde. Aus diesem Grund wurden die Meßreihen mit $\lambda = 0.5$ und $\lambda = 0.3$ nach einem Ansatz erster Ordnung ausgewertet. Die Werte für die Konstanten bei den Versuchen mit nicht-stöchiometrischem Einsatzverhältnis lagen dabei so dicht beieinander, daß sie sowohl einzeln als auch gemeinsam ausgewertet worden sind. In den Abbildungen 5.29 sind die Arrhenius-Auftragungen für die Versuche dargestellt. Die linearen Regressionen zeigen ein hohes Maß an Übereinstimmung mit den aus den Messungen ermittelten Werten für $k(T)$.

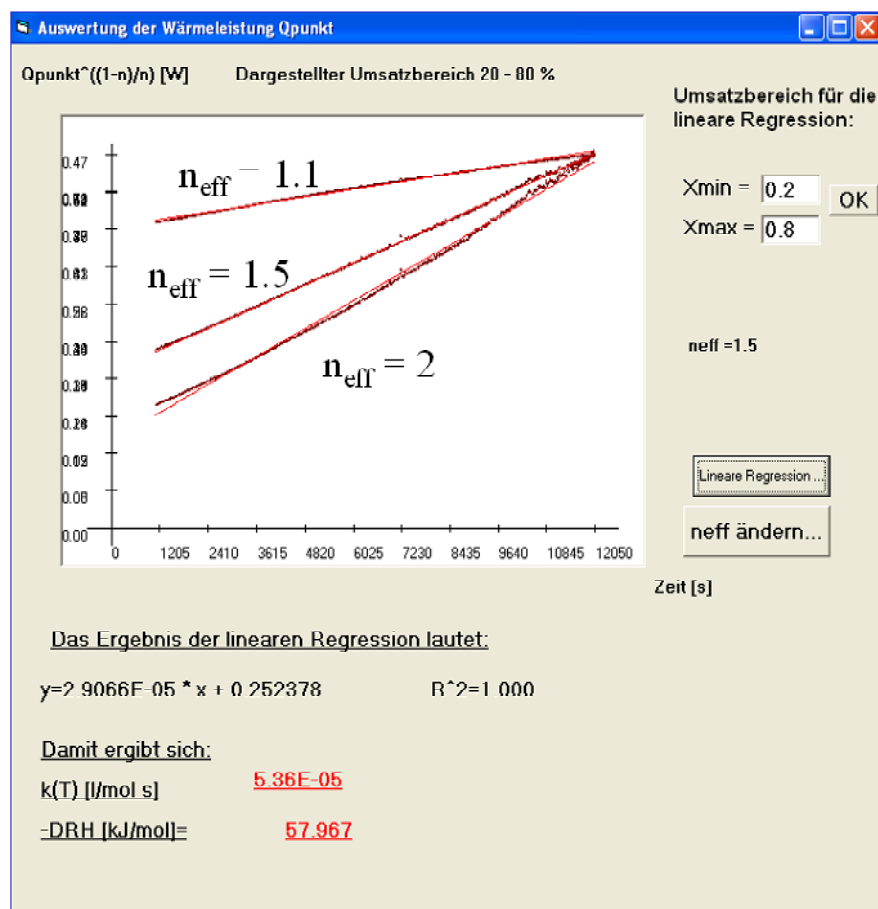
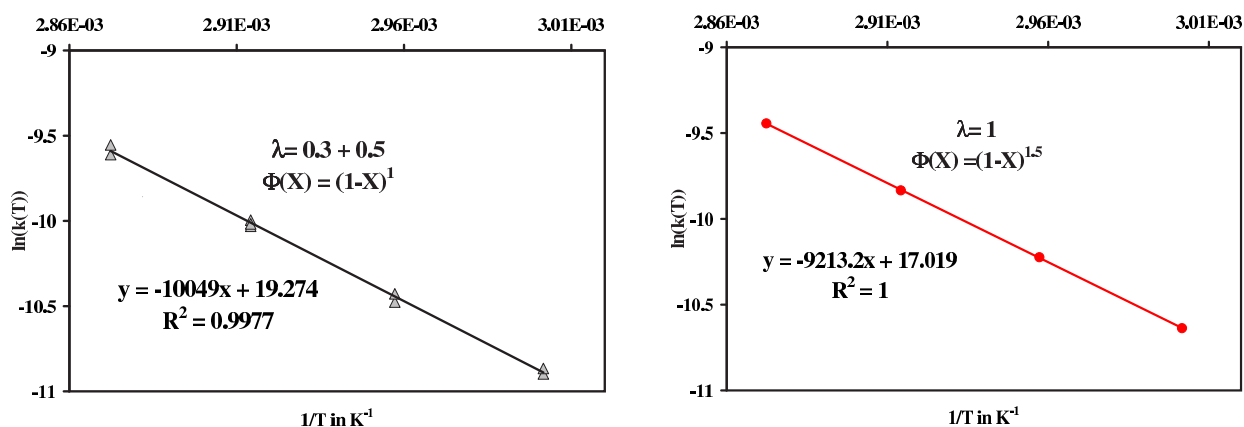


Abbildung 5.28: Auswertung mit der *Grafischen Methode II* unter Variation der Reaktionsordnung, Versuch *PSA1M*, $\lambda = 1.0$, $T_{iso} = 70^\circ C$



(a) Versuche mit $\lambda = 0.33$ und $\lambda = 0.5$, Ansatz erster Ordnung

(b) Auswertung der Versuche mit $\lambda = 1$, Ansatz n -ter Ordnung mit $n = 1.5$

Abbildung 5.29: Arrhenius-Auftragungen der mit der *Grafischen Methode II* ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Punkte) und lineare Regressionen (Linie)

Tabelle 5.15: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Grafischen Methode II* der Veresterung von Propionsäureanhydrid (zur Dimension des Häufigkeitsfaktors siehe Kapitel 5.3.4)

λ	E/R (K)	k_{∞} $\left(\frac{l}{mol \cdot s}\right)$	$\Phi(X)$	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)	$-\Delta_R H$ (RC1) (kJ/mol)
0.3	10005	$2.04 \cdot 10^8$	$(1 - X)^1$	59.708	58.602
0.5	10049	$2.40 \cdot 10^8$	$(1 - X)^1$	57.918	59.888
1.0	9213	$2.46 \cdot 10^8$	$(1 - X)^{1.5}$	56.430	57.347
(0.3-0.5)	10049	$2.25 \cdot 10^8$	$(1 - X)^1$	58.813	59.254

Die mit Hilfe der *Grafischen Methode II* ermittelten kinetischen Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 zusammengefaßt. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, daß sich die Versuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis anders kinetisch beschreiben lassen als die Versuche mit Alkoholüberschuß. Die Reaktionsenthalpien liegen in guter Übereinstimmung mit den aus der Integration der Leistungsdaten aus dem RC1 erhaltenen Daten.

Auswertung mit dem *Grafischen Verfahren III*

Als drittes grafisches Verfahren werden die Versuchsreihen auf Basis der integrierten Wärmeleistung ausgewertet. Bei dieser Methode wird jedoch ein bimolekularer Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit mit $\Phi(X) = (1 - X)(1 - \lambda X)$ zugrundegelegt und mit Hilfe dieser Annahme die Geschwindigkeitskonstante bestimmt. Die Auswertung mit Hilfe der PC-Version lieferte für alle Versuche nur bedingt eine zufriedenstellende Linearität. Dieser Effekt ist anhand Abbildung 5.30 für einen Versuch beispielhaft dargestellt.

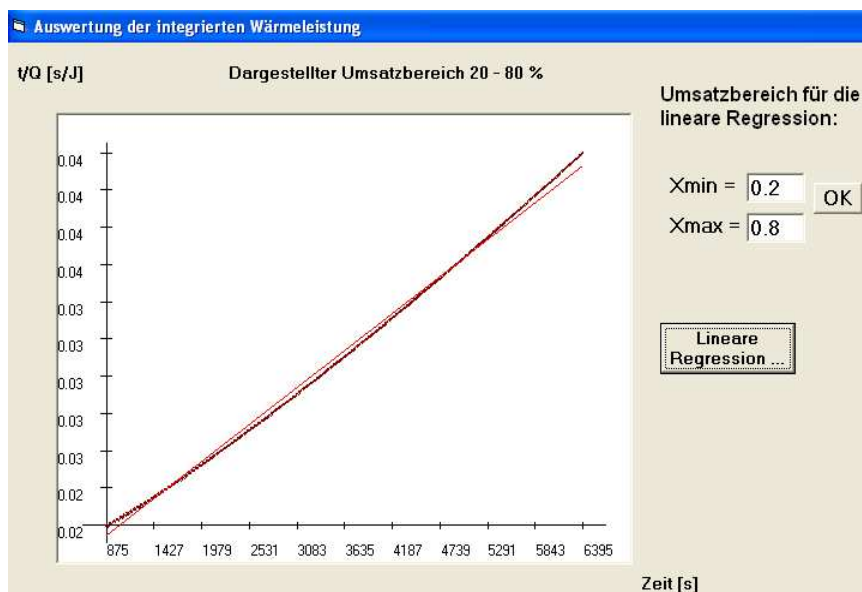


Abbildung 5.30: Beispielhafte Auswertung mit der *Grafischen Methode III* des Versuches *PSA2Q*, $\lambda=0.5$, $T_{iso}=70^{\circ}C$

Trotz der nicht zufriedenstellenden Linearität der Auftragung wurde die Auswertung für alle Messungen durchgeführt. Mit Hilfe der so bestimmten $k(T_{iso})$ -Werte wurden anschließend die kinetischen Parameter aus einer Arrhenius-Auftragung bestimmt. Analog zu der Auswertung mit Hilfe der *Grafischen Methode II* konnten auch hier die Versuchsreihen mit einem Einsatzverhältnis $\lambda < 1$ zusammen ausgewertet werden, da die Werte für $k(T)$ nahezu identisch liegen. Abbildung 5.31 zeigt die Arrhenius-Auftragung für alle Versuche.

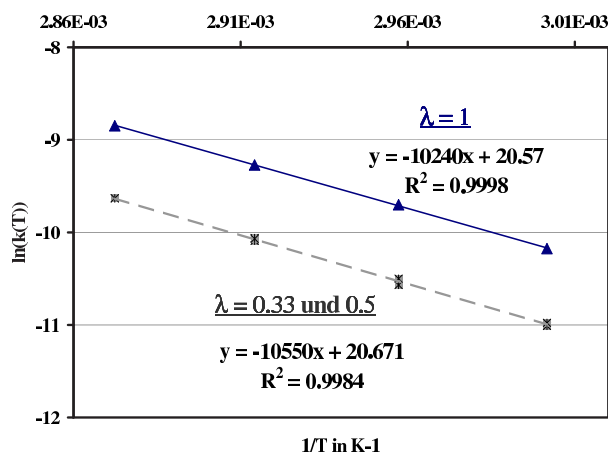


Abbildung 5.31: Arrhenius-Auftragung und lineare Regression (Linien) der mit der *Grafischen Methode III* bestimmten $k(T)$ -Werte für $\lambda=1$ (Dreiecke) und $\lambda < 1$ (Quadrate)

Die Ergebnisse für die Auswertungen sind in Tabelle 5.16 zusammengefaßt. Die Werte für die Aktivierungstemperatur und den Häufigkeitsfaktor liegen trotz geringer Unterschiede in einem vergleichbaren Bereich. Dagegen sind die mit Hilfe der Auswertung erhaltenen Reaktionsenthalpien etwa 14% höher als die mit Hilfe des RC1 bestimmten Reaktionsenthalpien.

Tabelle 5.16: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Grafischen Methode III* der Veresterung von Propionsäureanhydrid (zur Dimension des Häufigkeitsfaktors vergleiche auch Kapitel 5.3.4)

λ	E/R (K)	k_{∞} $\left(\frac{l}{mol \cdot s}\right)$	$\Phi(X)$	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)	$-\Delta_R H_{(RC1)}$ (kJ/mol)
0.3	10370	$5.67 \cdot 10^8$	$(1 - X)(1 - \lambda X)$	66.069	58.602
0.5	10749	$1.68 \cdot 10^9$	$(1 - X)(1 - \lambda X)$	65.133	59.888
(0.3-0.5)	10550	$9.49 \cdot 10^8$	$(1 - X)(1 - \lambda X)$	65.601	59.254
1.0	10240	$8.58 \cdot 10^8$	$(1 - X)(1 - \lambda X)$	67.581	57.347

Auswertung mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode*

Die Auswertung mit Hilfe der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* erfolgte elektronisch unter Verwendung der Software *QTHERK* und *QKIN*. Dabei wurden die Umsatz-

Temperatur-Zeit-Daten für je ein Einsatzverhältnis in das Programm eingelesen und gemeinsam ausgewertet. Schlüsselpunkt der Auswertung ist im ersten Schritt die Bestimmung der Aktivierungstemperatur. Bei korrekter Wahl der Aktivierungstemperatur ergeben sich bei einer Auftragung von $X(h)$ über $h(t)$ deckungsgleiche Umsatzkurven, und man erhält den Term $\left(\frac{(-\nu_A) \cdot r_0(T_B)}{c_{A,0}}\right)$. Abschließend wird aus dem Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ vs. X der formalkinetische Ansatz bestimmt. Abbildung 5.32 zeigt das Ergebnisblatt des Programmes *Q THERK* und die entsprechenden Auftragungen.

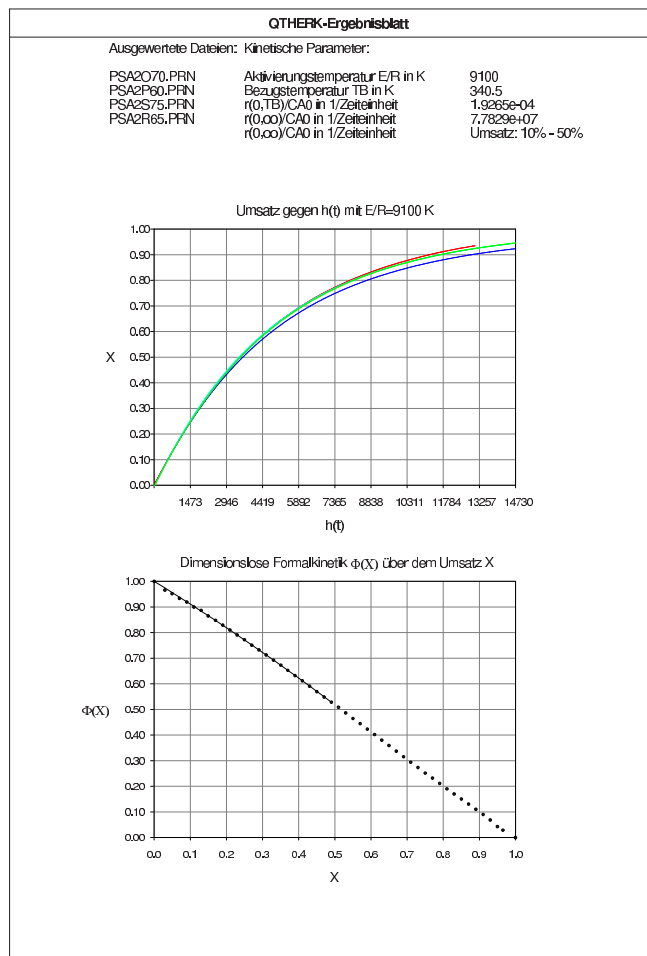


Abbildung 5.32: Auswertung der Versuche mit $\lambda=0.5$ mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode*: Auftragung $X(h) - h$ (oben) und Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ (unten)

Die Ergebnisse aller Auswertungen sind in Tabelle 5.17 auf der nächsten Seite im einzelnen zusammengefaßt. Für die Auswertungen der Versuche mit Alkoholüberschuß ($\lambda < 1$) konnte festgestellt werden, daß sich bei den $X(h) - h$ -Auftragungen eine zufriedenstellende Deckungsgleichheit ergab. Die in der Abbildung 5.32 ersichtlichen Abweichungen der Kurven bei der Auftragung von $X(h)$ vs. $h(t)$ liegen im Rahmen von üblichen Abweichungen basierend auf normalen Meßungenauigkeiten, wie sie bei der Handhabung des Programmpaketes und der Anwendung auf reale Meßdaten üblich ist und im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden konnte. Bei der Auswertung der Versuchsreihen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis wurde der thermische Umsatz (X_{therm}) getrennt von den Umsatzverläufen

behandelt, die auf dem Verlauf der Absorptionsmaxima des Anhydrides ($X_{IR,PSA}$) basieren. Die Deckungsgleichheit der $X(h)$ –Verläufe war jedoch für die thermischen Umsatzverläufe deutlich besser als für die analytischen Umsatzverläufe. Vergleicht man die Ergebnisse in der Tabelle 5.17, so kann man feststellen, daß die Aktivierungsenergie für alle Versuchsreihen im Bereich von (9000-9300)K liegt- unabhängig vom Einsatzverhältnis.

Tabelle 5.17: Aktivierungstemperaturen und Häufigkeitsfaktoren bestimmt mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* für die Veresterung (zur Dimension des Häufigkeitsfaktors siehe auch Kapitel 5.3.4)

	E/R (K)	$\frac{(-\nu_a) \cdot r_{0,\infty}}{c_{A,0}}$ (s^{-1})	k_∞ ($\frac{l}{mol \cdot s}$)
$\lambda = 0.33$	9000	$6.73 \cdot 10^7$	$9.86 \cdot 10^6$
$\lambda = 0.5$	9100	$7.78 \cdot 10^7$	$1.31 \cdot 10^7$
$\lambda = 1$ $X_{IR,PSA}$	9265	$8.34 \cdot 10^7$	$1.94 \cdot 10^7$
$\lambda = 1$ X_{therm}	9265	$9.91 \cdot 10^7$	$2.30 \cdot 10^7$

Die Auswertung des $\Phi(X)$ –Verlaufes zur Bestimmung der Formalkinetik läßt bei der PC-Version *QKIN* verschiedene formalkinetische Ansätze zu. Für diese Reaktion wurden die Ansätze für Reaktionen n-ter Ordnung, bimolekulare und autokatalytische Reaktionen angenommen und ausgewertet. Die Ergebnisse der formalkinetischen Auswertungen für $\Phi(X)$ sind in der Tabelle 5.18 unter Angabe des formalkinetischen Ansatzes zusammengefaßt.

Tabelle 5.18: Dimensionslose Formalkinetiken bestimmt mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* für die Veresterung

	$(1 - X)^n$	$(1 - X)^{m_i} \cdot (1 - \lambda X)^{m_i}$	$(1 - X)^n \cdot (1 + P \cdot X^m)$
$\lambda = 0.33$	$n = 0.9$	$m_i = 0.7$	$n = 0.9, P = 0.1; m = 0.9$
$\lambda = 0.5$	$n = 1.0$	$m_i = 0.7$	$n = 1.0, P = 0.2; m = 1.0$
$\lambda = 1.0$ $(X_{IR,PSA})$	$n = 1.4$	$m_i = 0.7$	$n = 2.0, P = 1.3; m = 1.0$
$\lambda = 1.0$ (X_{therm})	$n = 1.3$	$m_i = 0.65$	$n = 1.4, P = 0.03; m = 0$

Die bestimmten Formalkinetiken zeigten eine hohe Übereinstimmung mit den Meßwerten. Die Standardabweichung der Meßwerte zu den berechneten $\Phi(X) - X$ –Verläufen lag für alle Versuchsreihen und alle Kinetiken immer unter 3%.

Bei einem bimolekularen Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich für alle Einsatzverhältnisse eine Partialordnung von $m_i = 0.7$. Bei Versuchen mit stöchiometrischen Einsatzmengen ergibt sich dadurch eine Gesamtordnung von $n = 1.4$, während sich bei Einsatzverhältnissen < 1 eine effektive Gesamtordnung von $n = 1$ ergibt. Der autokatalytische

Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich nicht einheitlich für alle Einsatzverhältnisse reproduzieren, zumal die bestimmten Parameter m und P außer bei der Auswertung des analytischen Umsatzverlaufes bei $\lambda = 1$ so klein sind, daß sich die Formalkinetik näherungsweise auf einen Ansatz n -ter Ordnung reduziert.

5.3.5 Vergleich und Rücksimulation

Die jeweiligen Ergebnisse sollen hier zusammengefaßt und miteinander verglichen werden. Zunächst werden die Parameter Aktivierungstemperatur und Häufigkeitsfaktor betrachtet. Die aus den unterschiedlichen Verfahren ermittelten Werte bei verschiedenen Einsatzverhältnissen sind in Tabelle 5.19 zusammengefaßt. Dabei werden die Ergebnisse für die Versuchsreihen mit Alkoholüberschuß zusammengefaßt, da sie gemeinsam auswertbar waren. Die jeweils bestimmten Geschwindigkeitskonstanten waren für die *Grafischen Verfahren* identisch, und bei der Auswertung mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programm *Q THERK* waren die jeweiligen Werte so ähnlich, daß sie zusammengefaßt wurden (ein Vergleich der Werte für $k(T)$ im untersuchten Temperaturbereich bestätigt dies).

Tabelle 5.19: Vergleich der formalkinetischen Parameter für die Veresterung von Propionsäureanhydrid

$E/R \quad (K)$			
	$\lambda < 1$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
Grafisches Verf. I	10020	9354	10141
Grafisches Verf. II	10049	9213	-
Grafisches Verf. III	10550	10240	-
Q THERK	9050	9265	9265

$k_{\infty} \left(\frac{l}{mol \cdot s} \right)$			
	$\lambda < 1$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
Grafisches Verf. I	$2.24 \cdot 10^{+8}$	$3.71 \cdot 10^{+7}$	$3.06 \cdot 10^{+8}$
Grafisches Verf. II	$2.35 \cdot 10^{+8}$	$2.46 \cdot 10^{+7}$	-
Grafisches Verf. III	$9.49 \cdot 10^{+8}$	$8.58 \cdot 10^{+8}$	-
Q THERK	$1.14 \cdot 10^{+7}$	$2.30 \cdot 10^{+7}$	$1.94 \cdot 10^{+7}$

$k(343.15K) \left(\frac{l}{mol \cdot s} \right)$			
	$\lambda < 1$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
Grafisches Verf. I	$4.66 \cdot 10^{-5}$	$5.37 \cdot 10^{-5}$	$4.48 \cdot 10^{-5}$
Grafisches Verf. II	$4.50 \cdot 10^{-5}$	$5.38 \cdot 10^{-5}$	-
Grafisches Verf. III	$4.22 \cdot 10^{-5}$	$9.41 \cdot 10^{-5}$	-
Q THERK	$4.00 \cdot 10^{-5}$	$4.32 \cdot 10^{-5}$	$3.65 \cdot 10^{-5}$

Neben der Aktivierungstemperatur und dem Häufigkeitsfaktor ist in Tabelle 5.19 auch die Geschwindigkeitskonstante für eine Bezugstemperatur von $T_B = 343.15K$ angegeben, die innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches liegt. Vergleicht man die Ergebnisse für $k(T)$ miteinander, so liegen die Werte für die Versuche mit $\lambda < 1$ sehr eng beieinander. Die Auswertungen für die Versuchsreihen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis führen bei den grafischen Auswertungen zu höheren Werten für die Geschwindigkeitskonstanten. Grundsätzlich liegen die mit den verschiedenen Methoden ermittelten Parameter innerhalb einer gewissen Toleranzbreite. Die bei den Methoden jeweils angenommenen formalkinetischen Ansätze haben dabei keinen Einfluß auf die Parameter. Die jeweiligen kinetischen Ansätze sind in Tabelle 5.20 zusammengefaßt.

Tabelle 5.20: Vergleich der formalkinetischen Ansätze der Veresterung von Propionsäureanhydrid

$\Phi(X) = (1 - X)^n$				
	$\lambda = 0.33$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
Grafisches Verf. I	n=1.0		n = 1.5	n = 1.8
Grafisches Verf. II	n=1.0		n = 1.5	-
QTHERK	n = 0.9	n = 1.0	n = 1.4	n = 1.3

$\Phi(X) = (1 - X)^{m_i} \cdot (1 - \lambda X)^{m_i}$				
	$\lambda = 0.33$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
Grafisches Verf. I	$m_i = 0.8$			$m_i = 0.9$
Grafisches Verf. III	$m_i = 1.0$			-
QTHERK	$m_i = 0.7$			$m_i = 0.65$

$\Phi(X) = (1 - X)^n \cdot (1 + P \cdot X^m)$				
	$\lambda = 0.33$	$\lambda = 0.5$	$\lambda = 1$ (X_{therm})	$\lambda = 1$ ($X_{IR,PSA}$)
QTHERK	n = 0.9	n = 1.0	n = 2.0	n = 1.4
	P = 0.1	P = 0.2	P = 1.3	P = 0.03
	m = 0.9	m = 1.0	m = 1.0	m = 0.0

Die in der Tabelle dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die Reaktion bei einem Alkoholüberschuß formal als eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden kann, während sie für stöchiometrische Einsatzmengen eine effektive Reaktionsordnung von 1.5 aufweist (betrachtet man nur den thermischen Umsatz und die dimensionslose Formalkinetik $\Phi(X)$). Bei der Untersuchung mit Hilfe eines bimolekularen Ansatzes unter Berücksichtigung des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses ergibt sich für die Partialordnungen der beiden Komponenten ein Mittelwert von $m_i = 0.75$. Dieser Ansatz entspricht bei kleinen λ -Werten einem Ansatz erster Ordnung, wie ein Vergleich der dimensionslosen Formalkinetiken $\Phi(X)$ vs. X in Abbildung 5.33 verdeutlicht. Die nahezu identischen Kurvenverläufe in Abbildung 5.33 zeigen, daß sich der bimolekulare Ansatz mit einer Partialordnung von $m_i = 0.75$ für beide Komponenten bei Alkoholüberschuß als ein Ansatz erster Ordnung darstellen läßt.

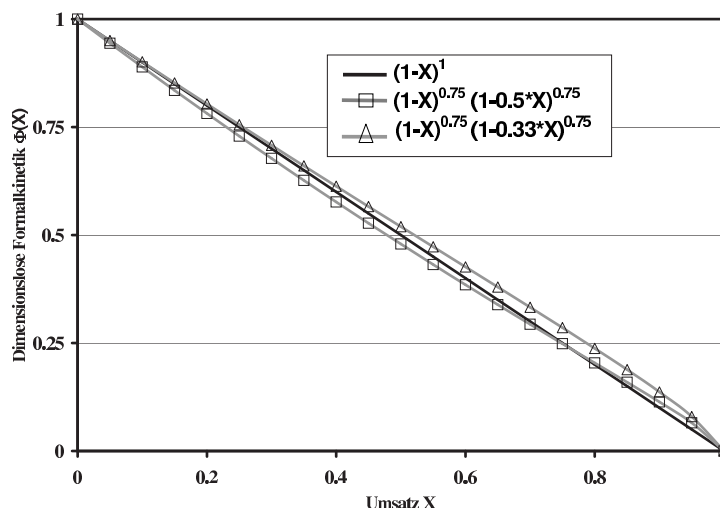


Abbildung 5.33: Vergleich des Verlaufes der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ für verschiedene Ansätze

Die ermittelte Partialordnung ist dabei unabhängig vom verwendeten Auswerteverfahren bestimmt worden. Die mit Hilfe des *Grafischen Verfahrens III* bestimmte Partialordnung von $m_i = 1.0$ ergibt sich nicht als Ergebnis der Auswertung selbst, sondern wurde als Annahme vorausgesetzt, um die Messungen mit Hilfe dieser Methode auswerten zu können. Die Auswertungen mit dieser Methode unter dieser Annahme zeigten jedoch, daß die Meßwerte nur bedingt gemäß der entsprechenden Auftragung zu linearisieren waren. Dies spricht gegen die Gültigkeit der getroffenen Annahme. Bei den anderen Verfahren wurden die Partialordnungen direkt als Ergebnis aus den Meßwerten erhalten. Die Summe der Partialordnungen ergibt bei stöchiometrischem Einsatzverhältnis die effektive Reaktionsordnung $n = 1.5$, wie sie auch mit Hilfe eines Ansatzes n-ter Ordnung für den thermischen Umsatzverlauf bestimmt wurde. Die Beschreibung der Reaktion mit Hilfe eines autokatalytischen Ansatzes lieferte nur bei der Auswertung des thermischen Umsatzverlaufes plausible Parameter. Bei allen anderen ausgewerteten Umsatzverläufen läßt sich der erhaltene $\Phi(X)$ -Verlauf als ein Ansatz n-ter Ordnung annähern, da die Werte des Parameter P so klein sind, daß der Faktor $(1 + PX^m)$ nahezu Eins ist.

Zur eindeutigen Bestimmung eines Parametersatzes für die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor, welcher die Messungen unabhängig vom Einsatzverhältnis beschreibt, werden mit Hilfe der Ergebnisse in Tabelle 5.19 die Geschwindigkeitskonstanten in einem Temperaturbereich von $(50 - 100)^\circ\text{C}$ berechnet und verglichen. Dabei werden nur diejenigen Parameter berücksichtigt, die zu der bimolekularen Formalkinetik mit der Partialordnung von $m_i = 0.75$ führten. Abbildung 5.34 zeigt den Logarithmus aller so berechneten Geschwindigkeitskonstanten über der inversen Temperatur. Die Ergebnisse der *Grafischen Methode III*, welche eine Partialordnung von $m_i = 1.0$ zugrunde legten, und die Auswertung des analytischen Umsatzes $X_{IR,PSA}$ mit der *Grafischen Methode I*, welche zu deutlich anderen Ergebnissen führten, bleiben bei der linearen Regression zunächst unberücksichtigt. Abbildung 5.34 zeigt diese Werte separat im Vergleich zu dem aus der linearen Regression erhaltenen Verlauf und zeigt deutlich die relative hohe Übereinstimmung aller Werte zueinander. Auf Grund der hohen Übereinstimmung können alle Werte gemeinsam ausgewertet werden, und es ergibt sich für alle Einsatzverhältnisse und Auswertemethoden ein gemeinsamer Parame-

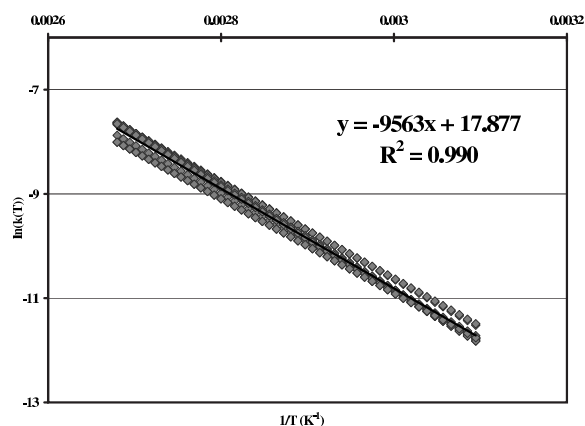


Abbildung 5.34: Mittelung der formalkinetischen Ergebnisse mit linearer Regression (Linie)

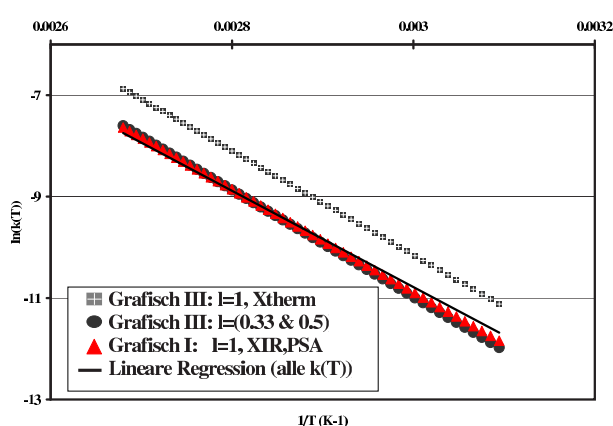


Abbildung 5.35: Vergleich der Arrhenius-Auftragungen verschiedener Ergebnisse

tersatz für die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor. Im Vergleich zu den adiabatischen Messungen von Fuß und Nguyen-Xuan lassen sich alle Messungen unabhängig vom Einsatzverhältnis mit einem einheitlichen formalkinetischen Ansatz beschreiben (vergleiche Kapitel 5.3.2).

Die bisher unberücksichtigten Werte, die sich aus der Auswertung unter Annahmen einer Reaktion zweiter Ordnung ergeben (*Grafisches Verfahren III*), sind im Vergleich dazu in Abbildung 5.35 mit eingetragen. Für kleine Einsatzverhältnisse zeigt sich kaum eine Abweichung von der Geraden. Bei einem stöchiometrischen Gemisch liegen die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten jedoch deutlich über den gemittelten Werten aus den anderen Ergebnissen. Bei diesen Versuchen scheint die getroffene Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung die Ergebnisse deutlich zu verfälschen. Die Auswertung des analytischen Umsatzes $X_{IR,PSA}$ zeigt dagegen kaum Unterschiede zu den gemittelten Werten, sie liegen für den abgebildeten Temperaturbereich in guter Übereinstimmung.

Somit ergibt sich als Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung von Propionsäureanhydrid:

$$r = 5.806 \cdot 10^7 \cdot \frac{l}{\text{mols}} \cdot \exp\left(\frac{-9563 \text{ K}}{T}\right) \cdot c_{PSA,0} \cdot c_{BenzOH,0} \cdot (1 - X)^{0.75} \cdot (1 - \lambda X)^{0.75}$$

Der hier verwendete formalkinetische Ansatz beinhaltet eine Näherung, auf die an dieser Stelle noch einmal hingewiesen werden soll. Die Anfangskonzentrationen der Komponenten gehen linear in den Geschwindigkeitsansatz ein, während die Partialordnungen m_i nur beim umsatzabhängigen Term $\Phi(X)$ berücksichtigt werden. Diese Vereinfachung wurde gewählt, um eine Vergleichbarkeit der aus den einzelnen Methoden bestimmten Häufigkeitsfaktoren zu ermöglichen.

Mit Hilfe des oben genannten formalkinetischen Ansatzes wurden Simulationen der Reaktionsverläufe durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen. In den folgenden Abbildungen 5.36a-c wird für je ein Einsatzverhältnis der Verlauf des Umsatzes und des chemischen Wärmestromes dargestellt. Weiterhin dargestellt sind Simulationen, die unter Annahme einer Partialordnung von $m_i = 1$ berechnet werden. Damit sollen die Fehler durch eine falsche Annahme der Partialordnung aufgezeigt werden. In den Abbildungen ist deutlich die hohe Abweichung der Verläufe zweiter Ordnung zu erkennen, während die Simulationen mit der formalen Partialordnung von $m_i = 0.75$ die experimentellen Daten gut wiedergeben.

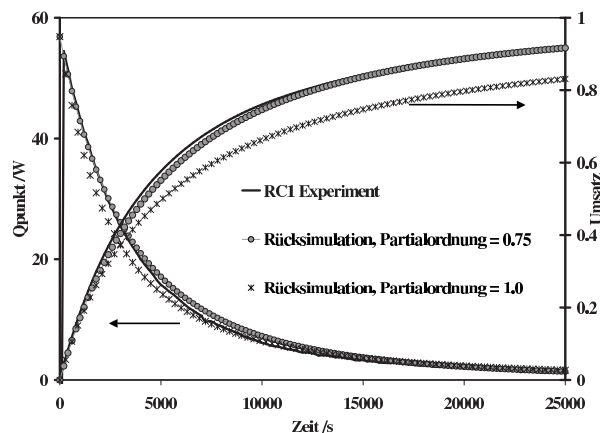
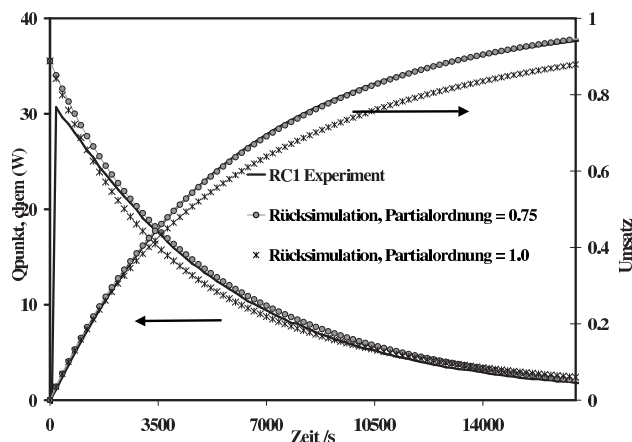
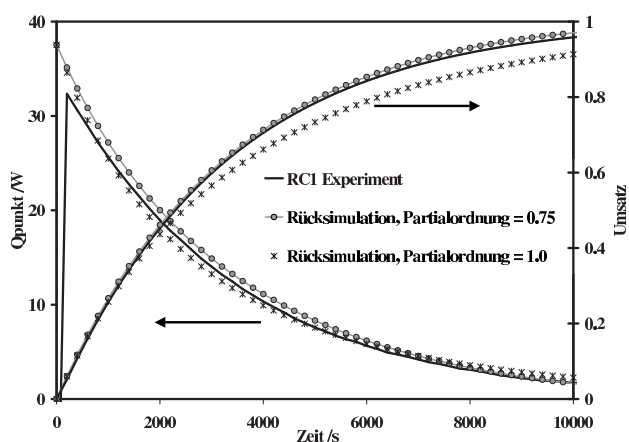

 (a) Versuch *PSA1M*, $\lambda=1$, $T_{iso}=70^\circ C$

 (b) Versuch *PSA2R*, $\lambda=0.5$, $T_{iso}=65^\circ C$

 (c) Versuch *PSA3G*, $\lambda=0.33$, $T_{iso}=70^\circ C$

Abbildung 5.36: Rücksimulation der Reaktionsverläufe mit den Partialordnungen $m_i = 0.75$ (Kreise) und $m_i = 1.0$ (Kreuze) und Vergleich mit experimentellen Daten (Linie)

5.4 Die Oxidation von Natriumthiosulfat mit Wasserstoffperoxid im Semibatchbetrieb

5.4.1 Allgemeines und Literaturangaben

Zur Untersuchung der Auswerteverfahren für Reaktionen, die im Semibatch-Modus untersucht werden, wird als Modellreaktion die stark exotherme Oxidation von Natriumthiosulfat mit Wasserstoffperoxid untersucht. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 5.37 dargestellt.



Abbildung 5.37: Reaktionsgleichung der Oxidation von Natriumthiosulfat

Die Reaktion wird in wässriger Lösung durchgeführt, und es soll bis zum stöchiometrischen Punkt dosiert werden. Als Reaktionsprodukte werden Natriumsulfat und Natriumtrithionat gebildet. Abhängig von dem gewählten Temperaturbereich und dem Einsatzverhältnis (Überschuß des Thiosulfats) können Parallelreaktionen auftreten [Cohen]. Bei Reaktionstemperaturen bis maximal Raumtemperatur und einem Einsatzverhältnis gemäß der im Reaktionsschema in Abbildung 5.37 dargestellten Stöchiometrie können jedoch Parallelreaktionen ausgeschlossen werden [Heldt b], [Jacobsen]. Aus der Literatur sind kinetische Daten bekannt, so daß ein Vergleich der kinetischen Parameter möglich ist und Simulationen der Reaktionsverläufe im Vorfeld durchgeführt werden können. Die Reaktion wird in der Literatur einheitlich als irreversible Reaktion zweiter Ordnung beschrieben [Düring], [Jacobsen], [Hugo 5], [Cohen], [Grau], [Heldt b] ². Tabelle 5.21 gibt einen Überblick über die (thermo-) kinetischen Parameter aus der Literatur unter Angabe der verwendeten Fahrweise.

Tabelle 5.21: Literaturangaben der Thermokinetik für die Oxidation von Natriumthiosulfat

	Methode	E/R (K)	k_∞ (l/(mol·s))	$k(283.15K)$ (l/(mol·s))	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)
Düring et al. [Düring]	Isothermer BR	8200	$2.12 \cdot 10^{10}$	$5.61 \cdot 10^{-3}$	550.9
Jacobsen et al. [Hugo 5]	Isothermer BR	8456	$4.61 \cdot 10^{10}$	$4.94 \cdot 10^{-3}$	579.9
Cohen et al. [Cohen]	Adiabaticher BR	9290	$6.85 \cdot 10^{10}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	572.7
Grau et al. [Grau]	Adiabaticher BR	9156	$8.13 \cdot 10^{11}$	$7.36 \cdot 10^{-3}$	562.8
Heldt et al. [Heldt b]	Adiabaticher SBR	10019	$(8.03 \cdot 10^{11})$	$(3.45 \cdot 10^{-4})$	552.8

²In der Veröffentlichung von Heldt et al. wurde die Reaktion als zweiter Ordnung beschrieben, für den Häufigkeitsfaktor wird jedoch die Einheit s^{-1} angegeben, wie sie für Reaktionen erster Ordnung gilt. Eine Überprüfung der Größenordnung des Zahlenwertes erlaubt keine Entscheidung darüber, ob es sich um eine fehlerhafte Dimensionsangabe handelt oder nicht.

Die von Düring et al. ermittelten thermokinetischen Parameter sind ebenfalls isotherm, jedoch in Batch-Fahrweise im RC1 am Fachgebiet ermittelt worden. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Bezugstemperatur von 283.15K in Tabelle 5.21 miteinander, so liegen bis auf die Werte von Cohen alle in einem engen Wertebereich, so daß diese als Vergleich herangezogen werden können. Eine Betrachtung der Reaktionsenthalpie zeigt, daß die Reaktion sehr stark exotherm ist und somit eine Durchführung im Semibatchverfahren dem Vorgehen in der Praxis entspricht. Eine Durchführung im Batchverfahren würde eine sehr hohe Verdünnung voraussetzen, damit die Reaktion noch sicher durchgeführt werden kann.

5.4.2 Simulationen

Bevor die Experimente durchgeführt wurden, sind Simulationen des Reaktionsverlaufes durchgeführt worden, um die Anwendbarkeit der Auswertemethoden zu überprüfen. Durchgeführt wurden die Simulationen mit Hilfe des Programmpaketes *Berkeley MadonnaTM*, welches Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen numerisch löst [Berkeley Madonna]. Unter Vorgabe der Stoff- und thermischen Energiebilanz für den Semibatchreaktor (vergleiche 3.3.2 auf Seite 25) und unter der Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung wurden mit Hilfe des Programms Umsatz- und Wärmestromverläufe berechnet und ausgegeben. Als Grundlage der Simulationen werden die von Jacobsen et al. bestimmten kinetischen Daten verwendet:

$$\begin{aligned} r &= k(T) \cdot c_{NaThio} \cdot c_{H_2O_2} \\ E/R &= 8456 K \\ k_\infty &= 4.61 \cdot 10^{10} \frac{l}{mol \cdot s} \\ -\Delta_R H &= 579 kJ/mol \end{aligned}$$

Variiert wurden jeweils die isothermen Reaktionstemperaturen und die umgesetzten Stoffmengen. In Tabelle 5.22 werden die Bedingungen zusammengefaßt. Als Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion ist in Tabelle 5.22 die Damköhler-Zahl mit angegeben.

Tabelle 5.22: Simulationen der isothermen Oxidation von Natriumthiosulfat

	T_{iso} (°C)	$n_{NaThio,Dos}$ (mol)	$n_{H_2O_2}$ (mol)	τ_{Dos} (s)	$Da(T_{iso})$
Reihe I	10	0.6	1.2	3600	14
	15	0.6	1.2	3600	24
	20	0.6	1.2	3600	39
	25	0.6	1.2	3600	64
	30	0.6	1.2	3600	102
Reihe II	10	1.5	3.0	3600	36
	15	1.5	3.0	3600	60
	20	1.5	3.0	3600	99
	25	1.5	3.0	3600	160
	30	1.5	3.0	3600	255

Die Simulationen der Reihen I und II unterscheiden sich hinsichtlich der umgesetzten Stoffmengen. Als vorgelegte Komponente wird analog zu der Vorgehensweise bei den Messungen

Wasserstoffperoxid gewählt, um mögliche Parallelreaktionen zu verhindern. Die Dosierung erfolgt bei allen Berechnungen bis zum stöchiometrischen Punkt.

Als Ergebnis der Simulationen werden der zeitliche Verlauf der Stoffmengen, des Umsatzes und der Wärmeleistung erhalten und grafisch dargestellt. Abbildung 5.38 zeigt dies beispielhaft für die simulierte Reihe I.

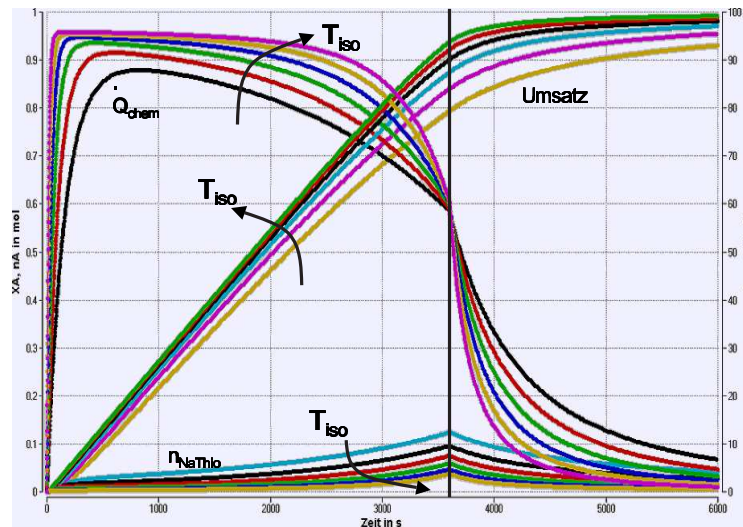


Abbildung 5.38: Simulierte Reaktionsverläufe der Oxidation von Natriumthiosulfat bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

In Abbildung 5.38 ist deutlich der steigende Umsatz bzw. der abnehmende Grad der Akkumulation mit steigender Temperatur anhand der im Reaktionsgemisch vorliegenden Menge an Natriumthiosulfat zu erkennen. Sicherheitstechnisch betrachtet sollte dieser Anteil so gering wie möglich sein, da eine zu hohe Akkumulation gefährlich werden kann. Wenn die Akkumulation groß ist und einen Grenzwert erreicht, können die Stoffe schlagartig miteinander abreagieren, so daß ein batch-ähnlicher Prozeß vorliegt. Die in Tabelle 5.22 angegebene Damköhler-Zahl stellt ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion dar und sollte aus sicherheitstechnischer Sicht für Semibatch-Prozesse möglichst groß sein. Allgemein gilt, daß die Damköhler-Zahl bei Semibatchprozessen größer als 10 sein sollte. Für isotherme Semibatchprozesse kann bei Damköhler-Zahlen größer als 100 davon ausgegangen werden, daß zu keinem Zeitpunkt die Akkumulation so groß ist, daß sie zu einer Gefährdung führt [Steinbach 2]. Bei sehr großen Damköhler-Zahlen ist die Reaktion dosierungskontrolliert, was jedoch die Bestimmung von Kinetiken stark beeinträchtigt [Steinbach 1]. Die simulierte Datenreihe I liegt nun genau im mittleren Bereich bezüglich der Damköhler-Zahlen (10-100), während sich für die zweite Reihe bei hohen Temperaturen Damköhler-Zahlen bis zu 255 ergeben, was einer starken Dosierungskontrolle entspricht.

Die weitergehende Auswertung der simulierten Daten erfolgt mit Hilfe der beiden Methoden *Transformation der Zeitachse* und dem *Rechnerischen Verfahren*. Für beide Methoden wird der Umsatz der vorgelegten Komponente betrachtet. Da in den hier auszuwertenden Simulationsreihen das stöchiometrische Einsatzverhältnis $\lambda = 1$ beträgt, kann der vom Programm berechnete Umsatz an Natriumthiosulfat mit dem des Wasserstoffperoxid gleichgesetzt werden.

Die Transformation der Zeitachse

Bei der Transformation der Zeitachse wird aus einem Semibatchversuch ein entsprechender Batchverlauf generiert. Dieses wird unter der Annahme einer Partialordnung von Eins für die zudosierte Komponente mit Hilfe des folgenden Integrals durchgeführt (vergleiche auch Kapitel 3.4.6):

$$t_{BR} = \int_0^{t_{SBR}} \left(\frac{1 + \epsilon}{1 + \epsilon\Theta} \right) \cdot \left(\frac{\lambda\Theta - X_B}{\lambda - X_B} \right) \cdot dt_{SBR} \quad (5.7)$$

Aufgrund der Tatsache, daß im Semibatchbetrieb schnelle Reaktionen durchgeführt werden, führt die Transformation der Zeitachse zu einer -teilweise extremen- Stauchung der Zeitachse. Transformiert man einen Semibatchprozeß, der maßgeblich mit durch die Dosierzeit charakterisiert wird, auf einen äquivalenten Batchprozeß, so wird die Reaktion dort sehr schnell verlaufen. Somit würde in einem äquivalenten Batchverfahren nach kurzer Reaktionszeit der Umsatz erreicht werden, der sich im Semibatchverfahren am Ende der Dosierung ergibt. Abbildung 5.39 zeigt dieses beispielhaft für einen simulierten Datensatz. Die in dieser Darstellung gewählte Abszisse als dimensionslose Zeit Θ stellt dabei sowohl die Semibatch-Zeit als auch die äquivalente Batchzeit jeweils bezogen auf die Dosierzeit dar.

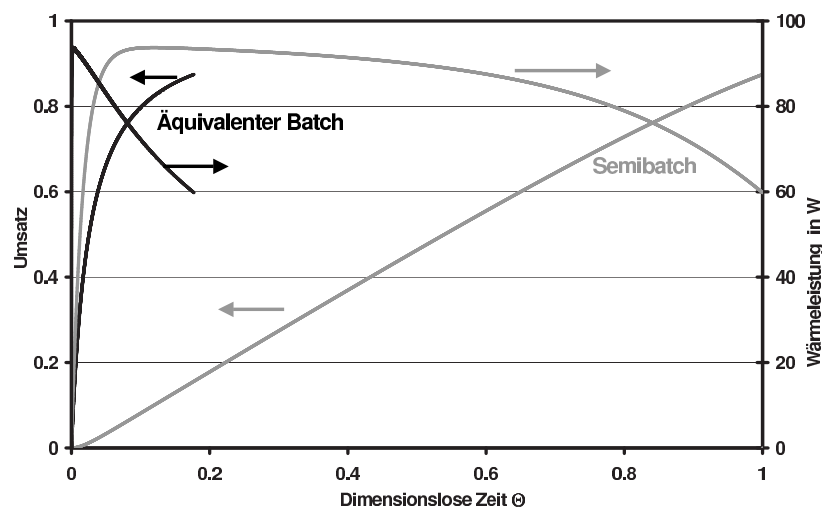


Abbildung 5.39: Umsatz- und Wärmestromverlauf für einen Semibatch- und transformierten äquivalenten Batchprozeß bei $T_{iso}=20^{\circ}\text{C}$ (Reihe I)

Es wird deutlich, daß der äquivalente Batchprozeß einen für Reaktionen n-ter Ordnung charakteristischen Wärmestromverlauf zeigt, bei dem zu Beginn der Reaktion die maximale Leistung vorliegt. Die absoluten Werte der Wärmeleistung entsprechen jedoch nicht einem äquivalenten Batch-Verfahren und dürfen somit nicht für eine thermokinetische Auswertung herangezogen werden. Der Grund liegt in der Tatsache, daß für die Berechnung der äquivalenten Zeit die Stoffbilanzen der beiden Reaktoren betrachtet wurden und nicht die thermischen Energiebilanzen. Weiterhin sind die Anfangskonzentrationen im Semibatch-Modus deutlich anders, als sie im äquivalenten Batchverfahren vorliegen würden, was direkt die Wärmeleistung beeinflusst. Aus diesen Gründen kann nur der modifizierte Umsatzverlauf für die thermokinetische Auswertung verwendet werden.

Bei der weiteren Betrachtung der Zeitachse zeigt sich bei diesem Beispiel (Reihe I, $T_{iso} = 20^{\circ}\text{C}$), daß im äquivalenten Batchverfahren bereits nach etwa einem sechstel der Dosierzeit

der Umsatz erreicht ist, wie er im Semibatchverfahren am Ende der Dosierzeit vorliegt. Bei höheren Temperaturen der Reihe II ergibt sich eine maximale Stauchung um den Faktor 14. In Abbildung 5.40 sind alle transformierten Reaktionsverläufe der Reihe II abgebildet.

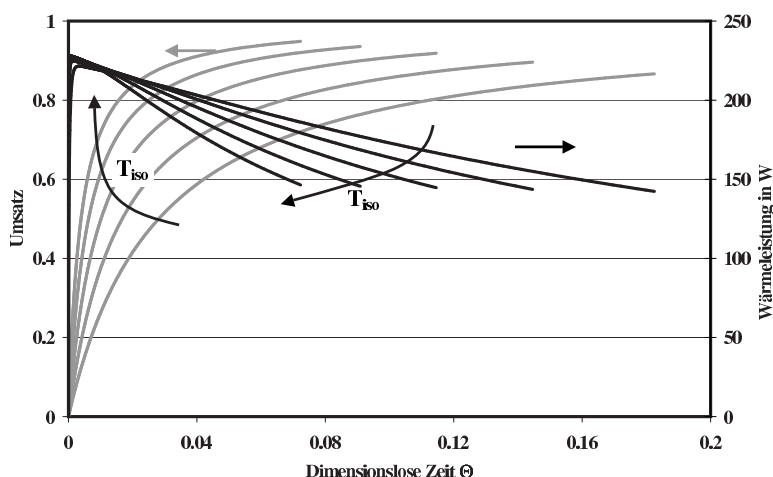


Abbildung 5.40: Verlauf des Umsatzes und der Wärmeleistung für die äquivalenten Batchprozesse (Reihe II)

Die weitere Auswertung der transformierten Daten erfolgt mit einem beliebigen Auswerteverfahren für Batchprozesse, die die thermokinetischen Parameter auf Basis des Umsatzverlaufes bestimmen, d.h. mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programm *QTHERK* und mit dem *Grafischen Verfahren I* (vergleiche Kapitel 3.4). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.23 dargestellt. Vergleicht man die mit Hilfe der Methoden *QTHERK* und *Grafisches Verfahren I* bestimmten kinetischen Parameter mit denen bei den Simulationen eingesetzten Werten, so kann man zusammenfassend feststellen, daß die Auswertungen die Theoriewerte mit hoher Genauigkeit liefern.

Tabelle 5.23: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Transformation der Zeitachse* der simulierten Daten

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(293.15K)$ (l/(mol · s))
Reihe I			
QTHERK	8477	$4.99 \cdot 10^{10}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$
Graf. Verfahren I	8452	$4.55 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$
Reihe II			
QTHERK	8449	$5.98 \cdot 10^{10}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$
Graf. Verfahren I	8452	$4.55 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$
Theorie	8456	$4.61 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$

Die Rechnerische Methode

Die Auswertung nach der *Rechnerischen Methode* basiert auf der isothermen Stoffbilanz des Semibatch-Reaktors. Zu jedem isothermen Experiment kann die Geschwindigkeitskonstante

während der Dosierzeit gemäß der folgenden Gleichung aus den Umsatz-Zeit-Daten bestimmt werden:

$$k(T) = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \frac{V_{BR}}{(-\nu_A) \cdot n_{B,0} \cdot (1 - X) \cdot (\lambda\Theta - X)} \quad (5.8)$$

Abbildung 5.41 zeigt die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten während der Dosierzeit für die Simulation bei 20°C der Reihe I.

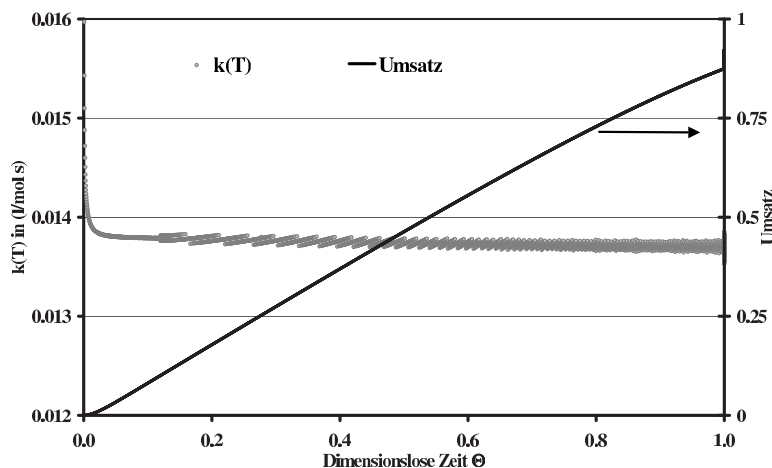


Abbildung 5.41: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten nach der *Rechnerischen Methode*

Die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten können dann anschließend mit Hilfe einer Arrhenius-Auftragung ausgewertet werden. Als thermokinetic Parameter wurden die in Tabelle 5.24 dargestellten Werte erhalten, welche die Theoriewerte gut darstellen können.

Tabelle 5.24: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Rechnerischen Methode* der simulierten Daten

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(293.15K)$ (l/(mol · s))
Reihe I	8502	$5.41 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$
Reihe II	8542	$6.28 \cdot 10^{10}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$
Theorie	8456	$4.61 \cdot 10^{10}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$

5.4.3 Experimente

Die isotherme Untersuchung der Oxidationsreaktion fand im Reaktionskalorimeter RC1 unter Anwendung der IR-Spektroskopie statt. Die Experimente wurden alle unter Einhaltung der Isothermie im Reaktionsgefäß AP01 durchgeführt. Vorgelegt wurde Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung. Natriumthiosulfat wurde ebenfalls in wässriger Lösung separat auf die isotherme Reaktionstemperatur vorgeheizt bzw. gekühlt und mit einer konstanten Dosiergeschwindigkeit zudosiert. Dabei wurde auch die Temperatur der zudosierten Lösung am Reaktoreingang gemessen und bei der Berechnung der Reaktionswärme berücksichtigt.

Die Reaktionsverfolgung fand zusätzlich mit Hilfe der FTIR-Sensorik statt. Eine separate analytische Probenuntersuchung auf Basis der Permanganometrie und Cerimetrie lieferten keine plausiblen Ergebnisse. Da die Konzentration der Produkte in den Endgemischen so hoch waren, daß sie die analytische Untersuchung störten, war eine reproduzierbare Bestimmung der Wasserstoffperoxidmenge nicht möglich.

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgewerteten Versuche und deren Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.25 zusammengefaßt. Bei der ersten Versuchsreihe wurden dabei die Bedingungen gewählt, wie sie bei den Simulationen (Reihe 1) verwendet wurden. Damit wird angenommen, daß die Messungen in einem vergleichbaren Bereich für die Damköhler-Zahlen liegen. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde verdünnt und die Dosierdauer verkürzt, was zu kleineren Damköhler-Zahlen führt. Bei allen Versuchen betrug der Volumenvermehrungsfaktor $\epsilon = \frac{V_{Dos}}{V_0} = 0.5$, wobei 1l wässrige Wasserstoffperoxidlösung vorgelegt und 0.5l Natriumthiosulfatlösung zudosiert wurden.

Tabelle 5.25: Experimente zur Oxidation von Natriumthiosulfat

Versuch	T_{iso} (°C)	m_{NaThio} (g)	$m_{H_2O_2}$ (g)	n_{NaThio} (mol)	$n_{H_2O_2}$ (mol)	λ	τ_{Dos} (s)
Thio3	15	148.90	116.68	0.600	1.201	0.999	3600
Thio1	20	148.91	116.61	0.600	1.200	1.000	3600
Thio8	20	148.80	116.60	0.600	1.200	0.999	3600
Thio2	25	148.91	116.61	0.600	1.200	1.000	3600
Thio5	25	149.12	114.28	0.601	1.176	1.022	3600
Thio4	27.5	148.91	116.61	0.600	1.200	1.000	3600
Thio14	10	49.61	38.69	0.200	0.398	1.004	1800
Thio18	10	49.67	38.59	0.200	0.397	1.008	1800
Thio13	15	49.98	37.93	0.201	0.390	1.032	1800
Thio15	15	49.68	38.65	0.200	0.398	1.006	1800
Thio17	20	49.60	38.60	0.200	0.397	1.006	1800
Thio16	25	49.61	38.62	0.200	0.398	1.006	1800
Thio19	30	49.67	38.60	0.200	0.397	1.007	1800

Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie

Im Vergleich zu den beiden vorherigen Reaktionssystemen wird in diesem Fall die Reaktionsverfolgung auf Basis der Spektren der gebildeten Produkte erfolgen. Dieses hat zwei Gründe. Zum einen wird Natriumthiosulfat während der Reaktion zudosiert, so daß dessen Absorption für eine Umsatzberechnung nicht verwendet werden kann. Weiterhin ist die Verfolgung des Wasserstoffperoxids bzw. dessen Abreaktion nicht möglich, da Wasser und Wasserstoffperoxid sich im IR-Spektrum auf Grund ihres ähnlichen Molekülaufbaus kaum unterscheiden. Aus diesen Gründen wurde die Bildung der Produkte verfolgt und als Basis für die Bestimmung der analytischen Umsatzverläufe verwendet. In Abbildung 5.42 sind die Spektren eines Startgemisches (Wasserstoffperoxid in wässriger Lösung) und eines Endgemisches nach der Reaktion im Vergleich zum IR-Spektrum einer wässrigen Natriumsulfatlösung in einem Ausschnitt des IR-Spektrums dargestellt. In dem Ausschnitt der IR-Spektren in Ab-

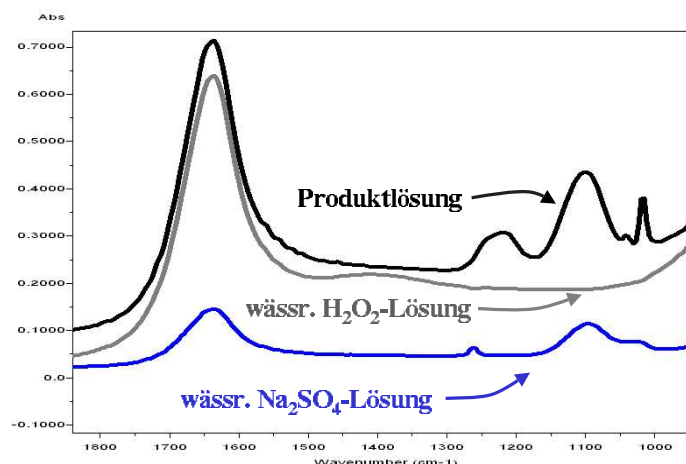


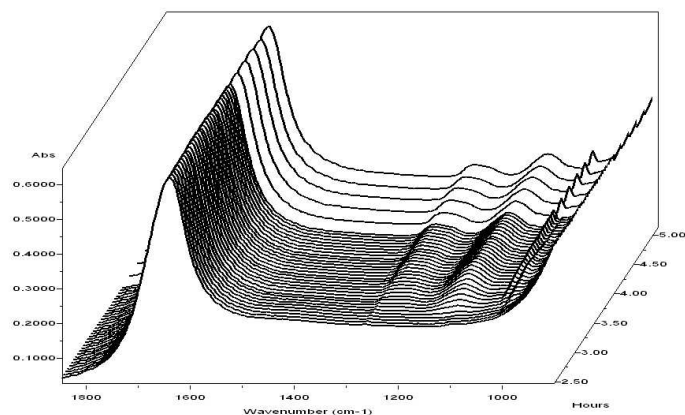
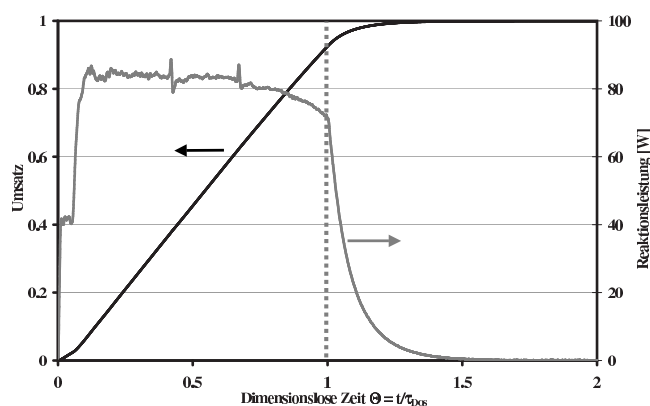
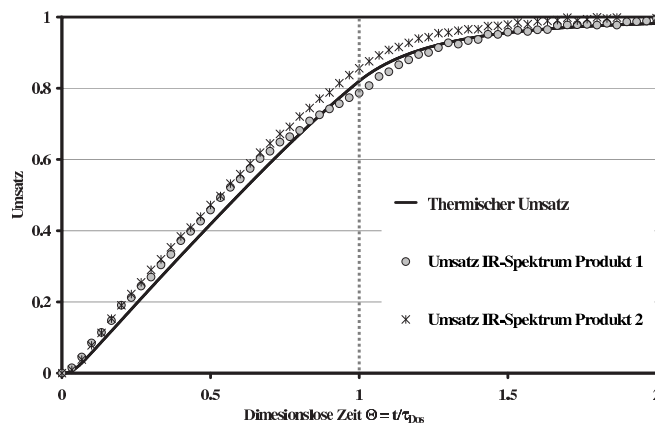
Abbildung 5.42: Vergleich der IR-Spektren von Start-, End- und Reaktionsgemisch der Oxidation

bildung 5.42 kann man deutlich die Absorptionsmaxima der gebildeten Produkte erkennen. Ein Vergleich des Spektrums mit dem der Natriumsulfatlösung zeigt deutlich, daß der Peak bei $\tilde{\nu} = 1100 \text{ cm}^{-1}$ dem gebildeten Natriumsulfat zuzuordnen ist. Bei $\tilde{\nu} \simeq 1250 \text{ cm}^{-1}$ handelt es sich um die Überlagerung der Absorptionen der zwei Produkte Sulfat und Trithionat, da der Peak relativ breit ist. Auch bei $\tilde{\nu} = 1015 \text{ cm}^{-1}$ ist die Bildung eines Produktes deutlich erkennbar. Eine direkte Aufteilung und Zuordnung der Peaks ist jedoch nicht eindeutig möglich, da alle drei Schwefelverbindungen vergleichbare funktionelle Gruppen besitzen, die jeweils eine S=O-Bindung enthalten. Die IR-Aktivität der drei Verbindungen beruht auf der Valenzschwingung der S=O-Bindung, so daß die Absorptionsmaxima sich im IR-Spektrum überlagern. Das Absorptionsmaximum bei $\tilde{\nu} \simeq 1640 \text{ cm}^{-1}$ kann dem Lösemittel Wasser zugeordnet werden.

Umsatzbestimmung

Die Bestimmung der Umsatzverläufe erfolgte bei diesem Reaktionssystem ausschließlich auf Basis der während der Reaktion bestimmten *Real time quick profiles*, also dem Verlauf der Peakhöhe bezogen auf einen Basislinienpunkt. Der Grund dafür liegt in der im Kapitel 4 auf Seite 37 beschriebenen Vorgehensweise zur Berücksichtigung der Verdünnung während der Dosierung im IR-Spektrum. Ein typischer, mit Hilfe der FTIR-Sensorik gemessener Reaktionsverlauf ist in Abbildung 5.43 dargestellt.

Im Reaktionskalorimeter wurde parallel dazu die Reaktionsleistung gemessen. Nach Abschluß der Dosierung wurde die Reaktion im Batch-Modus bis zur vollständigen Umsetzung gefahren. Ein typischer Reaktionsverlauf, wie er im RC1 gemessen wurde, und der aus den integrierten Leistungsdaten berechnete thermische Umsatz ist in Abbildung 5.44 dargestellt. Auf Basis der IR-Daten konnten analytische Umsatzverläufe generiert und mit den thermischen Umsatzverläufen verglichen werden, welches exemplarisch Abbildung 5.45 für den Versuch *Thio16* zeigt. Betrachtet man den Vergleich der Umsatzverläufe, so läßt sich feststellen, daß die analytischen Umsatzverläufe auf Basis der FTIR-Messungen gut den thermischen Umsatzverlauf wiedergeben und die Kurven im Rahmen von Meßungenauigkeiten deckungsgleich liegen. Als Basis für die weitere thermokinetische Auswertung wurde im weiteren Verlauf der thermische Umsatz verwendet.

Abbildung 5.43: Dreidimensionale Darstellung der IR-Spektren für den Versuch *Thio14*Abbildung 5.44: Mit Hilfe des RC1 gemessener Reaktionsverlauf des Versuches *Thio8*, senkrechter Strich: DosierendeAbbildung 5.45: Vergleich des thermischen mit den analytischen Umsatzverläufen für den Versuch *Thio16*, senkrechter Strich: Dosierende

Aus den thermischen Daten wurden die Reaktionswärmen mittels Integration bestimmt und die Reaktionsenthalpien berechnet. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 5.26 dargestellt. Betrachtet man die ermittelten Reaktionsenthalpien, so fällt auf, daß die Werte der zweiten Versuchsreihe im Mittel größer sind, was u.U. auf einen nicht vollständigen Umsatz bei der ersten Versuchsreihe deutet. Eine nähere Untersuchung und Beurteilung kann an dieser Stelle vor einer weiteren Auswertung jedoch nicht stattfinden. Aus diesem Grund wird der Mittelwert aller Versuche gebildet, wobei sich eine Standardabweichung von 4% ergibt, was im Rahmen üblicher Abweichungen liegt. Vergleicht man weiterhin die hier bestimmte Reaktionsenthalpie mit dem Wert, der mit Hilfe von Batch-Messungen am Fachgebiet von Düring et al. zu $(-\Delta_R H) = 550 \text{ kJ/mol}$ ermittelt wurde, so liegt die hier bestimmte Reaktionsenthalpie nur 4% unterhalb dieses Wertes [Düring].

Tabelle 5.26: Umsätze am Dosierende und Reaktionsenthalpien für die Oxidation von Natriumthiosulfat

Versuch	T_{iso} (°C)	$n_{NaThio,Dos}$ (mol)	Q_{ges} (kJ)	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol _(NaThio))	$X(t = \tau_{Dos})$
Thio3	15	0.600	304.470	507.477	89%
Thio1	20	0.600	316.150	526.910	90%
Thio8	20	0.600	306.429	511.086	92%
Thio2	25	0.600	305.986	509.970	95%
Thio5	25	0.601	307.366	511.548	95%
Thio4	27.5	0.600	303.733	506.215	96%
Thio14	10	0.200	106.685	533.758	57%
Thio18	10	0.200	110.381	548.106	63%
Thio13	15	0.201	113.748	568.293	64%
Thio15	15	0.200	103.340	517.075	72%
Thio17	20	0.200	104.274	521.643	76%
Thio16	25	0.200	105.691	528.129	82%
Thio19	30	0.200	106.932	534.331	86%
Mittelwert $(-\Delta_R H) = 524.965 \text{ kJ/mol} \pm 4\%$					

5.4.4 Bestimmung der Formalkinetik

Die Ermittlung der formalkinetischen Parameter erfolgt analog zu dem Vorgehen bei der Auswertung der Simulationen nach den beiden Verfahren. Dabei wird ein formalkinetischer Ansatz zweiter Ordnung angenommen, der unter Berücksichtigung der Literaturangaben für dieses Reaktionssystem gerechtfertigt ist.

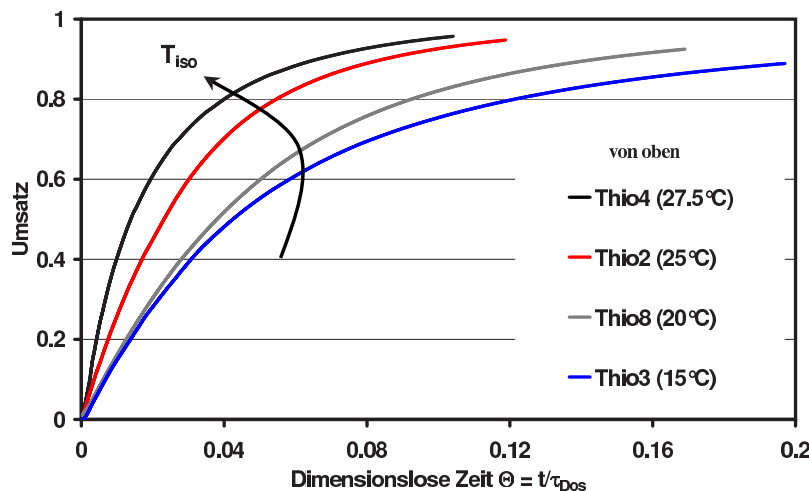
Die Transformation der Zeitachse

Die Methode der *Transformation der Zeitachse* führt, wie bei der Auswertung der simulierten Daten gezeigt wurde, zu einer sehr starken Stauchung der Zeitachse. In den Abbildungen 5.46a und b sind die transformierten Umsatzverläufe der Versuchsreihen dargestellt.

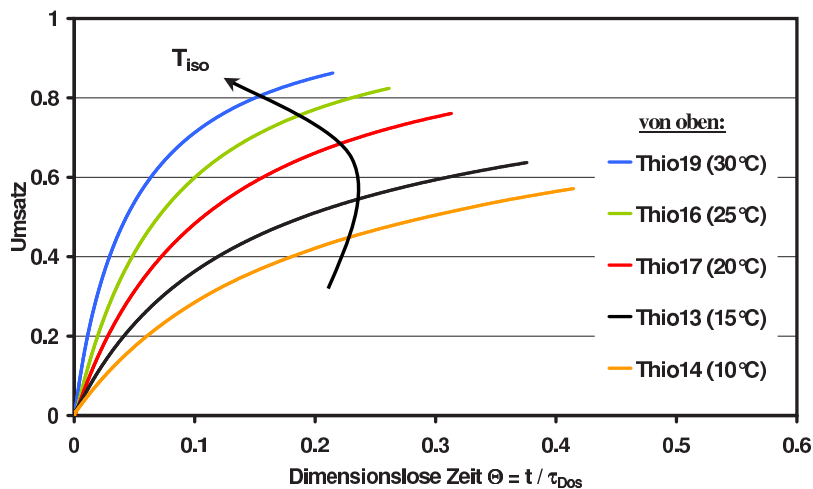
Die starke Stauchung der Zeitachse wurde insbesondere bei der ersten Versuchsreihe mit einer Dosierzeit von $\tau_{Dos} = 3600 \text{ s}$ festgestellt. Die maximale Stauchung tritt bei dem Versuch mit der höchsten Reaktionstemperatur auf (Thio4) und führt zu einer maximalen äquivalenten

Batchreaktionszeit von $t_{BR} = 370 \text{ s}$, was einer fast 10-fachen Stauchung der Zeitachse entspricht. Bei der zweiten Versuchsreihe mit einer Dosierzeit von $\tau_{Dos} = 1800 \text{ s}$ liegt die maximale Stauchung dagegen bei einem Faktor von etwa 5.

Abbildung 5.46a zeigt insgesamt vier transformierte Umsatzverläufe der ersten Versuchsreihe bei unterschiedlichen Temperaturen.



(a) Versuchsreihe I mit $\tau_{Dos}=3600 \text{ s}$



(b) Versuchsreihe II mit $\tau_{Dos}=1800 \text{ s}$

Abbildung 5.46: Umsatzverläufe der in äquivalente Batchmessungen transformierten Versuche der Oxidation

Es ist zwar zu erkennen, daß mit steigender Temperatur der Umsatzverlauf steiler wird, jedoch scheinen die Abstände der einzelnen Kurven nicht zu äquidistanten Temperatur-

abständen zu gehören. Alle weiteren gemessenen Umsatzverläufe dieser Versuchreihe führten nach der Transformation der Zeitachse zu zum Teil nicht auswertbaren Verläufen, bei denen sich die Kurven in ihrem Verlauf schnitten. Aus diesem Grund wurden sie für eine kinetische Auswertung nicht verwendet. Aufgrund der sehr großen Stauchung der Zeitachse potenzieren sich kleine Meßfehler, so daß die Kurvenverläufe zum Teil sehr stark verfälscht werden.

Die transformierten Daten der zweiten Versuchsreihe in Abbildung 5.46 b dagegen zeigen plausible Umsatzverläufe, die für eine thermokinetische Auswertung verwendet werden können.

Die weitere thermokinetische Auswertung der Daten erfolgt wie bei der Auswertung der Simulationen beschrieben mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programmpaket *QTHERK* oder der *Grafischen Methode I*. Die Auswertung der ersten Versuchsreihe mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programmpaket *QTHERK* zeigte, daß die Umsatzverläufe bei der Auftragung des Umsatzes als Funktion der äquivalenten isothermen Reaktionszeit unabhängig von der gewählten Aktivierungstemperatur nicht zur Deckung gebracht werden konnten. Insgesamt konnte ein Bereich für die Aktivierungstemperatur festgelegt werden, bei dem die Kurvenverläufe eine enge Kurvenschar bildeten. Dieser Bereich von $E/R = \{6000 \dots 9000\} K$ ist jedoch so breit und die Abweichungen der Kurven untereinander so groß, daß auf eine weitere Auswertung verzichtet wurde. Abbildung 5.47 zeigt die Kurvenschar bei einer mittleren Aktivierungstemperatur von $E/R = 7500 K$.

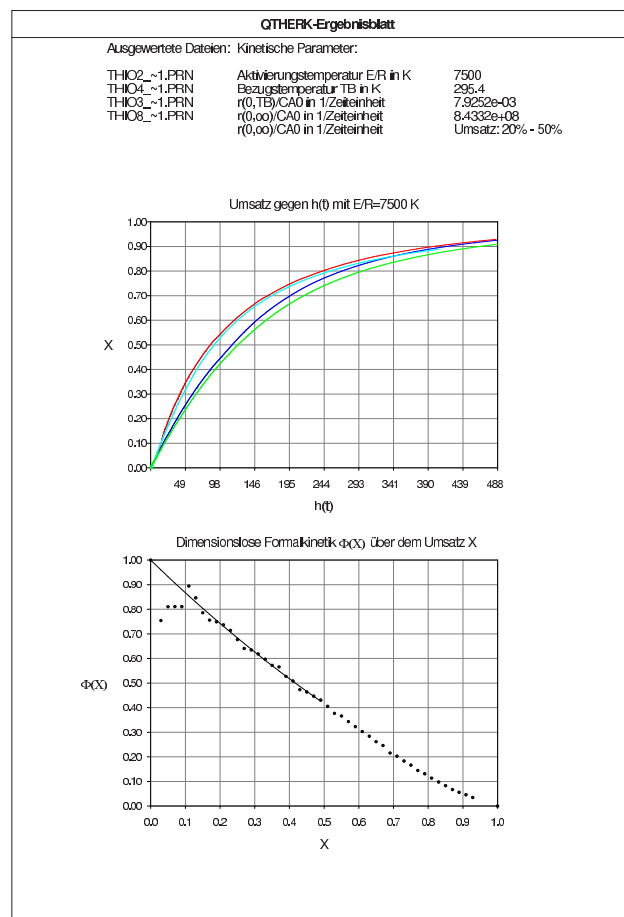


Abbildung 5.47: Ergebnisblatt der Auswertung der ersten Versuchsreihe der Oxidation mit dem Programm *QTHERK*

Die äquivalenten transformierten Batchdaten der zweiten Versuchsreihe wurden ebenfalls mit Hilfe der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programmpaket *QTHERK* weiter ausgewertet. Dabei zeigte sich, daß sich die $X(h) - h$ -Verläufe zufriedenstellend zur Deckung bringen lassen. Abbildung 5.48 zeigt die entsprechenden Auftragungen bei der Auswertung mit dem Programm *QTHERK*.

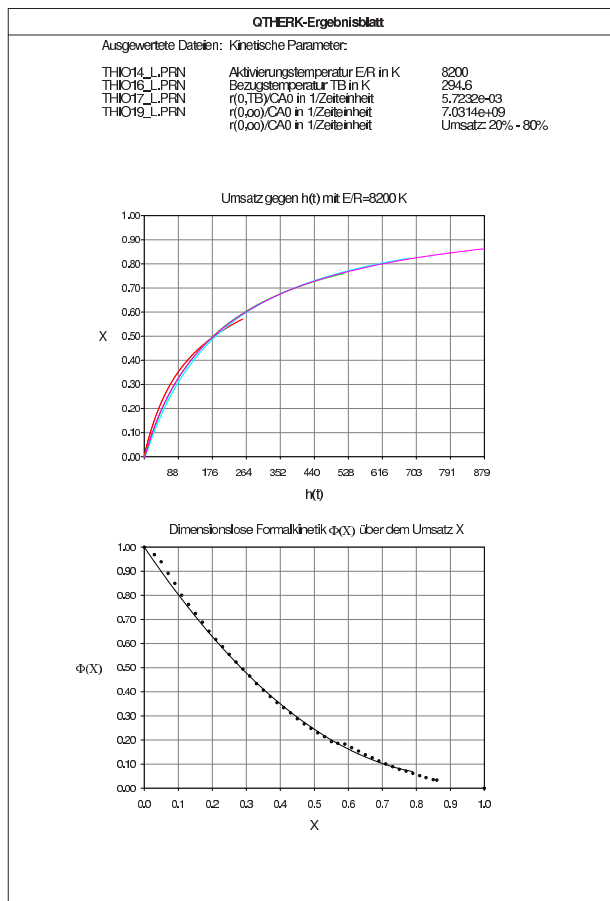


Abbildung 5.48: Ergebnisblatt der Auswertung der zweiten Versuchsreihe der Oxidation mit dem Programm *QTHERK*

Bei der Auftragung des Umsatzes als Funktion der äquivalenten isothermen Reaktionszeit in Abbildung 5.48 oben erkennt man, daß die Kurven im Rahmen von Meßgenauigkeiten gut zur Deckung kommen. Der Verlauf der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ vs. X in der Abbildung 5.48 unten zeigt den typischen Verlauf einer Reaktion zweiter Ordnung.

Die aus dieser Auswertung erhaltenen formalkinetischen Ergebnisse sind in Tabelle 5.27 auf Seite 100 zusammengefaßt.

Weiterhin wurden beide transformierten Versuchsreihen mit dem *Grafischen Verfahren I* ausgewertet. Die Auswertung der ersten Versuchsreihe und die anschließende Auswertung der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung zeigte wie bei der ersten Methode ähnliche Schwierigkeiten. Abbildung 5.49 zeigt die Arrhenius-Auftragung für sechs Versuche der ersten Versuchsreihe mit linearer Regression.

Anhand der Abbildung 5.49 wird deutlich, daß die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten in der Arrhenius-Auftragung nur mit einer relativ großen Abweichung eine Gerade bilden (vergleiche Bestimmtheitsmaß R^2 in Abbildung 5.49). Die so bestimmte Aktivierungstem-

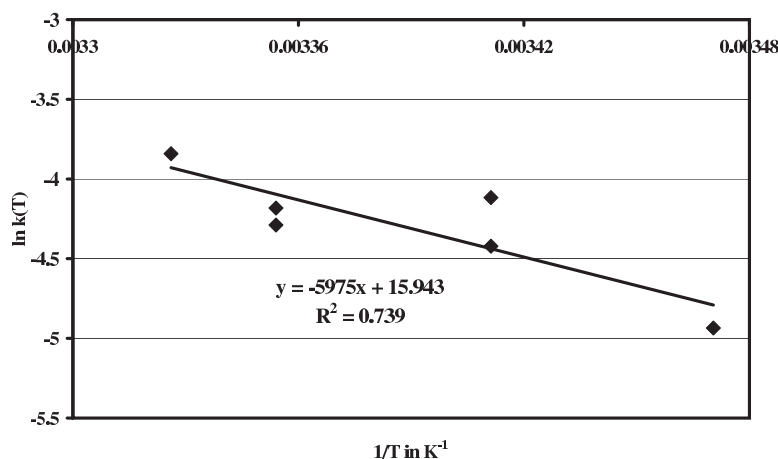


Abbildung 5.49: Arrhenius-Auftragung der ersten Versuchsreihe der Oxidation nach der Transformation der Zeitachse und dem *Grafischen Verfahren I*

peratur von $E/R = 5975 \text{ K}$ ist weiterhin um 30% kleiner als die kleinste in der Literatur angegebene Aktivierungstemperatur von $E/R = 8200 \text{ K}$ von Düring et al. [Düring]. Die bei den Auswertungen mit dem *Grafischen Verfahren I* aus der Steigung erhaltenen Reaktionsordnungen lagen in einem Bereich von 1.2 bis 2.0. Aus diesen Gründen wird auf eine weitere Untersuchung und formalkinetische Auswertung der ersten Versuchsreihe verzichtet und die zweite Versuchsreihe näher untersucht.

Die Auswertung der transformierten Batchdaten der zweiten Versuchsreihe mit Hilfe des *Grafischen Verfahrens I* lieferte dagegen eine zufriedenstellende Linearität. Trotzdem konnte festgestellt werden, daß die Regressionsparameter bei der Linearisierung sehr sensitiv auf den auszuwertenden Wertebereich reagieren. Die anschließende Auswertung mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung lieferte den in Abbildung 5.50 dargestellten Verlauf. In Abbildung

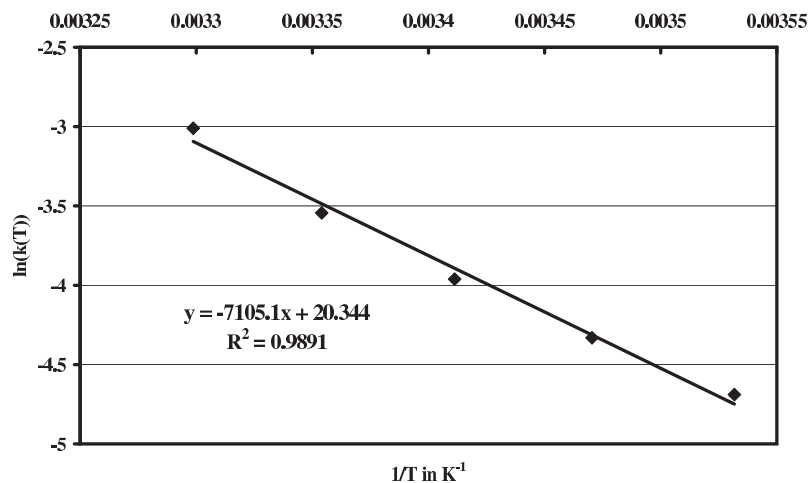


Abbildung 5.50: Arrhenius-Auftragung der zweiten Versuchsreihe der Oxidation nach der Transformation der Zeitachse und dem *Grafischen Verfahren I*

5.50 wird deutlich, daß die Übereinstimmung der Geschwindigkeitskonstanten (Punkte) mit der Regressionsgeraden relativ hoch ist. Die Reaktionsordnungen der einzelnen Meßreihen lagen im Bereich von 1.8 bis 2.1. Die Ergebnisse der Auswertungen sind in Tabelle 5.27 zusammengefaßt. Die weitere Auswertung nach der Transformation der Zeitachse liefert kinetische Parameter, die in ihren Einzelwerten bei der Aktivierungstemperatur zwar deutliche Unterschiede aufzeigen, die Geschwindigkeitskonstanten bei 293.15K jedoch unterscheiden sich nur geringfügig.

Tabelle 5.27: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Transformation der Zeitachse* der Oxidation von Natriumthiosulfat

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(293.15K)$ (l/(mol · s))
Versuchsreihe I			
QTHERK	{ 6000-9000 }	-	-
Graf. Verfahren I	5975	-	-
Versuchsreihe II			
QTHERK	8200	$2.64 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$
Graf. Verfahren I	7105	$6.78 \cdot 10^{10}$	$2.02 \cdot 10^{-2}$

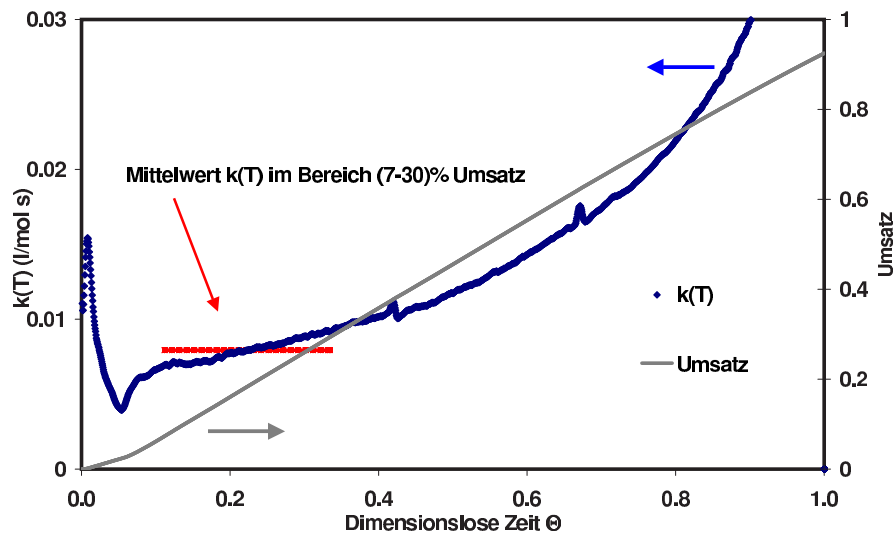
Die Rechnerische Methode

Mittels der *Rechnerischen Methode* wird die Geschwindigkeitskonstante einer isothermen Messung direkt aus der Stoffbilanz berechnet. Die Bestimmung erfolgt dabei zu jedem Zeitpunkt während der Dosierphase aus dem Differential der Umsatzwerte (vergleiche Kapitel 5.4.2 auf Seite 90). Die Geschwindigkeitskonstante kann somit als Mittelwert über der Zeit bestimmt werden.

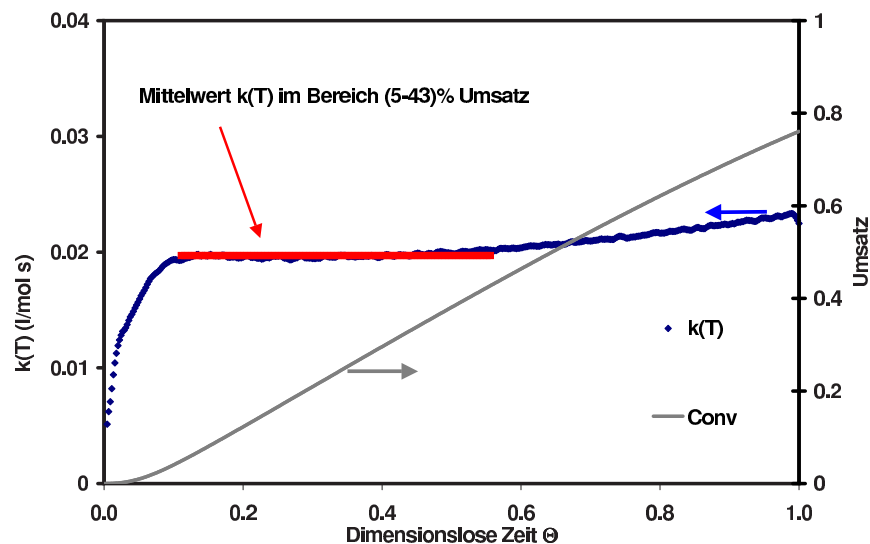
Bei der Auswertung der ersten Versuchsreihe zeigte sich jedoch, daß bei einigen Versuchen die Geschwindigkeitskonstante nicht eindeutig bestimmbar ist. Abbildung 5.51a zeigt dies beispielhaft für den Versuch *Thio8* bei $T_{iso} = 20^{\circ}C$. Die Festlegung der Geschwindigkeitskonstanten bei einem derartigen Verlauf erscheint nicht möglich. Dieser Effekt trat besonders bei den Versuchen mit hoher Reaktionstemperatur auf, bei den Versuchen bei tiefen Temperaturen dagegen konnte die Auswertung vorgenommen werden. Trotz der zum Teil großen Unsicherheit der bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurden die Werte weiter in einer Arrhenius-Auftragung ausgewertet.

Die Versuche der zweiten Versuchsreihe ließen sich dagegen deutlich besser auswerten, was in Abbildung 5.51b beispielhaft für den Versuch *Thio17* bei $T_{iso} = 20^{\circ}C$ dargestellt ist.

Die Arrhenius-Auftragungen sind in den Abbildungen 5.52a und b für beide Versuchsreihen dargestellt.



(a) Versuch *Thio8* bei $T_{iso} = 20^\circ\text{C}$ mit $\tau_{Dos} = 3600\text{ s}$

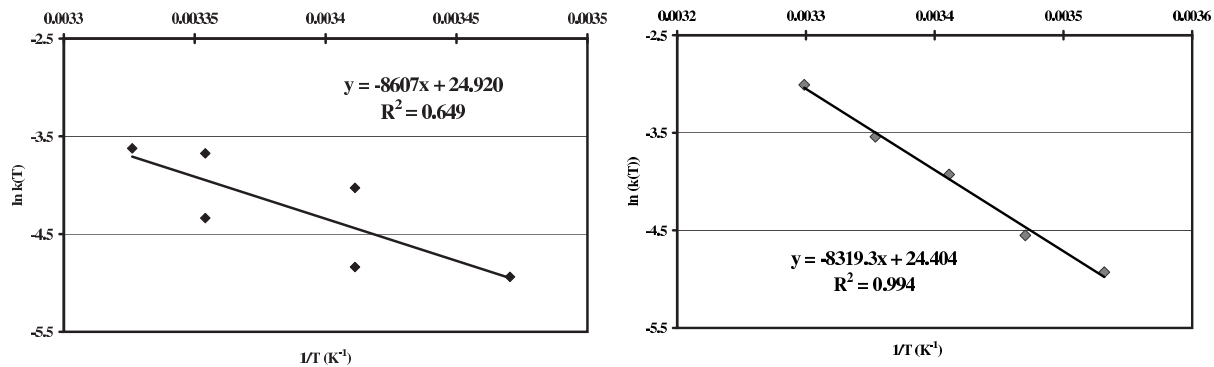


(b) Versuch *Thio17* bei $T_{iso} = 20^\circ\text{C}$ $\tau_{Dos} = 1800\text{ s}$

Abbildung 5.51: Rechnerische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten zweier Versuche der Oxidation von Natriumthiosulfat

Vergleicht man die beiden Abbildungen 5.52a und b auf der folgenden Seite, so kann man feststellen, daß die Auswertung der ersten Versuchsreihe insgesamt mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Die Arrhenius-Auftragung der zweiten Versuchsreihe dagegen zeigt eine große Übereinstimmung zwischen den Punkten und der linearen Regression.

Die aus den Auswertungen erhaltenen thermokinetischen Parameter faßt Tabelle 5.28 zusammen.



(a) Arrhenius-Auftragung für Reihe I

(b) Arrhenius-Auftragung für Reihe II

Abbildung 5.52: Arrhenius-Auftragungen der mit der *Rechnerischen Methode* bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation

Obwohl die Parameter Aktivierungstemperatur und Häufigkeitsfaktor in einer vergleichbaren Größenordnung liegen, weichen die Geschwindigkeitskonstanten bei $T=293.15K$ der beiden ausgewerteten Versuchsreihen deutlich voneinander ab. Inwiefern dieses den Reaktionsverlauf beeinflusst, sollen Rücksimulationen der Reaktionsverläufe klären.

Tabelle 5.28: Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung mit der *Rechnerischen Methode* der Oxidation von Natriumthiosulfat

	E/R (K)	k_{∞} ($l/(mol \cdot s)$)	$k(293.15K)$ ($l/(mol \cdot s)$)
Versuchsreihe I	8607	$6.65 \cdot 10^{10}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$
Versuchsreihe II	8319	$3.97 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$

5.4.5 Vergleich und Rücksimulation

Alle Ergebnisse der jeweiligen Auswertungsmethode werden nun zusammenfaßt und miteinander verglichen. Ziel ist es, einen einheitlichen formalkinetischen Ansatz für die Reaktion zu erhalten, mit dem die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reaktionsverlauf beschrieben werden kann. Tabelle 5.29 faßt alle bestimmten kinetischen Parameter zusammen.

Vergleicht man die kinetischen Parameter miteinander, so fallen zwei Besonderheiten auf. Als erstes weichen die Ergebnisse der Auswertung mit der *Grafischen Methode I* nach der Transformation der Zeitachse bezüglich der Aktivierungstemperatur und des Häufigkeitsfaktors von den anderen Werten ab. Dies kann an der extremen Stauchung der Zeitachse und der anschließenden logarithmischen Auswertung liegen. Bei dieser Methode konnte festgestellt werden, daß die Festlegung des auszuwertenden Umsatzbereiches einen sehr großen Einfluß auf die ermittelte Geschwindigkeitskonstante zeigte. Der Wert der Geschwindigkeitskonstante für eine mittlere Temperatur liegt jedoch innerhalb des Bereiches der anderen Ergebnisse. Somit bilden diese beiden Werte für die Aktivierungstemperatur und den Häufigkeitsfaktor ein Wertepaar, welches in der Kombination einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante

Tabelle 5.29: Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Oxidation von Natriumthiosulfat

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(293.15K)$ (l/(mol · s))
Versuchsreihe I			
Transf. der Zeitachse	-	-	-
Rechnerische Methode	8607	$6.65 \cdot 10^{10}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$
Versuchsreihe II			
Transf. der Zeitachse- QTHERK	8200	$2.64 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$
Transf. der Zeitachse- Graf. Verf. I	7105	$6.78 \cdot 10^{08}$	$2.02 \cdot 10^{-2}$
Rechnerische Methode	8319	$3.97 \cdot 10^{10}$	$1.88 \cdot 10^{-2}$

einer Temperatur ergibt, den verschiedene Wertepaare ebenfalls bilden können. In dem hier untersuchten Temperaturbereich wird dieses Wertepaar ebenso Gültigkeit besitzen wie die anderen, im Bereich höherer oder niedrigerer Temperaturen werden jedoch größere Abweichungen auftreten.

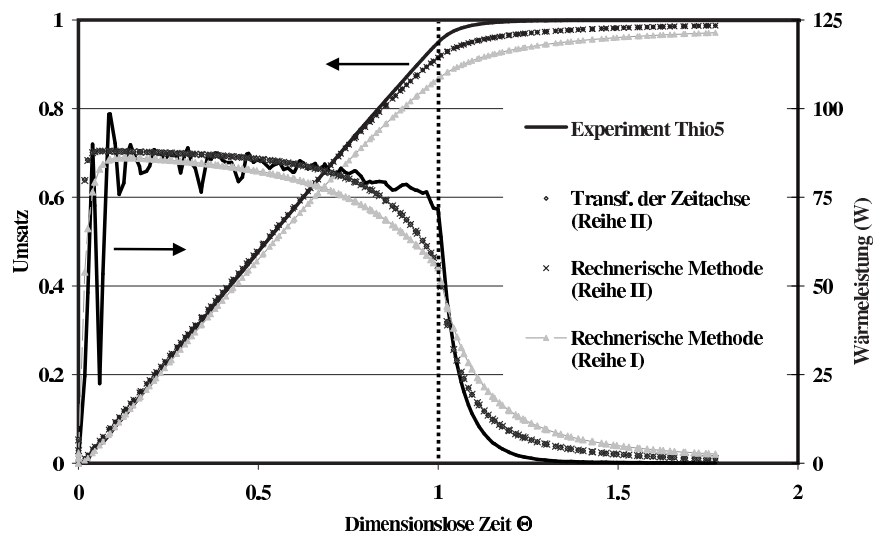
Als zweites fällt bei der Betrachtung der Geschwindigkeitskonstanten für 293.15K auf, daß der Wert für die Geschwindigkeitskonstante basierend auf der Auswertung der ersten Versuchsreihe etwa um 50% kleiner ist als die anderen Werte. Problematisch erwies sich die Auswertung der ersten Versuchsreihe für jede Methode. Vergleicht man die Umsatzverläufe bzw. die Umsatzwerte am Ende der Dosierung für Versuche gleicher Temperaturen, so läßt sich feststellen, daß bei der ersten Versuchsreihe deutliche größere Umsätze am Ende der Dosierung erreicht werden als bei der zweiten Versuchsreihe bei gleichen Reaktionstemperaturen. Aufgrund der deutlich kürzeren Dosierzeit und kleineren Einsatzmengen liegt am Ende der Dosierung ein geringerer Umsatz vor, was auf eine wesentlich langsamere Reaktion schließen läßt und auf deutlich kleinere Damköhler-Zahlen. Dies wiederum bedeutet, daß die zweite Meßreihe deutlich vom dosierungskontrollierten Bereich entfernt ist. Ob sich die kinetischen Parameter, die aus der ersten Versuchsreihe ermittelt wurden, für eine Beschreibung der Versuchsreihe eignen, sollen die Rücksimulationen zeigen.

Für die Reaktionsordnungen ergab sich bei den Auswertungen mit Hilfe des Programmpaketes *QTHERK* und der *Grafischen Methode I* jeweils ein Wert von Zwei. Dies ist jedoch nur bedingt als ein Ergebnis der Auswertung zu beurteilen, da bei der theoretischen Herleitung der Transformation der Zeitachse eine Partialordnung von Eins für Natriumthiosulfat vorausgesetzt wurde.

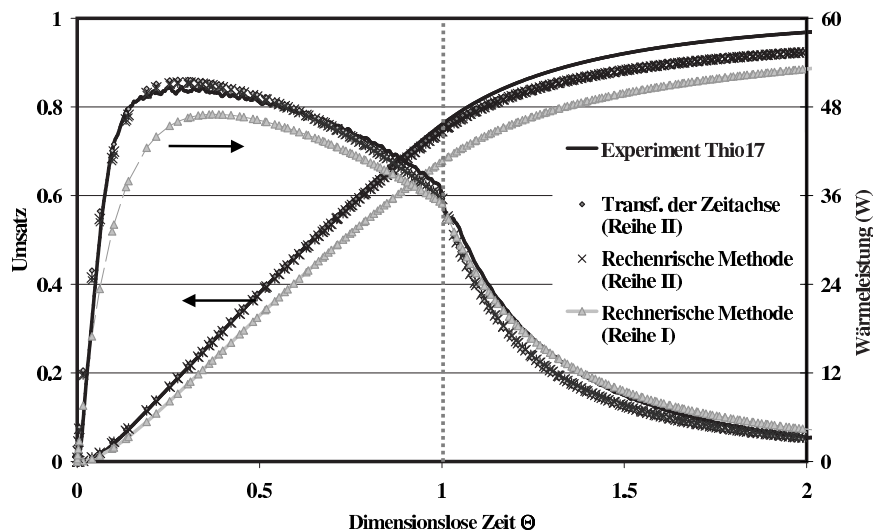
Für die Rücksimulation der Reaktionsverläufe wurden nun alle aus den Auswertungen erhaltenen kinetischen Parameter verwendet und die Reaktionsverläufe mit den Meßdaten verglichen. Für die Reaktionsenthalpie wurde der aus den Messungen bestimmte Mittelwert verwendet. In den Abbildungen 5.53a und b sind die simulierten mit den gemessenen Umsatz- und Wärmestromverläufe im Vergleich beispielhaft für die Versuche *Thio5* und *Thio17* dargestellt. Bei den Berechnungen zeigte sich, daß im Reaktionsverlauf kein Unterschied zwischen den beiden Auswertungen im Batchmodus (*QTHERK* und *Grafisches Verfahren I*) nach der Transformation der Zeitachse deutlich wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden beide Simulationen in Abbildung 5.53 zu einem Verlauf zusammengefaßt.

Vergleicht man die unterschiedlichen Verläufe, so fällt auf, daß die auf der Auswertung der ersten Versuchsreihe basierenden Simulationen von den experimentellen und den anderen Verläufen abweichen. Alle anderen beschreiben die experimentellen Verläufe sowohl für den Umsatz als auch für die Wärmeleistung mit einer sehr hohen Genauigkeit. Somit führte

die Auswertung der ersten Versuchsreihe zu einem kinetischen Parametersatz, der die experimentellen Daten nicht zufriedenstellend beschreiben kann. Auf die Probleme während der Auswertung wurde bereits hingewiesen. Eine nähere, phänomenologische Untersuchung und Diskussion soll jedoch an dieser Stelle nicht geführt werden, sondern wird in Kapitel 6 *Diskussion* vorgenommen.



(a) Rücksimulation von *Thio5*, $T_{iso} = 25^\circ C$



(b) Rücksimulation von *Thio17*, $T_{iso} = 20^\circ C$

Abbildung 5.53: Vergleich der simulierten (Punkte) und gemessenen (Linie) Reaktionsverläufe

5.5 Die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im Semibatchbetrieb

5.5.1 Allgemeines

Für die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol sollen allgemeine Angaben an dieser Stelle nicht wiederholt werden, da sie bereits im Kapitel 5.3 auf Seite 58 im Zusammenhang mit den Experimenten im Batch-Modus angegeben wurden. Die Untersuchungen im Semibatch-Modus knüpfen an die vorherigen Untersuchungen an. Sie bauen dabei zum einen auf die Ergebnisse der Batchuntersuchungen auf, und zum anderen auf die Erkenntnisse der Semibatchmessungen der Oxidation von Natriumthiosulfat, bei denen die Auswertemethoden für Semibatchmessungen überprüft worden sind (vergleiche auch 5.4 auf Seite 86). Die hier vorgestellten Messungen sind Teil einer Diplomarbeit, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden ist [Krocker].

5.5.2 Experimente

Die Messungen der Veresterungsreaktion im Semibatch-Modus erfolgten im Reaktionskalorimeter RC1 im Glasreaktor AP01 und unter Verwendung der FTIR-Sensorik. Als vorgelegte Komponente wurde Propionsäureanhydrid gewählt, während der Benzylalkohol zudosiert wurde. Die Dosierung erfolgte mit Hilfe einer Membranpumpe, und die dosierte Menge wurde vom Meßwertefassungs-PC erfaßt. Die Dosiertemperatur lag bei allen Versuchen bei etwa 80°C und wurde von einem PT100 direkt vor dem Reaktoreingang gemessen und aufgezeichnet. Die Reaktionsverfolgung ist mit Hilfe der FTIR-Sensorik für das Anhydrid über seinen charakteristischen Doppelpeak im IR-Spektrum möglich (vergleiche 5.3.3). Die Reaktionsbedingungen der Versuche sind in Tabelle 5.30 dargestellt. Semibatchverfahren werden allgemein so ausgelegt, daß die Akkumulation im Reaktionsgemisch so gering wie möglich ist. Aus diesem Grund wurde die Veresterungsreaktion bei Temperaturen im Bereich von $85^{\circ}\text{C} - 110^{\circ}\text{C}$ isotherm vermessen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist jedoch aus Gründen einer möglichen Folgereaktion nicht vorgenommen worden (vergleiche Kapitel 5.3.3).

Tabelle 5.30: Experimente zur Veresterung von Propionsäureanhydrid im Semibatch-Modus

Versuch	T_{iso} ($^{\circ}\text{C}$)	$m_{PSA,0}$ (g)	m_{BenzOH} (g)	$n_{PSA,0}$ (mol)	n_{BenzOH} (mol)	λ	τ_{Dos} (s)
V185	85	807.6	670.8	6.21	6.20	1.00	1500
V190	90	807.9	671.4	6.21	6.21	1.00	1500
V195	95	807.4	670.2	6.20	6.20	1.00	1500
V1100	100	807.5	671.2	6.20	6.21	1.00	1500
V1105	105	807.4	669.8	6.20	6.19	1.00	1500
V1110	110	807.6	670.4	6.21	6.20	1.00	1500
V290	90	555.2	922.6	4.27	8.53	2.00	1500
V295	95	555.1	922.1	4.27	8.53	2.00	1500
V2100	100	555.1	923.0	4.27	8.54	2.00	1500
V2105	105	555.0	222.9	4.27	8.53	2.00	1500
V2110	110	555.5	922.0	4.26	8.53	2.00	1500

Für das stöchiometrische Einsatzverhältnis in Tabelle 5.30 gilt die folgende Definition:

$$\lambda = \frac{(-\nu_{PSA})}{(-\nu_{BenzOH})} \cdot \frac{n_{BenzOH,Dos}}{n_{PSA,0}} \quad (5.9)$$

In dieser Definition wird im Vergleich zum diskontinuierlichen Meßverfahren als Bezugsgröße nicht die Unterschußkomponente sondern die dosierte Komponente gewählt. Die Versuche im Semibatch-Modus wurden sowohl mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis als auch mit Dosierung über den stöchiometrischen Punkt hinaus durchgeführt. Der sich dabei ergebende Wert für das Einsatzverhältnis von $\lambda_{SBR} = 2$ entspricht den im Batchmodus durchgeführten Experimenten mit einem Einsatzverhältnis von $\lambda_{BR} = 0.5$ (vergleiche Gleichung (5.3)).

Bestimmung der Umsatzverläufe

Die Bestimmung eines vollständigen Endumsatzes an Propionsäureanhydrid erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Im Rahmen der Batchuntersuchungen konnte mit zusätzlichen GC-Messungen gezeigt werden, daß mit Hilfe der IR-Spektroskopie ein vollständiger Umsatz an Propionsäureanhydrid bestimmt werden kann.

Basierend auf den thermischen und IR-spektroskopischen Daten wurden Umsatzverläufe berechnet. Die Auswertung der IR-Daten erfolgte wiederum unter Berücksichtigung der durch die Dosierung auftretenden Verdünnung. Analog zu den Batchmessungen konnte erneut festgestellt werden, daß die Umsatzverläufe basierend auf den thermischen und den IR-Daten des Produktes Benzylpropionat deckungsgleich liegen, während der auf dem IR-Spektrum des Propionsäureanhydrid basierende Umsatzverlauf einige Abweichungen zeigte. Abbildung 5.54 zeigt die Umsätze im Vergleich beispielhaft für den Versuch *V1100*.

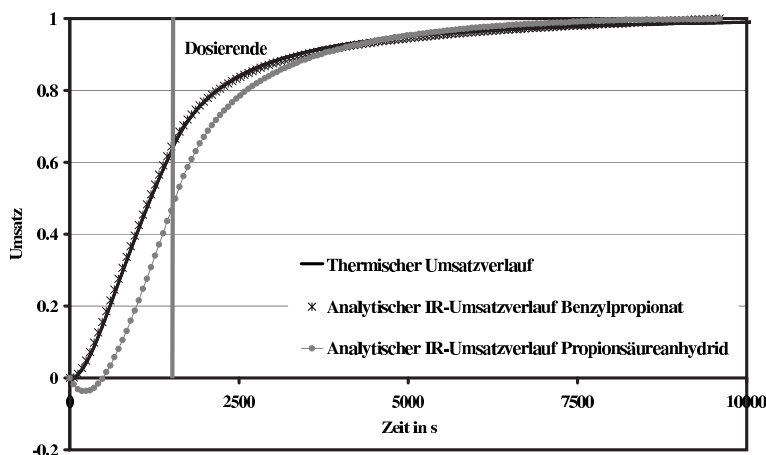


Abbildung 5.54: Vergleich der unterschiedlich bestimmten Umsatzverläufe der Veresterung, Versuch *V1100*, $\lambda=1$, $T_{iso}=100^{\circ}C$

Die Unterschiede und ein formalnegativer Umsatzwert in Abbildung 5.54 für den analytischen Umsatz zu Beginn der Reaktion sind deutlich zu erkennen. Aus diesem Grund wird der analytische Propionsäureanhydridumsatz im weiteren Verlauf der Auswertung nicht weiter berücksichtigt. Die Auswertung der Batchmessungen zeigte bereits, daß dieser Verlauf von

den anderen abweicht. Bei der Anwendung der IR-Daten ohne jegliche Kalibrierung ist bekannt, daß die Transformation von IR-Rohdaten in halb-quantitative Umsatzverläufe nicht für jeden Peak zulässig ist. Eine mögliche Erklärung für die Peakhöhenänderung des PSA-Signals können intermolekulare Wechselwirkungen sein, da hier im konzentrierten Medium gemessen wurde.

Die weitere Auswertung der kalorimetrischen Daten führte zu den in Tabelle 5.31 dargestellten Reaktionsenthalpien. Für beide Einsatzverhältnisse liegt die Reaktionsenthalpie der Veresterung im Bereich von (-62) kJ/mol, und die Abweichungen von diesem Wert sind mit 4% relativ gering. In der Literatur sind für die Reaktionsenthalpien Werte von (-63) kJ/mol angegeben, und aus den Batchversuchen wurde eine mittlere Reaktionsenthalpie von (-59) kJ/mol bestimmt (vergleiche Kapitel 5.3.3). Weiterhin ist noch die endotherme Mischungsenthalpie von 4.2 kJ/mol zu berücksichtigen.

Tabelle 5.31: Umsätze am Dosierende und Reaktionsenthalpien der Veresterungsreaktion im Semi-batch-Modus

Versuch	T_{iso} (°C)	n_{PSA} (mol)	Q_{ges} (kJ)	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol _{PSA})	$X(t = \tau_{Dos})$
V185	85	6.21	353.121	56.904	40%
V190	90	6.21	353.694	56.976	43%
V195	95	6.20	377.237	60.805	55%
V1100	100	6.20	371.922	59.944	63%
V1105	105	6.20	372.193	59.989	69%
V1110	110	6.21	383.611	61.817	73%
V290	90	4.27	264.109	61.908	62%
V295	95	4.27	267.901	62.804	74%
V2100	100	4.27	273.372	64.096	82%
V2105	105	4.27	272.700	63.943	89%
V2110	110	4.26	286.266	67.192	92%
Mittelwert $(-\Delta_R H) = 61.989 \text{ kJ/mol} \pm 4\%$					

5.5.3 Bestimmung der Formalkinetik

Die Bestimmung der Kinetik erfolgt nach den zwei Methoden, wie sie bei der Oxidation von Natriumthiosulfat angewendet worden sind. Analog zu der Auswertung der Batchversuche werden auch hier in der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit formal eine Reaktion zweiter Ordnung mit den jeweiligen Partialordnungen von Eins vorausgesetzt. Dies führt zu einer einheitlichen Dimension des Häufigkeitsfaktor von $l/(mol \cdot s)$ und ermöglicht eine Vergleichbarkeit. Die jeweilige Reaktionsordnung n bzw. Partialordnung m_i wird bei der Auswertung der dimensionslosen Formalkinetik $\Phi(X)$ bestimmt (vergleiche auch Kapitel 5.3.4).

Die Transformation der Zeitachse

Bei der Transformation der Zeitachse werden die Versuche auf äquivalente Batchversuche transformiert. Dies führte bei der Oxidationsreaktion z.T. zu einer extremen Stauchung der Zeitachse. Bei den hier auszuwertenden Versuchen ist diese Stauchung vergleichsweise gering. Abbildungen 5.55a und b zeigen die transformierten Verläufe für beide Einsatzverhältnisse.

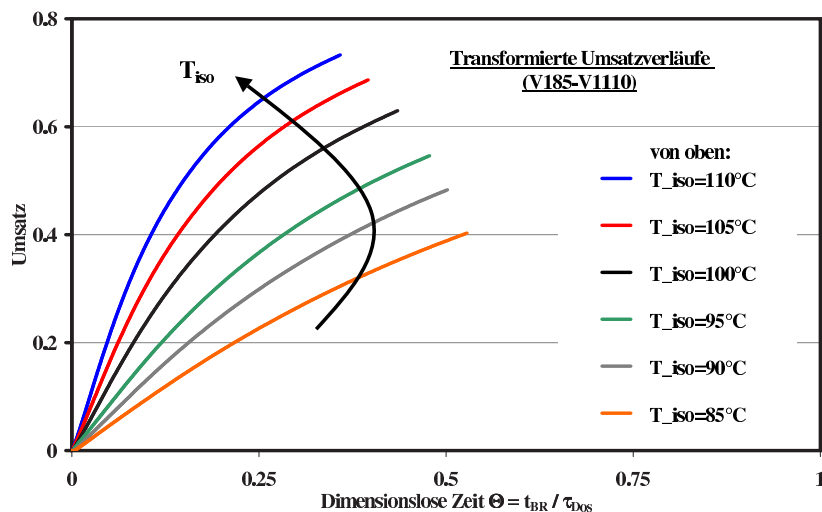
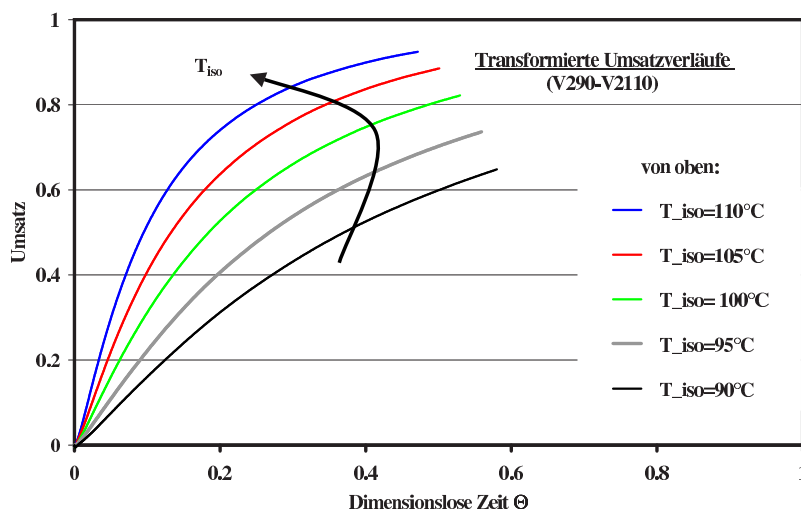
(a) Versuchsreihe I mit $\lambda=1$ (b) Versuchsreihe II mit $\lambda=2$

Abbildung 5.55: Transformierte äquivalente Batchversuche der Veresterungsreaktion

Bei der Betrachtung der transformierten Umsatzverläufe erkennt man, daß die Stauchung bei diesen Meßreihen bei weitem weniger stark ausgeprägt ist, da die Zeitachse insgesamt nur um den Faktor 2-3 gestaucht wird. Weiterhin fällt auf, daß die Umsätze am Dosierende bei den Versuchen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis bei Temperaturen unterhalb von 95°C kleiner als 60% sind (vergleiche auch Tabelle 5.31). Ziel bei thermokinetischen Auswertungen von Einzelmessungen ist jedoch die Betrachtung eines möglichst breiten Umsatzbereiches. Aus diesem Grund wurden bei dieser Versuchsreihe die Umsatzverläufe in der Art erweitert, daß der aus der Nachreaktionsphase bestimmte Umsatzverlauf an den transformierten äquivalenten Verlauf gesetzt wurde.

Dabei wurden die Reaktionszeiten auf die äquivalenten Batchzeiten umgerechnet, so daß die jeweiligen Versuche über einen weiten Umsatzbereich ausgewertet werden konnten. Vergleichend dazu wurden nur die transformierten Batchzeiten ausgewertet, um zu überprüfen, ob die ausgewählte Vorgehensweise einen Einfluß auf die kinetischen Parameter zeigte. Dieses konnte jedoch nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund wird im weiteren Verlauf nicht auf diese Unterscheidung eingegangen.

Die weitere thermokinetische Auswertung der Daten erfolgt mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* (und dem Programmpaket *QTHERK*) und der *Grafischen Methode I*. Die Auswertung der Versuche mit Hilfe des Programmpaketes *QTHERK* zeigte bei beiden Versuchsreihen eine sehr hohe Deckungsgleichheit (vergleiche Abbildung 5.56).

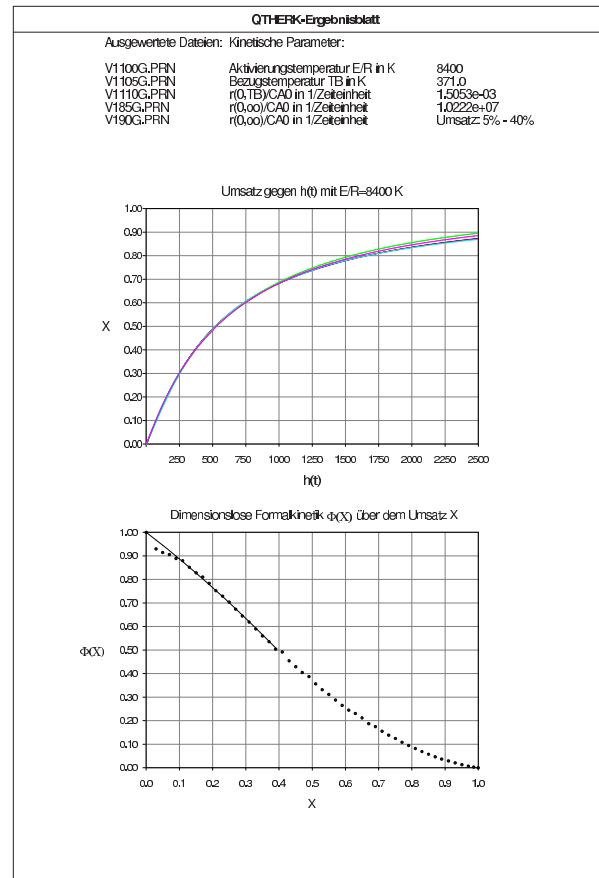


Abbildung 5.56: Auswertung der Versuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis mit dem Programm *QTHERK*

Die bei stöchiometrischem Einsatzverhältnis ermittelte Aktivierungstemperatur von $E/R = 8400 \text{ K}$ lag jedoch deutlich unter der aus Batchversuchen ermittelten Aktivierungstemperatur von $E/R = 9563 \text{ K}$. Bei den Versuchen mit Alkoholüberschuß dagegen lag die Aktivierungstemperatur bei $E/R = 9200 \text{ K}$ mit einer ebenfalls sehr hohen Deckungsgleichheit. wurde für beide Einsatzverhältnisse die Partialordnung von $m_i = 0.75$ aus den Batchversuchen reproduziert, obwohl eine Partialordnung von Eins für die vorgelegte Komponente bei der Transformation vorausgesetzt wurde. Die Ergebnisse der Auswertungen mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* faßt Tabelle 5.32 auf der nächsten Seite zusammen.

Die Auswertung mit Hilfe der *Grafischen Methode I* lieferte bei der Linearisierung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die jeweilige isotherme Reaktionstemperatur

bei allen Versuchen eine hohe Linearität. Bei den Versuchen mit Alkoholüberschuß wurde für die dimensionslose Formalkinetik sowohl ein Ansatz n-ter Ordnung als auch ein bimolekularer Ansatz unter Berücksichtigung des Alkoholüberschusses angenommen. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigten dabei keinen Unterschied. Für die Reaktionsordnungen ergaben sich jedoch leicht höhere Werte für die Partialordnungen. Diese lagen im Bereich von 0.8 bis 1.0. Dies kann jedoch eine Folge der o.g. Annahme bei der Transformation der Zeitachse sein. Die Arrhenius-Auftragungen beider Versuchsreihen sind in Abbildung 5.57 dargestellt.

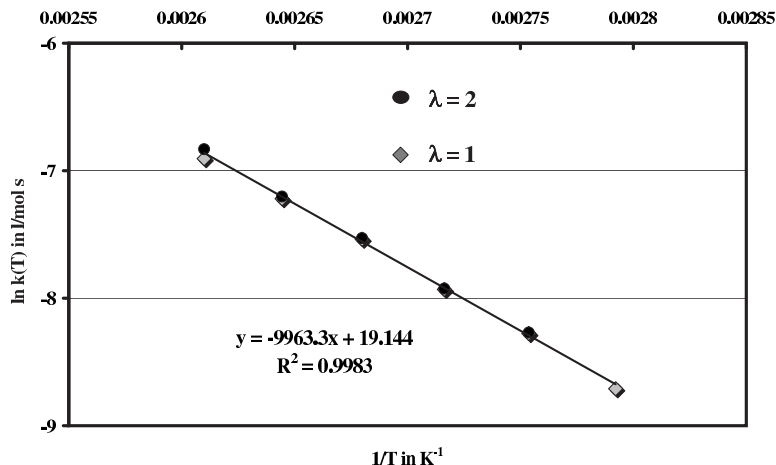


Abbildung 5.57: Arrhenius-Auftragung der Versuchsreihen der Veresterung mit dem *Grafischen Verfahren I* nach der *Transformation der Zeitachse*

Anhand Abbildung 5.57 erkennt man weiterhin, daß auch die Geschwindigkeitskonstanten für beide Versuchsreihen nahezu identisch sind. Aus diesem Grund wurden sie gemeinsam ausgewertet. Die so erhaltenen kinetischen Parameter sind in Tabelle 5.32 zusammengefaßt.

Tabelle 5.32: Formalkinetische Ergebnisse der Veresterungsreaktion nach der *Transformation der Zeitachse*

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(373.15K)$ (l/(mol · s))	m_i
Q THERK ($\lambda = 1$)	8400	$2.38 \cdot 10^6$	$3.98 \cdot 10^{-4}$	0.75
Q THERK ($\lambda = 0.5$ bzw. 2)	9200	$1.90 \cdot 10^7$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	0.75
Graf. Verfahren I ($\lambda \leq 1$)	9963	$2.06 \cdot 10^8$	$5.23 \cdot 10^{-4}$	0.9

Die Einzelwerte der Parameter in Tabelle 5.32 zeigen zwar z.T. große Abweichungen untereinander, die Werte für die Geschwindigkeitskonstanten bei einer mittleren Temperatur von 373.15K jedoch liegen alle sehr eng beieinander. Für die Reaktionsordnung wird analog zu den Batchversuchen eine Partialordnung von $m_i = 0.75$ angenommen.

Die Rechnerische Methode

Mit Hilfe der *Rechnerischen Methode* wird die Geschwindigkeitskonstante direkt aus den Umsatz-Zeit-Daten ermittelt. Dabei wird jedoch ein formalkinetischer Ansatz für die Re-

aktionsgeschwindigkeit im Vorfeld angenommen. Je nach angenommener Formalkinetik ändert sich die Bestimmungsgleichung für die Konstante. Bei der Veresterung von Propionsäureanhydrid zeigten die Untersuchungen im Batchmodus, daß sich die Reaktion nicht mit einem formalkinetischen Ansatz zweiter Ordnung beschreiben lassen, sondern eine formale Partialordnung von 0.75 die Meßwerte am besten beschreibt. Aus diesem Grund werden die Auswertungen parallel für zwei verschiedene formalkinetische Ansätze vorgenommen. Damit soll zum einen die Partialordnung von $m_i = 0.75$ überprüft werden, und zum anderen wird untersucht, ob anhand der Auswertung eine falsch angenommene Partialordnung zu erkennen ist. Die Bestimmungsgleichung lautet allgemein:

$$k(T) = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \frac{V_{BR}}{(-\nu_A) \cdot n_{B,0} \cdot (1 - X)^{m_i} \cdot (\lambda\Theta - X)^{m_i}} \quad (5.10)$$

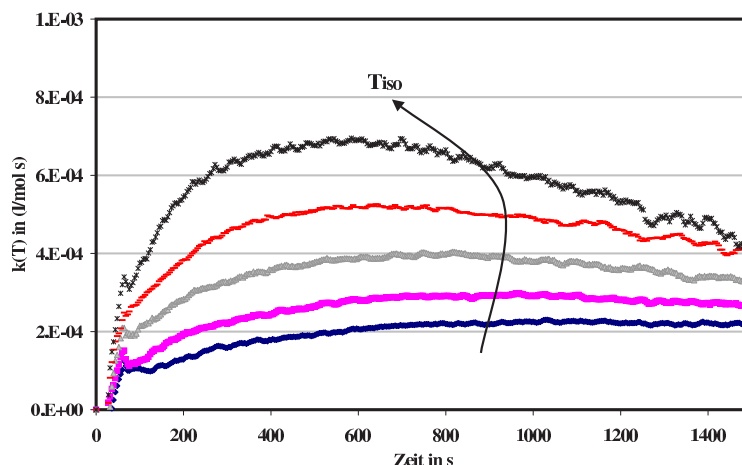
Die Auswertung zeigte, daß sich bei einer Partialordnung von $m_i = 0.75$ eine deutlich bessere Konstanz in den $k(T)$ -Werten zeigte, während es bei einer Partialordnung von Eins nicht möglich war, einen konstanten Bereich festzulegen (mehr dazu siehe Kapitel 6 *Diskussion*). Aus diesem Grund wurde mit der Partialordnung $m_i = 0.75$ weiter ausgewertet.

Die Auswertung der IR-Daten zeigte, daß die analytischen und thermischen Umsatzverläufe deckungsgleich liegen. Aus diesem Grund wurde der thermische Umsatzverlauf als Basis für die thermokinetische Auswertung gewählt, da dieser eine deutlich höhere Datendichte besitzt. Über den Einfluß der Datendichte auf die Auswertung wird in Kapitel 6 *Diskussion* näher eingegangen.

Betrachtet man bei der Auswertung der Meßreihen nur den Dosierbereich, so ist z.T. der auswertbare Umsatzbereich relativ gering. Dies zeigte sich schon bei der Auswertung mit der Methode der Transformation der Zeitachse. Dort konnte der auswertbare Umsatzbereich durch Berücksichtigung der Nachreaktionsphase erweitert werden. Bei dieser Methode soll dies ebenfalls durchgeführt werden. Betrachtet man die Stoffbilanz des Semibatchreaktors, die die Grundlage für die Bestimmungsgleichung ist, so geht sie in die entsprechende Bilanz für den Batchreaktor über, wenn der Wert für θ auf Eins limitiert wird. Setzt man also in Gleichung (5.10) in der Batch-Nachreaktionsphase $\theta = 1$, so kann über den gesamten Umsatzbereich ausgewertet werden. Dies erwies sich besonders bei den Versuchen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis bei tiefen Temperaturen als hilfreich. Bei den Versuchen der ersten Versuchsreihe mit stöchiometrischem Gemisch konnte somit die Auswertung über einen weiten Umsatz- bzw. Zeitbereich durchgeführt werden. Auch bei den Versuchen mit Alkoholüberschuß wurde der ausgewertete Bereich bei jedem einzelnen Versuch subjektiv festgelegt. Es wurde jedoch bei immer größeren Temperaturen zunehmend schwieriger, einen konstanten Bereich zur Bestimmung des Mittelwertes von $k(T)$ über Zeit zu erkennen. Abbildung 5.58 zeigt alle $k(T)$ -Bestimmungen für die Versuchsreihe und $m_i = 0.75$.

In Abbildung 5.58 wird deutlich, daß mit steigender Temperatur eine Bestimmung eines zu mittellenden Bereiches zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten schwieriger wird.

Die aus beiden Versuchsreihen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten wurden mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes ausgewertet. Trotz der genannten Schwierigkeiten bei der Auswertung der Versuche mit $\lambda = 2$ waren die Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Temperatur und verschiedenen Einsatzverhältnissen nahezu identisch. Da auch hier das Einsatzverhältnis keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten zeigte, wurden beide Versuchsreihen gemeinsam ausgewertet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tabelle 5.33 dargestellt.

Abbildung 5.58: Auswertung der Veresterung mit $\lambda = 2$ und der *Rechnerischen Methode*Tabelle 5.33: Formalkinetische Ergebnisse der Veresterung nach der *Rechnerischen Methode*

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(373.15K)$ (l/(mol · s))	m_i
Rechner. Verf. ($\lambda \leq 1$)	7986	$7.70 \cdot 10^5$	$3.89 \cdot 10^{-4}$	0.75

5.5.4 Die gemeinsame Auswertung von Batch- und Semibatchexperimenten

Die gemeinsame Auswertung von Batch- und Semibatchexperimenten ist für die mit Hilfe der Transformation der Zeitachse bearbeiteten Datensätze möglich. Da die Versuche ohne Einsatz von Lösemittel durchgeführt worden sind, ergeben sich für die transformierten Experimente die gleichen Anfangskonzentrationen wie bei den Batchversuchen aus Kapitel 5.3. Der Vorteil einer gemeinsamen Auswertung ist, daß über einen relativ großen Temperaturbereich ausgewertet werden kann (60°C bis 110°C).

Die Auswertung der Datensätze erfolgt zunächst mit Hilfe der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* unter Verwendung des Programmpaketes *QTHERK*. Abbildung 5.59 auf der nächsten Seite zeigt das Ergebnis für alle Versuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis.

Für beide Einsatzverhältnisse konnten jeweils alle Messungen bei der Auftragung von $X(h)$ vs. $h(t)$ zur Deckung gebracht werden. Für die Aktivierungstemperatur ergab sich für die Versuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis ein Wert von 9100K. Für die effektive Reaktionsordnung wurde ein Wert von $n_{eff} = 1.4$ bestimmt, was einer Partialordnung von $m_i = 0.7$ entspricht. Bei den Versuchen mit doppeltem Alkoholüberschuß ergab sich eine vergleichbar gute Deckungsgleichheit bei einer Aktivierungstemperatur von $E/R = 9200K$, während die Partialordnung bei $m_i = 0.76$ lag. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.34 auf Seite 114 zusammengefaßt.

Bei der Auswertung mit dem *Grafischen Verfahren I* wird die Arrhenius-Auftragung mit den Geschwindigkeitskonstanten über den gesamten gemessenen Temperaturbereich für beide Einsatzverhältnisse vorgenommen (vergleiche Abbildung 5.60).

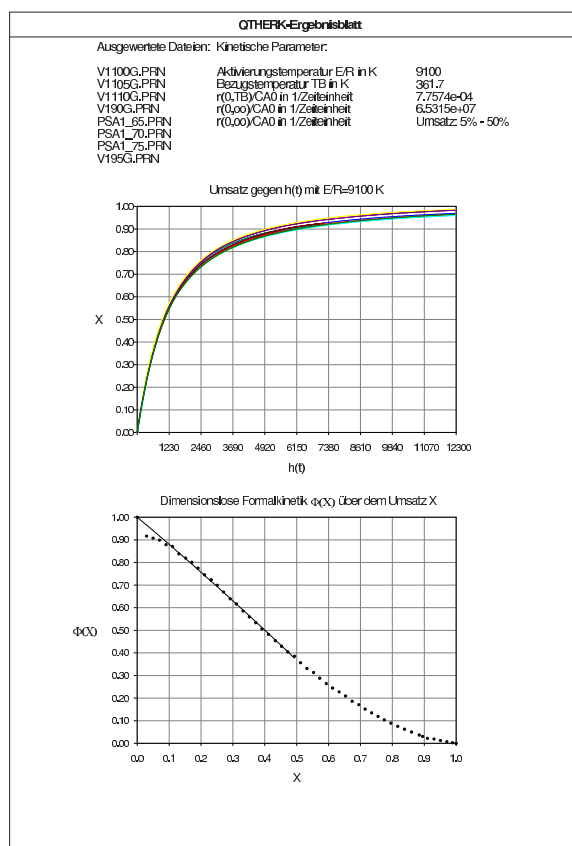


Abbildung 5.59: Gemeinsame Auswertung der Veresterungsversuche mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis mit dem Programm *QThERK*

In Abbildung 5.60 wird deutlich, daß das Einsatzverhältnis keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten zeigt. Dies konnte bereits bei der Auswertung der Batchexperimente festgestellt werden. Somit wurden alle Versuche gemeinsam ausgewertet. Insgesamt ergibt sich über den gesamten Temperaturbereich eine sehr gute Linearität der Punkte.

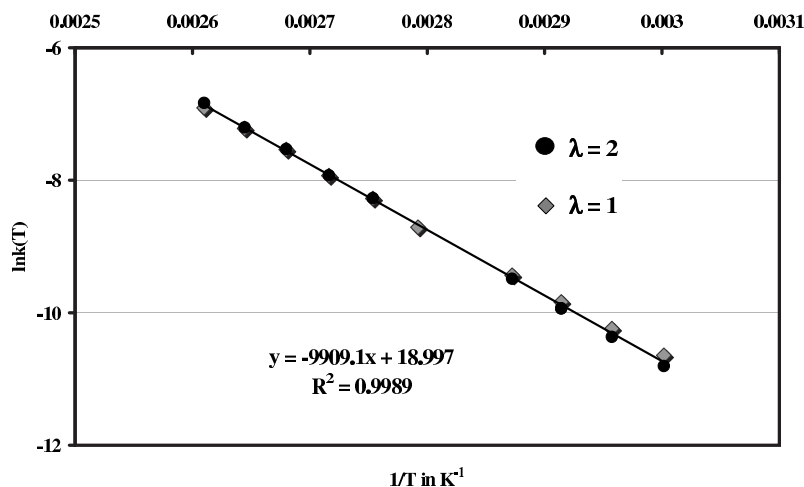


Abbildung 5.60: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Batch- und den transformierten Semibatchexperimenten der Veresterung

Die thermokinetischen Ergebnisse der gemeinsamen Auswertung faßt Tabelle 5.34 zusammen. Es wird deutlich, daß die kinetischen Parameter für die Bezugstemperatur in guter Übereinstimmung liegen. Das Einsatzverhältnis zeigt dabei nahezu keinen Einfluß auf die Werte.

Tabelle 5.34: Formalkinetische Ergebnisse der gemeinsamen Auswertung der Veresterung im Batch- und Semibatch-Modus

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(358.15K)$ (l/(mol · s))	m_i
QTHERK ($\lambda = 1$)	9100	$1.52 \cdot 10^7$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	0.70
QTHERK ($\lambda = 0.5$ bzw. 2)	9200	$1.86 \cdot 10^7$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	0.76
Graf. Verfahren I ($\lambda \leq 1$)	9909	$1.78 \cdot 10^8$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	0.80

5.5.5 Vergleich und Rücksimulation

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse der Auswertungen der Semibatchversuche miteinander verglichen werden. Weiterhin werden die Ergebnisse der gemeinsamen Auswertung von Semibatch- und Batchversuchen mit einbezogen. Die thermokinetischen Parameter aus den Auswertungen der Semibatch-Reaktionen sind in Tabelle 5.35 zusammengefaßt.

Tabelle 5.35: Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Veresterungsreaktion im Semibatch-Modus

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(358.15K)$ (l/(mol · s))	m_i
Rechner. Methode ($\lambda \leq 1$)	7986	$7.70 \cdot 10^5$	$1.59 \cdot 10^{-4}$	0.75
Transform. + QTHERK ($\lambda = 1$)	8400	$2.38 \cdot 10^6$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	0.70
Transform. + QTHERK ($\lambda = 0.5$)	9200	$1.90 \cdot 10^7$	$1.33 \cdot 10^{-4}$	0.79
Transform. + Graf. Verf. I ($\lambda \leq 1$)	9963	$2.06 \cdot 10^8$	$1.71 \cdot 10^{-4}$	0.8

Die Ergebnisse in Tabelle 5.35 zeigen deutlich, daß das Einsatzverhältnis bei der Veresterung nur bei der Auswertung mit der Transformation der Zeitachse in Kombination mit dem Programmpaket *QTHERK* zu unterschiedlichen Werten bei der Aktivierungsenergie führt. Auffällig ist weiterhin der deutlich kleinere Wert für die Aktivierungstemperatur, die als Ergebnis der Auswertung der *Rechnerischen Methode* erhalten wurde. Vergleicht man jedoch die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Bezugstemperatur von 358.15K miteinander, so liegen alle Werte - unabhängig vom Verfahren und Einsatzverhältnis- sehr dicht beieinander. Dieses steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Batchexperimente, bei denen das Einsatzverhältnis nicht die Werte der Geschwindigkeitskonstanten beeinflusste. Die gemeinsame Auswertung der transformierten Semibatchexperimente mit den Batchexperimenten zeigten weiterhin, daß selbst für den Fall, daß bei hohen Temperaturen und Alkoholüberschuß

die Folgereaktion zu einem kleinen Teil stattgefunden hat, dies jedoch nicht die Auswertung und die erhaltenen formalkinetischen Parameter beeinflusst.

Faßt man alle erhaltenen Ergebnisse zusammen, so erhält man für die Veresterungsreaktion die in Tabelle 5.36 angegebenen gemittelten formalkinetischen Parameter. Dort wird zwar für die Semibatchexperimente zwischen den beiden Einsatzverhältnissen unterschieden, eine Betrachtung der Werte bei der Bezugstemperatur zeigt jedoch nur marginale Unterschiede.

Tabelle 5.36: Vergleich der formalkinetischen Ergebnisse der Veresterungsreaktion im Batch- und Semibatch-Modus

	E/R (K)	k_{∞} (l/(mol · s))	$k(358.15K)$ (l/(mol · s))	m_i
SBR ($\lambda = 1$)	8769	$6.73 \cdot 10^6$	$1.61 \cdot 10^{-4}$	0.75
SBR ($\lambda = 0.5$)	9080	$1.57 \cdot 10^7$	$1.543 \cdot 10^{-4}$	0.75
BR ($\lambda \leq 1$)	9563	$5.81 \cdot 10^7$	$1.47 \cdot 10^{-4}$	0.75
BR und SBR gemeinsam ($\lambda = 1$)	9364	$3.54 \cdot 10^7$	$1.56 \cdot 10^{-4}$	0.75
BR und SBR gemeinsam ($\lambda < 1$)	9673	$8.09 \cdot 10^7$	$1.48 \cdot 10^{-4}$	0.75

Trägt man nun in einer Arrhenius-Auftragung alle aus diesen Parametern berechneten Geschwindigkeitskonstanten in einem Temperaturbereich von $60^{\circ}C - 110^{\circ}C$ auf und wertet alle gemeinsam mit Hilfe linearer Regression aus, erhält man einen gemittelten Parametersatz für die Formalkinetik. Abbildung 5.61 zeigt die Arrhenius-Auftragung. In Abbildung 5.61 erkennt man, daß insgesamt gesehen alle Parametersätze in dem untersuchten Temperatur-

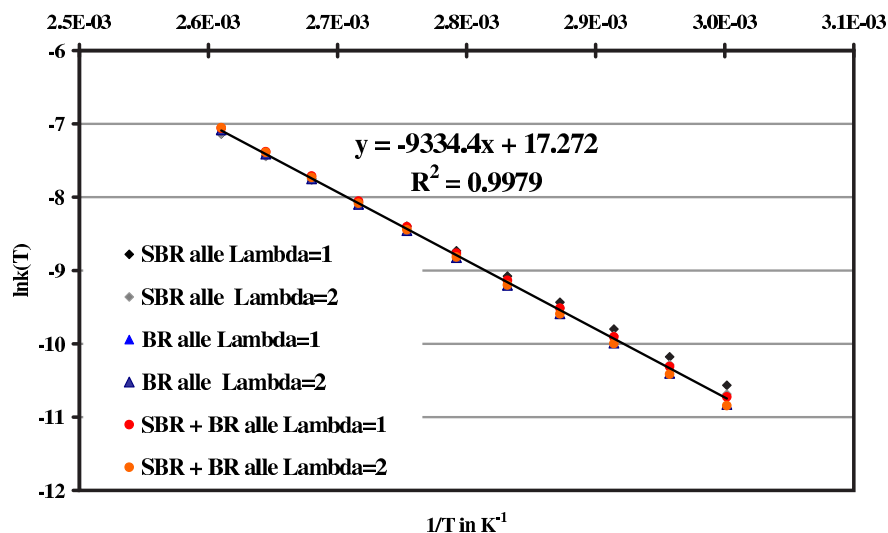


Abbildung 5.61: Arrhenius-Auftragung aller Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung eines gemeinsamen formalkinetischen Parametersatzes für die Veresterungsreaktion

bereich nahezu keine Abweichungen voneinander zeigen. Für den formalkinetischen Parametersatz werden folgende Werte erhalten:

$$\begin{aligned}E/R &= 9334K \pm 1\% \\ \ln k_{\infty} &= 17.272 \pm 1\% \\ k_{\infty} &= 3.17 \cdot 10^7 l/(mol \cdot s) \\ m_i &= 0.75 \\ -\Delta_R H &= 64.4 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Dieser Parametersatz wird für die Rücksimulation der Semibatch- und der Batchmessungen eingesetzt. In den folgenden Abbildungen (5.62a-e) sind beispielhaft die gemessenen und simulierten Reaktionsverläufe im Semibatch- und Batch-Modus dargestellt.

Betrachtet man die Abbildungen, so kann man feststellen, daß die ermittelte Formalkinetik alle Reaktionsverläufe sehr genau darstellen kann. Dabei ist unerheblich, welches stöchiometrische Einsatzverhältnis oder welche Fahrweise gewählt wird. Sowohl der thermische Umsatz als auch die Reaktionsleistung können mit einer hohen Genauigkeit bestimmt werden.

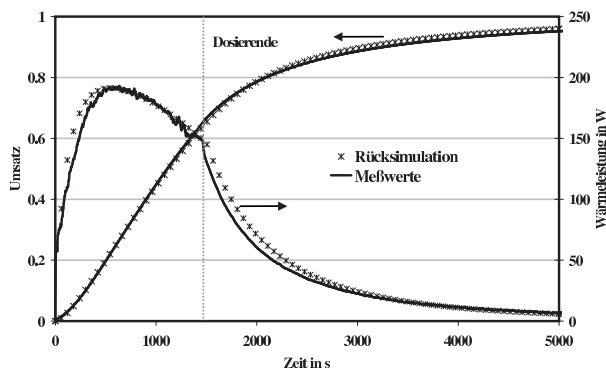
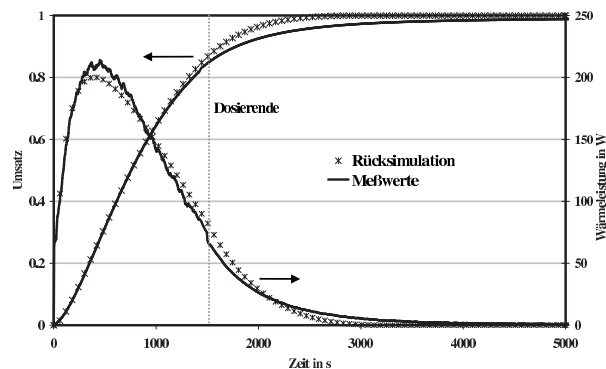
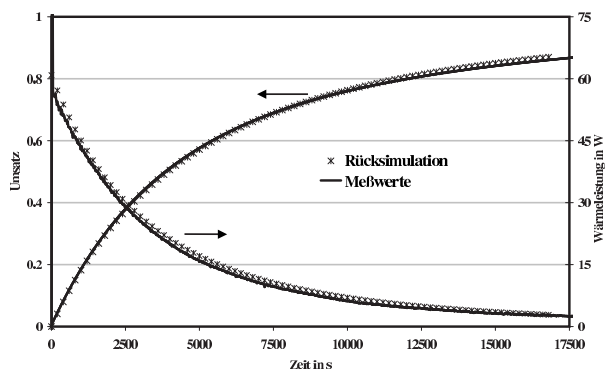
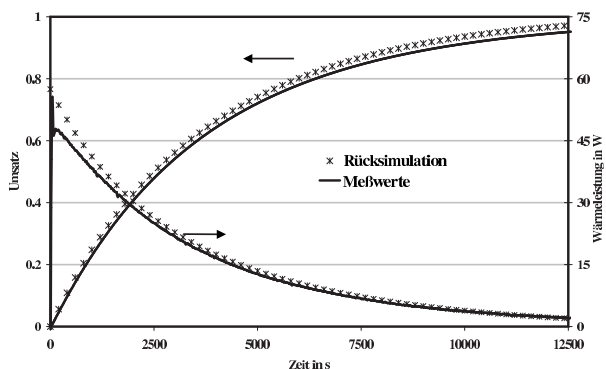
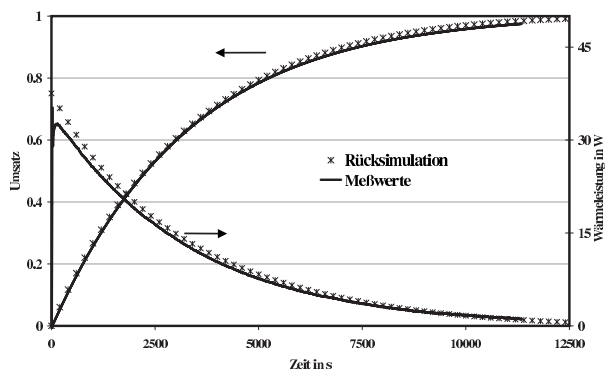

 (a) Versuch V1100, $\lambda=1, T_{iso}=100^\circ C$

 (b) Versuch V2100, $\lambda=2, T_{iso}=100^\circ C$

 (c) Versuch PSA1M, $\lambda=1, T_{iso}=70^\circ C$

 (d) Versuch PSA2Q, $\lambda=0.5, T_{iso}=70^\circ C$

 (e) Versuch PSA3G, $\lambda=0.33, T_{iso}=70^\circ C$

Abbildung 5.62: Rücksimulation der Reaktionsverläufe (Punkte) und Vergleich mit experimentellen Daten (Linie)

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse diskutiert werden. Dabei wird zum einen auf den Einsatz und die Anwendung der FTIR-Analytik als Methode zur online Bestimmung analytischer Daten eingegangen. Weiterhin werden die im Kapitel 5 *Messungen und Auswertungen* bestimmten formalkinetischen Ansätze für die untersuchten Reaktionssysteme zusammengefaßt. Abschließend werden die angewendeten Methoden zur Bestimmung von Formalkinetiken diskutiert.

6.1 Der Einsatz der FTIR-Analytik

6.1.1 Bestimmung von halb-quantitativen Umsatzverläufen

Der Einsatz der FTIR-Analytik als ein online-Meßgerät zur Bestimmung analytischer Umsatzdaten erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als unbedingt empfehlenswert. Die Bestimmung von quantitativen Umsatzverläufen auf Basis der gemessenen Absorptionswerte wurde dabei unter verschiedenen Randbedingungen- jedoch immer ohne eine vorherige Kalibrierung- getestet. Der Berechnung der Umsatzwerte liegen für Edukte und Produkte die folgenden Ansätze zugrunde:

$$X_{\text{Edukt},\text{FTIR}} = 1 - \frac{(Abs(t) - Abs(t_{\text{Ende}}))}{(Abs(t=0) - Abs(t_{\text{Ende}}))} \quad (6.1)$$

$$X_{\text{Produkt},\text{FTIR}} = \frac{Abs(t)}{Abs(t_{\text{Ende}})} \quad (6.2)$$

Die Anwendung dieser Gleichungen ist bei idealen Systemen sowohl für die Profile zulässig, die als Ergebnis der vom Hersteller mitgelieferten Auswertesoftware *ConcIRTTM* erhalten wurden, als auch für die sog. *Real time quick profile*, die direkt während der Messung erhalten werden. Dabei wird üblicherweise die Höhe eines Peaks bezogen auf einen Basislinienpunkt bestimmt und als Funktion der Zeit ausgegeben. Bei Systemen, wo eine deutliche Peakmaximumverschiebung oder ein merklicher Basisliniendrift vorliegt, können diese Profile nicht für eine 1:1-Umrechnung auf Umsatzwerte verwendet werden. Diese Effekte müssen mit Hilfe der Auswertesoftware *ConcIRTTM* bei der Berechnung der halb-quantitativen Umsatzverläufe berücksichtigt werden oder erfordern die Durchführung einer Kalibrierung.

Diese Methode kann weiterhin auch für Reaktionen im Semibatchmodus eingesetzt werden. Durch die Dosierung einer Komponente -konzentriert oder auch in Lösung- erfolgt eine Verdünnung des Reaktionssystems. Da die gemessene Absorption proportional zur Konzentration ist, muß bei diesen Versuchen die Verdünnung bei der Umsatzberechnung auf Basis

der FTIR-Daten in folgender Weise berücksichtigt werden. Für Edukte ergibt sich beispielsweise folgende Modifikation :

$$X_{FTIR} = 1 - \frac{(Abs(t) - Abs(t_{Ende}))}{(Abs(t=0) - Abs(t_{Ende}))} \cdot \frac{V_{BR}}{V_0} \cdot \frac{1 + \epsilon \cdot \Theta}{1 + \Theta} \quad (6.3)$$

Anhand der gezeigten Beispiele im Kapitel 5 konnte gezeigt werden, daß die derart ermittelten Umsatzverläufe deckungsgleich mit den thermischen Umsatzverläufen liegen. Nur beim Beispiel der Veresterungsreaktion zeigte das gemessene Profil für das Propionsäureanhydrid merkliche Abweichungen zu den anderen Verläufen. Für diese Komponente müßte eine Kalibrierung durchgeführt werden. Da jedoch andere Komponentenprofile von Produkten verwendet werden konnten, war dies nicht erforderlich. Wenn möglich sollten demnach mehrere Komponenten verfolgt und deren Absorptionen gemessen werden, da die Anwendung der Gleichungen (6.1), (6.2) und (6.3) unter Umständen nicht immer für alle Komponenten möglich ist.

Bei der Anwendung der IR-Spektroskopie muß darauf geachtet werden, daß Temperaturänderungen während der Untersuchungen nicht zu groß werden. IR-Spektren sind temperaturabhängig, so daß strenggenommen immer isotherm gemessen werden muß. Eine zu große Temperaturänderung, wie beispielsweise bei adiabatischer oder isoperiboler Fahrweise, kann dazu führen, daß sich die Absorptionswerte deutlich ändern. Somit wird die konzentrationsbedingte Peakhöhenänderung von Temperatureffekten überlagert, und das IR-Spektrum bzw. dessen Verlauf ist nicht mehr eindeutig quantitativ interpretierbar. Im Rahmen von isoperibolen Messungen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid in starker Verdünnung konnte jedoch festgestellt werden, daß Temperaturabweichungen von bis zu 10°C zu keiner nennenswerten Abweichung in den Umsatzverläufen führten. Abbildung 6.1 zeigt dies beispielhaft für einen isoperibolen Versuch. Inwieweit eine Temperaturänderung noch zulässig ist, ist jedoch jeweils vom untersuchten Reaktionssystem abhängig und sollte für jedes Reaktionssystem im Vorfeld durch Versuche geklärt werden.

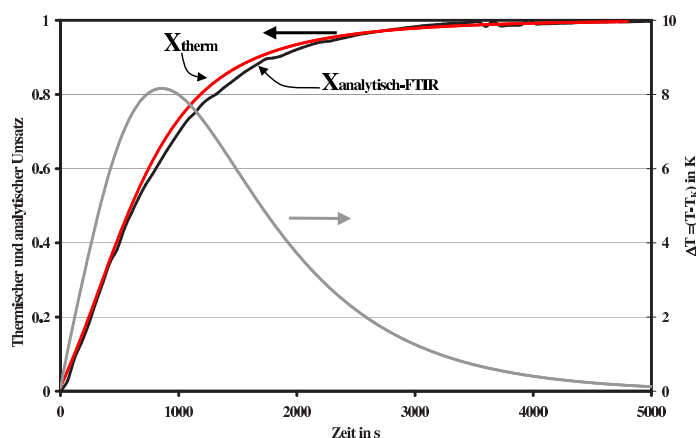


Abbildung 6.1: Vergleich von analytischem und thermischem Umsatzverlauf der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid bei nicht isothermer Fahrweise

6.1.2 Einschränkung bei Mehrphasigkeit

Der Einsatz der FTIR-Sensorik bei auftretender Mehrphasigkeit des Reaktionsgemisches kann nur bedingt empfohlen werden. Erste Hinweise auf die Problematik zeigten sich bei isoperibolen Messungen der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid. Bei diesen Messungen konnte beobachtet werden, daß direkt nach Zugabe des Essigsäureanhydrides in das Reaktionsmedium ein heterogenes flüssig/flüssig-System entstand. Zu diesem Zeitpunkt „verschmierte“ die IR-Messung, so daß im Anfangsbereich der Reaktion die Messung und somit auch die berechneten Profile nicht auswertbar waren. Dieser Effekt konnte ebenfalls bei der Veresterungsreaktion beobachtet werden. Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden in einem Glas-Batchreaktor Versuche zur Folgereaktion der Propionsäure mit Benzylalkohol unter Zugabe von Schwefelsäure als Katalysator durchgeführt. Bei der Reaktion entsteht Wasser, welches mit dem Reaktionsgemisch ein heterogenes flüssig/flüssig-System bildet. Dabei zeigte sich im IR-Spektrum erneut ein Verschmieren der Spektren. Abbildung 6.2 die dreidimensionale Darstellung der FTIR-Messung.

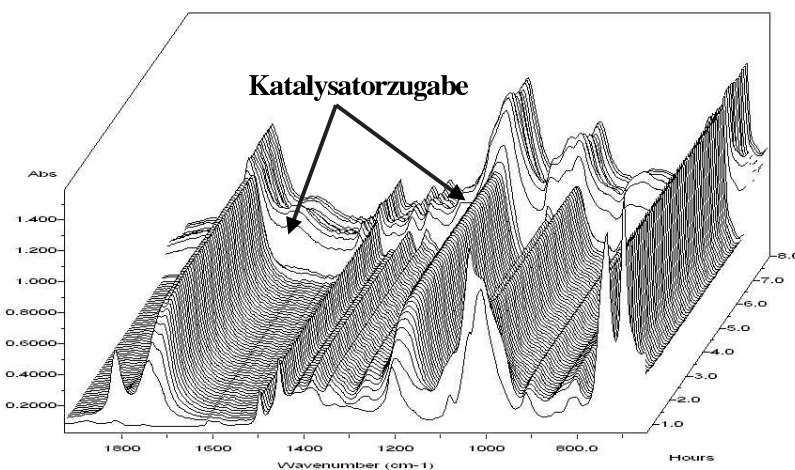


Abbildung 6.2: Dreidimensionale Darstellung der Umsetzung von Anhydrid mit Alkohol mit anschließender Katalysatorzugabe, $\lambda = 0.33$, $T_{iso} = 85^\circ\text{C}$,

Die anschließende Auswertung und Berechnung von Komponentenprofilen lieferte z.T. schwer auswertbare Verläufe (vergleiche Abbildung 6.3 auf der nächsten Seite).

In beiden Abbildungen läßt sich erkennen, daß aufgrund der Zweiphasigkeit eine Auswertung der Spektren und Umrechnung der Profile in Umsatzverläufe nicht möglich ist. Grund dafür ist, daß die IR-Sonde nur das Reaktionsvolumen der Lösung mißt, welches sich zum Zeitpunkt der Messung vor dem Meßfenster befindet. In einem zweiphasigen System kann die Zusammensetzung des Volumens stark schwanken und ist weiterhin von der Tropfengröße der dispergierten Phase abhängig.

Bei fest/flüssig-Systemen ist eine Anwendung möglich, jedoch nur zur Untersuchung der flüssigen Phase. Bei Gas/flüssig-Gemischen muß mittels einer hohen Rührleistung sichergestellt werden, daß sich keine Gasblasen vor dem Meßfenster befinden, da sie die Messung stark beeinflussen. Aus diesen Gründen ist ein Einsatz in einem mehrphasigen flüssig/flüssig System nur bedingt möglich.

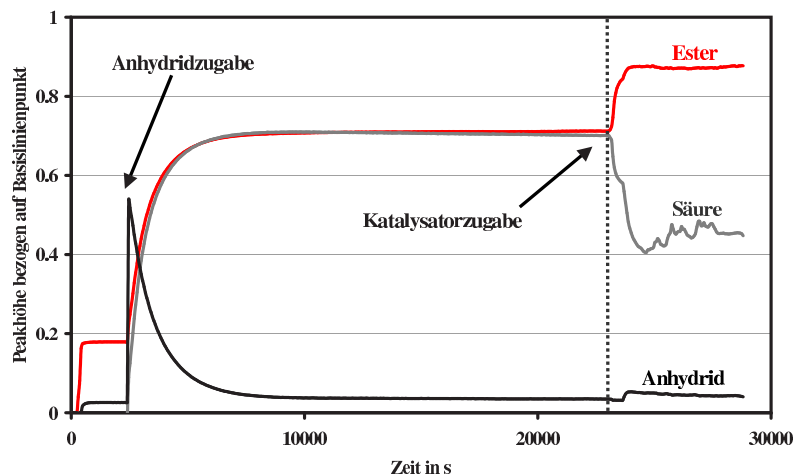


Abbildung 6.3: Absorptionsprofile der Komponenten bei der Umsetzung von Anhydrid mit Alkohol, $\lambda = 0.3$, $T_{iso} = 85^\circ\text{C}$, mit anschließender Katalysatorzugabe

6.2 Formalkinetiken der Reaktionssysteme

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssysteme wurden derart ausgewählt, daß sie verschiedene, in der Praxis häufig vorkommende Fälle wiedergeben. Mit der Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wurde ein wässriges Reaktionssystem gewählt, welches nach einem formalkinetischen Ansatz pseudo-erster Ordnung reagiert (bei hohem Wasserüberschuß). Die Oxidation von Natriumthiosulfat dagegen stellt eine Modellreaktion zweiter Ordnung dar, die sehr stark exotherm ist und somit vorzugsweise in halbkontinuierlicher Fahrweise gemessen wird. Die Veresterungsreaktion stellt schließlich den Fall eines komplexen organischen Reaktionssystems dar, dessen formalkinetischer Ansatz unbekannt ist. Die mit Hilfe der beiden Modellreaktionen erster und zweiter Ordnung untersuchten Auswerteverfahren wurden auf die Veresterungsreaktion in Batch- und Semibatchfahrweise angewendet, wobei verschiedene Einsatzverhältnisse und Temperaturbereiche gewählt wurden. Die hier bestimmten formalkinetischen Parameter sollen an dieser Stelle mit Literaturangaben (soweit vorhanden) verglichen werden.

6.2.1 Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

Die mit Hilfe der unterschiedlichen Methoden bestimmten formalkinetischen Parameter sind bereits im Kapitel 5.2.4 zusammengefaßt worden. Tabelle 6.1 gibt die Parameter mit den Standardabweichungen an.

Tabelle 6.1: Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben für die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid

	E/R (K)	k_{∞} (s^{-1})	$k(293.15K)$ (s^{-1})	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)
Shatynski et al. [Shatynski]	5632	$3.41 \cdot 10^5$	$1.55 \cdot 10^{-3}$	60.200
Bisio [Bisio]	5600	$3.73 \cdot 10^5$	$1.89 \cdot 10^{-3}$	—
Asprey et al. [Asprey]	5480	$9.03 \cdot 10^5$	$6.88 \cdot 10^{-3}$	—
diese Arbeit	$5760 \pm 2\%$	$4.78 \cdot 10^5$ $\Delta \ln(k_{\infty}) = \pm 3\%$	$1.40 \cdot 10^{-3}$	$58.204 \pm 1\%$

Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten formalkinetischen Parameter liegen in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten von Bisio et al. und Shatynski et al. Weiterhin liegt die Standardabweichung unter 5%. Die Rücksimulation zeigte eine hohe Übereinstimmung der berechneten mit den simulierten Werten (vergleiche Kapitel 5.2.4). Die Hydrolyse eignet sich sehr gut als Modellreaktion erster Ordnung, wenn mit hohem Wasserüberschuß gearbeitet wird.

6.2.2 Veresterung von Propionsäureanhydrid

Für die untersuchte Veresterungsreaktion gibt es keine direkten Literaturdaten zum Vergleich. Es können jedoch vergleichbare Reaktionen, d.h. Veresterungsreaktionen anderer

Komponenten zum Vergleich herangezogen werden. Im Kapitel 5.3.1 wurde eine ausführliche Übersicht über die in der Literatur angegebenen formalkinetischen Parameter für Veresterungsreaktionen gegeben. An dieser Stelle werden einige ausgewählte als Vergleichswerte dargestellt.

Tabelle 6.2: Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben für die unkatalysierte Veresterungsreaktion

	Reaktionssystem	E/R (K)	$k(358.15)$ ($l/(mol \cdot s)$)	$(-\Delta_R H)$ (kJ/mol)
Ubrich et al. [Ubrich]	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	9923	$9.02 \cdot 10^{-5}$	62.5
Galván et al. [Galván]	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	9680	$9.80 \cdot 10^{-5}$	63.0
Snee et al. [Snee]	Propionsäureanhydrid + 2-Butanol	7570	-	63.0
Wehmeier et al. [Wehmeier]	Essigsäureanhydrid + Methanol	9322	$1.84 \cdot 10^{-4}$	65.1
diese Arbeit	Propionsäureanhydrid + Benzylalkohol	$9334 \pm 1\%$	$1.52 \cdot 10^{-4}$ $\Delta \ln(k_\infty) = \pm 1\%$	$64.4 \pm 4\%$

Bei der Betrachtung dieser beispielhaft angegebenen Literaturwerte fällt auf, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten formalkinetischen Parameter in guter Übereinstimmung mit denen vergleichbarer Reaktionssysteme liegen.

Bei der Überprüfung der Anwendbarkeit verschiedener Auswerteverfahren resultierten verschiedene thermokinetische Parameter- bzw. Wertepaare für die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor. Zusammenfassend wurden diese Daten gemittelt, um einen Datensatz zu erhalten und für Simulationen und weitere Berechnungen zu verwenden. Dabei stellt sich die Frage, ob auch die jeweils einzeln bestimmten E/R und k_∞ -Wertepaare Gültigkeit besitzen bzw. welcher Parametersatz nun der „wahre“ ist. Dies kann auf Basis der hier durchgeführten Untersuchungen nicht festgelegt werden und stellt immer ein Problem dar, wenn verschiedene Auswertungen miteinander verglichen werden. Da im Rahmen eines bestimmten Temperaturfensters viele Wertepaare den selben Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei einer Temperatur liefern, ist die Ermittlung von augenscheinlich unterschiedlichen Werten für Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor möglich. Diesen von Anderson und Heldt untersuchten Kompensationseffekt kann man auch bei den hier ermittelten Daten erkennen. Trägt man die Aktivierungsenergie über dem dazu ermittelten Logarithmus des Häufigkeitsfaktors auf, so werden diese Wertepaare auf einer Geraden liegen [Heldt a], [Heldt b], [Anderson]. Diese Auftragung ist für alle im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Parameter in Abbildung 6.4 wiedergegeben.

In Abbildung 6.4 wird deutlich, daß die ermittelten Wertepaare für Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor diesen Kompensationseffekt widerspiegeln. Weiterhin abgebildet sind einige Literaturwerte für vergleichbare Reaktionssysteme, auch diese liegen auf der mit abgebildeten Ausgleichsgeraden. Somit ist also keine Beurteilung darüber möglich, welcher Parametersatz nun der eigentlich „wahre“ ist, es sind jedoch alle Wertepaare im Rahmen der untersuchten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration etc.) anwendbar. Das zeigt sich schon allein an der geringen Fehlerbreite der berechneten Mittelwerte. Im Rahmen

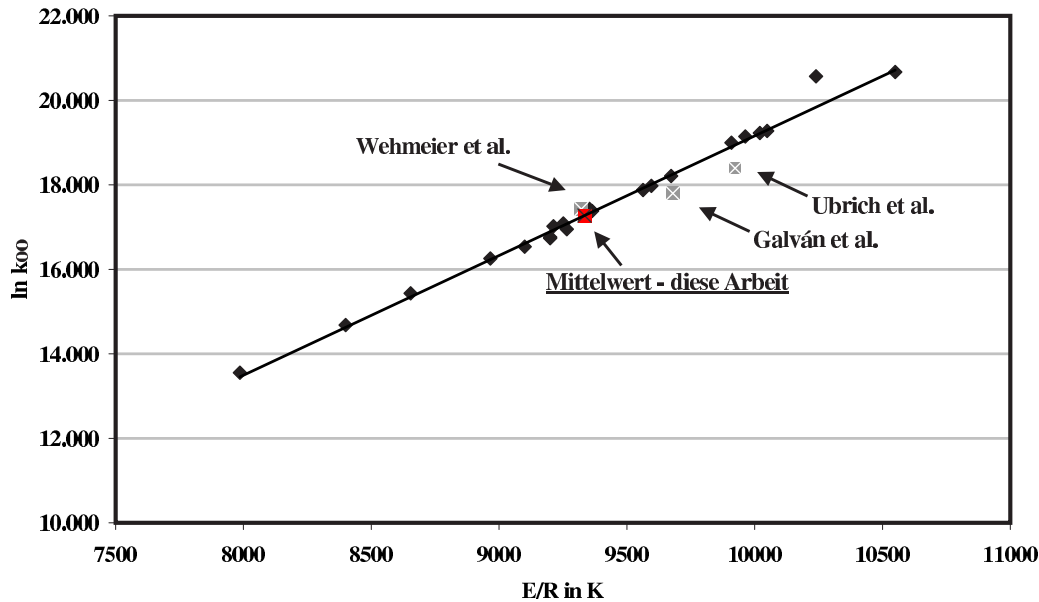


Abbildung 6.4: Kompensationseffekt der ermittelten formalkinetischen Parameter für die Veresterung von Propionsäureanhydrid

dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, daß die hier verwendeten Auswerteverfahren für die Untersuchungsbedingungen zu geeigneten Formalkinetiken führen.

Für die Formalkinetik der Veresterungsreaktion wurde der folgende Ansatz erhalten:

$$r = k_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \cdot c_{PSA,0} \cdot c_{BenzOH,0} \cdot (1 - X)^{0.75} \cdot (1 - \lambda X)^{0.75} \quad (6.4)$$

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung eines rein formalkinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der hier angegebene Ansatz beinhaltet dabei eine Näherung. Die Anfangskonzentrationen des Anhydrides und des Alkohols gehen linear in den Geschwindigkeitsansatz ein, während die Partialordnungen $m_i = 0.75$ nur beim umsatzabhängigen Term $\Phi(X)$ berücksichtigt werden. Diese Vereinfachung wurde gewählt, um eine Vergleichbarkeit der aus den einzelnen Methoden bestimmten Häufigkeitsfaktoren zu ermöglichen. Korrekterweise hätte dies bei der Berechnung des Häufigkeitsfaktors berücksichtigt werden müssen. Die so bestimmten formalkinetischen Parameter erlauben jedoch eine gute Beschreibung des Reaktionsverlaufes sowohl in Batch- als auch in Semibatch-Fahrweise mit verschiedenen Einsatzverhältnissen und Konzentrationen im hier untersuchten Temperaturbereich.

Es können aber auch zusätzlich erste Hinweise bzw. Anmerkungen zu bisher vorgeschlagenen Mechanismen durchgeführt werden. Die hier ermittelte Partialordnung von $m_i = 0.75$ läßt zumindest auf ein komplexeres System schließen. Die in Tabelle 6.2 angegebenen kinetischen Parameter für die Veresterung von Propionsäureanhydrid mit 2-Butanol (unkatalysiert) beziehen sich bei allen Autoren auf einen Ansatz zweiter Ordnung. Dies kann nach den hier durchgeführten Untersuchungen und Auswertungen nicht bestätigt werden. Parallel dazu wird für die Veresterung (oder die Hydrolyse von Anhydriden) ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die gebildete Carbonsäure die Veresterung katalysiert und sich somit

ein autokatalytisches System ergibt [Snee],[Gnewikow], [Balland], [Calvo]. Dies ist jedoch vorwiegend bei der katalysierten Umsetzung der Fall. Für den Fall ergeben sich folgende Reaktionsgeschwindigkeiten der Einzelschritte bzw. der Gesamtreaktion zu:

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 \cdot c_{\text{Anhydrid}} \cdot c_{\text{Alkohol}} \\r_2 &= k_2 \cdot c_{\text{Anhydrid}} \cdot c_{\text{Alkohol}} \cdot c_{\text{Carbonsäure}} \\r_{\text{ges}} &= (k_1 + k_2 \cdot c_{\text{Carbonsäure}}) \cdot c_{\text{Anhydrid}} \cdot c_{\text{Alkohol}}\end{aligned}$$

Wenn auch bei der unkatalysierten Umsetzung dieser Ansatz gültig ist, müßte die Säurekonzentration einen deutlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben. Untersuchungen von Galván et al. zeigten jedoch, daß die Zugabe von Carbonsäure zum Reaktionsgemisch keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte.

Bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit zeigte auch das Einsatzverhältnis, also somit unterschiedliche Konzentrationen von Carbonsäure im Gemisch, keinen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstanten. Desweiteren ergaben sich bei der Auswertung der Daten mit Hilfe eines autokatalytischen Ansatzes keine plausiblen Werte für die Parameter (vergleiche Tabelle 5.18 auf Seite 80).

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der nicht ganzzahligen Partialordnung für die Komponenten stellt das mögliche Ablaufen der Folgereaktion (Säure mit Alkohol) bei hohen Temperaturen und Alkoholüberschuß dar. Zwar wird bei den Semibatch-Messungen bei 110°C bei Alkoholüberschuß die Folgereaktion zu einem sehr geringen Anteil abgelaufen sein, jedoch ließen sich alle Semibatchmessungen mit den Batchmessungen gemeinsam auswerten. Ein Vergleich der formalkinetischen Parameter in unterschiedlichen Temperaturbereichen zeigte ebenfalls keine Unterschiede, so daß von einer deutlichen Beeinflussung der Folgereaktion abgesehen werden kann. Im Rahmen von Voruntersuchungen konnte bei Temperaturen von $60^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ eine sichtbare Reaktion von Propionsäure mit Alkohol ausgeschlossen werden (vergleiche 5.3.3).

Ein wichtiger Punkt bei dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Reaktionssystem ist der, daß alle Messungen konzentriert, d.h. also ohne Einsatz eines Lösemittels vorgenommen wurden. Die Verwendung der Konzentration im Reaktionsgeschwindigkeitsansatz ist strenggenommen nicht korrekt, vielmehr müssen die Aktivitäten der Komponenten bestimmt und eingesetzt werden. Diese Vereinfachung kann durchaus dazu führen, daß eine Reaktion zweiter Ordnung zu gebrochen rationalen Partialordnungen führt. Weitere Untersuchungen des Reaktionssystems in verdünnter Lösung könnten diesen Punkt klären.

Insgesamt gesehen handelt es sich also bei der Veresterung von Anhydriden um ein komplexes Reaktionssystem. Die Bestimmung eines rein formalkinetischen Ansatzes zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit lieferte einen Ansatz mit einer Partialordnung von 0.75, welches über einen breiten Temperaturbereich die experimentellen Daten zufriedenstellend genau beschreibt.

6.2.3 Oxidation von Natriumthiosulfat

Die Oxidationsreaktion von Natriumthiosulfat wurde im Rahmen dieser Arbeit als eine Modellreaktion zweiter Ordnung untersucht. Aus Semibatchmessungen konnten formalkinetische Parameter bestimmt werden, die in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten stehen (vergleiche Tabelle 6.3 auf der nächsten Seite). Für die Überprüfung der Auswertemethoden für Semibatchmessungen eignete sich die Oxidation sehr gut als Modellreaktion zweiter Ordnung, da es sich um eine stark exotherme Reaktion handelt.

Tabelle 6.3: Vergleich der Ergebnisse mit Literaturangaben der Oxidation von Natriumthiosulfat

	Methode	E/R (K)	k_{∞} ($l/(mol \cdot s)$)	$k(283.15K)$ ($l/(mol \cdot s)$)	$-\Delta_R H$ (kJ/mol)
Düring et al. [Düring]	Isothermer BR	8200	$2.12 \cdot 10^{10}$	$5.61 \cdot 10^{-3}$	550.9
Jacobsen et al. [Hugo 5]	Isothermer. BR	8456	$4.61 \cdot 10^{10}$	$4.94 \cdot 10^{-3}$	579.9
Cohen et al. [Cohen]	Adiabatischer BR	9290	$6.85 \cdot 10^{10}$	$3.86 \cdot 10^{-4}$	572.7
Grau et al. [Grau]	Adiabatischer BR	9156	$8.13 \cdot 10^{11}$	$7.36 \cdot 10^{-3}$	562.8
diese Arbeit	Isothermer SBR	8259 $\pm \leq 1\%$	$3.27 \cdot 10^{10}$ $\Delta \ln(k_{\infty}) = \pm 1\%$	$7.02 \cdot 10^{-3}$	$525.0 \pm 4\%$

6.3 Methoden zur Bestimmung von Formalkinetiken

Im Rahmen dieser Arbeit sind insgesamt sechs unterschiedliche Methoden zur Bestimmung von Formalkinetiken vorgestellt worden. Diese können bezüglich ihrer Anwendungsbereiche für Batch- und Semibatch-Verfahren unterteilt werden. Beginnend bei der eigentlichen Meßgröße der chemischen Reaktionsleistung über das Integral der Leistung bis hin zum thermischen Umsatz werden die Rohdaten eines kalorimetrischen Experimentes immer weiter mathematisch behandelt. Im folgenden Kapitel sollen die Methoden bzgl. ihrer Anwendbarkeit beurteilt werden.

6.3.1 Methoden für den Batchmodus

Die Methoden zur Auswertung von Reaktionen im Batchbetrieb werten jeweils unterschiedliche (Meß-)Größen aus. Tabelle 6.4 faßt alle zusammen.

Tabelle 6.4: Übersicht der Auswertemethoden für Batchmessungen

Methode	Temp.-führung	ausgewertete Größe	Formalkinetik
Grafisches Verfahren I	isotherm	X_{therm}, X_{analyt}	n-ter Ordnung (bimolekular)
Grafisches Verfahren II	isotherm	$\dot{Q}_R$	n-ter Ordnung
Grafisches Verfahren III	isotherm	$\int_0^t \dot{Q}_R \cdot dt = Q_{ges}(t)$	2-ter Ordnung, bimolekular
Äquivalente isotherme Reaktionszeit	alle	X_{therm}, X_{analyt}	n-ter Ordnung, bimolek., autokatal., gebr. rational

Die grafischen Verfahren werten zwar unterschiedliche Größen aus, jedoch basieren alle auf einer Auftragung von Meßgrößen und einer anschließenden linearen Regression. Dabei ergeben sich die Geschwindigkeitskonstanten bei einer isothermen Temperatur aus den Regressionsparametern.

Generell kann man die Verfahren in zwei verschiedene Gruppen unterteilen. Dabei werden zunächst die Verfahren zusammengefaßt, die eine Festlegung eines formalkinetischen Ansatzes vor der Bestimmung der Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor erfordern. Zu dieser Gruppe zählen die *Grafischen Verfahren II & III*. Die zweite Gruppe beinhaltet jene Verfahren, die die Reaktionsordnung als ein Ergebnis der Auswertung erhalten, ohne daß sie die Werte für Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor beeinflussen. Dazu gehören die *isothermen äquivalenten Reaktionszeitmethode* und das *Grafische Verfahren I*.

Die Auswertung bei Methode II verwendet die direkt gemessenen Leistungsdaten. Nachteilig ist jedoch, daß somit Meßschwankungen direkt in die Auswertung eingehen. Bei der Auswertung wird die effektive Reaktionsordnung so lange variiert, bis sich bei einer grafischen Auftragung eine Gerade ergibt (vergleiche Gleichung (6.5) mit $n \neq 1$).

$$\dot{Q}_{chem}^{(\frac{1-n}{n})} = \underbrace{\dot{Q}_{max}^{(\frac{1-n}{n})}}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{(n-1) \cdot \dot{Q}_{max}^{(\frac{1-n}{n})} \cdot (-\nu_A) \cdot c_{B,0} \cdot k(T) \cdot t}_{\text{Steigung}} \quad (6.5)$$

Die Anwendung hat gezeigt, daß es in der Regel einen Wertebereich für die Reaktionsordnung gibt, in dem eine Linearisierung möglich ist. Die Festlegung der Reaktionsordnung ist eine Voraussetzung für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den Regressionsparametern und beeinflußt somit ihren Wert.

Die Methode III wertet die integrierte Wärmeleistung aus. Bei formalkinetischen Ansätzen mit nicht ganzzahligen effektiven Reaktionsordnungen ist diese Methode nicht anwendbar. Dies führte bei der Auswertung der Veresterungsreaktion, für die sich eine Partialordnung von 0.75 ergab, zu Abweichungen der formalkinetischen Parameter.

Methode I dagegen wertet den thermischen (oder analytischen) Umsatzverlauf aus. Damit liegen dieser Auswertung keine direkten Meßwerte zugrunde. Sie liefert als Ergebnis nicht nur die Geschwindigkeitskonstante, sondern auch die Reaktions- bzw. Partialordnung (siehe Gleichung (6.6)).

$$\ln \left(\frac{dX}{dt} \right) = \underbrace{\ln((- \nu_A) \cdot c_{B,0} \cdot k(T))}_{\text{Achsenabschnitt}} + \underbrace{m_i}_{\text{Steigung}} \cdot \ln[(1 - X) \cdot (1 - \lambda X)] \quad (6.6)$$

Insofern erweist sich diese Methode als vorteilhaft, da sie die Reaktionsordnung unabhängig von der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.

Dies ist ebenfalls bei der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem Programmpaket *QTHERK* und *QKIN* der Fall. Diese Methode bestimmt die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor in den ersten beiden Schritten der Auswertung. Erst im letzten Schritt wird ein formalkinetischer Ansatz mittels der Auftragung der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Umsatzes ermittelt. Dies hat sie mit der *Grafischen Methode I* gemeinsam. Weiterhin ermöglicht diese Methode sowohl die Auswertung von nicht-isothermen Messungen als auch die gemeinsame Auswertung von Experimenten in unterschiedlichen Temperaturführungen, so lange sie mit gleichen Einsatzmengen durchgeführt worden sind. Dies ermöglicht eine wesentlich breitere Einsatzmöglichkeit als die *Grafische Methode I*, die nur auf isotherme Messungen begrenzt ist.

Vergleicht man beide Methoden und deren Ergebnisse bei den untersuchten Reaktionssystemen, so kann festgestellt werden, daß die grafische Methode tendenziell eher höhere Aktivierungsenergien ermittelte als das Programm *QTHERK*. Tabelle 6.5 auf der nächsten Seite vergleicht die Aktivierungstemperaturen der beiden Methoden.

Bis auf die Oxidation von Natriumthiosulfat liefert die grafische Auswertung bei jeder Auswertung eine höhere Aktivierungsenergie als die *äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode*. Bezieht man den Häufigkeitsfaktor mit ein und berechnet die Geschwindigkeitskonstante bei einer mittleren Bezugstemperatur, so zeigte sich bei allen Ergebnissen, daß die Werte in guter Übereinstimmung miteinander liegen (vergleiche Kapitel 5).

Zusammenfassend wurde festgestellt, daß die *Grafische Methode I* und die *äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode* anderen Methoden vorzuziehen sind. Meßwertschwankungen beeinflussen die Auswertung deutlich weniger, da diese bei der Berechnung des thermischen Umsatzes herausgefiltert werden. Auch nicht ganzzahlige Partialordnungen lassen sich direkt als Ergebnis der Methoden erhalten.

Tabelle 6.5: Aktivierungstemperaturen der Reaktionssysteme im Vergleich

Reaktionssystem	Grafisches Verfahren I	Äquivalente isotherme Reaktionszeit
Hydrolyse von ESA im BR	$E/R = 5885 \text{ K}$	$E/R = 5500 \text{ K}$
Veresterung im BR, $\lambda < 1$	$E/R = 10020 \text{ K}$	$E/R = 9050 \text{ K}$
Veresterung im BR, $\lambda = 1$	$E/R = 9354 \text{ K}$	$E/R = 9265 \text{ K}$
Veresterung im SBR, $\lambda < 1$	$E/R = 9830 \text{ K}$	$E/R = 9100 \text{ K}$
Veresterung im SBR, $\lambda = 1$	$E/R = 9830 \text{ K}$	$E/R = 8400 \text{ K}$
Oxidation NaThio im SBR	$E/R = 7105 \text{ K}$	$E/R = 8200 \text{ K}$

6.3.2 Methoden für den Semibatchmodus

Bei den Untersuchungen von Reaktionen im Semibatch-Modus wurden zwei unterschiedliche Auswertemethoden angewendet. Dabei sollte untersucht werden, ob und wie es möglich ist, aus Experimenten im Semibatch-Modus formalkinetische Parameter zu bestimmen. Zunächst einmal werden die beiden Methoden miteinander verglichen. Die erste Methode basiert auf dem Verhältnis der Stoffbilanzen für Batch- und Semibatchreaktor und transformiert einen Semibatchversuch in einen äquivalenten Batchversuch, indem die Zeitachse umgerechnet wird (vergleiche Gleichung (6.7)).

$$t_{BR} = \int_0^{t_{SBR}} \left(\frac{1 + \epsilon}{1 + \epsilon\Theta} \right) \cdot \left(\frac{\lambda\Theta - X_B}{\lambda - X_B} \right) \cdot dt_{SBR} \quad (6.7)$$

Vorraussetzung ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der Konzentration der zudosierten Komponente abhängt. Somit ist zwar bei Partialordnungen ungleich Eins eine Annahme von vornherein festgelegt worden, Leonhardt und Hugo konnten aber mit Hilfe von Simulationen adiabatischer Versuche zeigen, daß dieser Ansatz auch für Gesamtreaktionsordnungen im Bereich von $1.4 \leq n_{eff} \leq 2.3$ zulässig ist [Hugo 2].

Die Anwendbarkeit dieser Methode wurde an zwei Reaktionssystemen in isothermer Fahrweise untersucht. Dabei wurde zum einen eine homogene Modellreaktion untersucht, die sich nach einem Zeitgesetz zweiter Ordnung beschreiben läßt (Oxidation von Natriumthiosulfat) und somit einen idealen Fall simuliert. Zum anderen wurde eine Reaktion untersucht, bei der aus Voruntersuchungen eine gebrochene rationale Ordnung festgestellt werden konnte (Veresterung). Die Anwendung der Methode auf die Oxidationsreaktion zeigte, daß im Rahmen der Transformation die zeitlichen Umsatzverläufe z.T. sehr stark gestaucht wurden. Je nach

Versuchsbedingungen lag die Stauchung bei einem Faktor von 4 bis 14. Aufgrund dieser starken Stauchung der Zeitachse potenzieren sich kleine Fehler im Umsatzverlauf, so daß sie z. T. nicht mehr ausgewertet werden können. Dieser Effekt muß berücksichtigt werden, wenn Experimente im Semibatch-Modus ausgewertet werden. Dabei ist natürlich die Wahl der Reaktionsbedingungen ausschlaggebend. Je schneller die Reaktion abläuft, also je geringer die Akkumulation ist und der Prozeß dicht am dosierungskontrollierten Bereich liegt, desto größer ist die Stauchung bei der Transformation auf einen äquivalenten Batchprozeß. Die Untersuchung und Auswertung der Veresterungsreaktion im Semibatch-Modus zeigte dabei keinerlei Schwierigkeiten. Sollten die Umsätze am Dosierende sehr klein sein, so können die aus der Nachreaktionszeit gemessenen Umsatzverläufe an die transformierten Daten gesetzt werden. Somit kann über einen weiten Umsatzbereich ausgewertet werden, was zu einer höheren Genauigkeit in den thermokinetischen Parametern führt.

Die transformierten Umsatzverläufe können im Anschluß wie Batchversuche mit Hilfe der Methoden ausgewertet werden, wie sie im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden. Die Auswertung mit der *äquivalenten isothermen Reaktionszeit-Methode* und dem *Grafischen Verfahren I* lieferten sogar auch Partialordnungen ungleich eins, so daß die Methode auch eine Ermittlung von Formalkinetiken mit nicht ganzzahligen effektiven Reaktionsordnungen zuläßt.

Als zweite Methode wurde die *Rechnerische Methode* untersucht. Dieses Verfahren berechnet aus jedem isothermen Versuch die Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung (6.8).

$$k(T) = \frac{dX}{dt} \cdot \frac{(1 + \epsilon)}{(1 + \epsilon\Theta)} \cdot \frac{V_{BR}}{(-\nu_A) \cdot n_{B,0} \cdot (1 - X) \cdot (\lambda\Theta - X)} \quad (6.8)$$

Zu jedem beliebigen Zeitpunkt t bzw. Θ läßt sich die Geschwindigkeitskonstante berechnen. Limitiert man den Wert für Θ auf Eins, so gilt diese Gleichung auch für die Nachreaktionszeit im Batchmodus und erlaubt somit theoretisch eine Berechnung über einen weiten Umsatzbereich.

Bei der Anwendung dieser Methode zeigten sich jedoch einige Schwierigkeiten. Sehr wichtig bei dieser Methode ist, daß die ausgewerteten Umsatzdaten eine hohe Datendichte besitzen. Simulationen zeigten, daß bereits bei einem Datenabstand von 10s die Auswertung und die Festlegung eines konstanten Wertes für $k(T)$ schwierig war, ab 60s Datenabstand, wie er bei den FTIR-Daten in dieser Arbeit vorliegt, ist Auswertung bei den hier untersuchten Reaktionssystemen nicht mehr möglich. Abbildung 6.5 auf der nächsten Seite zeigt dies für einen simulierten Umsatzverlauf mit drei verschiedenen Datenraten beispielhaft.

Bei der Auswertung der analytischen Umsatzdaten basierend auf den FTIR-Messungen bei der Veresterungsreaktion zeigte sich, daß die Auswertung ohne eine nachträgliche Bearbeitung und Datenverdichtung nicht möglich war. Der Datenabstand bei den gewählten Geräteparametern, wie Auflösung der Spektren und Anzahl der Scans pro Messung, beträgt der minimale Datenabstand 60s. Dieses erwies sich für die Anwendung der Methode bei den Messungen bei höheren Temperaturen, also schnellen Umsatzänderungen, als zu groß. Dies kann vermieden werden, indem zwischen den einzelnen Umsatzwerten eine sogenannte lineare Splinte-Funktion gelegt wird und somit Umsatzdaten zwischen den gemessenen Werten berechnet werden. Für das obige Beispiel eines simulierten Datensatzes zeigt dies Abbildung 6.6 auf der nächsten Seite. Durch die Berechnung der linearen Spline-Funktionen wurde somit der Datenabstand von 60s auf 5s verkürzt. In Abbildung 6.6 läßt sich deutlich erkennen, daß die Auswertung des verdichteten Umsatzverlaufes möglich ist. Der in diesem Beispiel ermittelte Wert von $k(T)$ entsprach dem bei der Simulation eingesetzten Theoriewert.

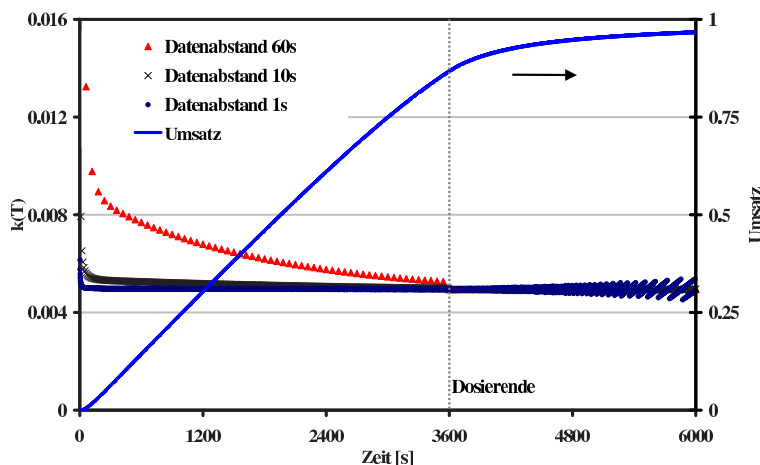


Abbildung 6.5: Einfluß der Datenrate auf die Auswertung mit der *Rechnerischen Methode* (Simulation *NaThio10*)

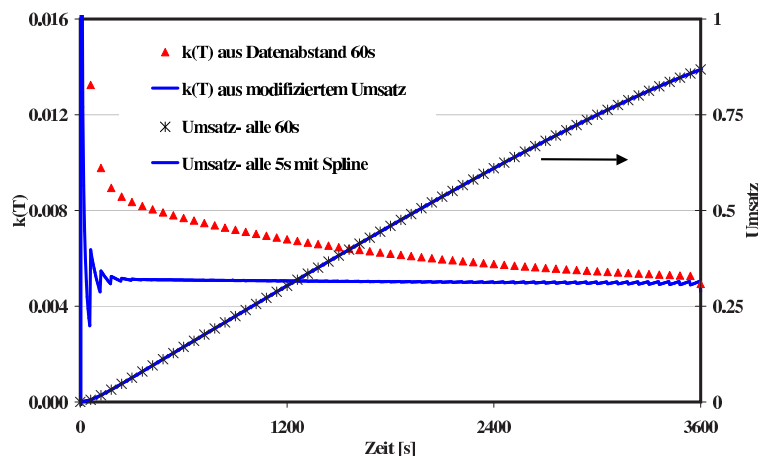


Abbildung 6.6: Auswertung von Simulationen mit verdichteter Datenrate nach der *Rechnerischen Methode* (Simulation *NaThio10*)

Zusätzlich zu dem Problem der Datendichte bei FTIR-Messungen erwies sich bei der Auswertung die Festlegung des Zeitbereiches, der für die Berechnung von $k(T)$ herangezogen wird, als schwierig. Bei der Oxidation von Natriumthiosulfat war es bei einigen Versuchen mit geringer Akkumulation nicht möglich, einen sinnvollen Bereich für die Mittelwertbildung zu definieren. Insgesamt gesehen schwankten die ausgewerteten Umsatzbereiche recht deutlich. Tabelle 6.6 faßt die ausgewerteten Umsatzbereiche der Versuche zur Oxidationsreaktion zusammen und gibt die Standardabweichungen σ für die bestimmten Geschwindigkeitskonstanten an.

Anhand Tabelle 6.6 erkennt man, daß die Standardabweichungen der Geschwindigkeitskonstanten der Versuche Thio1-Thio8 zum Teil sehr hoch sind. Engt man den ausgewerteten Umsatzbereich ein, so verringert sich der Fehler, der resultierende Auswertebereich wird

Tabelle 6.6: Mit der *Rechnerischen Methode* ausgewertete Umsatzbereiche der Oxidation von Natriumthiosulfat

Versuch	T_{iso} (K)	X(Ausw.)	$\sigma(k(T))$	X(Ausw.)	$\sigma(k(T))$
Thio1	20.0	10%-80%	6%	5%-65%	3%
Thio8	20.0	10%-80%	38%	7%-30%	9%
Thio2	25.0	10%-80%	12%	5%-31%	10%
Thio5	25.0	10%-80%	35%	8%-31%	14%
Thio4	27.5	10%-80%	23%	8%-37%	6%
Thio14	10.0	10%-80%	12%	3%-57%	14%
Thio13	15.0	10%-80%	13%	4%-65%	14%
Thio17	20.0	10%-80%	6%	5%-76%	1%
Thio16	25.0	10%-80%	13%	6%-37%	2%
Thio19	30.0	10%-80%	10%	13%-50%	1%

aber zum Teil sehr eng. Bei den Versuchen Thio13-Thio19 ist der Einfluß des Auswertebereiches deutlich weniger und auch die Gesamtfehler sind deutlich niedriger. Dies liegt an den Reaktionsbedingungen (siehe auch Kapitel 6.3.3).

Bei der Veresterungsreaktion ließ sich feststellen, daß mit steigender Temperatur die Fehlerbreite des Mittelwertes für $k(T)$ ebenfalls stieg. Bei den Umsetzungen mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis konnte noch über einen weiten Umsatzbereich ausgewertet werden. Bei Alkoholüberschuß wurde für jeden Versuch subjektiv der auszuwertende Bereich festgelegt, der mit steigender Temperatur immer kleiner wurde. Die Festlegung des auszuwertenden Intervalls stellt somit bei der Auswertung nach der *Rechnerischen Methode* den wichtigsten Schritt dar, was nicht einheitlich möglich ist und jeweils von Versuch zu Versuch subjektiv festgelegt werden muß.

Bei der Untersuchung der Veresterungsreaktion konnte jedoch auch festgestellt werden, daß auch mit Hilfe dieser Methode eine Identifizierung von Partialordnungen ungleich Eins für die Komponenten möglich ist. Die Auswertung der Veresterung wurde- in Anlehnung an die Ergebnisse aus der Transformation der Zeitachse und den Batchexperimenten- mit Hilfe einer Partialordnung von 0.75 und 1 durchgeführt. Dabei zeigte sich bei der Bestimmung von $k(T)$, daß eine Auswertung mit Hilfe der Partialordnung von 1 deutlich größere Abweichungen lieferte und die $k(T)$ -Werte nicht konstant sind. Die Auswertung unter der Annahme einer Partialordnung von 0.75 dagegen zeigte geringe Abweichungen und eine höhere Konstanz in den Werten (geringerer Fehler). In Abbildung 6.7 ist die Bestimmung von $k(T)$ als Mittelwert über der Zeit beispielhaft für einen Veresterungsversuch unter der Annahme zweier unterschiedlicher Partialordnungen dargestellt (Versuch V190, $T_{iso} = 90^\circ\text{C}$, $\lambda = 1$). Die Methode erlaubt demnach eine Identifizierung von Partialordnungen.

Zusammenfassend zeigte die Anwendung der *Rechnerischen Methode* sowohl bei der Untersuchung der Veresterungsreaktion als auch bei der Oxidation von Natriumthiosulfat deutliche Schwierigkeiten.

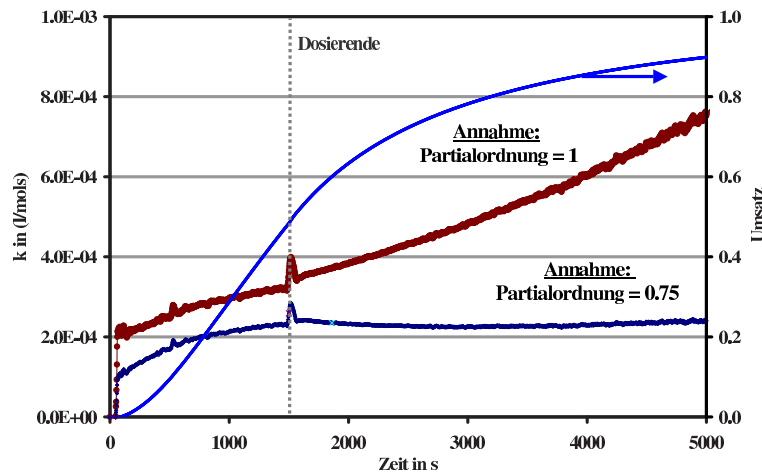


Abbildung 6.7: Einfluß einer falsch gewählten Partialordnung auf die Auswertung mit der *Rechnerischen Methode*

6.3.3 Wahl der Reaktionsbedingungen formalkinetischer Messungen im Semibatchmodus

Basierend auf den bisherigen Empfehlungen, Formalkinetiken vorzugsweise aus Batchexperimenten zu bestimmen [Steinbach 2], wurde im Rahmen dieser Arbeit auch die Möglichkeit untersucht, thermokinetische Parameter aus Semibatchexperimenten zu bestimmen. Schnelle und stark exotherme Reaktionen werden vorzugsweise im Semibatch-Modus durchgeführt, da mit Hilfe der Dosierung die Wärmeproduktionsrate gesteuert werden kann. Soll für eine formalkinetische Untersuchung ein Semibatchprozeß im Labormaßstab in Batchfahrweise untersucht werden, so ist dies mit einer starken Verdünnung und/oder einer Absenkung der Temperatur verbunden, damit der Prozeß noch sicher im Batchmodus durchgeführt werden kann. Eine solche z.T. sehr drastische Änderung der Reaktionsbedingungen ist dabei aus Gründen der Produktqualität o.ä. nicht immer möglich (Produktreinheit etc.). Weiterhin stellt sich die Frage der Übertragbarkeit der so gewonnenen Ergebnisse auf die veränderten Reaktionsbedingungen im Semibatchverfahren. Aus diesem Grund ist eine Bestimmung von Formalkinetiken für Reaktionen, die im Semibatchmodus geführt werden sollen, unter Bedingungen, die mit dem eigentlichen Prozeß vergleichbar sind, wünschenswert und erforderlich. Bei der Wahl der Reaktionsbedingungen muß jedoch auf zwei konkurrierende Überlegungen geachtet werden. Im allgemeinen werden die Reaktionsbedingungen im Semibatch-Modus so gewählt, daß die Akkumulation möglichst gering ist, damit die Reaktion noch thermisch beherrschbar durchgeführt werden kann. Andererseits kann bei Prozessen, die unter Dosierungskontrolle durchgeführt werden sollen, keine Formalkinetik bestimmt werden, da die Dosierung und nicht die Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Eine Bestimmung der Formalkinetik aus der Nachreaktionsphase im Batchmodus ist ebenfalls als problematisch zu bewerten, da bei geringer Akkumulation nur ein schmaler Umsatzbereich ausgewertet werden kann. Dies kann zu erheblichen Fehlern führen. Als Maß für die Geschwindigkeit einer Reaktion wird die *Damköhler-Zahl* als dimensionslose Größe betrachtet. Sie ist definiert als:

$$Da = \frac{(-\nu_A) \cdot r_0(T) \cdot t_R}{c_{A,0}} = \frac{t_{\text{charakt.}}}{\tau_R} \quad (6.9)$$

Dabei wird sie weiterhin als das Verhältnis der charakteristischen Zeit (Dosierzeit beim SBR, Reaktionszeit beim BR) und der Zeitkonstanten der Reaktion angesehen. Bezogen auf die thermische Beherrschbarkeit und Sicherheit von Reaktionen gilt allgemein, daß isotherme Semibatchprozesse unbedenklich sind, wenn die Damköhler-Zahl größer als 100 ist. In diesem Bereich ist die Akkumulation so klein, daß der Prozeß nahezu dosierungskontrolliert abläuft. Für isotherme Batchprozesse sind Damköhler-Zahlen im Bereich von kleiner als 1 gefordert [Steinbach 2]. Für die thermokinetische Untersuchung von Reaktionen im Semibatchmodus bietet sich für Damköhler-Zahlen der Bereich von:

$$1 \leq Da \leq 100$$

an. Die Frage ist, wie weit muß die Reaktion von der Dosierungskontrolle entfernt sein, um Formalkinetiken bestimmen zu können, aber trotzdem noch im thermisch sicheren Bereich zu liegen.

Für die Bestimmung der Damköhler-Zahlen läßt sich für Reaktionen zweiter Ordnung bei stöchiometrischem Einsatzverhältnis die Damköhler-Zahl direkt aus dem am Ende der Dosierphase bestimmten Umsatz mit Hilfe der Näherungsgleichung von Hugo bestimmen [Hugo 6].

$$X = 1 - \sqrt{\frac{2}{\pi \cdot Da}} \quad \text{für } Da > 6$$

Bei der Untersuchung der ersten Modellreaktion -der Oxidation von Natriumthiosulfat- wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, wovon nur die zweite Reihe erfolgreich formalkinetisch ausgewertet werden konnte. Die Veresterungsreaktion konnte bei zwei verschiedenen Einsatzverhältnissen ausgewertet werden. Tabelle 6.7 vergleicht die Umsätze am Dosierende und die daraus resultierenden Damköhler-Zahlen miteinander.

Bei der Veresterung wurden die Damköhler-Zahlen mit Hilfe der ermittelten kinetischen Daten nach Gleichung 6.9 berechnet, da es sich nicht um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt und die Damköhler-Zahlen kleiner als 6 sind. In Tabelle 6.7 lassen sich deutlich die Unterschiede der Versuchsreihen erkennen. Bei der Oxidationsreaktion kann man die Versuchsreihen in einen Damköhler-Zahlen-Bereich unterhalb 40 und oberhalb 50 unterteilen. Bei Versuchsreihe I, bei der die Damköhler-Zahlen zwischen 50 und 400 lagen, konnte kein zufriedenstellender formalkinetischer Ansatz gefunden werden. Die Transformation der Zeitachse führte zu z.T. unplausiblen Verläufen, und die *Rechnerische Methode* zeigte keinen konstanten Auswertebereich. Die zweite Versuchsreihe mit Damköhler-Zahlen kleiner als 40 ließ sich mit beiden Methoden formalkinetisch auswerten.

Die Veresterungsreaktion dagegen wurde bei Damköhler-Zahlen kleiner als 10 durchgeführt. Damit ist sie sicherheitstechnisch gesehen in einem bedenklichen Bereich, denn die Akkumulation ist relativ hoch. Die erste Versuchsreihe mit stöchiometrischem Einsatzverhältnis ließ sich mit beiden Methoden formalkinetisch gut auswerten, da die Kinetik geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der zweiten Versuchsreihe mit Alkoholüberschuß sind zwar die Damköhler-Zahlen ebenfalls kleiner als 10, aber die Umsätze am Dosierende sind deutlich größer. Diese Versuchsreihe ließ sich zwar mit Transformation der Zeitachse gut auswerten, bei der *Rechnerischen Methode* war es jedoch mit steigender Temperatur immer schwieriger bzw. unmöglich, einen konstanten Bereich für die Auswertung zu definieren.

Betrachtet man die Umsätze am Dosierende bei der Oxidationsreaktion innerhalb einer Versuchsreihe, so fällt auf, daß sich bei Versuchsreihe I die Umsätze bei verschiedenen Temperaturen kaum unterscheiden. Die jeweils gemessenen Umsatzunterschiede von 2% liegen

Tabelle 6.7: Umsätze am Dosierende und Damköhler-Zahlen der Oxidations- und Veresterungsreaktion

Oxidation von Natriumthiosulfat					
Versuchsreihe I			Versuchsreihe II		
T_{iso} (°C)	X ($t = \tau_{Dos}$)	Da	T_{iso} (°C)	X ($t = \tau_{Dos}$)	Da
15	89%	52	10	57%	3
20	90%	70	15	64%	5
20	92%	113	20	76%	11
25	95%	260	25	82%	21
25	95%	252	30	86%	34
27.5	96%	394			

Veresterung von Propionsäureanhydrid					
stöchiometrisch			Alkoholüberschuß		
T_{iso} (°C)	X ($t = \tau_{Dos}$)	Da	T_{iso} (°C)	X ($t = \tau_{Dos}$)	Da
85	40%	1.0			
90	48%	1.4	90	62%	1.9
95	55%	2.0	95	74%	2.8
100	63%	2.8	100	82%	3.9
105	69%	4.0	105	89%	5.4
110	73%	8.9	110	92%	7.4

im Bereich üblicher Meßungenauigkeiten bei kalorimetrischen Messungen, so daß eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit auf Basis solch geringer Unterschiede nicht möglich ist. Die Umsatzdifferenzen bei einem Temperaturunterschied von 15 °C lagen bei Versuchsreihe I bei nur 7%, bei allen anderen Messungen (auch bei der Veresterung) liegen die Differenzen deutlich höher.

Bei der Auswertung mit Hilfe der Transformation der Zeitachse führte dies zu teilweise nicht plausiblen Kurvenverläufen. Die Stauchung der Zeitachse war bei dieser Versuchsreihe am höchsten (Faktor 14), so daß auch die Fehlerpotenzierung am größten ist und es zu fehlerhaften Verläufen kommt. Nur bei den simulierten Semibatchdaten der Oxidationsreaktion war die Auswertung auch bei großen Damköhler-Zahlen unproblematisch.

Den Zusammenhang zwischen Umsatz am Dosierende und der Damköhler-Zahl gemäß der Näherungsgleichung von Hugo und die entsprechenden Bereiche der ausgewerteten Versuche zeigt Abbildung 6.8 auf der nächsten Seite. Dieser Zusammenhang gilt zwar nur für stöchiometrische Gemische, der Vollständigkeit halber ist jedoch auch die Versuchsreihe mit Alkoholüberschuß mit eingetragen.

In Abbildung 6.8 wird deutlich, daß ab Damköhler-Zahlen von 60 eine kleine Umsatzänderung eine große Änderung in der Damköhler-Zahl bewirkt. Für Reaktionen zweiter Ordnung und stöchiometrischen Gemischen ließen sich bis zu dem Bereich $Da \leq 50$ die Versuchsreihen erfolgreich auswerten. Somit liegen diese erfolgreich ausgewerteten Versuchsreihen alle in einem Bereich unterhalb von 90% Umsatz bzw. oberhalb von 10% Akkumulation. Für eine erfolgreiche Auswertung von Semibatchversuchen muß also die Versuchsreihe Umsätze am Dosierende unterhalb von 90% besitzen und die Umsatzverläufe müssen sich deutlich voneinander unterscheiden. Im anderen Fall wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktion

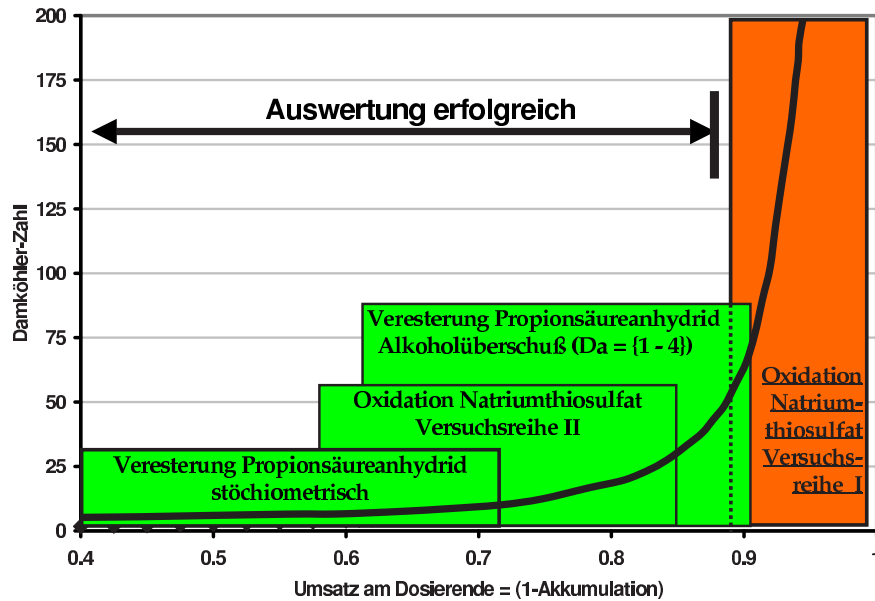


Abbildung 6.8: Zusammenhang von Umsatz am Dosierende mit der Damköhler-Zahl

(Aktivierungstemperatur) in der Auswertung zu klein bestimmt. Kleine Umsatzunterschiede, also schnelle Reaktionen, führen bei der Methode der Transformation zu einer großen Zeitachsenstauchung und somit zu einer großen Fehlerpotenzierung, so daß Umsatzverläufe nicht mehr ausgewertet werden können. Sicherheitstechnisch gesehen führt dies zwar zu einer Erniedrigung der thermischen Sicherheit, bei Untersuchungen im Labormaßstab in einem typischen leistungsstarken Reaktionskalorimeter mit einer schnellen und effektiven Kühlung ist das jedoch u.U. möglich und bietet somit die Voraussetzung für die Bestimmung formal-kinetischer Parameter aus Semibatchmessungen.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beinhaltet die Ermittlung von Formalkinetiken verschiedener Reaktionen auf Basis von isothermen kalorimetrischen Messungen sowohl in dis- als auch in halbkontinuierlicher Fahrweise. Dabei galt es, verschiedene Auswertemethoden und deren Ergebnisse zu vergleichen und ihre Anwendbarkeit zu bewerten. Neben den Verfahren zur Bestimmung von Formalkinetiken aus diskontinuierlichen Messungen wurden auch zwei Verfahren zur Ermittlung formalkinetischer Ansätze aus Semibatch-geführten Messungen untersucht. Weiterhin sollte die Einsatzmöglichkeit von online kontinuierlich bestimmten IR-spektroskopischen Daten für die Bestimmung formalkinetischer Parameter untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden insgesamt drei Reaktionssysteme mit unterschiedlichen Formalkinetiken vermessen. Die Hydrolyse von Essigsäureanhydrid wurde als eine Modellreaktion gewählt, die bei großem Wasserüberschuß mit einem Zeitgesetz pseudo erster Ordnung (bzgl. des Anhydrides) beschreibbar ist. Die im Batchmodus untersuchte Reaktion wurde mit drei verschiedenen Auswertemethoden ausgewertet (vergleiche 5.2). Die Ergebnisse der Methoden zeigten nahezu keine Abweichungen voneinander und lagen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (vergleiche 6.2.1).

Als zweite Modellreaktion wurde die Oxidation von Natriumthiosulfat im Semibatch-Modus untersucht (vergleiche 5.4). Diese Reaktion stellt eine stark exotherme Reaktion zweiter Ordnung dar. Aufgrund der starken Exothermie der Reaktion ist eine Durchführung der Reaktion mit Dosierung einer Reaktionskomponenten ein der Praxis entsprechendes Vorgehen. Mit Hilfe dieser Modellreaktion konnten zwei Methoden zur Bestimmung von Formalkinetiken aus Semibatchmessungen untersucht werden (Transformation der Zeitachse und *Rechnerische Methode*). Als Vergleich wurden Literaturdaten verwendet und Rücksimulationen von Reaktionsverläufen vorgenommen, die in sehr guter Übereinstimmung mit den gemessenen Reaktionsverläufen liegen.

Als drittes Reaktionssystem wurde die unkatalysierte Veresterungsreaktion von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol sowohl in Batch- als auch in Semibatch-Fahrweise untersucht (vergleiche 5.3 und 5.5). Aus Literaturangaben war nur bekannt, daß es für die unkatalysierte Umsetzung vergleichbarer Komponenten verschiedene (formal-)kinetische Ansätze gibt. Adiabatische Untersuchungen dieses Reaktionssystems deuteten auf einen Einfluß des stöchiometrischen Einsatzverhältnisses auf den Reaktionsmechanismus hin. Die Reaktion wurde insgesamt bei drei verschiedenen Einsatzverhältnissen ($\lambda = 1$, $\lambda = 0.5$, $\lambda = 0.33$) und im Temperaturbereich von 60°C- 110°C untersucht. Die Batchmessungen konnten mit vier Methoden und die Semibatchmessungen mit zwei Methoden zu einem einheitlichen formalkinetischen Ansatz ausgewertet werden. Mit Hilfe dieses Ansatzes konnten alle Messungen unabhängig von Fahrweise und Einsatzverhältnis mit sehr großer Übereinstimmung mit den

experimentellen Umsatz- und Wärmestromverläufen rücksimuliert werden. Einen Wechsel im Reaktionsmechanismus bei unterschiedlichen Einsatzverhältnissen konnte eindeutig ausgeschlossen werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß Folgereaktionen aufgrund der Verwendung der online-FTIR-Sensorik in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ablaufen.

Die für die Batchmessungen eingesetzten formalkinetischen Auswertemethoden und deren Anwendung zeigte, daß diejenigen Methoden zu bevorzugen sind, die die Aktivierungsenergie und den Häufigkeitsfaktor unabhängig von der Reaktionsordnung bestimmen (*Grafisches Verfahren I* und *äquivalente isotherme Reaktionszeit-Methode*). Beide Methoden erhalten die Reaktionsordnung als ein zusätzliches Ergebnis der Auswertung. Bei den anderen Methoden beeinflußt die Festlegung einer Reaktionsordnung direkt den Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei der isothermen Reaktionstemperatur.

Bei den Auswerteverfahren für halbkontinuierlich durchgeführte Reaktionen zeigte sich, daß die Bestimmung von formalkinetischen Parametern aus Semibatchmessungen möglich ist. Der Vorteil ist der, daß bei Berücksichtigung der Dosierphase ein breiter Umsatzbereich ausgewertet werden kann. Im Vergleich der hier vorgestellten Methoden zeigte sich, daß die *Rechnerische Methode* gegenüber der *Transformation der Zeitachse* deutliche Schwächen aufwies. Die *Rechnerische Methode* reagiert sehr sensitiv auf große Datenabstände. Die Festlegung des auszuwertenden Umsatz- bzw. Zeitbereiches erfolgt subjektiv und ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Weiterhin zeigten sich bei schnellen Umsatzänderungen Schwierigkeiten bei der Anwendung der Methode. Die *Transformation der Zeitachse* dagegen ermöglichte eine formalkinetische Auswertung der untersuchten Reaktionssysteme ohne Schwierigkeiten. Eine Bestimmung von Formalkinetiken kann nur bei einer deutlichen Entfernung vom dosierungskontrollierten Bereich durchgeführt werden. Eine Identifizierung von nicht ganzzahligen Reaktionsordnungen ist mit beiden Methoden möglich.

Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, daß die Bestimmung formalkinetischer Parameter aus Semibatch-Messungen dann möglich war, wenn die Umsätze am Dosierende kleiner als 90% gewesen sind. Bei Reaktionen zweiter Ordnung und stöchiometrischem Einsatzverhältnis entspricht dies einer Damköhler-Zahl von kleiner als 50. Weiterhin müssen sich die Umsätze am Dosierende bei den einzelnen isothermen Reaktionstemperaturen deutlich unterscheiden, d.h. mehr als die bei kalorimetrischen Messungen üblichen Umsatzschwankungen von 2% bis 3%. Eine endgültige Festlegung und Eingrenzung des für formalkinetische Untersuchungen optimalen Bereiches der Damköhler-Zahlen, bei der weiterhin auch die sichere Beherrschung der Reaktion noch gegeben ist, muß im Rahmen von Folgeuntersuchungen durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnten erste Anwendungsbereiche identifiziert werden.

Die online-FTIR-Sensorik konnte im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich bei allen drei untersuchten Reaktionssystemen eingesetzt werden. Mit Hilfe der hier angewendeten Methode konnten direkt aus den gemessenen Absorptionsspektren halbquantitative Umsatzprofile berechnet werden, ohne daß zuvor eine Kalibrierung durchgeführt worden ist. Für alle drei Reaktionssysteme konnten auf Basis dieser Daten verlässliche formalkinetische Ansätze entwickelt werden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sowohl im organischen als auch im wässrigen System gearbeitet werden kann. Selbst bei stark verdünnten Reaktionssystemen sind die FTIR-Sensorik und die Berechnungsmethode empfindlich genug, um ausreichend genaue Umsatzverläufe zu bestimmen, wie es bei der Oxidation von Natriumthiosulfat der Fall gewesen ist. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, daß immer mehrere Profile -wenn möglich für jede Komponente ein Profil- berechnet werden, da nicht immer jedes Profil geeignet ist. Dies zeigte sich am Beispiel der Veresterungsreaktion (vergleiche 5.3.3). Weiterhin

ist dieser halbquantitative Ansatz nur bei nicht zu großer Basisliniendrift und Peakmaximumverschiebung anwendbar.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde die Verdünnung des Reaktionssystems durch die Dosierung einer Komponente erfolgreich in die Umsatzberechnung mit einbezogen. Die Berücksichtigung der Volumenzunahme in den Absorptionsprofilen konnte anhand von Verdünnungsexperimenten verifiziert werden.

Insgesamt gesehen ermöglicht diese Methode einen einfachen und schnellen Einsatz der FTIR-Sensorik zur Bestimmung analytischer Reaktionsverläufe. Somit können in zukünftigen Arbeiten auch solche Reaktionssysteme untersucht werden, bei denen Neben- oder Folgereaktionen auftreten. Zusätzlich zum Wärmesignal können dann mit Hilfe der FTIR-Sensorik analytische Daten zur Berechnung des Reaktionsverlaufes ermittelt werden. Einschränkungen in der Einsatzmöglichkeit der FTIR-Sonde treten nur bei Mehrphasigkeit auf (vergleiche 6.1.2). Zukünftige Untersuchungen sollen weiterhin die Einsatzmöglichkeit bei starken Temperaturänderungen wie beispielsweise bei isoperiboler Fahrweise überprüfen.

Anhang A

A.1 Die FTIR-Sonde ReactIRTM

A.1.1 Spezifikationen

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten FTIR-Spektrometer handelt es sich um das *ReactIRTM 1000* der Firma ASI Applied Systems (Mettler Toledo).



Abbildung A.1: Das *ReactIRTM* Wie in Abbildung A.1 zu erkennen, ist das Gerät mit einem Gelenkarm ausgestattet, was einen flexiblen Einsatz in variablen Positionen erlaubt. Weiterhin besitzt es einen *DiCompTM* (diamond-composite) Probenkopf mit einem Diamanten als ATR-Kristall. Der Probenarm selber ist in ein *Hastelloy[®]*-Gehäuse eingebettet und in einem pH-Bereich von 1-14 beständig. Die Lichtleitung innerhalb des röhrenförmigen Gelenkarmes erfolgt durch ein Hohlleiter-System von justierbaren Spiegeln. Als Detektor wird ein sog. MCT-Detektor verwendet, der mit flüssigem Stickstoff zu kühlen ist.

In Abbildung A.2 ist eine schematische Zeichnung der Sonde selbst dargestellt. Der Infrarotstrahl wird dabei durch den Zinkselenit-Kristall gebündelt und auf den Diamantsensor übertragen und dort reflektiert (insgesamt 6 Reflexionen). In Kontakt mit der Probe stehen dabei nur die Sondenöhse, der Diamant und die Gold-dichtung. Aufgrund der Eigenabsorption des Diamanten ist eine Messung im Bereich von $\tilde{\nu} = (1950 - 2200) \text{ cm}^{-1}$ nicht möglich. Die entsprechenden Spezifikationen sind in Tabelle A.1 zusammengefaßt.

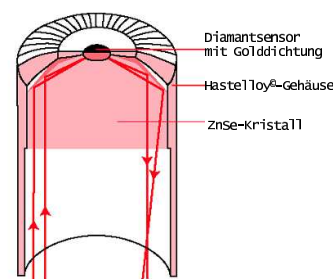


Abbildung A.2: Schematische Zeichnung der *DiCompTM*-Sonde

Tabelle A.1: Spezifikationen der *ReactIRTM 1000*

Hersteller:	ASI Applied Systems (Mettler Toledo)
ATR-Kristall:	Diamant (<i>DiCompTM</i>) mit Gold-Dichtung
Detektor:	MCT-Detektor (M ercury- C admium- T ellur)
Material der Hölse:	Hastelloy [®] C-276
Wellenlängenbereich:	$\tilde{\nu} = (650 - 1950) \text{ und } (2200 - 4000) \text{ cm}^{-1}$
pH-Bereich:	1-14
Temperatur-Bereich:	-80°C -250°C

A.2 Die Gaschromatographie

A.2.1 Spezifikationen

Die Untersuchungen mit der Gaschromatographie wurden mit Hilfe des Gaschromatographen HP6890 der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Anwendung fand das Gerät zur quantitativen Analyse von Reaktionsproben des Reaktionssystems Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol. Die Meßbedingungen bzw. die Parameter der verwendeten Methode sind in Tabelle A.2 zusammengefaßt.

Tabelle A.2: Spezifikationen der Gaschromatografischen Messungen

Gerät:	HP6890 Hewlett Packard
Trennsäule:	HP 19095N-123, HP INNOWax (Polyethylene Glykol)
Nominale Länge:	30m
Nominale Durchmesser:	530 μm
Nominale Filmdicke:	1.0 μm
Strömungsgeschwindigkeit:	46cm/s
Ofenprogramm	$T_{iso}=200^{\circ}\text{C}$, $t_{Me\beta}=4\text{min}$
Trägergas:	Helium
Säulenvordruck:	0.452 bar
Detektor:	FID ($T=250^{\circ}\text{C}$)
Injektion:	Autosampler 7673 Injektor (HP)
Injektionsvolumen:	1 μl

Mit Hilfe der Methode können sowohl Benzylalkohol (Edukt) als auch Benzylpropionat (Produkt) getrennt und quantitativ bestimmt werden. Propionsäureanhydrid und Propionsäure dagegen können nicht getrennt werden. Abbildung A.3 zeigt ein typisches Chromatogramm.

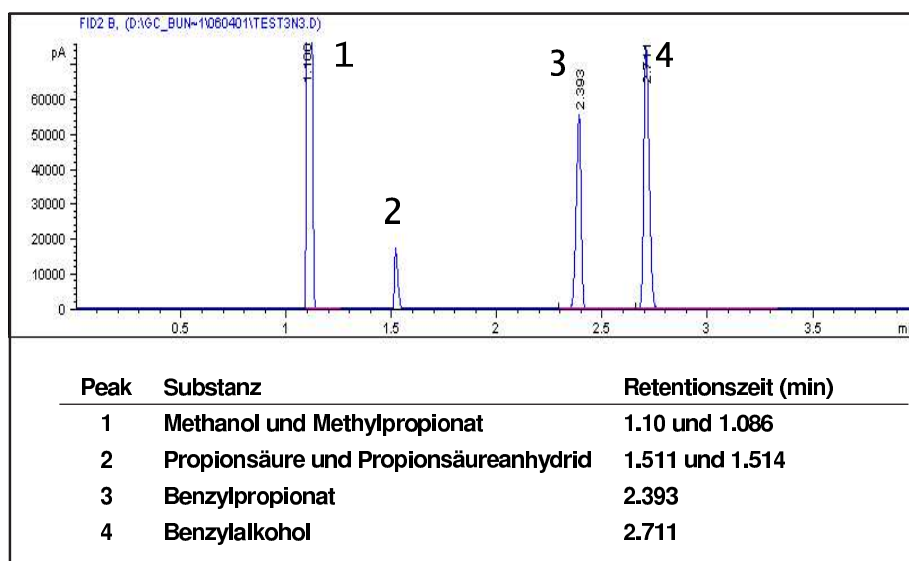
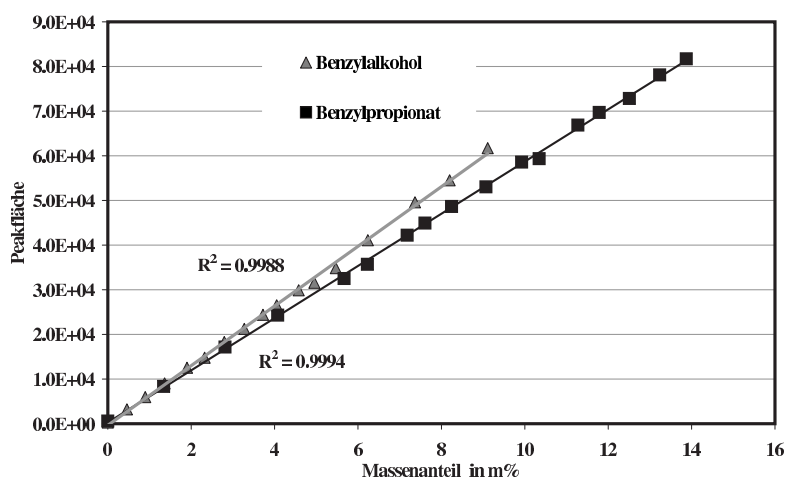


Abbildung A.3: Chromatogramm mit Peakzuordnung

A.2.2 Kalibrierung

Die Reaktionsproben wurden während der Umsetzung im RC1 entnommen und etwa 2g der Reaktionslösung in 10ml kaltes Methanol abgewogen, um die Reaktion in der Probe zu stoppen. Durch die Verdünnung in kaltem Methanol wird die Geschwindigkeit der Reaktion deutlich abgesenkt und weiterhin reagiert das verbleibende Anhydrid vorzugsweise mit Methanol. Somit bleiben die Mengen an Benzylalkohol und Benzylpropionat in der entnommenen Probe konstant. Zur quantitativen Analyse wurde das Gerät zunächst kalibriert. Für alle drei Einsatzverhältnisse wurden getrennte Kalibrierreihen durchgeführt. Die Standards wurden dabei aus allen Komponenten so zusammengestellt und eingewogen, daß sie repräsentativ für den Konzentrationsbereich der Messung stehen. Ausgewertet wurden die Daten mit Hilfe der Software des Herstellers *HP Chem Station*. Mit Hilfe der Kalibrierung konnte anschließend der relative Massenanteil der Komponenten basierend auf den Peakflächen bestimmt werden. In Abbildung A.4 sind die Kalibriergeraden für die beiden Komponenten Benzylalkohol und Benzylpropionat beispielhaft für die stöchiometrische Umsetzung dargestellt. Beide Kalibriergeraden weisen ein hohes Maß an Linearität auf.



Abbildungung A.4: GC-Kalibriergeraden für Benzylpropionat (Quadrate) und Benzylalkohol (Dreiecke)

A.3 Verwendete Chemikalien

In Tabelle A.3 sind die verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle A.3: Verwendete Chemikalien

Substanz	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit	M(g/mol)
Benzylalkohol	100-51-9	Merck KGaA	> 99.5%	108.14
Benzylpropionat	122-63-4	Acros Organics	> 98%	164.20
Essigsäureanhydrid	108-24-7	Merck KGaA	> 98%	102.09
Methanol	67-56-1	Merck KGaA	> 99.5%	32.04
Natriumthiosulfat-Pentahydrat	10102-17-7	Merck KGaA	> 99.5%	248.18
Propionsäure	79-09-4	Merck KGaA	> 98%	74.08
Propionsäureanhydrid	123-62-6	Merck KGaA	> 98%	130.14
Wasserstoffperoxid	7722-89-1	Carl Roth GmbH	35% – 36%	34.02

Anhang B

B.1 Das Visual Basic-Programm *Grafische Auswertverfahren*

Allgemeines

Das Programm wurde zur grafischen Bestimmung thermokinetischer Daten aus isothermen kalorimetrischen Untersuchungen im Reaktionskalorimeter RC1 in der Programmiersprache Visual Basic (VB) entwickelt. Mit Hilfe des Programms können aus Einzelmessungen durch die Auswertung der Verläufe des thermischen Umsatzes, des chemischen Wärmestromes und -im Falle einer Reaktion zweiter Ordnung- der integrierten Wärmeleistung die formalkinetischen Daten und die Reaktionsenthalpie bestimmt werden. Bei der Auswertung wird dabei prinzipiell zwischen Reaktionen erster Ordnung und bimolekularen bzw. Reaktionen n-ter Ordnung unterschieden. Die grafische Auswertung der jeweiligen Verläufe erlaubt dem Benutzer die Ermittlung der Reaktionsordnung, welche die vorliegende Messung am besten beschreibt. Weiterhin kann der Bereich, in dem die Bestimmung der thermokinetischen Daten erfolgt, vom Benutzer selbst festgelegt werden, so daß die vor allem im Anfangs- und Endbereich einer Messung wenig zur Auswertung geeigneten Daten nicht in der Auswertung berücksichtigt werden müssen. Die folgende Kurzbeschreibung erläutert jeden Menüpunkt des Programmes.

Datei

Abbildung B.1 zeigt den Anfangsbildschirm des Programms. Das Programm enthält zu diesem Zeitpunkt lediglich zwei Menüpunkte, die der Benutzer in der Menüleiste anwählen kann: *Datei öffnen* und *Info*. Unter *Info* erhält der Benutzer einen Hinweis auf die separat erhältliche Kurzanleitung zu diesem Programm. Zur Auswertung von Daten muß der Benutzer diese im ersten Schritt einlesen. Die Auswahl der Meßdatei erfolgt dabei wie mit vergleichbaren Windows-Programmen. Wichtig ist dabei die Struktur der Meßdatei. Sie sollte folgendermaßen in Spalten mit Leerzeichen als Spaltentrennzeichen und ohne Kommentarzeile aufgebaut sein:

Zeit [s], Reaktortemperatur [°C], Wärmeleistung [W], therm. Umsatz [-]

Dem Programm sind weiterhin Beispielmessungen beigelegt, so daß der Benutzer sich ebenfalls an deren Dateistruktur orientieren kann.



Abbildung B.1: Begrüßungsbildschirm des VB-Programms

Daten zeigen

Nach dem Einlesen einer Meßdatei ist der Menüpunkt *Daten zeigen* aktiv und anwählbar. Vor der Auswertung einer Meßdatei erscheint es oft ratsam, sich die jeweiligen Daten grafisch anzeigen zu lassen, so daß extreme Meßfehler, die eine Auswertung erschweren würden, optisch im Vorfeld der Auswertung erkannt werden können.

Innerhalb dieses Menüpunktes sind vier unterschiedliche Menü-Unterpunkte anwählbar: *Wärmeleistung*, *thermischer Umsatz*, *Reaktortemperatur* und *integrierte Wärmeleistung*. Bei den ersten drei Größen handelt es sich um die aus der Meßdatei eingelesenen Werte. Weiterhin integriert das Programm die eingelesenen Leistungsdaten und stellt dessen Verlauf unter gleichzeitiger Angabe der Gesamtwärme in einer Grafik dar (vergleiche Abbildung B.2). Die Darstellung der Daten läßt sich in den einzelnen Menü-Unterpunkten auswählen. Neben der grafischen Darstellung erhält der Benutzer weitere Informationen über die Meßdaten, wie beispielsweise die Angabe des Maximalwertes der Wärmeleistung und der Reaktortemperatur.

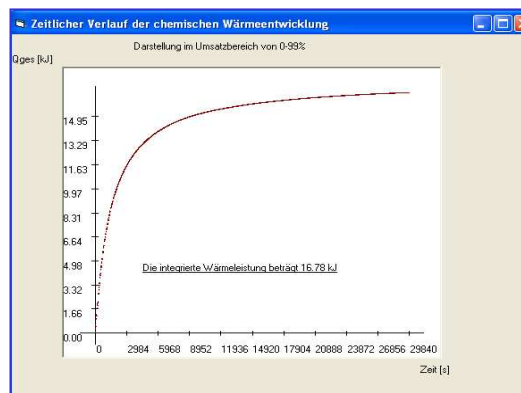


Abbildung B.2: Darstellung der Messung

Kinetik/Konstanten

Durch Auswahl des Menüpunktes *Kinetik/Konstanten* beginnt die Eingabe der Konstanten (vergleiche Abbildung B.3). Dieser Menüpunkt ist erst wählbar, wenn Daten zur Auswertung eingelesen worden sind. Im ersten Schritt der Auswertung bestimmt der Benutzer, nach welcher effektiven Reaktionsordnung die Meßdaten ausgewertet werden sollen. Eine Unterscheidung ist nur zwischen Reaktionen erster Ordnung und bimolekularer bzw. n-ter Ordnung möglich. Im zweiten Schritt legt der Benutzer durch die Eingabe weiterer Werte zur

Auswertung fest, wie beispielsweise das Reaktionsvolumen und die Einsatzkonzentrationen. Durch Drücken des *OK*-Buttons werden die Benutzereingaben bestätigt.

Abbildung B.3: Eingabe der Konstanten

Auswertung

Nach Eingabe der Konstanten erfolgt im nächsten Schritt die grafische Auswertung durch Anwählen des Menüpunktes *Auswertung*. Abhängig von der gewählten bzw. festgelegten Reaktionsordnung ist bei einer Reaktion n-ter Ordnung die Bestimmung der thermokinetischen Daten durch Auswertung des zeitlichen Verlaufes der chemischen Wärmeleistung und des thermischen Umsatzes möglich. Bei Reaktionen zweiter Ordnung ist weiterhin die Auswertung der integrierten Wärmeleistung möglich.

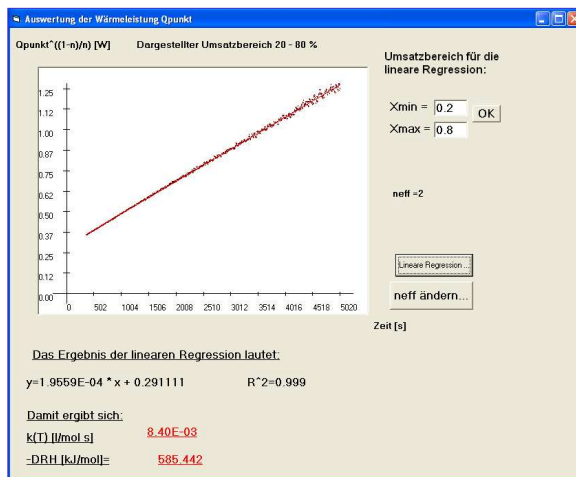


Abbildung B.4: Darstellung der grafischen Auswertung

wird. Der Benutzer kann den auszuwertenden Umsatzbereich durch die Angabe des minimalen und maximalen Umsatzes selbst festlegen. Anschließend kann dieser sich anhand der neu

Das allgemeine Vorgehen zur Bestimmung der thermokinetischen Daten ist dabei nahezu unabhängig vom eingesetzten Auswerteverfahren. Alle Auswertemethoden werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet und ausführlich beschrieben (vergleiche Kapitel 3.4). Abbildung B.4 zeigt beispielhaft die Auswertung der integrierten Wärmeleistung für eine Reaktion zweiter Ordnung. Nach der ersten grafischen Darstellung der Meßdaten in einem thermischen Umsatzbereich von 0% bis 95%, kann der Benutzer die grafische Auswertung im wesentlichen interaktiv steuern. Meist hat es sich, vor allem bei grafischen Auswerteverfahren, als sehr günstig erwiesen, wenn bei der Auswertung ein reduzierter Umsatzbereich von ca. 20% bis 80% verwendet

dargestellten Grafik optisch davon überzeugen, daß eine lineare Regression der gewählten Meßdaten sinnvoll erscheint.

Die grafische Auswertung durch eine Linearisierung über den ausgewählten Meßdatenbereich wird durch Drücken des *Linear Regression*-Buttons gestartet. Das Programm ermittelt die Regressionsparameter mit Hilfe einer linearen Regression nach einem Runge-Kutta-Verfahren vierter Ordnung. Basierend auf den Regressionsparameter und bereits eingegebenen Konstanten (Reaktionsvolumen, Anfangskonzentration, etc.) berechnet das Programm die Geschwindigkeitskonstante und die Reaktionsenthalpie.

Literaturverzeichnis

- [AKTS] Advanced Kinetics and technology Solutions *Prediction of the Progress of Solid State Reactions under different temperature modes*, AKTS, Sierre, Schweiz, <http://www.akts.com> (2000)
- [Anderson] Anderson, H.L.; Srey, R.; Kemmler, A.; Haberland, D.: *Effective search of starting values for kinetic parameters estimation*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 49 (1997), 1565-1569
- [Asprey] Asprey, S.P.; Wojciechowsky, B.W.; Rice, N.M.; Dorcas, A.: *Applications of Temperature Scanning in Kinetic Investigations: The Hydrolysis of Acetic Anhydride*, **Chem. Eng. Sci.**, Vol. 51, No. 20, (1996), 4681-4692
- [Balland] Balland, L.; Mouhab, N.; Cosmao, J.-M.; Estel, L.: *Kinetic parameter estimation of solvent-free reactions: application to esterification of acetic anhydride by methanol*, **Chem. Eng. and Proc.**, Vol. 41, (2002), 395-402
- [Baerns] Baerns, M.; Hoffman, H.; Renken, A.: *Lehrbuch der technischen Chemie*, Bd.1: **Chemische Reaktionstechnik**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)
- [Baranek] Baranek, B.; Gottfried, M.; Korfhage, K.; Pauer, W.; Schulz, K.; Moritz, H.-U.: *Closed loop control of chemical composition in free radical copolymerization by online reaction monitoring via calorimetry and IR-spectroscopy*, RC User Forum Europe, Bern, Schweiz, 1999
- [Barton/Rogers] Barton, J.; Rogers, R.: *Chemical Reaction Hazards*, 2nd Edition, IChemE (1997)
- [Becker 1] Becker, F.: *Thermisch-kalorische Meßverfahren*, in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, 4. Auflage, Verlag Chemie Weinheim (1980), 779-796
- [Becker 2] Becker, F.; Walisch, W.: *Isotherme Kalorimetrie mit automatisch gesteuerter Peltier-Kühlung und fortlaufender Integration der Kompensationsleistung: III. Die kalorimetrische Apparatur und ihre Anwendung*, **Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge**, Bd. 46 (1965), 279-293

- [Benin 1a] Benin, A.I.; Kossoy A.A.; Smykalov, P.U.: *Automated System for kinetic research in thermal analysis I. General description of an automated system*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 38 (1992), 1151-1165
- [Benin 1b] Benin, A.I.; Kossoy A.A.; Sharikov, F. YU.: *Automated System for kinetic research in thermal analysis II. Organization of kinetic experiments in ASKR*, **J. Thermal Anal.**, Vol.38 (1992), 1167-1180
- [Berkeley Madonna] Marcey R.; Oster, G.; Zahnley, T.: Programm *Berkeley MadonnaTM* und *User's Guide*, Version 8.0, University of California, <http://www.berkeleymadonna.com> (2000)
- [Bisio] Bisio, A.;Kabel, R.L.: *Scaleup of Chemical Processess*, Wiley, New York (1985), 136-138
- [Böcker] Böcker, J.: *Spektroskopie*, 1. Auflage, Vogel Verlag (Laborpraxis) Würzburg, 1997
- [Calvo] Calvo, S.M.: *Hydrolysis reaction of acetic anhydride- Runaway and venting, Kinetics*, Diplomarbeit am Insitut Quimic de Sarria, Barcelona, Spanien (1999)
- [CHEERS] Rogers, R.L.; Hermann, K.: *CHEERS: Chemical Hazards Evaluation and Emergency Relief Systems*, In: Praxis der Sicherheitstechnik, Vol.4: **Chemische Reaktionen- Erkennung und Beherrschung sicherheitstechnisch relevanter Zustände**, Dechema e.V., Frankfurt (1997)
- [CISP] ChemInform St. Petersburg *Software for Chemical Engineering*, Chem-Inform St. Petersburg, <http://www.cisp.spb.ru> (2000)
- [Cohen] Cohen,W.C.; Spencer, J.L.: *Determination of chemical kinetics by calorimetry*, **Chem. Eng. Prog.**, Vol. 58, No. 12 (1962),41-43
- [ConcIRT] *Copyright ©Programm ConcIRT und ConIRTTM User's Guide*, Version 1.0a, ASI Applied Systems, (1996)
- [Conn] Conn, J.B.; Kistiakowsky, R.M.R.; Smith, E.A.: *Heats of Organis Reactions. XIII Heats of hydrolysis of some acid anhydrides*, **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 64, No. 8 (1942),1747-1752
- [Coon] Coon, E.D.; Daniels, F.: *An isothermal calorimeter for slow reactions*, **J. Phys. Chem.**, Vol. 37, No. 1 (1933),1-12
- [Crevatin] Crevatin, A.; Mascarello, F.; Leuthe B.; Minder, B.; Kikic, I.: *Kinetic investigation of a ketonization reaction using reaction calorimetry*, **Ind. Eng. Chem. Res.**, No. 2 , Vol. 38 (1999), 4629-4633
- [Düring] Düring, H.; Steinbach, J.: *Studie über die Anwendung unterschiedlicher thermokinetischer Bestimmungsverfahren auf isotherme Messungen*, **4. DECHEMA-Workshop reaction calorimetry** , Posterpräsentation, (1999), Hamburg

- [Düring/Bundschuh] Düring, H.; Bundschuh, M.: Programm *Grafische Auswertung von isothermen RC1 Versuchen*, Technische Universität Berlin (2000)
- [Duh] Ying-Shing Duh, Chang-Chia Hsu, Chen-DShan Kao, Shuh Woei Yu: *Applications of reaction calorimetry in reaction kinetics and thermal hazard evaluation*, **Thermochimica Acta**, 285 (1996), 67-79
- [Ferguson] Ferguson, H.F.; Frurip, D.J.; Pastor, A.J.; Peerey, K.L.M.; Whiting, L.F.: *A review of analytical applications of calorimetry*, **Thermochimica Acta**, 363 (2000), 1-21
- [Fuß] Fuß, O.: *Thermokinetische Untersuchung der unkatalysierten Umsetzung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im adiabatischen Reaktionskalorimeter (Teil I)*, Studienarbeit an der Technischen Universität Berlin, (1999)
- [Galván] Galván, I.M.; Zaldívar, J.M.; Hernández, H.; Molga, E.: *The use of neural networks for fitting complex kinetic data*, **Computers Chem. Engng.**, Vol. 20, No. 12 (1996), 1451-1465
- [Gnewikow] Gnewikow, T.: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung der Reaktionskinetik mit Methoden der Differenzthermoanalyse (DTA bzw. DSC)*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (1990)
- [Gottwald/Wachter] Gottwald, W.; Wachter, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender*, Wiley VCH Weinheim, New York, 1997
- [Grabarnick] Grabarnick, M.; Zamir, S.: *Thorough examination of a Wittig-Horner reaction using reaction calorimetry (RC-1), Labmax, and ReactIR*, **Organic Process Research & Development**, No. 2, Vol. 7 (2003), 237-243
- [Grau] Grau, M.D.; Nogués, J.M.; Piuggjaner, L.: *Batch and Semibatch reactor performance for an exothermic reaction*, **Chem. Eng. Proc.**, Vol. 39 (200), 141-148
- [Günzler/Böck] Günzler, H.; Böck, H.: *IR-Spektroskopie- Eine Einführung*, VCH-Taschentext, 2. Auflage, VCH GmbH, 1988
- [Heldt a] Heldt, K.; Anderson, H.L.: *Erfahrungen mit vier Softwarepaketen für kinetische Auswertungen in der thermischen Analyse*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 47 (1996), S. 543-557
- [Heldt b] Heldt, K.; Anderson, H.L.: *Möglichkeiten der adiabatischen Präzisionskalorimetrie zur Kinetikaufklärung*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 47 (1996), S. 559-567
- [Hemminger/Höhne] Hemminger, W.; Höhne, G.: *Grundlagen der Kalorimetrie*, Verlag Chemie Weinheim (1979)

- [Hessel] Hessel, G.; Hulzer, G.; Kryk, H.; Schmitt, W.: *Kalorimetrische und FTIR-Untersuchungen zur sicheren Betriebsführung einer Grignardreaktion*, 5. Fachtagung Anlagen-, Arbeits- und Umweltsicherheit, Köthen, 9./10. Nov. 2000, 347-352
- [Hugo 1] Hugo, P.: *Allgemeine Regeln und Auswerteverfahren für Thermokinetische Messungen*, **Chem.-Ing.-Tech.**, Vol. 65 (1993), S. 1455
- [Hugo 2] Hugo, P.; Leonhardt, L.; Wagner, S.: *Computer-aided Arrhenius evaluation of kinetic data*, **Z. Naturforsch.** Vol. 50a (1995), S.549
- [Hugo 3] Hugo, P.; Leonhardt, L.; Wagner, S.: *Ermittlung kinetischer Daten aus kalorimetrischen Messungen*, In: Praxis der Sicherheitstechnik, Vol.3: **Sichere Handhabung chemischer Reaktionen**, Dechema e.V., Frankfurt (1995), S.79
- [Hugo 4] Hugo, P.; Leonhardt, L.: *Comparison of thermokinetic data obtained by isothermal, isoperibolic, adiabatic and temperature programmed measurements*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 49 (1997), S.1535
- [Hugo 5] Hugo, P.; Jacobsen, J.P.: *Eine isotherme Meßmethode zur Bestimmung der chemischen Wärmeerzeugung von Flüssigphase-Reaktionen im Batch*, **Chem.-Ing.-Tech.**, Vol.61 (1989), Nr.1, S.60-63
- [Hugo 6] Hugo, P.: *Reaktionstechnik*, Skript zur Vorlesung, 3. Auflage, TU Berlin (1995)
- [Jacobsen] Jacobsen, P.: *Entwicklung einer isothermen Meßmethode zur Bestimmung der Geschwindigkeit der chemischen Wärmeerzeugung von Flüssigphase-Reaktionen unter technischen Bedingungen*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (1987)
- [Köhler] Köhler, W.; Riedel, O.; Scherer, H.: *Ein mit Heizpulsen gesteuertes isothermes Kalorimeter*, **Chem.-Ing.-Techn.**, 45. Jahrgang, Nr. 22 (1973), 1289-1294
- [Körner] Körner, U.: *Verfahren zur Bestimmung eines makrokinetischen Modells für flüssig/flüssig-Reaktionen aus kalorimetrischen Messungen*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin (2003)
- [Krocker] Krockner, A.-M.: *Thermokinetische Untersuchung einer im Semibatch geführten Veresterungsreaktion*, Diplomarbeit an der Technischen Universität Berlin, (in Vorbereitung)
- [Leonhardt] Leonhardt, L.: *Thermokinetische Meßverfahren im Vergleich*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (1997)
- [Mauser] Mauser, H.: *Detaillierte und modellreduzierte Beschreibung der chemischen Wärmeentwicklung am Beispiel der Oxidation von Acetaldehyd mit Salpetersäure*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (1984)

- [Nguyen-Xuan] Nguyen-Xuan, T.: *Thermokinetische Untersuchung der unkatalysierten Umsetzung von Propionsäureanhydrid mit Benzylalkohol im adiabatischen Reaktionskalorimeter (Teil II)*, Studienarbeit an der Technischen Universität Berlin, (1999)
- [Organikum] Heinz, G.O.; u.a.: *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [Pham] Pham, G. H.; Hugo, P.: *Die säurekatalysierte Reaktion von Essigsäureanhydrid mit Benzylalkohol- Eine Reaktion mit ungewöhnlicher Kinetik*, **Chem.-Ing.-Techn.**, 61, Nr. 8 (1989), 635-638
- [Pinto] Pinto Machado e Silde, C.F.; Cajaiba da Silva, J.F.: *Evaluation of kinetic parameters from the synthesis of triaryl phosphates using reaction calorimetry*, **Organic Process Research & Development**, No. 6, Vol. 6 (2002), 829-832
- [QTHERK] *Copyright ©1995 QTHERK, QKIN und QSIM*, Julius Leonhardt, Sven Wagner, Technische Universität Berlin
- [RC1 Manual] Mettler Toledo: Bedienungsanleitung für das Reaktionskalorimeter RC1e
- [ReactIR] *Copyright ©ReactIRTM 1000 User's Guide*, Version 2, ASI Applied Systems, (1997)
- [Regenass] Regenass, W.: *The development of heat flow calorimetry as a tool for process optimization and process safety*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 49 (1997), 1661-1675
- [Schreck] Schreck, A.: *Systematische, sicherheitstechnische Untersuchung zur Synthesereaktion ausgewählter Alkylperoxide*, Dissertation an der Technischen Universität Berlin, (2002)
- [Shatynski] Shatynski, J.J.; Hanesian, D.: *Adiabatic kinetic studies of the cytidine/ acetic anhydride reaction by utilizing temperature versus time data*, **Ind. Engng. Chem. Res.** 32, (1993), 594-599
- [Serra 1] Serra, R.; Nomen, R.; Sempere, J.: *THE NON-PARAMETRIC KINETICS, A new method for the kinetic study of thermoanalytical data*, **J. Thermal Anal.**, Vol. 52 (1998), 933-943
- [Serra 2] Serra, R.; Sempere, J.; Nomen, R.: *A new method for the kinetic study of thermoanalytical data: The non-parametric kinetics method*, **Thermochimica Acta**, Vol. 316 (1998), 37-45
- [Smith, B.] Smith, B.: *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC Press, (1995)
- [Smith] Smith, J.M.: *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 2nd Edition (1971)

- [Snee] Snee, T.J.: Bassani, C.: Lightart, J.A.M.: *Determination of the thermokinetic parameters of an exothermic reaction using isothermal, adiabatic and temperature-programmed calorimetry in combination with spectrophotometry*, **J. Loss Prev. Process Ind.**, Vol. 6, No. 2 (1993), 87-94
- [Steinbach 1] Steinbach, J., Diplomarbeit an der TU Berlin (1980)
- [Steinbach 2] Steinbach, J.: *Chemische Sicherheitstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1995)
- [Steinbach 3] Steinbach, J.: *Methodische Vorgehensweise bei der sicherheitstechnischen Beurteilung exothermer Reaktionen*, In: Praxis der Sicherheitstechnik, Vol.3: **Sichere Handhabung chemischer Reaktionen**, Dechema e.V., Frankfurt (1995)
- [Stoessel] Stoessel, F.: *What is your thermal risk?*, **Chem. Eng. Progress** (Okt. 1993) 68-75
- [Ubrich] Ubrich, O.; Srinivasan, B.; Lerena, P.; Bonvin, D.: Stoessel, F.: *Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints. Experimental study*, **J. Loss Prev. Process Ind.**, 12 (1999), 485-493
- [Vollhardt] Vollhardt, K.P.C.: *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [Wadsö] Wadsö, I.: *Heats of Amynolysis and Hydrolysis of some N-acetyl compounds and of Acetic Anhydride*, **Acta Che. Scand.**, 16 (1962), 471-478
- [Wadsö 2] Wadsö, I.: *Heats of Hydrolysis of some alkyl acetates*, **Acta Che. Scand.**, 12 (1958), 630-634
- [Wagner] Wagner, S.; Hugo, P.; Gnewikow, T.: *Determination of chemical kinetics by DSC measurements. Part2: experimental results*, **Thermochimica Acta**, 225 (1993), 153-163
- [Wagner 2] Wagner, S.; Leonhardt, L.; Hugo, P.: *Determination of kinetic parameters by calorimetric measurements*, In: Praxis der Sicherheitstechnik, Vol.4: **Chemische Reaktionen- Erkennung und Beherrschung sicherheitstechnisch relevanter Zustände**, Dechema e.V., Frankfurt (1997)
- [Wehmeier] Wehmeier, G.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung der Vorgänge bei der Druckentlastung von Chemiereaktoren*, In: **VDI Fortschrittsberichte**, Reihe3, Nr. 373, VDI-Verlag, Frankfurt (1999)
- [Woyzik] van Woezik, B.A.A.: *Runaway and thermally safe operation of a nitric acid oxidation in a semi-batch reactor*, Thesis University of Twente, (2000), **CIP-Gegevens Koninklijke Bibliotheek**, Den Haag